

**NASTAVNO – NAUČNOM VEĆU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu održanoj 26.06.2014. godine, određeni smo za članove Komisije za ocenu naučne zasnovanosti teme doktorske disertacije pod naslovom:

Modelovanje hemijske kinetike i optimizacija reaktora sa pakovanim slojem za Fischer-Tropsch sintezu (eng. Kinetic modeling and optimization of fixed-bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis)

koju je predložio Branislav Todić, master inženjer tehnologije. Na osnovu pregleda dokumentacije koju je dostavio kandidat Komisija podnosi sledeći

R E F E R A T

1. PODACI O KANDIDATU

1.1 Biografski podaci

Branislav S. Todić je rođen 21.10.1987. godine u Sremskoj Mitrovici, gde je završio osnovnu i srednju školu. Na Tehnološko-metalurški fakultet (TMF) upisao se školske 2006/2007. godine, na odsek za Hemijsko inženjerstvo. Osnovne studije je završio u septembru 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,34. Master studije TMF-a (smer Hemijsko procesno inženjerstvo) završio je u avgustu 2011. godine sa prosečnom ocenom 9,50 i master radom na temu „Analiza GTL – Fischer-Tropschovog (Fischer-Tropsch) procesa dobijanja tečnih ugljovodonika iz prirodnog gasa” kod mentora prof. dr Dejana Skale.

Školske 2011/12. upisao se na doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo, pod rukovodstvom mentora dr Nikole Nikačevića.

1.2 Stečeno naučno-istraživačko iskustvo

Branislav Todić je položilo sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija Tehnološko metalurškog fakulteta sa prosečnom ocenom 9,67. Odbaranio je završni ispit pod nazivom „Modelovanje hemijske kinetike i optimizacija reaktora sa pakovanim slojem za Fischer-Tropsch sintezu (eng. Kinetic modeling and optimization of fixed-bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis)“, pred komisijom u sastavu dr Nikola Nikačević, van. prof., dr Aleksandar Orlović, red. prof i dr Branko Bugarski, red. prof.

Spisak položenih ispita sa ocenama i ostvarenim bodovima:

	Predmet	Ocena	ESPB
1	Završni ispit	10	30
2	Zelena hemija	10	4
3	Numeričke metode u hemijskom inženjerstvu	10	4
4	Prenos toplote i energetska integracija	10	5
5	Intenzifikacija procesa	10	4
6	Engleski jezik	10	-
7	Odabrana poglavlja matematičke analize	9	5
8	Viši kurs termodinamike	10	5
9	Analiza rada i projektovanje višefaznih hemijskih reaktora	10	5
10	Heterogena kataliza	10	4
11	Odabrana poglavlja projektovanja procesa u hemijskoj	10	5
12	Hemijska kinetika	9	5
13	Analogije fenomena prenosa	8	5

Od septembra 2011. do marta 2014. bio je istraživač na međunarodnom projektu “Kinetics of Slurry Phase Fischer-Tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst” u okviru Texas A&M Univerziteta u Kataru (TAMUQ). Učestvovao je u izradi predloga međunarodnog istraživačkog projekta “Modeling, optimization and dynamic analysis of fixed bed and milli-structured reactors for Fischer-Tropsch synthesis”, u saradnji između Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i Texas A&M Univerziteta u Kataru, koji je nagrađen od strane Katarskog Nacionalnog Istraživačkog Fonda (Qatar National Research Fund) u maju 2014.

Spisak objavljenih naučnih i stručnih radova

Naučni radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima – M21:

1. **Branislav Todic**, Wenping Ma, Gary Jacobs, Burtron H. Davis, Dragomir B. Bukur, “Effect of process conditions on the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis over a Re-promoted cobalt-alumina catalyst using a stirred tank slurry reactor”, *Journal of Catalysis*, **2014**, 311, 325-338. (**IF = 6.073**) (ISSN: 0021-9517)
2. **Branislav Todic**, Wenping Ma, Gary Jacobs, Burtron H. Davis, Dragomir B. Bukur, “CO-insertion mechanism based kinetic model of the Fischer–Tropsch synthesis reaction over Re-promoted Co catalyst”, *Catalysis Today*, **2014**, 228, 32-39. (**IF = 2.980**) (ISSN: 0920-5861)
3. Gary Jacobs, Wenping Ma, Pei Gao, **Branislav Todic**, Tejas Bhatelia, Dragomir B. Bukur, Syed Khalid, Burtron H. Davis, “The application of synchrotron methods in characterizing iron and cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts”, *Catalysis Today*, **2013**, 214, 100-139. (**IF = 2.980**) (ISSN: 0920-5861)
4. **Branislav Todic**, Tejas Bhatelia, Wenping Ma, Gary Jacobs, Burtron H. Davis, Dragomir B. Bukur, “Kinetic Model of Fischer–Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor on

Co–Re/Al₂O₃ Catalyst”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2013**, 52, 669-679. (IF = **2.206**) (ISSN: 0888-5885)

5. Gary Jacobs, Wenping Ma, Pei Gao, **Branislav Todic**, Tejas Bhatelia, Dragomir B. Bukur, Syed Khalid, Burtron H. Davis, “Fischer-Tropsch synthesis: differences observed in local atomic structure and selectivity with Pd compared to typical promoters (Pt, Re, Ru) of Co/Al₂O₃ catalysts”, *Topics in Catalysis*, **2012**, 55, 811-817. (IF = **2.608**) (ISSN: 1022-5528)

Vodeći časopis nacionalnog značaja – M51:

1. **Branislav Todic**, Tomasz Olewski, Nikola Nikacevic, Dragomir B. Bukur, “Modeling of Fischer-Tropsch product distribution over Fe-based catalyst”, *Chemical Engineering Transactions*, **2013**, 32, 793-798. (IF = N/A) (ISSN: 19749791)

Saopštenja na međunarodnim skupovima štampana u izvodu – M34:

1. **Branislav Todic**, Tomasz Olewski, Nikola Nikacevic, Dragomir B. Bukur, “Modeling of Fischer-Tropsch product distribution over Fe-based catalyst”, 11th International Conference on Chemical & Process Engineering, June 2-5, 2013, Milan, Italy
2. Wenping Ma, Gary Jacobs, **Branislav Todic**, Dragomir B. Bukur and Burtron H. Davis, “Fischer-Tropsch synthesis: Influence of process conditions on deactivation of Ru and Re promoted 25%Co/Al₂O₃ catalysts”, 23rd North American Catalysis Society Meeting, June 2-7, 2013, Louisville, US.
3. **Branislav Todic**, Nikola Nikacevic, Dragomir B. Bukur, “Application of detailed kinetics in a fixed bed reactor model for the Fischer-Tropsch synthesis”, 9th European Congress of Chemical Engineering, April 21–25, 2013, The Hague, Nederland.
4. **Branislav Todic**, Wenping Ma, Gary Jacobs, Burtron H. Davis and Dragomir B. Bukur, “Detailed kinetic model of Fischer-Tropsch synthesis over a cobalt-based catalyst”, 9th European Congress of Chemical Engineering, April 21–25, 2013, The Hague, Nederland.
5. Gary Jacobs, Wenping Ma, **Branislav Todic**, Dragomir B. Bukur and Burtron H. Davis, “Fischer-Tropsch synthesis: linking cobalt catalyst promoter performance parameters to catalyst structure: an EXAFS investigation”, NGCS 10, March 2–7, 2013, Doha, Qatar.
6. **Branislav Todic**, Wenping Ma, Gary Jacobs, Burtron H. Davis and Dragomir B. Bukur, “CO-insertion mechanism based comprehensive kinetic model of Fischer-Tropsch Synthesis over Re-promoted Co catalyst”, NGCS 10, March 2–7, 2013, Doha, Qatar.
7. Wenping Ma, Gary Jacobs, **Branislav Todic**, Dragomir B. Bukur and Burtron H. Davis, “Fischer-Tropsch synthesis: Activity and selectivity of 0.48% Re-25%Co/Al₂O₃ catalyst in a 1L slurry-phase reactor”, AIChE Annual Meeting, October 28 – November 2, 2012., Pittsburg, US.

8. **Branislav Todic**, Tejas Bhatelia, Wenping Ma, Gary Jacobs, Burtron H. Davis and Dragomir B. Bukur, "Comprehensive kinetic model of Fischer-Tropsch synthesis in a slurry reactor", SynFuel2012 Symposium, June 29-30, 2012, Munich, Germany.
9. **Branislav Todic**, Tejas Bhatelia, Wenping Ma, Gary Jacobs, Burtron H. Davis and Dragomir B. Bukur, "Kinetic modeling of GTL product distribution on Co catalyst", Research Poster, Research-Industry Partnership Showcase, May 21, 2012, Doha, Qatar.
10. Jacobs, G., Ma, W., Davis, B.H., **Todic, B.**, Bhatelia, T., Bukur, D.B, "The application of synchrotron methods in characterizing iron and cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts," Keynote Lecture, Syngas Convention 2012, April 1-4, 2012, Cape Town, South Africa.
11. **Branislav Todic**, Tejas Bhatelia, Wenping Ma, Gary Jacobs, Burtron H. Davis and Dragomir B. Bukur, "Comprehensive kinetic model for Fischer-Tropsch synthesis over a Re promoted Co/Al₂O₃ catalyst", AIChE Spring National Meeting, April 1-5, 2012., Houston, US.
12. Tejas Bhatelia, **Branislav Todic**, Dragomir Bukur, Wenping Ma, Burtron Davis and Gary Jacobs, "Detailed kinetics of the Fischer-Tropsch reaction over a Ru-promoted Co/Al₂O₃ catalyst", Qatar Foundation Annual Research Forum, November 20-22, 2011, Doha, Qatar.

1.3 Ocena podobnosti kandidata za rad na predloženoj temi

Na osnovu dosadašnjeg rada i pokazanih rezultata tokom posleddiplomskih studija i u okviru naučno-istraživačkog rada, Branislav Todić, pokazo je sklonost i izrazitu sposobnost za bavljenje naučno-istraživačkim radom. Takođe, tema doktorske disertacije pripada oblasti iz koje je kandidat autor i koautor 5 naučnih radova štampanih u vrhunskim međunarodnim časopisima, 1 u vodećem nacionalnom kao i niza saopštenja na međunarodnim skupovima, što ukazuje na to da je kandidat kompetentan za rad na predloženoj temi doktorske disertacije.

2. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA

Fišer-Tropš sinteza (Fischer-Trosch Synthesis - FTS) je heterogena hemijska reakcija u kojoj se mešavina ugljen-monoksida i vodonika konvertuje u tečne ugljovodonike, koji se dalje mogu upotrebiti kao tečna goriva. Prednost ovakvih goriva u odnosu na konvencionalni dizel i benzin je njihova čistoća. Najčešće korišćeni hemijski reaktori za ovaj proces su višecevni reaktori sa nasutim slojem katalizatora (fixed-bed reaktori – FBR). Napredno projektovanje, upravljanje i optimizacija takvih reaktora zahtevaju detaljno poznavanje FTS kinetike, prenosa mase i toplote, kao i dinamike fluida unutar reaktora. Kinetički modeli korišćeni u modelovanju reaktora moraju biti robusni, fizički smisleni i zasnovani na fundamentalnim principima.

U ovom radu će biti izvršena analiza kinetike formiranja FTS proizvoda, razvoj detaljnog modela kinetike FTS koji će biti upotrebljen u optimizaciji jednodimenzionog pseudo-homogenog modela FBR.

Cilj istraživanja jeste razvoj pouzdanog modela kinetike FTS, sposobnog za predviđanje brzina nestajanja reaktanata, kao i brzina nastajanja svih glavnih proizvoda. Razvijeni model će biti primenjen u određivanju optimalnih procesnih uslova i geometrijskih parametara za rad reaktora sa pakovanim slojem katalizatora (fixed-bed).

U daljem tekstu naveden je spisak dela relevantne literature:

- [1] R. Zennaro, M. Tagliabue and C.H. Bartholomew, *Catalysis Today*, 58 (2000) 309.
- [2] W.M. Tejas Bhatelia, Gary Jacobs, Burtron H. Davis and Dragomir B. Bukur, *Topical Conference at the 2011 AIChE Spring Meeting and 7th Global Congress on Process Safety*, Chicago, Illinois, USA, 13-17th March 2011.
- [3] T. Bhatelia, W. Ma, B. Davis, G. Jacobs and D. Bukur, *Chemical Engineering Transactions*, 25 (2011) 707.
- [4] F.G. Botes, B. van Dyk and C. McGregor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 10439.
- [5] F. Fischer and H. Tropsch, *Brennstoff Chem.*, 7 (1926) 97.
- [6] R.C. Brady, III and R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1287.
- [7] H. Pichler and H. Schulz, *Chemie Ingenieur Technik*, 42 (1970) 1162.
- [8] R.B. Anderson, R.A. Friedel and H.H. Storch, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 313.
- [9] P.M. Maitlis, R. Quyoum, H.C. Long and M.L. Turner, *Appl. Catal., A*, 186 (1999) 363.
- [10] M. Corral Valero and P. Raybaud, *Catalysis Letters*, 143 (2013) 1.
- [11] R.B. Anderson, *Hydrocarbon Synthesis, Hydrogenation and Cyclization*, Reinhold, New York, 1956.
- [12] G.P. van der Laan and A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 41 (1999).
- [13] F.G. Botes, J.W. Niemantsverdriet and J. van de Loosdrecht, *Catalysis Today*.
- [14] J. Anfray, M. Bremaud, P. Fongarland, A. Khodakov, S. Jallais and D. Schweich, *Chem. Eng. Sci.*, 62 (2007) 5353.
- [15] C.G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti, R. Zennaro and P. Forzatti, *Chem. Eng. Sci.*, 62 (2007) 5338.
- [16] C.G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Rossini and R. Zennaro, *Top. Catal.*, 54 (2011) 786.
- [17] S.-H. Kwack, J.W. Bae, M.-J. Park, S.-M. Kim, K.-S. Ha and K.-W. Jun, *Fuel*, 90 (2011) 1383.
- [18] S.-H. Kwack, M.-J. Park, J.W. Bae, S.-J. Park, K.-S. Ha and K.-W. Jun, *Fuel Process. Technol.*, 92 (2011) 2264.
- [19] B. Todić, T. Bhatelia, G.F. Froment, W. Ma, G. Jacobs, B.H. Davis and D.B. Bukur, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 669.
- [20] D.B. Bukur and X. Lang, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 119 (1998) 113.
- [21] C.N. Satterfield, R.T. Hanlon, D.K. Matsumoto, T.J. Donnelly and I.C. Yates, *Fischer-Tropsch slurry phase process variations to understand wax formation: final technical report*, Massachusetts Inst. Tech., 1989, p. 51 pp.
- [22] S. Chambrey, P. Fongarland, H. Karaca, S. Piche, A. Griboval-Constant, D. Schweich, F. Luck, S. Savin and A.Y. Khodakov, *Catal. Today*, 171 (2011) 201.

- [23] J. Knochen, R. Guettel, C. Knobloch and T. Turek, *Chem. Eng. Process.*, 49 (2010) 958.
- [24] M.P. Dudukovic, *Chem. Eng. Sci.*, 65 (2010) 3.
- [25] H.E. Atwood and C.O. Bennett, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18 (1979) 163.
- [26] G. Bub and M. Baerns, *Chem. Eng. Sci.*, 35 (1980) 348.
- [27] A. Jess, R. Popp and K. Hedden, *Appl. Catal., A*, 186 (1999) 321.
- [28] A. Dinse, M. Aigner, M. Ulbrich, G.R. Johnson and A.T. Bell, *J. Catal.*, 288 (2012) 104.
- [29] D.B. Bukur, D. Mukesh and S.A. Patel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 194.
- [30] X. Lang, A. Akgerman and D.B. Bukur, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 72.
- [31] K.M. Brunner, J.C. Duncan, L.D. Harrison, K.E. Pratt, R.P.S. Peguin, C.H. Bartholomew and W.C. Hecker, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 10 (2012).
- [32] A. Jess and C. Kern, *Chem. Eng. Technol.*, 32 (2009) 1164.
- [33] T.S. Lee and J.N. Chung, *Energy Fuels*, 26 (2012) 1363.
- [34] A.R. Miroliaei, F. Shahraki, H. Atashi and R. Karimzadeh, *J. Ind. Eng. Chem. (Amsterdam, Neth.)*, 18 (2012) 1912.
- [35] A. Sharma, R. Philippe, F. Luck and D. Schweich, *Chem. Eng. Sci.*, 66 (2011) 6358.
- [36] M.H. Rafiq, H.A. Jakobsen, R. Schmid and J.E. Hustad, *Fuel Process. Technol.*, 92 (2011) 893.
- [37] C.H. Bartholomew and R.J. Farrauto, *Reactors, Reactor Design, and Activity Testing - Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, John Wiley & Sons, 2006.
- [38] R.C. Baliban, J.A. Elia, R. Misener and C.A. Floudas, *Comput. Chem. Eng.*, 42 (2012) 64.
- [39] R.C. Baliban, J.A. Elia and C.A. Floudas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 3381.
- [40] D.B. Bukur, S.A. Patel and X. Lang, *Appl. Catal.*, 61 (1990) 329.
- [41] M. Panahi, A. Rafiee, S. Skogestad and M. Hillestad, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 425.
- [42] S. Soled, E. Iglesia, S. Miseo, B. DeRites and R. Fiato, *Topics in Catalysis*, 2 (1995) 193.
- [43] B.H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 8938.
- [44] M. Bayat and M.R. Rahimpour, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 11 (2013) 52.
- [45] H. Adib, R. Haghighbakhsh, M. Saidi, M.A. Takassi, F. Sharifi, M. Koolivand, M.R. Rahimpour and S. Keshtkari, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 10 (2013) 14.
- [46] M. Panahi and S. Skogestad, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 10179.
- [47] B. Todici, T. Olewski, N. Nikacevic and D.B. Bukur, *Chemical Engineering Transactions*, 32 (2013) 793.
- [48] B. Todici, W. Ma, G. Jacobs, B.H. Davis and D.B. Bukur, *Catalysis Today*, 228 (2014) 32.
- [49] E.S. Lox and G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 71.
- [50] J. Yang, Y. Liu, J. Chang, Y.-N. Wang, L. Bai, Y.-Y. Xu, H.-W. Xiang, Y.-W. Li and B. Zhong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003) 5066.
- [51] M. Zhuo, K.F. Tan, A. Borgna and M. Saeys, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 8357.
- [52] M. Zhuo, A. Borgna and M. Saeys, *J. Catal.*, 297 (2013) 217.
- [53] J. Schweicher, A. Bundhoo and N. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 16135.
- [54] J. Schweicher, A. Bundhoo, A. Frennet, N. Kruse, H. Daly and F.C. Meunier, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 2248.
- [55] F.G. Botes, *Energy Fuels*, 21 (2007) 1379.
- [56] C.M. Nguyen, B.A. De Moor, M.-F. Reyniers and G.B. Marin, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 23831.

3. POLAZNE HIPOTEZE

FTS je složena heterogeno katalizovana hemijska reakcija u kojoj nastaje niz ugljovodoničnih proizvoda. Iako je sama reakcija poznata veoma dugo, tačan mehanizam reakcije i dalje je nepoznat i predmet naučnih istraživanja i debata. To je otežavalo razvoj detaljnih modela FTS kinetike, sposobnih da u isto vreme precizno predvide nestajanje reaktanata i nastajanje proizvoda. Analiza dostupne literature pokazala je da je ispitivanje kinetike FTS bilo uglavnom fokusirano na razvoj jednostavnijih kinetičkih modela brzine nestajanja reaktanata. Nastajanje proizvoda je najčešće predviđano modelima FTS selektivnosti. Do sada je predloženo svega nekoliko detaljnih modela FTS kinetike, uglavnom razvijenih za gvozdene katalizatore. Takvi modeli uglavnom nisu primenjivani u projektovanju reaktora, zbog svoje kompleksnosti.

Kao glavni cilj ove disertacije postavljeno je ispitivanje raspodele FTS proizvoda pri različitim procesnim uslovima sa gvozdenim i kobaltnim katalizatorom, razvoj detaljnog modela FTS kinetike sa kobaltnim katalizatorom i primena tog modela u projektovanju, optimizaciji i intenzifikaciji reaktora sa pakovanim slojem.

4. NAUČNE METODE ISTRAŽIVANJA

U ispitivanju uticaja procesnih uslova na kinetiku i raspodelu proizvoda FTS analiziraju se podaci dobijeni iz eksperimentalnih studija u reaktoru sa suspendovanim katalizatorom i sa dva tipična FTS katalizatora: promovisanim kobaltnim katalizatorom sa alumina nosačem i promovisanim gvozdenim katalizatorom. Ispituje se uticaj procesnih uslova na selektivnost različitih proizvoda, kao i na verovatnoće rasta lanca ugljovodonika u FTS i odnosa primarnih proizvoda (n-alkana i 1-alkena). U dosadašnjem istraživanju u okviru ove teze, za oba tipa katalizatora je utvrđeno da povećanje temperature i ulaznog odnosa reaktanata H_2/CO povećavaju selektivnost ka neželjenim lakšim proizvodima (naročito metanu) i smanjuju selektivnost ka željenim C_{5+} proizvodima, koji se mogu konvertovati u tečna goriva. Pokazano je da povećanje ukupnog pritiska u reaktoru dovodi do smanjene selektivnosti ka metanu i povećane ka C_{5+} proizvodima. Kod kobalnog katalizatora pokazano je da povećanje nivoa konverzije ima pozitivan efekat na selektivnost (smanjenje metana i povećanje C_{5+}), dok je promena ovog procesnog uslova imala mali uticaj na gvozdeni katalizator. Najznačajniji rezultat ove analize jeste pronalaženje korelacije između verovatnoće rasta C_1 lančanog intermedijera i selektivnosti ka C_{5+} za kobaltni katalizator. Ova korelacija se može koristiti kao dokaz postojanja dodatnog mehanizma za formiranje metana u FTS sa kobaltnim katalizatorom.

Različiti modeli kinetike FTS se izvode na osnovu većeg broja potencijalnih mehanizama predstavljenih u literaturi, uključujući forme karbidnog mehanizma i mehanizam CO-umetanja. Izvođenje modela kinetike se vrši upotrebom Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

pristupa, sa pretpostavkama pseudo-stacionarnog stanja i najsporije elementarne reakcije. Parametri datih modela se određuju upotrebom genetskog algoritma (GA) i Levenberg–Marquardt (LM) metode, za pronalaženje globalnog i lokalnog optimuma, respektivno. U određivanju parametara se koriste podataci o raspodeli proizvoda dobijeni iz eksperimenata sa kobaltnim katalizatorom. Modeli se diskriminišu na osnovu rigoroznih statističkih i fizičko-hemijskih testova. Dosadašnji rezultati pokazuju da kinetički model zasnovan na mehanizmu umetanja CO daje najbolja predviđanja brzina nastajanja n-alkana i 1-alkena pod različitim procesnim uslovima, kao i fizički smislene vrednosti pokrivenosti površine aktivnog katalizatora raznim FTS intermedijerima.

Izabrani model FTS kinetike će biti upotrebljen u razvoju jednodimenzionog modela reaktora sa nasutim slojem katalizatora (fixed-bed reactor – FBR). Jednodimenzioni model FBR će biti iskorišćen u određivanju optimalnih procesnih parametara i geometrije reaktora u cilju definisanja pravaca intenzifikacije Fišer-Tropš sinteze. Za optimizaciju reaktora će se koristiti rigorozne optimizacione metode genetskog algoritma (GA) i Levenberg–Marquardt (LM).

5. OČEKIVANI NAUČNI DOPRINOS

Očekuje se da će rezultati do kojih će se doći u okviru ove disertacije dati značajan naučni doprinos:

- boljem razumevanju kinetike FTS nad kobaltnim i gvozdanim katalizatorom i uticaja procesnih uslova na kinetiku reakcije i raspodele proizvoda,
- unapređenju metodologije razvoja kinetičkih modela za FTS i mogućnosti predviđanja brzina nastajanja proizvoda reakcije, kao i nestajanja reaktanata,
- obezbediti optimalne vrednosti procesnih parametara fixed-bed FTS reaktora, neophodne za inicijalno projektovanje i optimizaciju procesa.

6. PLAN ISTRAŽIVANJA I STRUKTURA RADA

Predviđa se da predložena doktorska disertacija bude organizovana po sledećim poglavljima: *Uvod, Pregled dosadašnjih istraživanja, Analiza efekata procesnih uslova na raspodelu FTS proizvoda, Modelovanje kinetike FTS, Optimizacija reaktora sa pakovanim slojem katalizatora, Zaključak i Literatura.*

U poglavlju *Uvod* biće predstavljene značaj procesa za konverziju prirodnog gasa u tečnu sintetičku naftu (eng. Gas-to-Liquid – GTL) i pozicija FTS reaktora u njemu, osnovni ciljevi i predmet istraživanja, kao i naučni i praktični doprinos rada.

Poglavljje *Pregled dosadašnjih istraživanja* će predstaviti:

- Osnove FTS reakcije - stehiometrija, potencijalni mehanizmi, katalizatori, raspodela FTS proizvoda i pregled studija o uticaju procesnih uslova na FTS selektivnost,
- Kinetiku FTS reakcije - kinetički modeli nestanja reaktanata, modeli selektivnosti i detaljni mehanistički modeli FTS,
- Reaktori za FTS - različiti tipovi, njihove mane i prednosti, kao i modeli reaktora sa nasutim slojem katalizatora,
- Mogućnosti za intenzifikaciju FTS

U poglavlju *Analiza efekata procesnih uslova na raspodelu FTS proizvoda* će se predstaviti uticaj promene temperature, pritiska, odnosa reaktanata i nivoa konverzije na selektivnost FTS proizvoda sa kobaltnim i gvozdenim katalizatorom.

Poglavlje *Modelovanje kinetike FTS* predstaviće metodologiju razvoja detaljnog kinetičkog modela FTS i uključivaće:

- Izvodjenje jednačina detaljnog LHHW modela kinetike FTS,
- Određivanje parametara modela,
- Diskriminaciju između različitih modela na osnovu fiziko-hemijskih testova i odabir najboljeg,
- Rezultate detaljnog modela FTS kinetike upoređene sa eksperimentalnim rezultatima, dobijene sa kobaltnim katalizatorom i pod različitim procesnim uslovima.

U poglavlju *Optimizacija reaktora sa pakovanim slojem katalizatora* predstaviće se primena detaljnog modela kinetike FTS u optimizaciji reaktora sa pakovanim slojem i sadržaće:

- Razvoj jednodimenzionog pseudo-homogenog modela reaktora sa nasutim slojem katalizatora koji uključuje detaljnu FTS kinetiku,
- Strukturu optimizacije (funkciju cilja, ograničenja i optimizacione promenjive) i primenjene rigorozne metode optimizacije (GA i LM)
- Rezultate optimizacije, analizu optimalnih rešenja i poređenje rezultata sa podacima o postojećim industrijskim reaktorima dostupnim u literaturi.

U *Zaključaku* će rezultati dobijeni u toku istraživanja biti sumirani uz stavljanje akcenta na glavne naučne doprinose.

Literatura će sadržati navode citirane u radu i publikacije proistekle iz istraživačkog rada ove doktorske teze.

7. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu izloženog Komisija smatra da Branislav Todić, master inženjer tehnologije, ispunjava sve uslove za izradu predložene doktorske disertacije. Komisija smatra da je predložena tema doktorske disertacije naučno utemeljena i da će rezultati ovog rada predstavljati značajan doprinos naučnoj oblasti TEHNOLOŠKO INŽENJERSTVO (uža naučna oblast - Hemijsko inženjerstvo), za koju je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu matična ustanova. Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da kandidatu Branislavu Todiću odobri izradu doktorske disertacije pod naslovom „MODELOVANJE HEMIJSKE KINETIKE I OPTIMIZACIJA REAKTORA SA PAKOVANIM SLOJEM ZA FISCHER-TROPSCH SINTEZU” (eng. Kinetic modeling and optimization of fixed-bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis). Za mentora doktorske disertacije Komisija predlaže dr Nikolu Nikačevića, van. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 25.08.2014. godine

ČLANOVI KOMISIJE:

Dr Nikola Nikačević, vanredni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Dragomir Bukur, redovni profesor Texas A&M Univerzitet, SAD

Dr Aleksandar Orlović, redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Branko Bugarski, redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet