

Примљено: 31.10.2014.			
Орг. јед.	Број	Прилог	Вредност
01	3620		

Наставно-научном већу
Природно-математичког факултета
Универзитета у Нишу

На седници Наставно-научног већа Природно-математичког факултета у Нишу, одржаној дана 15.10.2014. год., Одлуком бр. 1062/3-01, одређени смо за чланове Комисије за оцену и одбрану урађене докторске дисертације под називом: **“Синтеза биодизела на активираним катализатору на бази СаО: Оптимизација процесних параметара и ефекти коришћења биодизела”**, кандидата Љупковић Радомира, дипл. хем.

Након разматрања урађене докторске дисертације, подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

Докторска дисертација под називом: **“Синтеза биодизела на активираним катализатору на бази СаО: Оптимизација процесних параметара и ефекти коришћења биодизела”** написана је на 188 страна формата А4, садржи 11 поглавља, 36 слика и графичких приказа, 75 табеларних приказа података и 150 литературних навода.

Поглавља су методолошки адекватно структурирана и изложена следећим редоследом: увод (4 стране), теоријски део (27 страна), експериментални део (13 страна), резултати и дискусија резултата (33 стране), математичко моделовање експерименталних резултата (70 страна), закључак (5 страна), литература (14 страна), резиме (2 стране), summary (2 стране), биографија аутора докторске дисертације (2 стране), библиографија аутора докторске дисертације (2 стране) и изјаве аутора (3 стране).

У **Уводу** је изложен проблем ограничених ресурса фосилних горива, пре свих, дизел горива, као и негативан утицај примене ових горива на животну средину; у том контексту, наведено је више алтернативних горива. У овом поглављу су наглашене предности коришћења биодизела као алтернативног горива фосилном дизел гориву. У кратким цртама су наведени предмет и циљеви истраживања, који се односе на припрему и активацију хетерогеног базног катализатора на бази калцијум-оксида, његову физичко-хемијску карактеризацију и примену у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља.

У **Теоријском делу** су дати литературни подаци везани за карактеристике фосилног дизел горива и ефекте примене у дизел моторима са унутрашњим сагоревањем. Дат је и преглед алтернативних горива која могу представљати замену за фосилна горива. Посебно су изнети научно познати подаци о биодизелу, његовим физичко-хемијским карактеристикама и гориватским својствима, као и о сировинама које се користе у производњи биодизела. У другом делу овог поглавља су описани поступци производње биодизела и начин примене катализатора у реалној производњи

биодизела. Дат је и преглед катализатора који се користе у производњи биодизела са акцентом на базне хетерогене катализаторе.

У поглављу **Експериментални део** су дати предмет, циљеви и методологија истраживања. Овде је изложен детаљан опис примењених експерименталних процедура и техника, коришћених приликом израде ове докторске дисертације. У првом делу овог поглавља је описан поступак синтезе/припреме и активације базног хетерогеног катализатора на бази калцијум-оксида. У другом делу су описане методе и технике које су примењене за карактеризацију добијеног катализатора. Даље је описана примена добијеног катализатора у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља. У следећем делу је представљено раздвајање производа реакције и карактеризација добијеног биодизела. Потом је описано испитивање утицаја коришћења биодизела у смеси са фосилним дизел горивом на рад мотора, као и на састав издувних гасова. На крају су описани математички модели регресионе анализе који су примењени за (математичко) моделовање експериментално добијених резултата.

У поглављу **Резултати и дискусија резултата**, табеларно и графички су приказани и документовани резултати експеримената изведених у оквиру ове докторске дисертације. На основу приказаних резултата изведена је одговарајућа дискусија резултата.

Најзначајнији резултати ове докторске дисертације су следећи:

- физичко-хемијске особине катализатора на бази СаО се могу довести у корелацију са типом и природом прекурсора, као и методом припреме катализатора, те тзв. термијском историјом активираних узорака СаО катализатора;
- специфична површина СаО катализатора према БЕТ методи је у уској релацији са типом прекурсора и примењеним релевантним термијским третманом активације катализатора;
- специфична површина катализатора на бази СаО опада, док просечни пречник пора расте са порастом температуре калцинације; процес синтеровања на повишеним температурама води до непожељне консолидације честица катализатора;
- порозни систем СаО катализатора се карактерише порама у мезопорозном опсегу величина; мезопоре и поре граничних димензија на линији мезо-макропоре настале су као резултат заосталих региона између честица формираних током синтезе/припреме катализатора;
- на основу разматрања текстуралних својстава СаО катализатора, може се сматрати да су ови катализатори релевантни за примену у течно-чврстој хетерогеној фазној реакцији/процесу и обезбеђују довољну површину за реакцију конверзије великих молекула триглицерида без могућности за настајање унутрашњих дифузионих ограничења;
- реактивност катализатора је обрнуто сразмерна специфичној површини, као и директно повезана са просечним пречником пора - пречник пора и/или запремина пора имају битну улогу у постизању ефикасности катализатора. Ове каталитичке особине су веома значајне у изражавању каталитичке активности, али нису од одлучујућег значаја;

- присуство три кристалне фазе (CaCO_3 , CaO и Ca(OH)_2) у неактивираним CaO прекурсорима је повезано са његовим хемијским саставом, присуством нечистоћа и могућим интеракцијама површине каталитичког материјала са CO_2 и/или влагом из атмосфере;
- имајући у виду да CaO кристална фаза може бити суштинска за каталитичку активност катализатора у производњи биодизела, може се очекивати да чист CaO катализатор показује највишу ефикасност у трансестерификацији сунцокретовог уља;
- катализатори активирани на температурама преко 700°C , требало би да показују значајну каталитичку ефикасност, што је и показано резултатима у тест реакцији;
- структурне карактеристике CaO катализатора указују да се каталитичка активност у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља може очекивати на следећи начин по опадајућој ефикасности: $\text{CaO} > \text{Ca(OH)}_2 > \text{CaCO}_3$;
- калцијум(II)-хидроксид и калцијум-карбонат могу бити присутни у полазном CaO прекурсорима и/или могу настати током синтезе/припреме катализатора и његовог тестирања у атмосферским условима;
- очигледно је да су температуре разградње калцијум(II)-хидроксида и калцијум карбоната померене ка вишим температурама паралелно са порастом температуре активације конкретних узорака катализатора, што је у сагласности са термичком стабилизацијом каталитичких материјала на бази CaO ;
- чистоћа CaO -катализатора је најбитнији појединачни фактор који одређује каталитичку активност у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља; мале количине Ca(OH)_2 и CaCO_3 (мање од 5%) немају значајнији негативан утицај на ефикасност катализатора;
- минимална температура за настанак максималне количине електрон-донорских центара/базних каталитички активних центара на површини CaO је 750°C ;
- важно је нагласити да је могуће постојање две врсте каталитички активних базних центара: веома јаки базни центри (адсорбовани фенолати) и мање јаки или слаби базни центри (адсорбован молекулски фенол); јачина површинских каталитички активних базних центара игра виталну улогу за постизање ефикасности катализатора;
- некалцинисан узорак CaO поседује слабије дефинисане честице већих димензија на површини, које су окружене порамма мањих димензија; након калцинације узорка CaO на 500°C , добијају се јасно дефинисани кристали нано-димензија;
- након реакције долази до коалесценције каталитичког материјала, и честице CaO катализатора се реорганизују у агрегате налик колачићима, лепљиве структуре. Ове промене у морфологији катализатора на тзв. булк-нивоу, воде ка деактивацији катализатора блокирањем контакта између каталитички активних центара и реактанта;
- максимални принос метил естера виших масних киселина (МЕМК), изнад 90% (до 93%), остварен је применом катализатора CaO-900 након само 2 часа реакције. Дупло мањи МЕМК принос се постиже за 5 сати коришћењем CaO-750 катализатора, и коначно, сасвим незадовољавајући принос од 18% се постиже након 5 сати реакције применом CaO-500 катализатора;

- равнотежно стање постиже се знатно спорије код примене катализатора активираних на нижим температурама. Вероватно је разлог овоме индукциони период неопходан за настанак активних фаза катализатора, који је праћен порастом брзине реакције и/или приноса МЕМК са интензивнијом пенетрацијом реактаната до каталитички активних центара током процеса производње биодизела;
- за оптималну каталитичку ефикасност није само базност од есенцијалног значаја, већ је неопходан одговарајући позитивни однос/баланс бројних физичко-хемијских својстава катализатора - специфичне површине и система пора, присуства активне СаО кристалне фазе критичних димензија кристалита, укупне базности и два типа каталитички активних базних центара. Осим тога, аутор сматра да су ове физичко-хемијске карактеристике катализатора битно одређене температурама калцинације/активације каталитичког материјала на бази СаО;
- температура калцинације испод 900°C није довољна да дође до формирања активне кристалне фазе и активације површинских базних центара, док температуре изнад 900°C могу довести до нежељеног синтеровања каталитичког материјала, самим тим и до промене у површинској морфологији и величини честица;
- успостављањем корелације између текстуралних, термијских, структурних, кисело-базних и морфолошких особина катализатора, различито термијски активираних, и њихове каталитичке активности, може се утврдити да физичко-хемијске карактеристике катализатора имају веома значајан утицај на коначну каталитичку активност у реакцији трансестерификације;
- цетански индекс и филтрабилност биодизел горива су кључне карактеристике које су битно одређене хемијским саставом сировине – садржајем виших масних киселина;
- повећање удела биодизела у смеси са фосилним дизел горивом и/или коришћење чистог биодизел горива, значајно смањује емисију CO₂ и CO гасова, а изазива и благо повећање емисије NO_x гасова до извесног нивоа; утицај биодизела на радне перформансе мотора је генерално позитиван;
- уколико би се користили обновљиви извори енергије у будућности, поготово за потребе транспорта, додатно би се смањила емисија тзв. “гасова стаклене баште”; потпуна замена дизел горива биодизелом је могућа уколико биодизел постане доступан у потребним запреминама са прихватљивом ценом на тржишту;
- оптимална температура реакције/процеса трансестерификације је 100°C, када принос МЕМК расте током читавог одвијања реакционог процеса, што је пропраћено само благим падом приноса након 5 сати; конверзија реактаната у синтези биодизела достиже максимум на 10 bar, док даље повећање притиска има пре негативан утицај; оптимални моларни однос метанол : уље, у овом случају је 12:1;
- како реакциони систем при реакцији трансестерификације представља вишефазни систем, мешање је један од кључних фактора који утиче на брзину и принос реакције; уколико је недовољна брзина мешања, контакт између реактаната и катализатора неће бити одговарајући, што ће успорити реакцију и

смањити коначни принос МЕМК. Са друге стране, ако је мешање веома интензивно, услед велике брзине, постоји могућност да не дође до одговарајућег контакта међу реактантама, што такође има негативан утицај на ток реакције. Оптимална брзина мешања је 350 о/мин;

- додатком малих количина воде, брзина реакције се убрзава и повећава коначни принос реакције. Да би присуство воде имало позитиван ефекат, мора се одредити оптимална количина воде у смеси, јер вишак воде доводи до хидролизе метил-естара масних киселина што води настајању сапуна;
- калцијум-оксид као базни катализатор након активације на оптимизовано високим температурама може бити коришћен као веома активан и селективан катализатор за трансестерификацију рафинисаног сунцокретовог уља метанолом у циљу производње биодизела. Бројне есенцијалне особине СаО катализатора попут прихватљиво велике специфичне површине и поготово адекватног пречника пора мезо/макро димензија, суштинске кристалне фазе чистог СаО кристалита одређених димензија и укупне количине и јачине базних каталитички активних центара на Са²⁺ катјонима, заједно су одговорне за повољну каталитичку активност;
- могуће је истовремено одредити и оптимизовати бројне процесне параметре који могу утицати на принос биодизела коришћењем математичког модела-регресионе анализе. Овај математички модел може бити веома користан у максимизирању приноса биодизела и истовременом смањењу трошкова процеса, ако је изведен одговарајући број мерења.

У поглављу **Закључак** су сумирани резултати добијени оптимизацијом услова синтезе, активације и карактеризације катализатора на бази СаО, те применом добијеног катализатора у реакцији трансестерификације и оптимизацијом процесних параметара, као и ефекти коришћења добијеног биодизела у мотору са унутрашњим сагоревањем.

У поглављу **Литература** су наведене референце, које су навођене у оквиру текста докторске дисертације.

У поглављима **Резиме** и **Summary** су укратко приказани најважнији резултати ове докторске дисертације на српском и енглеском језику.

Библиографски подаци кандидата

1. Радови у међународним часописима, М₂₃

Радови под бр. 1), 2) и 3) су из области и теме докторске дисертације

1. **R. Ljupković**, R. Mičić, M. Tomić. N. Radulović, A. Bojić, A. Zarubica, *Significance of the structural properties of CaO catalyst in the production of biodiesel: An effect of the reduction of greenhouse gases emission*; Hem. Ind 68 (4) (2014) 399-412.

2. **R. Ljupković**, R. Mičić, M. Tomić, A. Bojić, M. Purenović, A. Zarubica, *Reduction of emission of nitrogen and carbon oxides of different oxidation states using biodiesel produced over CaO catalyst*, Oxid. Comm. 36 (4) (2013) 1232.
3. A.R. Zarubica, D. Milićević, A. Lj. Bojić, **R.B. Ljupković**, M. Trajković, N.I. Stojković, M.M. Marinković, *Solid base – catalyzed transesterification of sunflower oil: An essential oxidation state/composition of CaO based catalyst and optimisation of selected process parameters*, Oxid. Comm. 38 (1) (2015) xxx-xxx (прихваћен за штампу).
4. M. Radović, J. Mitrović, D. Bojić, M. Kostić, **R. Ljupković**, T. Anđelković, A. Bojić, *Uticaj parametara procesa UV zračenje/vodonik-peroksid na dekolorizaciju antrahinonske tekstilne boje*, Hem. Ind. 66 (4) (2012) 479–486.
5. Milica M. Petrović, Jelena Z. Mitrović, Miljana D. Radović, Danijela V. Bojić, Miloš M. Kostić, **Radomir B. Ljupković**, Aleksandar Lj. Bojić; *Synthesis of Bismuth (III) oxide films based amodes for electrochemical degradation of Reactive Blue 19 and Crystal Violet*; Hem. Ind. DOI:10.2298/HEMIND121001084P.

2. Рад у часопису националног значаја, М₅₂

1. **R. Ljupković**; J. Mitrović, M. Radović, M. Kostić, D. Bojić, D-L. Mitić-Stojanović, A. Bojić; *Removal of Cu(II) ions from water using sulphuric acid treated Lagenaria vulgaris Shell (Curcubitaceae)*; Biologica Nyssana 2(2), 2011. 85-89.

3. Радови у научним часописима, М₅₃

1. Randelović M., Purenović M., Zarubica A., Kostić M., **Ljupković R.**, Bojić A.; *Dobijanje biosorbenta termičkom modifikacijom treseta i primena u prečišćavanju vode*; Zbornik radova Tehničkog fakulteta u Leskovcu, 2011. 44-51.

4. Саопштења са међународног скупа штампана у целини, М₃₃

Саопштење под бр. 2) је из области и теме докторске дисертације

1. M. Kostić, J. Mitrović, M. Radović, **R. Ljupković**, N. Krstić, D. Bojić, A. Bojić, *Biosorption of Pb(II) ions using xanthated Lagenaria vulgaris shell*, Reporting for sustainability 2013, May 7-10, 2014. Bečići, Montenegro, Conference Proceedings, 149-155.
2. A. Zarubica, R. Mičić, A. Bojić, M. Randelović, M. Momčilović, **R. Ljupković**, *Biofuel from rapeseed oil by using a homogeneous catalysis*, Reporting for sustainability 2013, May 7-10, 2014. Bečići, Montenegro, Conference Proceedings, 355-368

5. Саопштења са међународног скупа штампана у изводу, М₃₄

Саопштења под бр. 4) и 5) су из области докторске дисертације

1. **R. Ljupković**, M. Purenović, D. Bojić, T. Anđelković, A. Bojić; *Effect of pH on biosorption of Cu(II) ions on chemically modified Lagenaria vulgaris shell*; 9th Symposium "Novel technologies and economic development", October 21-22, 2011. Leskovac, Srbija, Book of Abstracts, 167.
2. Randelović M., Purenović M., Zarubica A., Kostić M., **Ljupković R.**, Bojić A.; *Biosorbent preparation by chemical and thermal modification of peat moss and its application for water purification*; 9th Symposium "Novel technologies and economic development", October 21-22, 2011. Leskovac, Srbija, Book of Abstracts, 166.
3. M. Petrović, J. Mitrović, M. Radović, D. Bojić, **R. Ljupković**, A. Bojić, *Electrochemical degradation of crystal violet on Bi₂O₃ anodes*, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24-28, 2012, Beograd, Srbija, Proceedings, 315-317.
4. M. Randjelovic, N. Stojkovic, **R. Ljupkovic**, M. Marinkovic, P. Putanov, A. Zarubica, *Could calcination temperature stand for CaO catalyst real activation act in transesterification of sunflower oil*, IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, October 22-25, 2012, St. Petersburg, Russia, Book of Abstracts, 106.
5. M. Vasic, **R. Ljupkovic**, N. Radulovic, P. Putanov, M. Momcilovic, A. Zarubica, *Combined methods for mono-, di- and triglycerides determination: a biodiesel production over CaO catalyst*, IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, October 22-25, 2012, St. Petersburg, Russia, Book of Abstracts, 309.

У свом досадашњем научно-истраживачком раду кандидат је објавио пет научних радова штампаних у часописима међународног значаја (М₂₃), један рад у часопису националног значаја (М₅₂), један рад у научном часопису (М₅₃) и 7 (научних) саопштења презентованих на међународним научним скуповима и/или на скуповима националног значаја која су штампана у целини или у изводу.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације до сада су објављени у три рада у међународним часописима категорије М20, као и у три саопштења презентована на међународним научним скуповима и/или на скуповима националног значаја.

На основу претходно изложеног, Комисија је донела следећи:

ЗАКЉУЧАК

Докторска дисертација под називом: "Синтеза биодизела на активираним катализатору на бази СаО: Оптимизација процесних параметара и ефекти коришћења биодизела", Радомира Б. Љупковића, дипл. хем., докторанда на Департману за хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Нишу, представља оригиналан и самосталан научни рад, који је логички и методолошки адекватно конципиран. У наведеној докторској дисертацији одређени су оптимални услови синтезе и активације хетерогеног базног катализатора на бази СаО. Добијени катализатор је примењен у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља. Одређени су оптимални процесни параметри синтезе биодизела, као и ефекти коришћења добијеног биодизела. Експериментално добијени резултати су математички обрађени применом регресионих метода анализе.

Кандидат је реализовао постављене циљеве који дају значајан теоријски и практичан допринос развоју уже научне области примењене и индустријске хемије, а посебно научне дисциплине која се односи на науку о материјалима и хетерогену катализу, или детаљније, која се односи на синтезу катализатора за производњу биодизела и њихову примену. Ова дисертација садржи новине у домену активације катализатора, тумачења физичко-хемијских својстава катализатора, оптимизације параметара синтезе биодизела, као и развоја и примене новог математичког модела за оптимизацију процесних параметара. Утврђена је директна зависност ефикасности катализатора у реакцији трансестерификације и његових физичко-хемијских карактеристика.

Део резултата ове докторске дисертације је верификован публиковањем радова у међународним научним часописима категорије M₂₀ (прецизније, публиковањем три рада категорије M₂₃) и презентовањем саопштења на међународним научним скуповима и/или научним скуповима националног значаја, чиме је потврђена оригиналност и научна заснованост резултата из ове дисертације.

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Природно-математичког факултета Универзитета у Нишу да кандидату Радомиру Б. Љупковићу, студенту Докторских студија, одобри јавну одбрану докторске дисертације.

У Нишу и Новом Саду, 31.10.2014. год.

А. Зарубица Комисија:
Др Александра Зарубица, ванр. проф.

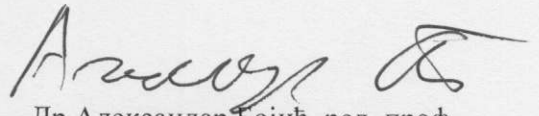
Природно-математичког факултета у Нишу (ментор)

Милена Миљковић
Др Милена Миљковић, ред. проф.

Природно-математичког факултета у Нишу

С. Гаурић
Др Слободан Гаурић, ванред. проф.

Природно-математичког факултета у Новом Саду



Др Александар Бојић, ред. проф.

Природно-математичког факултета у Нишу



Др Драган Милићевић, доц.

Грађевинско-архитектонског факултета у Нишу

ЗАКЉУЧАК

Докторска дисертација под називом: “Синтеза биодизела на активираним катализатору на бази СаО: Оптимизација процесних параметара и ефекти коришћења биодизела”, Радомира Б. Љупковића, дипл. хем., докторанда на Департману за хемију Природно-математичког факултета Универзитета у Нишу, представља оригиналан и самосталан научни рад, који је логички и методолошки адекватно конципиран. У наведеној докторској дисертацији одређени су оптимални услови синтезе и активације хетерогеног базног катализатора на бази СаО. Добијени катализатор је примењен у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља. Одређени су оптимални процесни параметри синтезе биодизела, као и ефекти коришћења добијеног биодизела. Експериментално добијени резултати су математички обрађени применом регресионих метода анализе.

Кандидат је реализовао постављене циљеве који дају значајан теоријски и практичан допринос развоју уже научне области примењене и индустријске хемије, а посебно научне дисциплине која се односи на науку о материјалима и хетерогену катализу, или детаљније, која се односи на синтезу катализатора за производњу биодизела и њихову примену. Ова дисертација садржи новине у домену активације катализатора, тумачења физичко-хемијских својстава катализатора, оптимизације параметара синтезе биодизела, као и развоја и примене новог математичког модела за оптимизацију процесних параметара. Утврђена је директна зависност ефикасности катализатора у реакцији трансестерификације и његових физичко-хемијских карактеристика.

Део резултата ове докторске дисертације је верификован публиковањем радова у међународним научним часописима категорије M_{20} (прецизније, публиковањем три рада категорије M_{23}) и презентовањем саопштења на међународним научним скуповима и/или научним скуповима националног значаја, чиме је потврђена оригиналност и научна заснованост резултата из ове дисертације.

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Природно-математичког факултета Универзитета у Нишу да кандидату Радомиру Б. Љупковићу, студенту Докторских студија, одобри јавну одбрану докторске дисертације.

У Нишу и Новом Саду, 31.10.2014. год.

А. Зарудица Комисија:
Др Александра Зарубина, ванр. проф.

Природно-математичког факултета у Нишу (ментор)

Милена Миљковић
Др Милена Миљковић, ред. проф.

Природно-математичког факултета у Нишу

С. Гаурић
Др Слободан Гаурић, ванред. проф.

Природно-математичког факултета у Новом Саду