

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU
Beograd

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Predmet: Izveštaj komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata mr Jugoslava Krstića, diplomiranog fizikohemičara

Odlukom Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, sa IX redovne sednice održane 16. 06. 2016. god., imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata mr Jugoslava Krstića, diplomiranog fizikohemičara pod naslovom:

**Katalizator na bazi nikla na silikatnom nosaču za hidrogenizaciju biljnog ulja -
sinteza, karakterizacija i katalitička svojstva**

Izrada doktorske disertacije pod naslovom:

Katalizator na bazi nikla na silikatnom nosaču za hidrogenaciju biljnog ulja - sinteza,
karakterizacija i katalitička svojstva

kandidata mr Jugoslava Krstića, odobrena je na III redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju održanoj 14.12.2011. Veće naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu je na sednici održanoj 26.1.2012. predložilo da se u naslovu reč „hidrogenacija“ zameni sa „hidrogenizacija“ i o tome obavestilo Veće Fakulteta za fizičku hemiju. Uz saglasnost oba mentora izmena je usvojena na Veću Fakulteta za fizičku hemiju. Na sednici Veća naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu održanoj dana 1.3.2012. odobrena je izrada doktorske disertacije pod izmenjenim naslovom.

Kandidat mr Jugoslav Krstić je urađenu doktorsku disertaciju predao Fakultetu za fizičku hemiju dana 06.06.2016. godine. Nakon pregleda i analize ove disertacije podnosimo Veću sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja doktorske disertacije

Doktorska disertacija mr Jugoslava Krstića sadrži 180 strana, i u skladu je sa Uputstvom za oblikovanje doktorske disertacije Univerziteta u Beogradu. Od tih strana sama disertacija ima 161 stranu, sa priložima 164, sa rezimeima 170, a sa zakonski obaveznim dodacima i naslovnim i mentorskim stranama 180. Podeljena je u 7 delova i sadrži 101 sliku (5 slika iz literature i 96 slika iz prikaza vlastitih rezultata), 15 tabela i sve predstavljaju naučni doprinos kandidata i 211 literaturnih navoda. Disertacija sadrži sledeće delove: naslovne strane na srpskom i engleskom jeziku, stranu sa informacijama o mentorima i članovima komisije, izjavu zahvalnosti, rezime na srpskom jeziku (3 strane), rezime na engleskom jeziku (3 strane), sadržaj (2 strane), uvod (3 strane), teorijski deo (18 strana), eksperimentalni deo (18 strana), rezultati i diskusija (108 strana), zaključak (3 strane), literatura (11 strana), prilozi (3 strane), izjavu o autorstvu (1 strana), izjavu o istovetnosti štampane i elektronske verzije dokorskog rada (1 strana), izjavu o korišćenju (1 strana) i biografiju autora (1 strana)

U delu **Rezime**, na srpskom i engleskom jeziku, predstavljani su problematika kojom se disertacija bavi i najvažnija istraživanja i zaključci.

U poglavljima **Uvod i Teorijski deo** ukratko je opisana aktuelnost problematike, značaj biljnih ulja u životu čoveka i kratak opis načina za sintezu katalizatora na bazi nikla. Opisana su neka jedinjenja nikla koja se javljaju u procesu sinteze prekursora. Posebna pažnja je posvećena prikazu Ni-katalizatora i procesa hidrogenizacije ulja sa mehanizmom hidrogenizacije (veliki model) koji uključuje 5 reakcionih vrsta i 12 reakcionih puteva (12 konstanti brzina). Opisano je trenutno stanje proizvodnje Ni-katalizatora koje obuhvata taloženje Ni na dijamantu i njegovu redukciju do elementarnog nikla. Osim što eksploatacija dijamanta u površinskim kopovima nanosi veliku štetu životnoj sredini, njegovi resursi su ograničeni. Značajna u formulaciji osnovnog cilja teze bila je i činjenica da u literaturi ne postoje podaci o uspešnoj laboratorijskoj sintezi Ni-katalizatora na nekom drugom široko dostupnom silikatnom materijalu tipa vodenog stakla.

U **Eksperimentalnom delu** su opisane instrumentalne metode su se koristile u toku izrade teze i uslovi snimanja uzoraka. Korišćene metode su : kalcimetrija (određivanje

sadržaja karbonata – obračunato kao CaCO_3), određivanje realne gustine helijumskim piknometrom, SEM, IC, difuziono refleksioni spektri, fizisorpcija azota na $196\text{ }^\circ\text{C}$, Hg-poroziometrija, hemisorpcija vodonika, temperaturno programirana redukcija (TPR). Osim toga korišćene su i metode ICP, , XRD, gasne hromatografije i merenja indeksa prelamanja koje nisu posebno opisane u tezi, ali su opisani uslovi pod kojima su korišćene.

U delu **Rezultati i diskusija** su prikazani i diskutovani rezultati do kojih je u svom radu kandidat došao:

U delu **Zaključak** su navedene činjenice do kojih je kandidat došao u toku izrade teze, a koje proizlaze iz rezultata eksperimentalnog rada.

B. Opis postignutih rezultata

U prvom delu rada kandidat je pokazao da soli nikla nanete na silikatni nosače- prekursori sintetisani pri različitim moljskim odnosima imaju vrlo različite potencijalne mogućnosti da budu dobri aktivni katalizatori prvenstveno zbog morfoloških i teksturalnih osobina. Prekursori sa moljskim odnosom $\text{Ni}:\text{SiO}_2 = 1,5$ i 10 su uglavnom mikroporozni i talože sav silicijum iz rastvora, a sa moljskim odnosom $\text{Ni}:\text{SiO}_2 = 0,3$ i $0,1$ imaju vrlo mali prinos i zbog male količine istaloženog silicijuma najverovatnije su nepogodni za dalju sintezu katalizatora.

Nakon toga je urađena sinteza sa produženim vremenom starenja prekursora u matičnom rastvoru da se vidi da li ono utiče na morfologiju i teksturu prekursora. Utvrđeno je da i oni prekursori koji su bili dominantno mezoporozni $\text{Ni}:\text{SiO}_2 = 0,75$ i $0,87$ postaju mikroporozni, a da ostali ostaju onakvi kakvi su bili , tj. starenje ne utiče bitno na njihove morfološke i teksturalne karakteristike.

Na osnovu karakterizacije prekursora izvršen je odabir prekursora sa moljskim odnosom $0,87$ (moljski odnos $0,87$ je između moljskog odnosa u filosilikatima tipa $1:1$ i tipa $1:2$) za dalji razvoj katalizatora pa je ispitano kako temperatura sinteze utiče na osobine prekursora. Pokazalo se da prekursori sintetisani na nižim temperaturama (37 i $60\text{ }^\circ\text{C}$) imaju dominantno mikroporoznu strukturu, a oni na višim temperaturama (90 i $100\text{ }^\circ\text{C}$) mezo i makro poroznu. Osim toga utvrđeno je na osnovu XRD, IC i TPR analize da na nižim temperaturama nastaje i Ni-filosilikati tipa $2:1$.

- Posebno je ispitan uticaj promene sredstva za ispiranje (voda – metanol) na karakteristike prekursora pri moljskom odnosu $0,87$ i različitim temperaturama sinteze 37 , 60 , 90 i $100\text{ }^\circ\text{C}$. Pokazano je da ispiranje metanolom ne utiče na strukturu prekursora (DR-Uv

Vis, FTIR, XRD) nezavisno od temperature njihove sinteze. Izražen je uticaj na morfologiju (povećanje neuređenosti površine) i teksturu (porast udela pora većih prečnika). Prekursori sintetisani na 90 i 100 °C imaju vrednosti specifične zapremine pora 2,9 i 3,2 cm³/g (oko 1,1 i 1,3 cm³/g za uzorke ispirane vodom) i poroznost od oko 80 % (Hg porozimetrija). Takođe, sadržaj mezopora većih od 4 nm kod ovih prekursora iznosi preko 0,8 cm³/g (N₂ fizisorpcija). U literaturi nema podataka da je na bilo koji način sintetisan prekursor Ni-katalizatora ispiran metanolom, te se ova procedura može smatrati originalnim doprinosom autora.

Iako pojedinačno postoje velike razlike među prekursorima postoje i neke njihove karakteristike koje su iste za sve, nezavisno od načina sinteze: U svim sintezama: potpuno je taloženje Ni i Mg., dok je taloženje Si funkcija molskog odnosa, temperature i vremena starenja; potvrđena je oktaedarska koordinacija nikla (DR-UV-Vis), dolazi do hemijske interakcije između nikl baznog karbonata (NiBK) i silikatanih vrsta iz vodenog stakla, pri čemu nastaju filosilikati (FTIR, XRD) a deo NiBK ostaje u višku. Za sve uzorke je reducibilnost nikla do 900 °C potpuna.

- Nakon sinteze prekursori su redukcijom na 430 °C u smeši 50% H₂/N₂ prevođeni u redukovane prekursore. Hemisorpcija vodonika na 37 °C pokazuje da najveću disperznost nikla imaju redukovani prekursori sintetizovani na višim temperaturama (100 °C oko 23,8 %). Na osnovu rezultata fizisorpcije N₂ redukovanih prekursora, pokazano je da redukcija ima dvojak uticaj na teksturu prekursora. U regionu mikropora i dela malih mezopora, postupak redukcije vodonikom uzrokuje pad vrednosti teksturalnih karakteristika, dok u preostalom regionu mezopora dolazi do porasta njihove zapremine (u odnosu na zapreminu pora pre redukcije).

Redukovani prekursori su impregnacijom sa parafinskim uljem prevođeni u katalizatore za koje su urađeni katalitički testovi. Da bi se izbeglo indukciono vreme, koje se javlja zbog nemogućnosti da se katalizator dodaje u reaktor u trenutku dostizanja željenih procesnih parametara, konstruisan je originalni dodavač katalizatora. On je omogućio prevazilaženje ovog problema i snimanje reakcione smeše od trenutka početka hidrogenizacije. Tokom svih katalitičkih testova prikupljani su podaci o utrošku vodonika, koji u naknadnoj obradi omogućavaju određivanje ukupne potrošnje vodonika u bilo kom trenutku hidrogenizacije.

Za sve uzorke parcijalno hidrogenizovanih ulja preuzetih iz reaktora tokom hidrogenizacije meren je indeks refrakcije na 50 °C (n₅₀), a naknadno je određen i sastav

masnih kiselina (MK) gasno hromatografskom analizom (GC). Analiza ovih rezultata zajedno sa podacima V_{H_2} omogućila je praćenje procesa hidrogenizacije suncokretovog ulja merenjem n_{50} . Date su jednačine kojima se u linearnu vezu dovode veličine n_{50} , potrošnja vodonika i vrednost jednog broja (dobijenog na osnovu GC analize). Linearna veza između n_{50} i potrošnje vodonika do sada, prema dostupnoj literaturi, nije publikovana i predstavlja originalan doprinos autora.

Na osnovu GC analiza reakcionih smeša i određivanja sastava MK, određeno je svih 12 konstanti brzina velikog modela hidrogenizacije i na osnovu tog rezultata redukovan je broj reakcionih puteva. Dobijeni rezultat nedvosmisleno ukazuje da reakcioni putevi zavise od aktivnosti katalizatora, pa bi se, potencijalno, sastav konačne hidrogenizovane smeše mogao kontrolisati i aktivnošću katalizatora. U svakom delu je detaljno diskutovan uticaj parametara sinteze na strukturu i osobine sistema.

Aktivnosti sintetisanih katalizatora upoređene su sa aktivnostima komercijalnih katalizatora. Pokazano je da su dva katalizatora sintetisana na 90 i 100 °C ispirani MeOH veoma bliski aktivnosti aktivnijeg od dva komercijalna katalizatora i značano aktivniji od komercijalnog katalizatora manje aktivnosti. (navođenje podataka o katalizatorima nije odobreno).

Posebno, nezavisno od svih opisanih rezultata treba istaći da je kandidat uspešno rešio osnovni cilj teze – sintetisao je aktivan Ni-katalizator na nosaču koji do sada nije opisan u literaturi i koji je po aktivnosti uporediv sa komercijalnim katalizatorima iste namene. Svi rezultati u tom smislu objavljeni u ovoj tezi, a odnose se na prekursore katalizatora koji su sintetizovani na opisani način su originalni naučni doprinos kandidata. To važi i za katalizatore.

C. Analiza rezultata kandidata i podataka u literaturi

Opis rezultata kandidata i njihovo poređenje sa rezultatima koji se mogu naći u literaturi određen je činjenicom da u literaturi ne postoji opis ni prekursora Ni-katalizatora ni Ni-katalizatora sintetisanih upotrebom vodenog stakla. Poređenje rezultata raznih tipova analize ovako sintetisanog prekursora i prekursora sintetisanog na dijamantu, što se nalazi u literaturi, nije adekvatno. U slučaju dijatomita nikl se taloži na površini zrna dijatomita i svaka analiza sadrži doprinos dijatomita (matriksa). U slučaju vodenog stakla nikl učestvuje

prvo u reakciji sa karbonatom gradeći niki bazni karbonat i niki hidroksid. To je dovoljno komplikovano samo po sebi jer se niki baznim karbonatom ravnopravno naziva 21 struktura različitog sastava. Kad se tome doda naknadna reakcija sa rastvorom vodenog stakla i niz novih mogućih reakcionih puteva, jasno je da direktna poređenja nisu moguća. U literaturi je pronađen način da se identifikuju odgovarajuće vrste/faze koje nastaju u ovakvom načinu sinteze. Često se dešavalo da su identifikacioni podaci, za neku vrstu i neku metodu, pronađeni u literaturi bili vrlo različiti u odnosu na one koje je autor dobio u toku izrade teze.

Na primer: kada se radi o sintezi prekursora molskog odnosa 0,3 i 0,1 na 90 °C prinos prekursora je veoma mali. Zbog toga je sinteza ponovljena ali su se ponovili i rezultati. Podaci u literaturi (Gabrovska i autori, 2011) govore da se sintezom pri tim molskim odnosima na dijamitu i silika gelu dobija vrlo dobar prinos. S druge strane prinos pri većim molskim odnosima nikla i silicijuma je u skladu sa predviđanjima. Ili na primer: na IC spektrima nekih prekursora se uočava uska traka na 3640 cm⁻¹. Kod IC spektra komercijalnog niki hidroksida ova traka se nalazi na 3632 cm⁻¹. Ta traka pripada istežućim O-H vibracijama slobodnih –OH grupa koje nisu vezane vodoničnom vezom (Vladimir Ya. Davydov, 2000 i F. Portemar, 1992). Ta traka je kod IC spektra prekursora pomerena za 8 cm⁻¹.

Još jedan primer: svaki od IC spektara prekursora poseduje traku sa minimumom na oko 1624 cm⁻¹. Ova traka potiče od savijajućih vibracija O-H grupe molekula vode. U literaturi za poziciju ove trake najčešće navodi vrednost od 1630 cm⁻¹ premda ima i drugih vrednosti talasnih brojeva, a nesporno je da se traka navodi kao dokaz egzistencije slobodne (fizi sorbovane) vode u uzorku (Brian C. Smith, 1998), nezavisno da li se voda nalazi u međuslojevima uzorka ili na njegovoj površini (Ray L. Frost, 1998). U slučaju XRD snimaka kod ovakvih struktura pikovi se šire i imaju „testerastu“ strukturu što znatno otežava identifikaciju (Aghazadeh, 2011).

D. Naučni radovi i saopštenja iz materijala teze

Deo rezultata istraživanja iz oblasti problematike ove teze autor je već publikovao u naučnim časopisima i materijalima naučnih skupova, a spisak tih publikacija je sledeći:

M21 (8,0): Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima

1. Influence of Ni/SiO₂ activity on the reaction pathway in sunflower oil hydrogenation

Jugoslav B. Krstić, Margarita Gabrovska, Davor Lončarević, Dimitrinka Nikolova, Vojkan Radonjić, Nikola Vukelić, Dušan Jovanović, *Chemical Engineering Research and Design*, (2015), vol 100, str. 72–80, doi: 10.1016/j.cherd.2015.05.001, ISSN: 0263-8762

M23 (3) Радови у међународном часопису (M23)

2. Effect of the Support and the Reduction Temperature on the Formation of Metallic Nickel Phase in Ni/Silica Gel Precursors of Vegetable Oil Hydrogenation Catalysts
Margarita Gabrovska, Jugoslav B. Krstic, Peter Tzvetkov, Tenchev K, Shopska Maya, Nikola Vukelic, Dusan Jovanovic, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, (2011), Vol. 85, No. 13, str 2392–2398., doi: 10.1134/S0036024411130073, ISSN: 0036-0244

E. Zaključak

Na osnovu činjenica izloženih u ovom Izveštaju može se zaključiti da je u podnetoj doktorskoj disertaciji pod naslovom:

Katalizator na bazi nikla na silikatnom nosaču za hidrogenizaciju biljnog ulja - sinteza, karakterizacija i katalitička svojstva

kandidat mr Jugoslava Krstića, diplomirani fizikohemičar uspešno rešio osnovni cilj teze – sintetisao je aktivan Ni-katalizator na nosaču koji do sada nije opisan u literaturi, a koji je po aktivnosti uporediv sa komercijalnim katalizatorima iste namene. Na taj način je utvrđeno da se dijamant potencijalno može zameniti sa nosačem koji se dobija iz vodenog stakla. U procesu izrade teze prvi put je u literaturi opisana upotreba metanola kao sredstva za ispiranje prekursora Ni-katalizatora što je dovelo do velikog poboljšanja njihovih teksturalnih karakteristika i na kraju do aktivnog katalizator. Po prvi put u literaturi je publikovana linearna veza između indeksa prelamanja i potrošnje vodonika što je omogućilo praćenje procesa hidrogenizacije u realnom vremenu, što je od generalnog značaja za praćenje procesa hidrogenizacije.

Na osnovu navedenog komisija zaključuje da rezultati dobijeni u ovoj tezi predstavljaju originalan naučni doprinos u oblasti fizičke hemije materijala, katalize i hemijske kinetike i imaju doprinos od značaja za fizičku hemiju životne sredine.

Iz materijala objavljenog u okviru teze publikovana su dva rada kategorije M21 i M23 od kojih je kandidat na jednom prvi autor.

Imajući u vidu rezultate do kojih je kandidat došao u svom istraživanju, kao i njihov naučni i praktični značaj, predlažemo Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju da disertaciju mr Jugoslava Krstića, diplomiranog fizikohemičara, pod naslovom:

Katalizator na bazi nikla na silikatnom nosaču za hidrogenizaciju biljnog ulja - sinteza, karakterizacija i katalitička svojstva

prihvati i da odobri njenu javnu odbranu čime bi bili ispunjeni uslovi da kandidat stekne zvanje *doktor fizičkohemijских nauka*.

Beograd, 01.08.2016

Komisija

Dr Nikola Vukelić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Dušan Jovanović, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju tehnologiju i metalurgiju

Dr Vera Dondur, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju