

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU I SAVETU  
TEHNOLOŠKOG FAKULTETA U NOVOM SADU

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu od 07.06.1991. godine imenovana je komisija za pregled i ocenu doktorske disertacije mr Gorana Boškovića pod naslovom

UTICAJ NOSAČA I PROMOTORA NA MEHANIZAM DELOVANJA KATALIZATORA NA  
BAZI GVOŽDJA U REAKCIJAMA HIDROGENOVANJA UGLJENMONOKSIDA

u sledećem sastavu:

1. Akademik Paula Putanov, redovan profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu
2. Akademik Aleksandar Despić, redovan profesor Tehnološkog fakulteta u Beogradu
3. Dr Petar Dokić, redovan profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu.

Komisija je pregledala doktorsku disertaciju mr Gorana Boškovića te podnosi sledeći

IZVEŠTAJ

Doktorska disertacija mr Gorana Boškovića izložena je na 143 strane i sadrži 38 slika, 12 tabela, kao i spisak literature sa 175 naslova. Disertacija je izložena u 9 delova i to:

Uvod

Teorijske osnove problema

Komponente katalitickog sistema promotor-gvozdje/nosač u reakciji hidrogenovanja ugljenmonoksida

Predmet i cilj rada

Eksperimentalni deo

Prikaz i diskusija rezultata

Zaključci

## Literatura

### Prilog.

U uvodnom delu disertacije (strana 1-3) ukazano je na značaj Fischer-Tropsch (FT) procesa u dobivanju goriva i petrohemikalija iz ugljenmonoksida i vodonika. Naglašeni su trenutno nizi ekonomski efekti ove proizvodnje u odnosu na proizvodnju iz nafte, ali i perspektive koje se pre svega odnose na značajne rezerve uglja i njegovu relativno ravnomerniju raspodeljenost u odnosu na naftu. Istaknut je trend razvoja katalizatora na bazi gvozdja za FT sintezu, koji se sve više okreće katalizatorima sa naglašenom selektivnošću ka olefinima, aromatima i alkoholima. Ovo se postize uvodjenjem promotora i nekonvencionalnih nosača (zeolita) u katalizator.

U poglavlju Teorijske osnove problema (strana 4-16) istaknut je značaj nosača katalizatora u katalizi uopšte. Dat je pregled mogućih uticaja nosača kao i interakcija različitog intenziteta sa aktivnim metalom. Ukazano je da je delovanje metala i nosača obostrano, te da pri interakciji može doći do promena elektronskih, energetskih i geometrijskih osobina metalnih čestica. Posebno se ukazuje da intenzitet interakcije u mnogome zavisi od radnih uslova, pre svega temperature, toplotnog fluksa, prisustva mineralizatora, itd. Dat je pregled podele najvećeg broja nosača koji se koriste u katalizi u odnosu na intenzitet interakcija metal-nosač. Posebno je naglašena veličina čestice aktivnog metala kao jedan od najvažnijih parametara od uticaja na katalitičke osobine, kao i uslovi sinteze koji veličinu čestice određuju. U istom poglavlju se govori i o ostalim učesnicima katalitičke reakcije kao što su promotor, nečistoće i otrovi i ukazuje se na višestruko usloznavanje sistema usled mogućih interakcija svih komponenata katalitičkog sistema.

U teorijskom delu disertacije koji se odnosi na konkretan sistem promotor-gvozdje/nosač (strana 17-49) prikazane su hemijske osobine gvozdja koje proističu iz karakteristične elektronske konfiguracije. Ukazuje se na reaktivnost gvozdja koje rado gradi hemijske veze sa ostalim elementima ili jedinjenjima, a posebno je razmotrena priroda adsorpcije ugljenmonoksida i vodonika na njemu.

Istice se razlika između disocijativne i nedisocijativne hemisorpcije i ukazuje na to kako se ova razlika odražava na mehanizam reakcije hidrogenovanja ugljenmonoksida. Dalje se daje literaturni pregled do sada izvršenih ispitivanja u cilju određivanja aktivne faze u katalizatoru na bazi gvoždja. U istom poglavlju govori se i o potencijalnim nosačima za katalizator gvoždje/nosač, gde je naglasak stavljen na magnezijumoksid i zeolit Y, kao o mogućem uticaju kalijuma, bakra, kobalta i aluminijuma kao potencijalnih promotora u sistemu.

U delu u kome definiše cilj rada (strana 50-51) kandidat baca tezište na promotore koji su međusobno različiti po prirodi svoga delovanja, te impliciraju razlike u ponašanju takvih katalizatora. Uticaj nosača se sagledava preko razlika koje bi trebalo da pokažu katalizatori gvoždje/magnezijumoksid, gvoždje/Y zeolit, kao i gvoždje bez nosača.

U Eksperimentalnom delu (strana 52-61) dat je postupak sinteze katalizatora. U slučaju katalizatora promotorovanih aluminijumom, bakrom i kobaltom uzorci su sintetisani metodom zajedničkog taloženja hidoksida gvoždja i odgovarajućeg promotora na suspenziju magnezijumoksalata. Uzorak sa kalijumom kao promotorom sintetisan je metodom suve impregnacije referentnog (nepromotorovanog) Fe/MgO katalizatora rastvorom nitrata kalijuma. Pored ovih sintetisana su i dva katalizatora sa NaY i NaHY kao nosačima, kao i dva katalizatora bez nosača. Takodje su opisane i metode i uslovi ispitivanja katalizatora. Primenjene su: XRD metoda za kvalitativno praćenje promena kristalnog faznog sastava uzoraka, Mossbauer-ova spektroskopija za određivanje faza gvoždja u različitim periodima nastanka i rada katalizatora, Auger spektroskopija i EMA u cilju određivanja raspodele komponenata katalitičkog sistema, BET metoda za određivanje specifične površine uzoraka, DSC metoda u cilju praćenja toplotnih efekata tokom redukcije katalizatora i modelnih sistema promotor-gvoždje (bez nosača) koji su isključivo za ovu metodu bili sintetisani, kao i određivanje aktivnosti i selektivnosti katalizatora u protočnom mikroreaktoru praćenjem brzine reagovanja ugljenmonoksida i analiziranjem produkata - ugljovodonika sa sadržajem do maksimalno 6 C-atoma.

U diskusiji dobijenih rezultata (strana 62-127) dat je prvo pregled rezultata po primenjenim metodama, a zatim i objašnjenje uticaja svakog pojedinog promotora, kao i uticaj nosača. Rezultati XRD analize ukazuju na različit uticaj aluminijuma u odnosu na ostale promotore jer se gvozdje u katalizatoru promotorovanom aluminijumom ne može redukovati. Bakar i kobalt ne utiču bitno na veličinu čestica gvozdja nakon redukcije, ali se to ne može reći i za kalijum koji uzrokuje rast čestica gvozdja. Naglašeno je da ovaj efekat može biti delimično izazvan i razlikom u načinu pripreme ovog katalizatora u odnosu na ostale. Rezultati ispitivanja EMA i Auger spektroskopije ukazuju na različit način delovanja promotora. Kobalt sa gvozdjem gradi leguru, a bakar formira klastere u njemu da bi tokom reakcije došlo do difuzije bakra na površinu gvozdja. Aluminijum deluje ili efektom prepokrivanja, ili je otežana redukcija gvozdja posledica topotaktičke reakcije  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ . Uticaj kalijuma ogleda se u mineralizujućem efektu koji rezultira rastom čestica gvozdja. Rezultati ispitivanja specifične površine nedvosmisleno odražavaju ulogu nosača na formiranje površine katalizatora. Ukazuje se da rezultati ispitivanja metodom DSC upućuju na zaključak o redukciji oksida gvozdja u dve faze, a svi promotori izuzev aluminijuma deluju u smislu olakšavanja redukcije gvozdja. Utvrđen je sledeći redosled aktivnosti pojedinih katalizatora: Cu>referentni>Co>Al>K, a svi promotorovani katalizatori odstupaju od Schulz-Flory-jeve raspodele produkata. Katalizatori sa kobaltom i bakrom nemaju zadovoljavajuću selektivnost, što se povezuje sa interakcijom gvozdja i nosača u prvom i stvaranju legure u drugom slučaju. Kalijum deluje kao donor elektrona što se odražava povišenom produkcijom olefina. Katalizatori na zeolitnim nosačima pokazuju zavidnu selektivnost u odnosu na olefine i izomerne ugljovodonike.

Na osnovu svega izloženog Komisija zaključuje da rezultati do kojih je kandidat mr Goran Bošković u svojoj doktorskoj disertaciji došao, predstavljaju originalan doprinos nauci u pogledu upoznavanja mehanizama delovanja različitih promotora i nosača u sistemu gvozdje/nosač. Rezultati istraživanja mogu se sagledati u dva pravca. Jedan se odnosi na prirodu interakcija do kojih dolazi u jednom ovako komplikovanom sistemu. Drugi aspekt

ovih istraživanja predstavlja razvoj katalizatora za FT sintezu, koja se po ekonomičnosti polako približava proizvodnji petrohemijskih iz nafte. U tom svetlu, ovaj rad predstavlja doprinos iznalaženju načina za povišenje željene selektivnosti katalizatora na bazi gvoždja.

Tokom rada kandidat je pokazao potreban stepen samostalnosti kao i solidno poznavanje teorijskih osnova i eksperimentalne tehnike primenjene u ovoj doktorskoj disertaciji.

Komisija stoga predlaže Nastavno-naučnom veću i Savetu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu da rad mr Gorana Boškovića pod naslovom **UTICAJ NOSAČA I PROMOTORA NA MEHANIZAM DELOVANJA KATALIZATORA NA BAZI GVOŽDJA U REAKCIJAMA HIDROGENOVANJA UGLJENMONOKSIDA** prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora tehnoloških nauka, zakaže dan odbrane i pozove kandidata na usmenu odbranu ove disertacije.

Novi Sad, 01.07.1991.god.

Članovi komisije:

Akademik Paula Putanov  
red.prof.Tehnol.fak.u N.Sadu

Akademik Aleksandar Despic  
red.prof.Tehnol.fak.u Beogradu

Dr Petar Dokić  
red.prof.Tehnol.fak.u N.Sadu