

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ
мр Милован Јанковић

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
<ol style="list-style-type: none">1. Датум и орган који је именовао комисију 10.05.2013. Наставно-научно веће Технолошког факултета Универзитета у Новом Саду2. Састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен:<ul style="list-style-type: none">• др Радован Оморјан, редовни професор, хемијско инжењерство, 20.02.2009., Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, председник Комисије• др Снежана Синадиновић-Фишер, редовни професор, хемијско инжењерство, 09.11.2007., Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, ментор• др Дејан Скала, научни саветник, хемијско инжењерство, 07.03.2012., Институт за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду, члан Комисије
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
<ol style="list-style-type: none">1. Име, име једног родитеља, презиме: Милован, Божана, Јанковић2. Датум рођења, општина, држава: 14.12.1955., Нови Сад, Србија3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, магистар технолошких наука4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија -5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, Оптимална структура базне рафинеријско-петрохемијске прераде нафте, Хемијско инжењерство, 16.10.1986.6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: Хемијско инжењерство
III НАСЛОВ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:
Математички модел реакционог система за <i>in situ</i> епоксидовање сојиног уља персирфетном киселином
IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:
Докторска дисертација садржи Кључну документацијску информацију са изводом на Српском и Енглеском језику, после које следи проблематика дисертације изложена на 173 стране А4 формата, са 9 графика, 27 табела и 250 литературних навода систематизованих у 7 поглавља: <ol style="list-style-type: none">1. Увод (стр. I-III)2. Теоријски део (стр. 1-66)3. Експериментални део и резултати (стр. 67-90)

4. Резултати прорачуна и дискусија (стр. 91-143)
5. Резиме и закључна разматрања (стр. 144-153)
6. Ознаке (стр. 154-157)
7. Литература (стр. 158-173)

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Увод даје приказ проблема у петрохемијској индустрији у области заштите животне средине и могућности њиховог превазилажења заменом фосилних сировина обновљивим, базираним на биљним и животињским мастима и уљима, те указује на предности примене олеохемије у петрохемији. У том смислу дефинисан је циљ дисертације и постављена радна хипотеза.

Теоријски део даје преглед досадашњих сазнања и истраживања у области олеохемије, при чему су детаљно описане могуће реакције триглицерида и њихова функционализација. Посебан осврт на методе епоксидовања естара и триглицерида масних киселина биљних уља указује на њихову широку примену како за добијање финалних производа, тако и интермедијера у индустрији мазива, боја, превлака и посебно био-базираних полимера. Због значаја оптимизације процеса епоксидовања биљних уља, дат је свеобухватан преглед до сада развијених кинетичких модела реакционих система за *in situ* епоксидовање масних киселина и њихових естара перкиселинама, као и објављена сазнања у области математичког моделовања параметара испитиваног система која ће бити коришћена при поређењу са у овом раду постављеним моделима.

Експериментални део и резултати даје детаљна објашњења поступка епоксидовања сојиног уља, метода праћења тока реакције и карактеризације узорака и производа епоксидовања, са табеларним прегледом експериментално одређених величина. Даље је дато јасно објашњење начина и примењених метода одређивања за моделовање реакционог система потребаног коефицијента расподеле сирћетне киселине између уљне и водене фазе, као и објашњење поступка одређивања константе фазне равнотеже течно-течно сирћетне киселине. У овом делу су приказани и дискутовани прелиминарни и коначни експериментално одређени резултати који су затим коришћени у прорачунима при математичком моделовању епоксидовања биљних уља.

Резултати прорачуна и дискусија обухватају постављање математичког модела за *in situ* епоксидовање сојиног уља персирћетном киселином у присуству јоноизмењивачке смоле као катализатора и избор најбољег међу њима. Испитани су модели чврсто-течно и чврсто-течно-течно. Селекција између ривалских модела је извршена на основу резултата фитовања експерименталних података епоксидовања методом суме квадрата. Поред модела, резултат истраживања су и вредности параметара или зависности појединих параметара модела од услова извођења процеса. То су константа хемијске равнотеже реакције стварања персирћетне киселине, коефицијент расподеле сирћетне киселине између уљне и водене фазе и константе брзине реакција са параметрима везаним за међуфазни пренос масе. Редослед приказаних резултата прати ток самог моделовања, уз прегледно и јасно тумачење истих.

- Најпре су приказани резултати извођења аналитичког израза за константу хемијске равнотеже реакције стварања персирћетне киселине из сирћетне киселине и водоник пероксида. Примењен је поступак у којем је за израчунавање промене енталпије и слободне Gibbsove енергије формирања при прелазу из идеалног гасног стања у течно стање коришћена Soave једначина стања, уз Rackettovi једначину за молску запремину засићене течности и једначину Taita за молску запремину компримоване течности. Применом једначине Rowinsons одређена је температурна зависност топлотног капацитета при константном притиску компонената у течној фази, на основу познавања температурне зависности топлотног капацитета при константном притиску у идеалном гасном стању. На основу изведеног израза израчунате вредности за поменути константу хемијске равнотеже на 323, 333 и 343K су 2.258, 2.091 и 1.952, респективно. Ради провере исправности постављеног израза извршено је поређење вредности ове константе одређених од стране разних аутора, те је закључено да је израз предложен у овом раду адекватан и да се може користити за израчунавање константе хемијске равнотеже реакције стварања перкиселине у оквиру математичког модела реакционог система за *in situ* епоксидовање сојиног уља.
- Израчунавање коефицијента расподеле сирћетне киселине између уљне и водене фазе у систему сојино уље-сирћетна киселина-вода изведено је предсказивањем вредности константе равнотеже течно-течно сирћетне киселине применом UNIFAC модела и модификација овог

модела групних доприноса за израчунавање коефицијента активности компонената и израчунавањем молске запремине уљне и водене фазе помоћу COSTALD модела, на основу молских удела сирћетне киселине (и осталих компоненти) у уљној и воденој фази израчунатих из услова равнотеже течно-течно. Поред модификација UNIFAC модела, примењен је и UNIQUAC модел за израчунавање коефицијента активности, односно константе равнотеже течно-течно сирћетне киселине и он је дао најбоље слагање рачунских и експерименталних вредности константе фазне равнотеже. При примени модела за ова израчунавања дискутоване су предности и недостаци сваког од модела и испитане могућности њиховог коришћења у циљу најбољег описивања испитиваног система. На крају су, на основу састава уљне и водене фазе у равнотежи, одређених применом UNIQUAC модела за коефицијенте активности, и израчунате молске запремине уљне и водене фазе помоћу COSTALD методе, израчунати коефицијенти расподеле сирћетне киселине у систему сојино уље-сирћетна киселина-вода на 5 температура и за 3 састава смеша. Добијени резултати су упоређени са резултатима објављеним у литератури од стране две групе аутора и добијено је добро слагање са резултатима једних од аутора. Предсказивање вредности константе фазне равнотеже течно-течно сирћетне киселине у систему епоксидовано сојино уље-сирћетна киселина-вода помоћу UNIFAC модела било је незадовољавајуће, за шта су разлози продискутовани, па је фитовање експерименталних вредности ове константе, уз образложења могућих побољшања, извршено помоћу UNIQUAC, као и Wilsonovog и NRTL модела за коефицијент активности. Закључено је да се експерименталне вредности константе равнотеже течно-течно сирћетне киселине у посматраном систему могу успешно репрезентовати помоћу UNIQUAC и NRTL модела за коефицијент активности, па чак и помоћу Wilsonovog модела уз апроксимативни прорачун равнотежног састава фаза.

- У наставку су испитани постављени псеудодвофазни и трофазни математички модели реакционог система за епоксидовање сојиног уља персирћетном киселином формираном *in situ* из сирћетне киселине и водоник пероксида у присуству киселе јоноизмењивачке смоле као катализатора у циљу одређивања зависности параметара модела од услова извођења овог процеса. Обе групе модела узимају у обзир исте реакције и постепено додавање раствора водоник пероксида у реакциону смешу. За моделовање реакције на катализатору примењени су Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson и Rideal-Eley постулати. Arrheniusova једначина је усвојена за описивање зависности константи брзина реакције и константи сорпције компонената од температуре. Пошто између параметара Arrheniusove једначине постоји висок степен корелације, извршена је репараметаризација помоћу средње температуре експеримената. Кинетички параметри су израчунати минимизацијом суме квадрата одступања (тј. функције циља) рачунских од експериментално одређених вредности за промену концентрација двоструке везе и епокси групе са временом извођења процеса. За минимизацију функције циља је коришћена метода Marquardt, а за интеграње система диференцијалних једначина модела је примењена Runge-Kutta метода IV реда. Постављање математичких модела, усвојена упрошћења и методе прорачуна су поступно, прецизно и јасно објашњени.
- Постављено је и испитано 16 варијанти псеудодвофазних модела у којима се две течне фазе (водена и уљна) апроксимирају једном и у којима се користе молалитети компонената у односу на уље, а катализатор се посматра као друга, чврста фаза. Резултати фитовања експерименталних података епоксидовања сојиног уља помоћу варијанти псеудодвофазног модела су приказани табеларно. Након дискусије о потребној претходној дискриминацији појединих варијанти модела и поређења суме квадрата одступања рачунских вредности концентрација добијених помоћу различитих варијанти модела од експерименталних вредности, закључено је да је најбољи модел онај који узима у обзир да се све компоненте у реакцији стварања персирћетне киселине адсорбују на катализатору а да је адсорпција сирћетне киселине ступањ који одређује брзину, те да је реакција отварања епокси прстена у односу на сирћетну киселину другог реда. За овај модел су дате фитовањем добијене зависности кинетичких параметара, односно константи брзина реакција и константи сорпције компонената од температуре.
- Испитаних 28 варијанти трофазног модела, које узимају у обзир концентрације компонената у две течне фазе (воденој и уљној) и катализатор као посебну, чврсту фазу, се међусобно разликују по изразу за брзину реакције стварања персирћетне киселине, односно нестајања водоник пероксида, и реду реакције отварања епокси прстена у односу на сирћетну киселину.

Резултати фитовања експерименталних података епоксидовања сојиног уља варијантама трофазног модела су приказани табеларно. Након дискусије резултата, закључено је да је најбољи онај модел у којем се претпоставља да се сирћетна киселина, водоник пероксид и вода у реакцији стварања персирћетне киселине адсорбују на катализатору и да је повратна реакција на површини катализатора ступањ који одређује брзину, те да је реакција отварања епокси прстена у односу на сирћетну киселину другог реда. Поред зависности константи брзина реакција и константи сорпције компонената од температуре, уз дискусију о начину одређивања, дате су и вредности односа коефицијента расподеле персирћетне и сирћетне киселине између уљне и водене фазе и вредности производа коефицијената преноса масе сирћетне и персирћетне киселине са међуфазном површином, све одређено фитовањем експерименталних података са најбољим моделом.

- Пре поређења у овом раду постављених псеудодвофазних и трофазних модела епоксидовања, дато је графичко поређење експерименталних вредности концентрације двоструке везе изражене преко једног броја и концентрације епокси група изражене помоћу садржаја епокси кисеоника, одређиваних у току извођења епоксидовања, са одговарајућим рачунским вредностима добијеним симулацијом помоћу најбољег псеудодвофазног и најбољег трофазног модела. На основу приказаних резултата и њихове дискусије, закључено је да псеудодвофазни модели углавном дају веће суме квадрата одступања од одговарајућих трофазних модела (заснованих на истом механизму и истом ступњу који одређује брзину). Након образложене констатације да трофазни модели дају боље резултате, дискутују се и дају закључци о даљем развоју трофазних модела узимајући у обзир до сада у литератури предложене приступе моделовања реакционог система за *in situ* епоксидовање биљних уља персирћетном киселином у присуству јоноизмењивачке смоле као катализатора.
- Најбоље варијанте псеудодвофазног и трофазног модела су на крају тестиране поређењем експериментално одређених вредности масених удела водоник пероксида и персирћетне киселине у воденој фази са вредностима ових удела израчунатих помоћу модела. Утврђено је да псеудодвофазни модел даје боље слагање рачунских са експерименталним вредностима масених удела и водоник пероксида и персирћетне киселине у воденој фази од трофазног модела, уз дискусију и образложење могућих разлога оваквог резултата.

Резиме и закључна разматрања наводе најважнија научна сазнања произашла из ове докторске дисертације, дискутујући успешност остварења постављеног циља, и дају првце даљег истраживања на постављању ригорознијег модела за *in situ* епоксидовање биљних уља персирћетном киселином.

Ознаке. Детаљан списак ознака је груписан по абecedном реду, алфabetном реду, индексима и експонентима.

Литература садржи 250 литературних навода и приказана је према кључним областима (олеохемија; епоксидовање; посебни кинетички модели; равнотежа течно-течно, карактеристике флуида, нумеричке методе) од интереса за дисертацију.

1 СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

M₂₁ – Рад у врхунском међународном часопису

1. Sinadinović-Fišer S, Janković M, Borota O, Epoxidation of Castor Oil with Peracetic Acid Formed *in situ* in the Presence of an Ion Exchange Resin, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **62**, 106-113 (2012)
2. Janković M, Sinadinović-Fišer S, Lamshoef M, Liquid-liquid Equilibrium Constant for Acetic Acid in an Epoxidized Soybean Oil-Acetic Acid-Water System, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **87** 591-600 (2010)

M₂₂ – Рад у истакнутом међународном часопису

1. Sinadinović-Fišer S, Janković M, Prediction of the Partition Coefficient for Acetic Acid in Two-Phase System Soybean Oil-Water, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **84** (7) 669-674 (2007)
2. Janković M, Sinadinović-Fišer S, Prediction of the Chemical Equilibrium Constant for Peracetic Acid Formation by Hydrogen Peroxide, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **82** (4) 301-303 (2005)

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

Садашњи и претпостављени будући значај епоксидовања биљних уља у циљу добијања разноврсних производа и чињеница да у литератури није дат адекватан математички модел сложеног реакционог система за епоксидовање уља органским перкиселинама формираним *in situ* у присуству јоноизмењивачке смоле, који би могао да послужи за одређивање оптималних услова извођења процеса епоксидовања, били су главни мотив истраживања изведених у оквиру докторске дисертације мр Милована Јанковића. На основу теоријских поставки и експерименталних и рачунских резултата изнетих у закључним разматрањима могу се издвојити следећи резултати:

- Постављен је математички модел реакционог система за епоксидовање сојиног уља персирћетном киселином формираном *in situ* из сирћетне киселине и водоник пероксида у присуству киселе јоноизмењивачке смоле као катализатора. Сојино уље је изабрано јер се оно највише индустријски епоксидује, док је сирћетна киселина изабрана као најекономичнија за процес епоксидовања. Модел узима у обзир присуство три фазе у систему преко концентрација компонената у воденој и уљној фази и концентрација на површини катализатора. Поред основних реакција стварања персирћетне киселине и епокси групе, модел обухвата и споредну реакцију отварања епокси прстена са сирћетном киселином која је, на основу података из литературе, изабрана као најзаступљенија од више могућих реакција отварања епокси прстена. За моделовање реакције формирања персирћетне киселине на површини катализатора примењени су Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson и Rideal-Eley постулати. Постављени трофазни модел представља систем обичних диференцијалних једначина првог реда који описује промену броја молова компонената и функционалних група са временом извођења процеса епоксидовања, и садржи више параметара разврстаних на кинетичке, термодинамичке и параметре који се односе на пренос масе. Параметри модела зависе од услова извођења епоксидовања и то сви од температуре, а неки и од састава и интезитета мешања.
- За константу хемијске равнотеже реакције настајања персирћетне киселине је изведена семитеоријска зависност од температуре која даје вредности истог реда величине и истог смера промене са температуром као и већина објављених података.
- У дисертацији је посебна пажња посвећена могућностима предсказивања вредности константе фазне равнотеже течно-течно сирћетне киселине и корелисања експерименталних података ради одређивања зависности ове константе од састава и температуре, а све у циљу израчунавања коефицијента расподеле сирћетне киселине између уљне и водене фазе као битног параметра трофазног модела. На основу експеримената је утврђено да се константа интензивније мења са променом састава уља у току епоксидовања, односно променом двоструких веза у епокси групе, него са температуром. Такође је утврђено да је UNIFAC модел групних доприноса за коефицијенте активности непогодан за предсказивање константе равнотеже течно-течно. Од више верзија и сетова параметара група овог модела, најлошије резултате даје управо верзија намењена описивању равнотеже течно-течно. Поред релативно велике грешке најбоље верзије, недостају и параметри интеракције за неке групе у посматраном реакционом систему. Експериментални подаци за константу равнотеже су успешно корелисани помоћу UNIQUAC модела за коефицијенте активности тј. одређени су бинарни параметри интеракције компонената овог модела.
- Остали параметри модела, односно параметри репараметризоване Arrheniusove зависности константи брзина реакција и константи сорпције учесника реакције стварања персирћетне киселине од температуре, параметри везани за пренос масе и однос коефицијената расподеле персирћетне и сирћетне киселине између уљне и водене фазе, одређени су фитовањем експерименталних података епоксидовања сојиног уља, односно минимизацијом суме квадрата одступања рачунских од експериментално одређених вредности једног броја и садржаја епокси кисеоника током епоксидовања. Фитовање је успешно изведено применом методе Marquardtа, док су поменуте рачунске вредности добијене нумеричком интеграцијом система диференцијалних једначина модела применом Runge-Kutta методе IV реда.
- Да би се проверило да ли предложени трофазни модел представља напредак у описивању посматраног реакционог система, у докторској дисертацији су прво одређени параметри новопостављеног псеудодвофазног модела. Циљ је био поређење слагања рачунских и експерименталних вредности праћених концентрација двоструких веза и епокси група током

епоксидовања сојиног уља добијених помоћу псеудодвофазног модела са слагањима добијеним помоћу трофазног модела. Од 16, односно 28 постављених и испитаних варијанти псеудодвофазних, односно трофазних модела, респективно, након дискриминације појединих модела и поређења суме квадрата одступања рачунских вредности концентрација добијених помоћу преосталих варијанти модела од експерименталних вредности, одабрани су псеудодвофазни и трофазни модели који најбоље фитују експерименталне податке.

- Поређењем експерименталних вредности концентрације двоструке везе изражене једним бројем и концентрације епокси група изражене садржајем епокси кисеоника, одређиваних током епоксидовања, са одговарајућим рачунским вредностима добијеним симулацијом помоћу најбољег псеудодвофазног и најбољег трофазног модела, закључено је да трофазни модел даје боље слагање са експерименталним подацима.
- Допринос ове докторске дисертације у описивању реакционог система за епоксидовање биљних уља је да је постављен трофазни модел који по први пут узима у обзир одвијање реакција и за време додавања реактанта, водоник пероксида у реакциону смешу, као и све температурне промене током процеса епоксидовања биљних уља *in situ* формираном персирћетном киселином у присуству јоноизмењивачке смоле као катализатора. По први пут је изведена и семитеоријска зависност константе хемијске равнотеже реакције стварања персирћетне киселине у течной фази од температуре. Такође су вредности константе фазне равнотеже течно-течно сирћетне киселине у систему сојино уље-сирћетна киселина-вода и епоксидовано сојино уље-сирћетна киселина-вода експериментално одређене и успешно корелисане UNIQUAC моделом.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Експлицитно навести позитивну или негативну оцену начина приказа и тумачења резултата истраживања.

У докторској дисертацији мр Милована Јанковића добијени експериментални и рачунски резултати су јасно и прегледно приказани у табелама и графицима и правилно тумачени на основу статистичких показатеља, теоријских поставки и литературних података. Успешност моделовања процеса *in situ* епоксидовања сојиног уља персирћетном киселином оцењивана је на основу поменутих статистичких показатеља и поређења са сазнањима објављеним у литератури.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Експлицитно навести да ли дисертација јесте или није написана у складу са наведеним образложењем, као и да ли она садржи или не садржи све битне елементе. Дати јасне, прецизне и концизне одговоре на 3. и 4. питање:

1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме

Докторска дисертација је написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.

2. Да ли дисертација садржи све битне елементе

Докторска дисертација садржи све битне елементе од значаја за овакву врсту рада.

3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци

Оригинални допринос науци докторске дисертације мр Милована Јанковића је у свеобухватности истраживања у домену математичког моделовања реакционог система за *in situ* епоксидовање биљног уља перкиселином и постављања трофазног модела који по први пут узима у обзир и одвијање реакција за време додавања реактанта, водоник пероксида у реакциону смешу, као и све температурне промене током процеса епоксидовања. По први пут је изведена и семитеоријска зависност константе хемијске равнотеже реакције стварања персирћетне киселине у течной фази од температуре. Вредности константе фазне равнотеже течно-течно сирћетне киселине у систему сојино уље-сирћетна киселина-вода и епоксидовано сојино уље-сирћетна киселина-вода су експериментално одређене и успешно корелисане UNIQUAC моделом.

4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања

Недостаци ове докторске дисертације нису уочени.

X ПРЕДЛОГ:

На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже:

- да се докторска дисертација прихвати, а кандидату одобри одбрана

Полазећи од позитивне оцене докторске дисертације мр Милована Јанковића Комисија са задовољством предлаже Наставно-научном већу Технолошког факултета и Сенату Универзитета у Новом Саду да одобри одбрану овог рада.

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

др Радован Оморјан, редовни професор,
председник Комисије

др Снежана Синадиновић-Фишер,
редовни професор, ментор

др Дејан Скала, научни саветник, члан Комисије