

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Ивана Стојковића

Одлуком бр. 35/75 од 14.04.2016. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Ивана Стојковића под насловом:

Синтеза метил естара масних киселина отпадне свињске масти применом хомогено и хетерогено катализоване метанолизе

После прегледа достављене дисертације и других пратећих материјала и разговора са кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

18.10.2012. Кандидат Иван Стојковић је уписао докторске студије на Технолошко-металуршком факултету у Београду, смер Инжењерство заштите животне средине.

18.05.2015. Кандидат Иван Стојковић је пријавио тему докторске дисертације под насловом „Синтеза метил естара масних киселина отпадне свињске масти применом хомогено и хетерогено катализоване метанолизе“.

04.06.2015. Наставно-научно веће је донело одлуку бр 35/216 о именовању чланова Комисије за оцену научне заснованости теме докторске дисертације Ивана Стојковића под насловом "Синтеза метил естара масних киселина отпадне свињске масти применом хомогено и хетерогено катализоване метанолизе".

09.07.2015. Наставно-научно веће је прихватило оцену Комисије о научној заснованости теме докторске дисертације под насловом "Синтеза метил естара масних киселина отпадне свињске масти применом хомогено и хетерогено катализоване метанолизе", кандидата Ивана Стојковића, по одлуци бр 35/215, а за ментора је именован др Драган Повреновић, ванредни професор ТМФ-а.

15.09.2015. На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је сагласност на предлог теме докторске дисертације Ивана Стојковића под насловом "**Синтеза метил естара масних киселина отпадне свињске масти применом хомогено и хетерогено катализоване метанолизе**" (Одлука 6/206-3802/2-15)

14.04.2016. Наставно-научно веће је донело одлуку о именовању чланова Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације Ивана Стојковића под насловом "**Синтеза метил естара масних киселина отпадне свињске масти применом хомогено и хетерогено катализоване метанолизе**" у саставу проф. др Драган Повреновић, проф. др Љиљана Мојовић, ТМФ, и проф. др Влада Вељовић, Технолошки факултет, Лесковац (Одлука бр. 35/75)

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Инжењерство заштите животне средине, за коју је Технолошко-металуршки факултет матична установа. Ментор дисертације је др Драган Повреновић, дипл.инж., ванредни професор, који је биран за област Инжењерство заштите животне средине.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Иван Стојковић, дипл. инж. технол., рођен је 19.06.1982. године у Лесковцу, где је завршио основну и средњу школу. Технолошки факултет у Лесковцу, смер Прехрамбено инжењерство, уписао је шк. 2002./2003. године, а завршио 2010. године, са просечном оценом 7,03 и оценом 10 на дипломском раду са темом "Екстракција укупних фенола и флавоноида из листа дувана (*Nicotiana tabacum* L.) потпомогнута ултразвуком". Године 2012. уписао је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету у Београду на Катедри за инжењерство заштите животне средине и положио све испите предвиђене планом и програмом са просечном оценом 8,67. Од 02.03.2015. године, засновао је радни однос са Иновационим центром ТМФ-а у Београду, као сарадник на пројекту ИИИ 45001 "Наноструктурни функционални и композитни материјали у каталитичким и сорпционим процесима", који финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Ивана Стојковића, дипл. инж. технол., написана је на 134 стране и садржи 10 поглавља: Увод (6 стране), Теоријски део (37 страна), Експериментални део (9 страна), Резултати и дискусија (53 стране), Закључак (4 стране), Литература са 150 референци (12 страна). Кандидат је, уз текст дисертације

приложио и Биографију са списком објављених радова (2 стране), и додатке прописане правилима Универзитета о подношењу докторских теза на одобравање (3 стране).

На почетку дисертације дат је Резиме на српском и енглеском језику (укупно 6 страна), као и списак коришћених симбола (2 стране).

Дисертација садржи укупно 31 слику (3 слика је преузето из литературе, 28 слика је приказ оригиналних резултата) и 24 табела (10 табела је преузета из литературе, 14 табела је приказ оригиналних резултата).

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

Наслов докторске дисертације је јасно формулисан и указује на садржај обављених истраживања, док је у резимеу приказан кратак преглед остварених резултата, као и научни допринос резултата истраживања.

У **Уводу** је дат кратак пресек стања у области проблематике дисертације с посебним освртом на добијање биодизела из отпадних животињских масти хомогено и хетерогено катализованом трансестерификацијом. Указано је, такође, на предмет и главне циљеве истраживања спроведених у оквиру докторске дисертације.

Теоријски део детаљно обрађује проблематику добијања биодизела, с посебним освртом на животињске масти. Ово поглавље се састоји од четири потпоглавља: Биодизел, Добиање биодизела реакцијом трансестерификације, Начини извођења реакције метанолизе и Производња биодизела из животињских масти. Прво потпоглавље дефинише биодизел и објашњава поступке његовог добијања. Друго потпоглавље детаљно разматра реакцију трансестерификације (алкохолизе) и указује да се она састоји од три узастопне, повратне реакције у којима се триацилглицероли (ТАГ) преводе у крајње производе – алкил естере масних киселина и глицерол. Треће потпоглавље објашњава начине извођења реакције метанолизе у присуству хемијских (базних или киселих) катализатора или ензима или у њиховом одсуству. На основу растворљивости катализатора у реакционој смеси метанолиза може бити хомогена или хетерогена. Посебан осврт је учињен према овој реакцији када се као катализатори користе КОН (хомогена базна катализа) или СаО (хетерогена базна катализа), који су коришћени као катализатори у експерименталном делу ове докторске дисертације. Такође, извршено је поређење између хемијски и ензимски катализованих поступака добијања биодизела. Последње потпоглавље бави се добијањем биодизела из животињских масти. Најпре су истакнуте опште одлике и процеси хомогено и хетерогено катализоване метанолизе животињских масти. Када се користе базни катализатори, први процеси се изводе као једностепени или двостепени у зависности од садржаја слободних масних киселина (СМК) у полазној сировини. Двостепени (кисело–базни) процеси за производњу биодизела се састоје од кисело–катализоване естерификације (предтретман, први корак) за смањење количине СМК у отпадним животињским мастима испод 0,5 %, и базно–катализоване трансестерификације ТАГ естерификоване сировине (други корак). Такође, у оквиру овог потпоглавља дискутовани су ензимски и процеси у наткритичним условима. На крају потпоглавља, дат је преглед резултата истраживања кинетике трансестерификације отпадних

животињских масти и реактора коришћених у производњи биодизела из отпадних масти, као и постојећа ограничења, могућности побољшања и економика производње биодизела из отпадних масти.

Експериментални део садржи попис коришћених сировина и хемикалија, опис поступка припреме и карактеристике катализатора (KOH и CaO), као и опис коришћених апаратура, тј. реакторских система. Надаље, детаљно су описани поступци синтезе метил естера масних киселина (МЕМК) хомогеном базном метанолизом у шаржном реактору, као и хетрогеном базном метанолизом у шаржном и континуалном реактору. Такође, описани су поступци анализе утицала екстерне и унутрашње дифузије у реактору са непокретним слојем катализатора. У посебном потпоглављу описани су поступци пречишћавања сировог биодизела добијеног хомогеном и хетерогеном катализом. У наредном потпоглављу описане су аналитичке методе коришћене за одређивање физичко–хемијских својстава масти, састава реакционе смеше, заосталог катализатора у биодизелу и физичко–хемијских својства биодизела. На крају, указано је на коришћене статистичке методе.

Поглавље **Резултати и дискусија** има оасм потпоглавља. У првом потпоглављу приказани су резултати карактеризације полазних масних сировина: свињске масти, термички третиране свињске масти и отпадне свињске масти из процеса печења свињског меса кроз физичко–хемијска својства (густине, садржајавлаге, јодног, киселинског и сапонификационог броја) и хемијски састав (садржај масних киселина). У наредном потпоглављу анализирани су резултати хомогено катализоване реакције метанолизе коришћених масних сировина. Резултати показују да три масне сировине имају сличну реактивност, као и да се промене концентрација ТАГ и МЕМК убрзавају са повећањем реакционе температуре. Анализом могућих кинетичких модела показано је да је испитивана реакција псеудо-првог реда и да се дасе вредности константе брзине реакције повећава са повећањем степена незасићености масних киселина. Симулација тока хомогено катализованих реакција метанолизе је показала добро слагање кинетичког модела и експерименталних података. За уклањање калијума из сировог биодизела довољно је само једно прање дестилованом водом уз мешање на собној температури. У наредна два потпоглавља анализирани су резултати истраживања хетерогено катализоване метанолизе у шаржном и континуалном реактору. Истраживања у шаржном реактору су показала да чиста свињска маст има мању реактивност са метанолом од термички третиране и отпадне свињске масти, које имају међусобно сличну реактивност са метанолом, као и да је разлика у реактивности истраживаних сировина мања на вишој температури, без обзира на врсту катализатора (чист CaO или негашени креч). Потврђено је да се промена концентрације ТАГ са временом може описати кинетичким моделом Миладиновићеве и сарадника, који комбинује променљиви ред реакције у односу на ТАГ и први ред реакције у односу на МЕМК. Важан резултат је да су вредности параметара овог модела исте за „чист“ CaO и CaO у облику негашеног креча, као и да су вредности енергије активације за три сировине приближно исте ($59,1 \pm 0,6$ kJ/mol). Симулација тока хетрогено катализованих реакција метанолизе је показала добро слагање кинетичког модела и експерименталних података. Показано је, такође, да се негашени креч може користити без икаквог третмана у само две узастопне шарже без смањења његове каталитичке активности.

Истраживања спроведена у реактору са непокретним слојем честица негашеног креча су показала да се утицаји екстернеи унутрашње дифузије на синтезу МЕМК могу занемарити, да се модел Миладиновићеве и сарадника може применити и на проточни реактор. Симулацијом промене концентрација ТАГ и МЕМК дуж проточног реактора потврђено је слагање између експеримента и модела, као и да се активност катализатора не смањује значајно у току 19 h континуалног рада. Садржај калцијума у сировом биодизелу је зависио од врсте примењеног реактора (у шаржном: 1,540 ppm; у проточном: 294 ppm). Примењени поступак пречишћавања, који је преузет из литературе, је неуспешан у уклањању калцијума из сировог биодизела добијеног из отпадне свињске масти. У шестом потпоглављу је извршено поређење хомогено и хетерогено катализованих реакција метанолизе масти и уља. Показано је да је вредност константе брзине хомогено катализоване метанолизе масних сировина за ред величине већа од вредности константе брзине хетерогено катализоване метанолизе масних сировина. Такође, брзине реакције сунцокретовог и коришћеног јестивог уља немогу мерити са брзином реакције отпадне свињске масти. На крају, показано је да отпадна свињска маст у присуству СаО или негашеног креча реагује брже од других сировина при истим или приближно истим реакционим условима независно од типа катализатора. Седмо потпоглавље анализира физичко–хемијска својства биодизела добијеног из отпадне свињске масти. Јасни резултати су да производи добијени метанолизом чисте, термички третиране и отпадне свињске масти у присуству КОН задовољавају стандарде квалитета за биодизел EN 14214, док финални производи добијен хетерогеним поступком из отпадне свињске масти не испуњавају само стандард који се тиче метала групе II (Са+Mg). Последње потпоглавље описује технолошке поступке добијања биодизела из отпадне свињске масти метанолизом катализованом КОН или СаО.

У поглављу **Закључак**, концизно су изнети постигнути резултати истраживања који су у потпуности сагласни са постављеним циљевима дисертације. Указано је да су резултати ове докторске дисертације фундаментални и апликативни.

На крају дисертације наведена је **Литература** која садржи све референце цитиране у раду.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Проблематика дисертације се односи на истраживање хомогено и хетерогено катализованих реакција метанолизе масних сировина, с нагласком на отпадну свињску маст из печењаре, у присуству КОН, СаО или негашеног креча као катализатора, у шаржном реактору са мешањем или проточном реактору са непокретним слојем честица катализатора. Превасходни значај истраживања су резултати моделовања кинетике ових реакција који су показали да се хомогена катализа одиграва као реакција псеудо-првог реда у односу на ТГА, а хетерогена катализа према моделу који комбинује променљив ред у односу на ТГА и псеудо-први ред у односу на МЕМК. Развијени кинетички модели попуниће празно место у литератури у области кинетике

хомогене и хетерогене метанолизе отпадних животињских масти на примеру отпадне свињске масти. Ово је први пут да се хетерогена метанолиза масне сировине истраживала у проточном реактору са непокретним слојем честица катализатора.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Приликом израде дисертације коришћена је бројна литература коју чини 138 библиографских референци. Наведени радови су коришћени приликом планирања експерименталног рада, анализе и тумачења резултата истраживања и извођења закључака. Из образложења предложене теме дисертације и објављених радова, као и навода коришћене литературе, јасно је да кандидат Иван Стојковић добро познаје проблематику реализованих истраживања.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

При изради дисертације извршена је карактеризација масних сировина (отпадна свињска маст добијена из процеса печења свињског меса, комерцијална „чиста“ свињска маст и термички третирана „чиста“ свињска маст под условима печења свињског меса) и крајњег производа (биодизела). Коришћене су стандардне физичко-хемијске методе за одређивање физичких својстава (густина, садржај воде, киселински, јодни и сапонификациони број) и хемијског састава.

Следеће инструменталне методе су коришћене током реализације експерименталних истраживања:

- гасно-хроматографска анализа за одређивање масно-киселинског састава масти;
- танкослојна (ТЛЦ) и течне (ХПЛЦ) хроматографије за праћење напредовања реакције метанолизе;
- атомска апсорпциона спектроскопија за одређивање концентрације калијума у биодизелу и отпадној води после испирања биодизела; и
- оптичка емисиона спектроскопија са индуктивно куплованом плазмом за одређивање концентрације калцијума.

3.4. Применљивост остварених резултата

Оригинални резултати који су остварени при изради ове дисертације су апликативни и пружају могућност за реализацију у пракси. Развијени лабораторијски поступак добијања МЕМК може послужити као основа за развој полуиндустријског поступка производње биодизела из отпадне свињске масти. Овај поступак је друштвено оправдан, јер омогућава примену отпадне свињске масти сакупљене из локалних печењара и релативно јефтиног катализатора. Коришћењем отпадне свињске масти решава се и питање њеног даљег одлагања.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Кандидат Иван Стојковићје, током израде ове докторске дисертације, показао самосталност у креирању и реализацији експеримента и анализи и обради резултата. Успешна примена савремених научних сазнања и метода и показана зрелост у приступу и реализацији истраживања указују да је кандидат способан за самосталан научноистраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Предмет истраживања ове дисертације је добијање МЕМК из ТАГ отпадне свињске масти из процеса печења свињског меса применом хемијски катализоване метанолизе на умереним температурама (испод тачке кључања метанола). Ради поређења, поред отпадне свињске масти, коришћене су још и комерцијална „чиста“ свињска маст и „чиста“ свињска маст која је термички третирана под условима процеса печења свињског меса. Примена „чисте“ и термички третиране свињске масти помогла је бољем разумевању процеса синтезе МЕМК из отпадне свињске масти. Метанолиза је извођена као хомогено или хетерогено базно катализовани поступак у којима су, као катализатор, коришћени КОН или СаО (као хемијски чисто једињење и у облику негашеног креча), респективно. Коришћење различитих катализатора омогућило је поређење предности и недостатака хомогеног и хетерогеног катализатора у метанолизи ТАГ отпадне свињске масти. Негашени креч је коришћен као јефтине катализатор који је добијен печењем кречњака ради оцене могућности његове примене уместо скупљег комерцијалног СаО. Метанолиза је изведена у шаржном реактору са мешањем и у проточном реактору са непокретним слојем честица негашеног креча. Почетна количина катализатора (1 % КОН) и почетни молски однос метанол:маст су изабрани на основу досадашњих истраживања хомогене и хетерогене метанолизе. Добијени производ синтезе је пречишћаван према најбољим поступцима за сирови биодизел добијен метанолизом у присуству КОН и СаО који су описани у литератури

Научни допринос приказаних истраживања, пре свега, односи се на:

- утврђивање утицаја реакционих услова (врста катализатора и реакциона температура) на принос и брзину синтезе МЕМК из отпадне, „чисте“ и термички третиране свињске масти,
- оптимизација реакција синтезе МЕМК катализованих хомогеним и хетерогеним катализаторима у односу на температуру,
- избор оптималног катализатора и оптималне температуре метанолизе ТАГ отпадне свињске масти,
- поређење ефикасности хомогено и хетерогено катализоване метанолизе у погледу конверзије ТГА отпадне свињске масти,
- дефинисање кинетичких модела хомогене и хетерогене метанолизе ТАГ отпадне свињске масти,

- провера познатих најбољих поступака пречишћавања сировог биодизела добијеног из ТАГ отпадне свињске масти у присуству КОН или СаО као катализатора,
- утврђивање особина финалних производа као алтернативе за дизел гориво и
- развој технолошког поступка за добијање биодизела из отпадне свињске масти, који ће бити базиран на оптималним реакционим условима метанолизе.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Сагледавањем циљева и постављених хипотеза у односу на добијене резултате, може се констатовати да приказана истраживања у потпуности задовољавају критеријуме једне докторске дисертације. Увидом у доступну литературу из ове области, као и у резултате који су добијени применом адекватне методологије, може се закључити да су коришћене методе у складу са савременим методама и да су резултати до којих је дошао кандидат значајни не само са научног, већ и практичног аспекта.

4.3. Верификација научних доприноса

Кандидат Иван Стојковић, дипл. инж. технол., до сада је објавио и саопштио следеће радове који укључују резултате произашле из ове дисертације:

M21a – Радови у врхунском међународном часопису

1. **I.J. Stojković**, O.S. Stamenković, D.S. Povrenović, V.B. Veljković, Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 1–15; ISSN 1364-0321, *Energy & Fuels* 8/89, IF(2014) = 5,901.
2. I.B. Banković–Ilić, **I.J. Stojković**, O.S. Stamenković, V.B. Veljković, Y.–T. Hung, Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 238–254; ISSN 1364-0321, *Energy & Fuels* 8/89, IF(2014) = 5,901.

M21 – Радови у врхунском међународном часопису

3. **I.J. Stojković**, I.B. Banković–Ilić, A.V. Veličković, J.M. Avramović, O.S. Stamenković, D.S. Povrenović, V.B. Veljković, Waste lard methanolysis catalyzed by potassium hydroxide at moderate temperatures, *Chemical Engineering Technology* 39 (2016) 741-750; ISSN 0930-7516, *Engineering, Chemical* 33/135, IF(2014) = 2,442.

M34 – Саопштења са међународног скупа штампана у изводу

1. **I. Stojković**, A. Veličković, O. Stamenković, D. Povrenović, V. Veljković, Quicklime-catalyzed methanolysis of lard, *International Scientific Conference „10th Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Book of Abstracts* p. 65, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, 14.–16.11.2013.

M64 – Саопштења са скупа националног значаја штампана у изводу

1. **I. Stojković**, A. Veličković, O. Stamenković, V. Veljković, Kinetika metanolize svinjske masti katalizovane kalcijum oksidom, IX Simpozijum „Savremene tehnologije i privredni razvoj“, *Zbornik izvoda radova*, HI–5, Leskovac, 21. i 22. oktobar 2011.

2. **I. Stojković**, A. Marjanović, I. Banković–Ilić, O. Stamenković, D. Povrenović, V. Veljković, The kinetics of lard methanolysis catalyzed by potassium hydroxide, XXIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Paper FE006, October 8–11, 2014, Ohrid, FYR Macedonia,

M83 – Нови технолошки поступак

1. I. Stojković, A. Veličković, J. Avramović, M. Kostić, O. Stamenković, I. Banković-Ilić, D. Povrenović, V. Veljković, Tehnološki postupak dobijanja metil estara masnih kiselina iz otpadne svinjske mast, ev. br. 04-4/121-XIII od 23.11.2015 (2015)

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Предметна докторска дисертација представља значајан и оригиналан научни допринос, а што је потврђено публикавањем делова дисертације у виду три рада у врхунским међународним часописима, три рада кроз саопштења на домаћим и међународним скуповима, штампаним у изводу. Кандидат Иван Стојковић је показао самосталност и потребне вештине у изради докторске дисертације и поседује све неопходне способности за бављење научно-истраживачким радом. Комисија предлаже Наставно-научном већу да се докторска дисертација под називом **"Синтеза метил естара масних киселина отпадне свињске масти применом хомогено и хетерогено катализоване метанолизе"** кандидата Ивана Стојковића прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....

Проф. др Драган Повреновић, ментор
Универзитет у Београду
Технолошко-металуршки факултет

.....

Проф. др Љиљана Мојовић
Универзитет у Београду
Технолошко-металуршки факултет

.....

Проф. др Влада Вељковић
Универзитет у Нишу
Технолошки факултет у Лесковцу