

УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊАЛУЦИ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ
БАЊАЛУКА

НАУЧНО-НАСТАВНОМ ВИЈЕЋУ

**Предмет: Извјештај Комисије о оцјени урађене докторске дисертације
кандидата мр Татјане Ботић**

Одлуком Наставно-научног вијећа Технолошког факултета Универзитета у Бањалуци бр. 0/02-979/10 од 08.07.2010. године именовани смо у Комисију за оцјену и одбрану урађене докторске дисертације кандидата **мр Татјане Ботић**, под називом „**Хемијско-технолошка и еколошка истраживања ре-рафинације кориштеног моторног уља**“.

Комисија у саставу:

1. **Др Перо Дугић**, ванредни професор, ужа научна област Органска хемијска технологија, Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци,
2. **Др Слободан Соколовић**, редовни професор, област истраживања: прерада нафте, припрема производа нафте, утицај нафтне индустрије на животну средину, Факултет техничких наука Универзитета у Новом Саду,
3. **Др Милован Јотановић**, редовни професор, област Хемијско инжењерство, Технолошки факултет Зворник, Универзитета у Источном Сарајеву,
4. **Др Радана Ђуђић**, редовни професор, ужа научна област Органска хемија, Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци,
5. **Др Милорад Максимовић**, редовни професор, ужа научна област Реакцијско инжењерство, Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци.

прегледала је достављену докторску дисертацију и о својим запажањима и оцјени овог рада, Научно-наставном вијећу Технолошког факултета Универзитета у Бањалуци подноси сљедећи

ИЗВЕШТАЈ

1. Општи подаци о докторској дисертацији

Докторска дисертација кандидата мр Татјане Ботић написана је латиничним писмом (*Times New Roman* фонт 12; проред 1,5) и укоричена је тврдим повезом. Теза је написана прегледно, јасно и језички коректно, на укупно 161 страна. Илустрована је са 36 слика, 73 дијаграма и 41 табелом. Табеле су прегледне и јасне, а дијаграми/графикони веома јасни и прате текст.

Дисертација поред **Сажетка** (на српском и енглеском језику), **Садржаја** и **Увода** садржи сљедећа поглавља: **Теоријска основа**, **Експериментални дио**, **Преглед резултата и дискусија**, **Закључци**, **Литература** и **Прилози I и II**.

У издвојеном дијелу (није нумерисан) приложена је листа кориштених скраћеница.

2. Увод и преглед литературе

У уводном дијелу рада кандидат истиче да је рециклирање кориштених уља активност стара колико и његова производња и примјена, уз објашњење који су данашњи мотиви и потребе рециклирања или правилног збрињавања кориштених моторних уља. Дато је јасно тумачење која уља се могу сврстати у отпадна уља, према препорукама *EPA-e* и шта се подразумејева под појмом ре-рафинација кориштеног уља. Кандидат даје образложење зашто се тренутно даје предност ре-рафинацији уља у односу на остале начине збрињавања. Описан је предмет истраживања уз образложење економских и еколошких разлога. Циљ рада је да се на темељу свеобухватних лабораторијских истраживања појединачних технолошких операција, предложи оптималан пут регенерације кориштених моторних уља, односно цјеловит технолошки процес.

У теоријском дијелу рада, који се састоји од шест подпоглавља (1-6), кандидат **прво** даје кратак опис улоге, важности и класификација моторних уља, која чине далеко највећи дио укупне потрошње течних мазива у ЕУ и свијету. Затим, у **другом** поглављу, слиједи детаљнији опис производње минералних базних уља, као основе за производњу свих врста мазивих уља. Опис сваке технологије и појединих технолошких операција попраћен је одговарајућим блок-шемама, односно технолошким шемама. Наведене су и дефинисане најважније физичко-хемијске особине на основу којих се карактеришу свјежа и кориштена уља. Истакнуте су дозвољене границе одступања и њихов практични значај, као и познавање ових емпиријских параметара, односно њиховог утицаја на формулацију и структуру мазива, као и његовог понашања у примјени. У **трећем** поглављу описана је улога и подјела синтетичких адитива у мазивим моторним уљима. У табели 9 дат је типичан састав моторног

уља гдје се види његова сложеност, односно учешће великог броја компонената (антиоксиданси, депресанти, побољшивачи вискозности, инхибитори корозије, антипјенушавци, дисперзанти, и детердженти), које формирају уље за употребу.

У **четвртом** поглављу кандидат је описао на који начин је правно регулисано управљање кориштеним уљима у земљама Европске Уније и у Републици Српској. Иако је већина земаља усвојила збирке прописа везане за сакупљање и третман кориштених уља, однос количина кориштеног уља према прикупљеним и збринутим количинама уља значајно се разликује од земље до земље.

У овом дијелу кандидат износи литературне податке о хемијском саставу, степену токсичности, канцерогеном потенцијалу, присуству и поријеклу других непожељних састојака у кориштеним уљима, као што су: вода, прашина, чађ, честице метала, несагорено гориво, органски растварачи, органска једињења азота, сумпора, кисеоника, фосфора, хлора и метала, и друго. Према садржају халогених једињења, полихлорованих бифенила и тачки паљења, кориштена уља су сврстана у четири категорије (I-IV). Уља различитих категорија, која се намјеравају термички или физичко-хемијски обрађивати, не смију се мијешати. Даље, у подпоглављу 4.4, кандидат наводи могуће начине збрињавања овако опасног отпада, а то су: рециклирање (ре-рафинација или превођење у гориво), контролисано спаљивање (инсинерација), контролисано депоновање и извоз у земље које располажу технологијом ре-рафинације. Наведени начини збрињавања одвојено су описани уз наглашавање њиховог утицаја на животну средину.

Најзад, у **петом** дијелу рада кандидат је на основу литературних података дао кратак приказ старијих и актуелних технолошких поступака ре-рафинације кориштених уља, са анализом њихових предности и недостатака. Истакнути су кључни фактори који утичу на заступљеност и избор поступка ре-рафинације: састав и количина кориштеног уља, принос и квалитет ре-рафината, врста и количина отпадних продуката, потребна количина енергије и еколошки прописи. Анализом различитих поступака третмана кориштеног уља дошло се до закључка да процеси ре-рафинације у поређењу са осталим процесима значајно доприносе заштити околине и рационалном искориштавању резерви сирове нафте. Ре-рафинација представља највиши степен финализације кориштеног уља као веома вриједне секундарне сировине. На основу анализе теоријских сазнања о тренутном стању по питању ре-рафинације у земљама ЕУ и шире, кандидат наводи да једино процеси хидрорафинације, тј. обраде уља са водоником, имају будућност и зато је и ово истраживање било усмјерено у том правцу. Каталитичка обрада водоником омогућује оптималан принос производа, уз прихватљиву потрошњу енергије, смањену употребу опасних хемикалија и количине отпада.

У овом рафинеријском процесу кориштено уље се обрађује у хетерогеном каталитичком систему, под надпритиском водоника и на повишеној температури. У поступку каталитичке обраде са водоником користе се различите врсте катализатора.

У *шестом* поглављу кандидат истиче да је данас познат већи број катализатора намијењених за хидрообраду различитих рафинеријских сировина. У процесима прераде кориштених моторних уља, најчешће се користе никл-молибден и кобалт-молибден катализатори на γ -модификацији оксида алуминијума као носачу. У литератури се поједностављено означавају као $\text{NiOMoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoOMoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. У овом дијелу кандидат наводи најважније карактеристике катализатора које су пресудне код њиховог избора за процес ре-рафинације кориштеног уља или обраду неке друге сировине.

3. Хипотеза и циљ рада

Сваки постојећи процес ре-рафинације кориштеног уља носи са собом низ техничких и еколошких проблема. Кандидат је поставио задатак да елиминише проблеме уочене код познатих технолошких процеса ре-рафинације. Циљ рада је побољшати постојећи хидрогенациони технолошки поступак, на бази истраживања, односно симулације процеса у лабораторијским условима. Испитивања добијених производа вршено је примјеном савремених метода инструменталне анализе и класичних испитивања која се уобичајено користе у овој области. Као рјешење проблема кратког животног вијека катализатора, усљед таложења метала, смоласто-асфалтних једињења и других каталитичких отрова, кандидат предлаже да се прије каталитичке хидрообrade уведе нова фаза, вакуум-дестилација. На тај начин би се омогућио знатно дужи животно вијек катализатора који даје квалитетно базно уље, а највећи дио каталитичких отрова би био одстрањен процесом вакуум-дестилације. Даље, циљ поступка је да се одреде оптимални параметри процеса (температура, просторна брзина, однос водоник/уље, притисак у реактору) при хидрогенацији претходно обрађеног уља вакуум-дестилацијом. Деасфалтирано уље се стабилизује каталитичком обрадом са водоником при чему се смањује садржај незасићених једињења, као и сумпор-органичких и метал-органичких једињења, која нису издвојена вакуум-дестилацијом.

У циљу провјере наведене хипотезе, кандидат је формирао више посебних конкретних задатака:

- Урадити детаљна лабораторијска испитивања карактеристика полазног узорка кориштеног моторног уља, методама инструменталне анализе и класичних физичко-хемијских испитивања,
- Урадити детаљну физичко-хемијску анализу обрађених узорака уља након операција:

сушења, филтрирања и вакуум-дестилације, које претходе каталитичкој обради са водоником,

- Истражити могућност хидрогенације припремљеног кориштеног моторног уља примјеном нових типова $\text{NiOMoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора у реактору са непокретним слојем катализатора. Утврдити утицај процесних параметара, температуре, просторне брзине, односа водоник/угљоводонична сировина и притисак, на физичке и хемијске карактеристике течних продуката хидрообrade,
- На основу добијених резултата истраживања процеса ре-рафинације предложити оптималан пут регенерације кориштених моторних уља,
- Погодним методама испитати и упоредити текстуралне и структурне карактеристике свјежих катализатора и катализатора након употребе у процесу ре-рафинације.

4. Материјали и методе рада

Приликом планирања истраживања, те избора материјала и метода, кандидат је имао у виду постављене задатке рада као и податке из литературе о сличним испитивањима. Експериментални рад (*седмо поглавље*) је представљен у два подпоглавља (*7.1 и 7.2*), али се практично може подијелити у два дијела: препаративни и аналитички.

Препаративни дио се састојао од:

- Лабораторијске припреме кориштеног моторног уља за процес каталитичке хидрогенације. Припрему чине процесне операције: хомогенизација, сушење, филтрирање и вакуум-дестилација. Припрема узорка је обављена у Развојној лабораторији Рафинерије уља Модрича.
- Активације катализатора и ре-рафинације кориштеног моторног уља на пилот-постројењу за процес каталитичке хидрообrade. Овај дио експеримента изведен је у Лабораторији за физичку хемију и катализу Технолошког факултета Универзитета у Новом Саду. Радни параметри који утичу на процес каталитичке обраде са водоником истраживани су у одвојеним серијама испитивања у сљедећим распонима вриједности: температура (Т) $300\text{--}360^\circ\text{C}$, просторна брзина ($LHSV$) $1\text{--}3\text{ h}^{-1}$, однос водоник/угљоводонична сировина (H_2/HC) $50\text{--}200$.

Аналитички дио рада чини:

- Инструментална и класична физичко-хемијска анализа узорака уља: након припремних фаза, течних продуката хидрообrade и споредних продуката. Ниво ароматичних, парафинских и нафтенских угљоводоника је одређен коришћењем *FTIR* спектроскопије,

док су друге релевантне хемијске и физичке особине утврђене у складу са *IEC*, *ISO* и *ASTM* стандардима. Овај дио рада обављен је у Испитној лабораторији Рафинерије уља Модрича,

- Испитивање евентуалних промјена текстуралних и морфолошких карактеристика катализатора. Испитивање текстуралних карактеристика урађено је стандардном *BET*-методом уз комплетно снимање адсорпционо-десорпционих изотерми. Испитивање структуре катализатора урађено је скенирајућим електронским микроскопом (*SEM*) и енергодисперзивним детектором *X*-зрака (*EDX*). Резултати су обрађени примјеном одговарајућих стандардних компјутерских програма. Испитивање је вршено у Лабораторији за физичку хемију и катализу и Центру за електронска испитивања Универзитета у Новом Саду.

FTIR спектри снимљени су на *PERKIN ELMER 1600* спектрофотометру у подручју од 400–4400 cm^{-1} . Обрада снимљених спектра вршена је уз помоћ софтверског програма *Used Oil Analysis*.

Енергетски дисперзивна рендгенска флуоресцентна анализа (*ED XRF*) извршена је кориштењем *OXFORD* аналитичког инструмента, модел *TWIN-X*, са два полупроводничка детектора: *FOKUS 5+*, за одређивање елемената нижег атомског броја и *PIN*-диодни за одређивање елемената већег атомског броја.

Одређивање ароматских једињења у овом раду урађено је методом *Арсин* и *сар.*, а метода се заснива на раздвајању узорка уља хроматографијом у колони на групе ароматских једињења сличних особина. Одвојене компоненте се даље анализирају *UV* спектрофотометријском методом. За снимање *UV* спектра кориштен је *UV* спектрофотометар *PERKIN ELMER 550 S*.

Испитивање структуре катализатора урађено је скенирајућим електронским микроскопом (*SEM*) и енергодисперзивним детектором *X*-зрака (*EDX*). Морфолошка испитивања површине узорака катализатора извршена су на уређају фирме *JEOL, JSM-6460*.

Текстуралне особине (специфична површина, укупна запремина пора, као и расподела пора по пречницима) испитане су методом нискотемпературне адсорпције азота на уређају *Micromeritics ASAP 2010*.

5. Резултати и научни допринос истраживања

Резултате испитивања и дискусију (*осмо поглавље*) кандидат је груписао у одговарајуће серије и приказао у оквиру седам цјелина (*подпоглавља 8.1 - 8.7*), и то: *Карактеристике полазног узорка (8.1); Испитивање утицаја врсте катализатора (8.2); Резултати испитивања узорака након припремног третмана (8.3); Испитивање утицаја температуре*

у процесу каталитичке обраде (8.4); Испитивање утицаја просторне брзине у процесу каталитичке обраде (8.5); Испитивање утицаја односа водоник/ угљоводонична сировина у процесу каталитичке обраде (8.6); Резултати испитивања карактеристика катализатора (8.7). Да би се омогућило објективније и прецизније закључивање, добијени резултати су обрађени уз примјену одговарајућих програма *Used Oil Analysis* и *MS Excel 2003*.

Сви резултати су приказани веома јасно и прегледно - у оквиру 17 табела, 64 дијаграма/графика и 12 слика, а коментари података утврђени током сопствених истраживања су јасни, логични и недвосмислени. Резултати сличних истраживања других аутора из доступне и проучене литературе су правилно одабрани, а поређења ових са сопственим подацима и одговарајућа дискусија су коректни, логични и подржани су одговарајућим теоријским разматрањима.

На основу добијених резултата, а у складу са постављеним циљевима, кандидат је донио сљедеће закључке:

- Кориштено моторно уље које је било предмет испитивања, онечишћено је продуктима оксидације, значајном количином лаких угљоводоника и мањом количином чађи и воде. Измјерен је повећани садржај ароматских угљоводоника, метала и сумпора, а доказано је и присуство бензена и нафталена, као и хлора за кога се може претоставити да је везан у облику токсичних хлорованих угљоводоника. Уље оваквих карактеристика, према Правилнику о категоријама отпада са каталогом, сврстава се у категорију опасног отпада.
- Припремне операције сушења и филтрирања показале су се веома ефикасне код уклањања воде, горива, споредних продуката деградације адитива и чврстих онечишћења у уљу. Степен смањења садржаја метала, ароматских једињења и сумпора у овим операцијама је безначајан.
- У фази вакуум-дестилације значајно је смањен садржај непожељних једињења која првенствено потичу од разграђених адитива и продуката оксидације, а представљају метало-органска једињења и асфалтно-смаласта једињења, која неповољно утичу на процес хидрогеновања јер дјелују као каталитички отрови. На тај начин је продужен и животни вијек катализатора. Садржај продуката оксидације је смањен, али не довољно и захтијева обраду у каталитичкој секцији. Споредни продукт, добијени вакуум-остатак, може се употријебити за производњу асфалтног битумена.
- Повећање температуре у процесу каталитичке обраде у подручју од 300 до 340°C, повољно утиче на процес деароматизације и на карактеристике које директно зависе од садржаја ових група једињења (боја, индекс лома, индекс вискозности). Остале

карактеристике продуката хидрообrade (густина, вискозност, анилинска тачка, тачка течења) показале су очекивано смањење вриједности са повећањем оштрине процеса. У процесу хидрообrade на температури 340°C долази до готово потпуног уклањања производа процеса оксидације. Даље подизање радне температуре на 360°C резултирало је лошијим карактеристикама обрађених узорака, јер се код овако високе температуре паралелно са реакцијама хидрогенације одвијају и реакције крековања, што утиче на повећање потрошње водоника и осиромашивање гасне смјесе за хидрообradу, а тиме је и резултат хидрообrade лошији.

- Смањење просторне брзине ($LHSV$) са 3,0 на 2,0, 1,5 и 1,0 h^{-1} , при температури 330°C повољно је утицало на степен хидродесулфуризације. Код најмањег протока 1,0 h^{-1} и односа H_2 /угљоводонична сировина 150, постигнуто је смањење садржаја сумпора од 77,59%. Смањење просторне брзине до 1,5 h^{-1} погодује уклањању ароматских једињења, фосфора, остатака деградираних адитива и других нечистоћа. За редукцију ароматичних прстенова у засићена циклична једињења потребно је дуже вријеме, а мања просторна брзина истовремено значи дуже контактано вријеме између катализатора и сировине. Смањењем просторне брзине истовремено се смањује проток водоника и течне сировине, али однос H_2 /угљоводонична сировина остаје непромијенjen.
- Повећање оштрине процесне варијабле H_2 /уље, у дефинисаном подручју од 50 до 100 Nm^3/m^3 , код константне температуре 350°C, није имао повољан утицај на квалитет добијених продуката. Већ код омјера 50 Nm^3/m^3 смањена је ароматичност продука у односу на вакуум-остатак, што се одразило и на боју производа. Остале карактеристике: тачка течења, садржај кокса, садржај сумпора и вискозност незнатно су побољшане у односу на полазни узорак али само код односа H_2 /уље 50 Nm^3/m^3 , односно најдужег задржавања у реакционом слоју. Даљи раст односа од 150 до 200 Nm^3/m^3 довео је до пада квалитета продуката хидрообrade.
- На основу добијених резултата истраживања процеса ре-рафинације предложен је оптималан пут регенерације кориштених моторних уља приказан процесном шемом, а с обзиром на квалитет течних продуката хидрообrade, оптимални услови процеса хидрообrade би били: температура (Т) 340°C, просторна брзина ($LHSV$) 1,5 h^{-1} , однос H_2 /уље 100 Nm^3/m^3 и притисак 50 bara.
- Анализом резултата испитивања текстуалних карактеристика узорака катализатора запажено је да постоји разлика између свјежих катализатора и катализатора након примјене у одговарајућим серијама испитивања. Смањење специфичне површине катализатора праћено је очекиваним сличним промјенама других текстуалних

карактеристика катализатора. Међутим, настале промјене структуре катализатора су у подручју очекиваних промјена у процесним условима. Настале промјене у величини и облику пора, добрим дијелом се могу приписати попуњености микропора уљним филмом. Смањење специфичне површине и запремине пора највише је изражено код серије испитивања утицаја просторне брзине ($LHSV$) и износи 30,24%. Примијећене промјене структуре, смањење специфичне површине и запремине пора, код овог узорка катализатора узроковала је депозиција метала на површини.

- Поређењем *SEM* снимака из три серије испитивања, највеће промјене у морфологији катализатора могу се примијетити код катализатора кориштеног у серији испитивања утицаја просторне брзине, што је у складу са добијеним резултатима смањења специфичне површине, које је управо највеће код овог узорка катализатора.

Из свега наведеног, кандидат упућује на закључак да се поступак ре-рафинације кориштеног молторног уља мора процесно и технички прилагодити карактеристикама кориштеног уља. У процесу каталитичке хидрообrade морају се пронаћи оптимални услови процеса: температура, притисак, просторна брзина и однос водоник/угљоводонична сировина. Само на тај начин може добити оптимална количина квалитетног ре-рафината уз минималну потрошњу енергије и минимално загађење околине.

Развој технологија прераде кориштених уља, односно унапређење постојећих технологија обезбјеђује веће приносе и виши квалитет ре-рафината, који се може користити у формулисању нових моторних уља и других течних мазива високог квалитета, која испуњавају најновије спецификације. На тај начин даје се допринос рјешавању проблема:

- из области механичких и хемијских метода обраде кориштених уља,
- превеликог загађења околине,
- потрошње енергије или задовољавања све већих потреба за енергијом и
- смањује се увоз сирове нафте.

6. Литература

Током израде докторске дисертације, кандидат је за преглед литературе, приказ и дискусију резултата, користио укупно 149 литературних извора. Сви литературни подаци су везани за подручје истраживања и веома актуелни, будући да је чак 92 рада (*преко 62%*) објављено после 2004. године, дакле у последњих 7-8 година, а кориштени су и навођени на одговарајући начин. Списак литературних извора је правилно систематизован, према абecedном редоследу презимена првих аутора и правилно цитиран у тексту, навођењем презимена првог аутора и године објаве рада.

7. Закључак и приједлог

Увидом у докторску дисертацију кандидата мр Татјане Ботић, под насловом „Хемијско-технолошка и еколошка истраживања ре-рафинације кориштеносног моторног уља”, односно поређењем прихваћеног и оствареног програма истраживања, анализом изложених резултата и њиховог разматрања, констатовали смо да су обављена сва планирана истраживања. Експериментални резултати су прегледно презентовани и илустровани одговарајућим дијаграмима и табелама, те су адекватно научно интерпретирани.

Добијени резултати дају значајан допринос развоју и унапређењу технологије прераде кориштених уља, смањењу потрошње сирове нафте и заштити животне околине.

Имајући у виду све наведене коментаре, а прије свега чињеницу да ова докторска дисертација представља оригиналан научни рад, који може да има и значајну примјену у пракси, са задовољством предлажемо Наставно-научном вијећу Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци да прихвати **п о з и т и в н у о ц ј е н у** докторске дисертације кандидата **мр Татјане Ботић** и тиме омогући кандидату да своју докторску дисертацију јавно брани.

30. јануар 2012. године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
*Др Перо Дугић, ванредни професор,
Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци*

.....
*Др Слободан Соколовић, редовни професор,
Факултет техничких наука Универзитета у Новом Саду*

.....
*Др Милован Јотановић, редовни професор,
Технолошки факултет Универзитета у Источном Сарајеву*

.....
*Др Радана Буђић, редовни професор,
Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци*

.....
*Др Милорад Максимовић, редовни професор,
Технолошки факултет Универзитета у Бањалуци*