Стручни критички осврт

Бранислав С. Тодић, *Kinetic modeling and optimization of fixed-bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis* (упоредни српски наслов: *Modelovanje hemijske kinetike i optimizacija reaktora sa pakovanim slojem za Fischer-Tropsch sintezu*). Докторска дисертација. Београд: Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, 2015, 4 предстране без броја + 219 стр. (садржај и спискови на стр. 7–10; основни текст на штампаним странама 10–184; литература на стр. 185–199; спискови табела, слика и симбола на стр. 200–210; списак радова аутора од стр. 211; биографија на стр. 214–215; изјаве на стр. 216–219). Ментор др Никола Никачевић; комисија: Д. Букур, А. Орловић, Н. Никачевић. Рад је писан на енглеском језику, латиницом. Отворени приступ: Национални репозиторијум дисертација у Србији (НаРДуС).

I Предмет, грађа и мерило

Дисертација узима за предмет Фишер–Тропшову синтезу (FTS) и то у два њена најзахтевнија слоја: расподелу производа и кинетику. Рад најпре анализира како процесни услови — температура, притисак, однос H2/CO у улазној смеши, ниво конверзије и време рада — мењају активност и селективност на два катализатора, таложеном гвозденом и ренијумом промовисаном кобалт-алумина; затим из основних механистичких претпоставки изводи низ детаљних Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) модела кинетике, оцењује им параметре и међу њима бира; и на крају изабрани модел спреже с једнодимензионим псеудохомогеним моделом цевног реактора с пакованим слојем, спроводи симулације и оптимизује улазне услове генетским алгоритмом. Тежиште рада је, дакле, методолошко и развојно-примењено, што ће бити важно при мерењу свих замерки које следе: реч је о тези која поставља задатке и гради поступак, а не о раду који проверава природнонаучне хипотезе фалсификационим огледом. Строго мерило доказане или оповргнуте хипотезе на њега се не сме применити механички, али то рад не ослобађа захтева да свака његова тврдња, једначина, број и приписивање буду тачни и доследно спроведени.

Једну ствар о пореклу грађе рад сам изриче, и то поштено: сопствени експеримент није део тезе. На то место се треба ослонити пре сваке оцене метода — „Conducting experiments and collecting data for Fischer-Tropsch synthesis in a laboratory reactor setup was not a part of this thesis.“ (стр. 65). Подаци за гвоздени катализатор потичу из лабораторије Д. Букура на Texas A&M University, а за кобалтни из Center for Applied Energy Research Универзитета у Кентакију; аутор ради обраду, моделирање,

симулацију и оптимизацију. Такво разграничење олакшава читаоцу да разликује туђи оглед од сопственог доприноса и представља вредност о којој ће бити речи у одељку II.

Пре свега осталог ваља изрећи мерило, изричито и без изузетка. Рукопис је био пред комисијом крајем фебруара 2015. године (комисија за оцену и одбрану именована је одлуком бр. 35/73 од 26. фебруара 2015, а изјаве докторанда у прилозима носе датум из фебруара 2015). Рад се стога овде мери искључиво према литератури, стандардима, прописима и знању који су постојали и били доступни пре тог тренутка. Ништа настало касније није мерило: ни доцнија издања приручника и норми, ни новије студије, ни каснији радови самог аутора и сарадника. То правило важи и за списак литературе овог осврта — свака његова јединица објављена је пре краја фебруара 2015, изузев саме дисертације, реферата комисије и страница репозиторијума, односно чињеница које се временом не мењају (уз назнаку издања).

Наводи из дисертације преносе се дословно, у наводницима, у писму рада (енглески), с бројем према штампаној пагинацији; једначине, слике и табеле сравњене су с оригиналом.

II Шта рад доноси

Осврт је дужан да почне оним што дисертација јесте, јер је то и највећи део онога што она вреди.

Прво, рад доноси јасно постављен и проверљив истраживачки план. Три циља наведена су оперативно — „Analysis of the effect of process conditions on FTS in terms of activity and product distribution.“ (стр. 15), „Development of a detailed kinetic model of FTS.“ (стр. 15) и „Application of detailed kinetics in fixed-bed reactor modeling and optimization.“ (стр. 16) — и дословно се пресликавају у поглавља 3, 4 и 5 и у Abstract, што целом раду даје проверљиву структуру.

Друго, у прегледу кинетике рад нуди оперативну таксономију која усмерава сав каснији избор модела: „Kinetic models of FTS can be classified into three major categories“ (стр. 35), уз критичко читање литературе које показује да реадсорпциони детаљни модели заправо уклапају одступања од Anderson–Schulz–Flory (ASF) расподеле преко експоненцијалне десорпције, а не преко секундарних реакција. Тај увид утемељује ауторов сопствени приступ.

Треће, носећи изворни допринос кинетичког дела јесте концепт десорпције 1-олефина зависне од броја угљеникових атома, изведен из физичких основа (слабе Van der Waals силе), а не постулиран. Његова снага је двострука: изведена помоћна константа поклапа се, независно, с раније објављеним вредностима, а еквиваленција с реадсорпционим приступом показана је математички, поштено — „readsorption

model can only give the correct prediction of this behavior if“ (стр. 159) — уместо пуке тврдње о супериорности сопственог концепта. Дискриминација модела при том није почивала само на квалитету слагања: боље-слажући модели одбачени су зато што су кршили физичко-хемијска ограничења ентропије адсорпције, а не зато што су лошије уклапали податке.

Четврто, у поглављу 3 рад доноси самосталну анализу: раставља понашање вероватноће раста за метан (α1, које снажно варира) од оне за тежа јединења (αC2+, готово константно) на кобалтним подацима, и из тога изводи закључак да носилац промене селективности није реадсорпција него кинетика настанка C1. Аргумент почива на унутрашњој доследности података, а не само на корелацији — „which could not be caused by readsorption, as ethylene is the lowest olefin“ (стр. 116) — и води до сажетог исказа да „the main reason for the variations in selectivity with process conditions lies in the kinetics of“ (стр. 118) настанка метана. Налаз је сагласан независним студијама за кобалт.

Пето, поглавље 5 доноси методолошки помак: детаљна кинетика са зависном расподелом производа спрегнута је с реакторским моделом, чиме се може анализирати утицај градијената услова дуж слоја на укупну селективност — управо оно што прости модели с једном стопом конверзије не могу. Реферат комисије тај корак означава као први такве врсте за оптимизацију оваквог реакторског система.

Најзад, потребно је поштено рећи и оно што надилази појединачне вредности. Рад је изразито доследан у навођењу сопствених ограничења: изричито наводи да пуна валидација реакторског модела није могућа с расположивим подацима — „Using only the available data it is not possible to fully validate the proposed“ (стр. 169) — да претпоставка потпуне ефикасности катализатора није реална („our model assumes 100 % catalyst effectiveness, which is not likely to be the case“, стр. 170), да занемаривање интрачестичног преноса важи само за ситне честице („this assumptions is justified only for very small catalyst particles“, стр. 163), и да тежински фактори у оцени параметара нису коришћени, уз образложење зашто (стр. 137). Уз то, где су се тврдње рада могле сравнити с изворним радовима, приручницима и подацима, у највећем делу су се показале тачним; научни апарат је, о чему в. одељак IX, уредан и потпун. Ова поузданост фактографске основе није споредна: она уопште омогућава да се о раду расправља овако детаљно.

III Циљеви и метод

Хипотетички оквир рада изложен је као скуп задатака, а не као низ проверљивих хипотеза с изричитим условом оповргавања — „Objectives of this thesis include:“ (стр. 15). За тезу претежно развојно-примењеног карактера то је прихватљива поставка,

па и закључак који домете исказује кроз доприносе. Осврт ту не тражи другачију дисертацију: тражи само да се оно што се тврди из те грађе стварно и изведе.

Метод је, у целини, примерен предмету. Кинетички модели изведени су LHHW приступом уз стандардне претпоставке (квазистационарност међупроизвода, корак који одређује брзину, биланс активних места); параметри су оцењени хибридним поступком — генетским алгоритмом за глобални, Levenberg–Marquardt методом за локални оптимум; а избор коначног модела вођен је статистичким показатељима (MARR, F-тест, t-тест) и физичко-хемијским критеријумима. Тај оквир одговара добром поступку кинетичког моделирања какав прописује референтни уџбеник струке (Froment, Bischoff, De Wilde, 3. изд., 2011, гл. 2), а физичко-хемијска провера параметара — знак и величина ентропије и енталпије адсорпције, активационе енергије — почива на признатим критеријумима (Vannice, Hyun, Kalpakci, Liauh, 1979; Boudart, 1972). Управо ту се, међутим, налазе и две методолошке границе које рад носи и о којима детаљније говоре одељци V и VI: оцена параметара и избор модела заснивају се на једном скупу података из једне лабораторије, без провере на издвојеним подацима или другом реактору, па слагање остаје унутар узорка; а за носеће механистичке тврдње није унапред постављен критеријум одбацивања, док за избор модела ту улогу — што ваља признати у корист рада — играју управо статистички тестови и физичко-хемијска ограничења, због којих су боље-слажући модели поштено одбачени.

IV Експериментални подаци и утицај процесних услова (поглавље 3)

Ово поглавље носи туђе експерименталне податке и сопствену анализу, и у томе је и његова вредност и његова осетљива тачка.

Вредно је, најпре, само вођење анализе. Базни режим за гвоздени катализатор дефинисан је прецизно и на видном месту — „baseline conditions (533 K, 1.5 MPa, 4 NL/g-Fe/h, H2/CO = 0.67)“ (стр. 72) — а из огледа при ниском улазном односу изведен је практично релевантан налаз о немонотоном току притиска водене паре, тачно ограничен на своје услове: „partial pressure of water reaches a maximum at moderate 40 – 60 % syngas conversions and then decreases at higher conversions“ (стр. 94), уз импликацију за избор гасификатора у постројењима угаљ-у-течност. За кобалтни катализатор носећи допринос је поменуто раздвајање α1/αC2+ и оштар сопствени аргумент против доминантне улоге реадсорпције (стр. 116, 118).

Уз то, ваља поштено оценити поузданост онога што се могло проверити. Опис експерименталног дизајна и процедура упућен је у целини на спољни извор — „The experimental design and procedures used in this work can be found elsewhere“ (стр. 99) — па се квалитет носећих података (затварање материјалног биланса, грешке

мерења, аналитика) не може у потпуности проверити из саме дисертације. Тај недостатак ублажавају две ствари у самом раду: ефекат времена рада и деактивације катализатора (пад активности око 20%) изричито је узет у обзир — „The effect of TOS was taken into account when comparing the product distribution at different“ (стр. 102) условима — а поновљивост је приказана („Reproducibility of hydrocarbon product distribution at replicated“, стр. 104). Захтев да минимум описа порекла, поновљивости и затварања биланса остане у самом раду има упориште у смерницама за извештавање о каталитичким подацима (Ribeiro, Schach von Wittenau, Bartholomew, Somorjai, 1997); овде је он делом испуњен, а делом пренет на примарни рад. Пошто рад изричито и унапред означава поделу посла (туђи оглед — сопствена обрада), тај распоред се овде не узима заману, него за границу самодовољне провере коју читалац треба да има на уму.

Замерке у овом делу претежно су формалне и, где дирају аргумент, лаке су тежине. Референца наведена уз опис припреме и реакторског система за гвоздени оглед погрешна је — упућује на рад о кобалтном катализатору (Todić и др., *J. Catal.* 311 (2014) 325) — али је порекло гвоздених огледа тачно наведено на стр. 65 и радови исте групе цитирани су на другим местима, па је реч о погрешном броју референце, а не о непроверљивом методу. У називу установе која је извор кобалтних података провлаче се две словне грешке — „Center for Advanced Energy Research, University of Kenticky“ (стр. 65) уместо Applied … Kentucky — уз низ других омашки у именима (Satterfield, Kellogg, Nowicki); установа и аутори су недвосмислено препознатљиви, али назив извора података треба исправити. Више унакрсних упута на слике испушта префикс „3.“ или показује на погрешну слику (остатак нумерације из објављених чланака), а легенде слика 3.14 и 3.15 дају недоследне године истог извора; ниједна од тих омашки не мења податак, али отежавају праћење. Притисак се исказује час у MPa, час у bar — што је питање уједначености, не грешке у вредностима (15 bar = 1,5 MPa), јер се bar претежно јавља при преношењу туђих података; норма за јединице свакако је SI брошура (BIPM, 8. изд., 2006), а bar је уз SI допуштена јединица, па је реч о доследности приказа. Наведени максимум селективности према CO2 („1.2%“) незнатно подцењује стварну вредност из Табеле 3.2 (1,25%), што уводи малу, али не нулту грешку при занемаривању CO2 у рачуну селективности C5+.

Три замерке дотичу аргумент, али га не руше, јер их рад на другом месту сам ограничава. Уводни исказ о експоненцијалном паду односа олефина и парафина с бројем угљеникових атома строго важи тек за опсег C3+ (однос најпре расте од C2 до максимума на C3), што закључак поглавља и наводи. Поређење с Dinse и др. постављено је као супротност — „In contrast to the above mentioned explanation, our results, obtained at higher pressures“ (стр. 108) — иако се опсези притиска не преклапају (Dinse 1–10 atm, овде 1,5–2,5 MPa), па је реч пре о разлици или засићењу у опсегу него о правој противречности; формулацију би требало у том смислу

ублажити. Најзад, закључци поглавља уопштавају на „cobalt catalyst“, а сви подаци потичу с једног катализатора (0,48%Re-25%Co/Al2O3), једне шарже и једног суспензионог реактора; у телу текста ту тврдњу рад ипак ограничава на „over the examined catalyst and conditions used“ (стр. 126), па је прекомерно уопштавање делом самоисправљено — а те би уопштавајуће формулације требало доследно ограничити. Ту спада и штампарска омашка „473 K“ где смисаоно треба 478 K (најнижа испитана температура; „three temperatures (478, 493, 503 K)“, стр. 99).

V Детаљни кинетички модел: извођење, оцена параметара и дискриминација (поглавље 4)

Поглавље 4 је аналитички најгушћи део рада и, по оцени овог осврта, његово најзрелије поглавље.

Вредности су вишеструке. Извођење је систематско и транспарентно — „Several LHHW models were derived based on the different forms of carbide FTS mechanism“ (стр. 160), уз модел на механизму CO-уметања — а дискриминација модела почива на критеријуму изнад пуког слагања: боље-слажући облици одбачени су зато што су кршили ограничења ентропије адсорпције, што је управо провера коју струковни критеријуми траже (Vannice и др., 1979; Boudart, 1972). Одбацивање чисто реадсорпционог објашњења одступања од ASF расподеле поткрепљено је спољашњим доказима из ko-feeding студија, а не само уклапањем. Физичка смисленост носећег концепта показана је и преко изведене помоћне константе, чија се вредност независно поклапа с раније објављеним, и преко инкремента активационе енергије десорпције реда „estimated to be only about 1.1 kJ/mol/CH2“ (стр. 161).

Замерке су методолошке, али све остају у оквиру ублажавања. Најважнија тиче се снаге статистичке дискриминације: пријављени број података „was 696 (24 mass balances with 29 responses)“ (стр. 139) прецењује количину независне информације, јер одзиви унутар истог биланса описују исту расподелу истог огледа и међузависни су; на таквом броју почивају F-тест и t-тест, па су оптерећени оптимистичким бројем степени слободе. Вишеодзивни третман по мереним врстама ипак је легитиман оквир, а F-вредности вишеструко премашују границе, тако да избор модела опстаје и уз конзервативнији број степени слободе. Уз то, тежински фактори изостављени су — „Weighting factors were not used in the objective function, because of lack of availability of sufficient number of replicate balances“ (стр. 137) — што је поштено образложено, али сужава основу оцене. За моделе с деветнаест, односно двадесет један параметром не наводе се интервали поверења по параметру ни матрица корелације, само глобални показатељи; интервали поверења и корелација стандардни су елемент доброг исказивања нелинеарне оцене (Bard, 1974; Seber, Wild, 1989; EUROKIN: Berger, Stitt, Marin, Kapteijn, Moulijn, 2001), па их треба

надоместити — тим пре што бројилачки степен слободе F-теста код модела на CO-уметању (наведен као 11) не одговара броју параметара (21), што је очигледна омашка коју треба исправити, а не концепцијска мана, јер је статистика упоредног модела интерно доследна.

Две ствари ваља оценити одмерено, без пооштравања. Слагање је приказано на подацима коришћеним за оцену, без провере на издвојеном подскупу или другом катализатору и реактору, па је реч о слагању унутар узорка; на то се надовезује реченица о применљивости модела на „all FTS reactor types“ (стр. 161), коју сам рад у истом ставу и у закључку своди на почетни („initial“) дизајн и најављене допуне. Провера на независним подацима мерило је добре праксе (Froment, Bischoff, De Wilde, 2011; EUROKIN, 2001), па је ограниченост скупа стварна и треба је навести; ипак, домет исказа аутор је примерено ограничио, а тражење независне валидационе базе делом је захтев за обимнијим истраживањем. Најзад, предвиђена покривеност површине угљоводоничним међупроизводима (око 17%) премашује вредности из SSITKA мерења, што рад отворено наводи на истом месту — „SSITKA studies usually report chain coverage lower than 10%“ (стр. 153) — при чему кључна физичка провера почива на доминантном адсорбованом CO; поткрепа преко покривености тако је делимична, али коректно приказана.

VI Модел реактора и оптимизација (поглавље 5)

Поглавље 5 је по карактеру демонстрација методологије — спрезање детаљне кинетике из поглавља 4 с једнодимензионим псеудохомогеним моделом цевног реактора, симулације и оптимизација улазних услова генетским алгоритмом. Његова вредност је у самом том спрезању и у поштеном ограђивању домета (стр. 163, 169, 170, наведено у одељку II), а не у величини оптимизационог добитка.

Замерке се групишу у две врсте. Прва је уредничка, али погађа читљивост носећег резултата. Оптимизовани услови наведени су на три места с три неусаглашена скупа бројева: у тексту „The optimized inlet temperature was 477.3 K, feed H2/CO ratio 1.83 and inlet syngas flowrate 0.156 mol/s.“ (стр. 178), у Табели 5.4 (477,3 K; 1,82; 0,152 mol/s), а потпис слике 5.10 даје H2/CO = 2,13 — изнад базног 2,0 — што директно противречи изричитом закључку да је оптималан однос нижи од базног: „the optimal feed reactant ratio was lower compared to base case with 1.83 compared to 2.0“ (стр. 178). Реч је о омашци при препису потписа слике коју обавезно треба исправити; меродаван је усаглашени резултат из текста и Табеле 5.4, али вредност у потпису слике нарушава поверење у пренети оптимум. У истом реду су мања неслагања текста и табеле у протоку (0,156 наспрам 0,152 mol/s) и вредност ограничења пада притиска, наведена као 13 bar у тексту („Maximum allowable pressure drop is set to 13 bar“, стр. 176) а 15 bar на дијаграму алгоритма (Слика 5.9); меродавно је 13 bar, потврђено падом притиска у оптимуму. Метода нумеричког решавања именована је

непрецизно: реч је о солверу ode15s, који је, према свом примарном опису, „quasi-constant step size implementation of the NDFs“ (Shampine, Reichelt, 1997) — дакле имплицитни вишекорачни NDF/BDF солвер за круте системе — док се у истом реду помиње и Runge–Kutta метода (уз словну омашку „Runke“), што су различите класе метода; стварно коришћени солвер је исправно наведен и примерен, па грешка погађа само опис, али помен Runge–Kutta треба уклонити. Ту спадају и ознака једначине (5.19) додељена двема једначинама на стр. 168, погрешна упута на Табелу 5.2 уместо 5.3 у потпису слике 5.2, изостанак изричитог позива на Табелу 5.1, и недоследно представљање групе C5+ (октан за својства паре, C9 за масу производа и топлоту реакције, тежак n-парафин за течни слој) — све формалне или уредничке природе. Слике и табеле рад, ваља рећи, нумерише потпуно и потписује у складу с обавезујућим упутством Универзитета, које прописује да „Бројеви и наслови табела налазе се увек изнад табела“ и да „Бројеви и наслови слика налазе се увек испод слика“ (Универзитет у Београду, Упутство, Прилог 4, 2011); слабост су, дакле, унакрсне упуте и двострука ознака, а то су питања интерне доследности, не облика прилога.

Друга врста замерки погађа методолошки домет. Провера реакторског модела своди се на поређење реда величине једног агрегатног показатеља — годишње продуктивности — при неистоврсним основицама, што рад поштено квалификује: „This is comparable in the order of magnitude with the industrial plant 144 000 tonnes/y“ (стр. 170), уз признање да претпоставка потпуне ефикасности катализатора није реална (стр. 170) и да пуна валидација није могућа (стр. 169). Нема поређења с мереним аксијалним профилима, па тврдњу да модел даје резултате репрезентативне за велике индустријске реакторе треба умерити на ниво процене реда величине (мерило: Froment, Bischoff, De Wilde, 2011; Rawlings, Ekerdt, 2012). Пад притиска у моделу виши је од очекиваног — „the pressure drop within the bed was higher than expected“ (стр. 170), што аутор приписује избору корелација и облику честице и одлаже за будући рад, наводећи да то није значајно утицало на резултате („this result did not significantly affect productivity and selectivity of FTS“, стр. 170) — али се иста вредност (13 bar) усваја као активно ограничење у оптимизацији, па граница почива на вероватно прецењеном излазу модела и треба је преиспитати. Пронађени оптимум лежи на активним ограничењима (конверзија 60,0%, пад притиска 13,0 bar) и близу доње границе односа реактаната, а добитак у продуктивности C5+ у односу на базни случај скроман је (око 9%); резултат је стога претежно одређен изабраним границама — што аутор физички исправно образлаже, а исказивање активних ограничења и основице поређења мерило је доброг приказа оптимизације (Edgar, Himmelblau, Lasdon, 2001; за генетски алгоритам и (не)гаранцију глобалног оптимума: Goldberg, 1989). Најзад, кинетика оцењена на суспензионом реактору с ситним честицама (44–90 μm) примењена је на цевни реактор с честицама 1–3 mm уз занемарен интрачестични пренос, што важи само за

честице испод 200 μm; реч је о екстраполацији ван опсега важења претпоставке, коју аутор изричито означава као ограничење модела („this assumptions is justified only for very small catalyst particles“, стр. 163) и упућује на наставак рада. Знак реакционог члана у билансима масе и топлоте, како су одштампани, користи брзину с недоследном конвенцијом предзнака; како симулације дају пораст температуре, реч је о нотацијској, не рачунској омашци, коју треба ускладити.

VII Приказ литературе, механизама и технике

Преглед литературе (поглавље 2) компетентан је, уравнотежен и добро документован, а поглавље о интензификацији процеса ослоњено је на рецензирани прегледни рад аутора у међународном часопису, што му даје тежину. Приписивања механизама и концепата углавном су тачна и вођена непосредно из извора (карбидни и алкилни механизам, реадсорпција, ASF расподела, десорпција зависна од броја угљеникових атома), а спорна питања приказана су с обе стране, не као решена.

Слабости су претежно формалне и не дирају носеће закључке. У приказу преноса масе провлачи се права омашка у једној речи — „where later diffuses faster“ (стр. 56) — јер водоник, мања молекула, дифундује брже од CO; да је тако, потврђује сама наредна реченица истог става, која користи исправну физику („Severe mass transfer resistance will therefore cause surface saturated in hydrogen“, стр. 56). На истом месту праг преноса масе отиснут је као „Catalyst pellets with diameter lower than 200 nm do not experience mass transfer issues“ (стр. 56), где смисаоно треба 200 μm — што сам рад тачно даје на стр. 50 („The particles larger than 0.2 mm are known to exhibit mass transfer difficulties“) — очигледна јединична омашка (nm уместо μm) без последица по резултате, јер реакторски модел претпоставља потпуну ефикасност катализатора. Понављају се и словне грешке у именима носећих референци (Beenackers, Pettit, Krishna, Patzlaff — у телу текста нетачно, у списку литературе исправно) и терминолошка омашка „density function theory“ (стр. 24, 130) уместо functional theory, уз исправну скраћеницу DFT. Економски оквир увода (цена нафте) писан је после пада цене с краја 2014, али се тврдња о исплативости не обеснажује временским правилом: у тренутку предаје нафта је била знатно изнад прага на који се рад позива, а мотивација почива на дугорочном односу цена гаса и нафте — реч је, дакле, о контекстуалном питању, не о грешци. У целини, тамо где се приказ могао сравнити с изворима, показао се поузданим.

VIII Једначине, слике, табеле и језик

Нумерација слика (66) и табела (12) потпуна је и слаже се са садржајем и рефератом, а прилози су потписани у складу с обавезујућим упутством Универзитета (Упутство, Прилог 4, 2011). Преостали недостаци у овом слоју питања су интерне доследности, за коју писано мерило не постоји, па се воде као логичке недоследности из саме грађе: унакрсне упуте које показују на погрешну слику или испуштају префикс поглавља; иста ознака једначине (5.19) додељена двема једначинама на стр. 168; непотпун потпис слике 3.24, који се прекида на опису првог панела; погрешна упута на табелу у потпису слике 5.2; и заграда с процесним условима у потписима слика 3.2–3.4, пренета из потписа претходне слике. У свим тим случајевима тачан податак стоји на другом месту (у тексту, на самим графицима или у списку литературе), па је реч о омашкама уредности, а не о погрешно приказаном садржају.

Језички слој носи приметан број ситних грешака у енглеском — међу њима „density function theory“, „pseudohomogenious“ (стр. 179), „either heterogeneous of pseudohomogeneous“ (стр. 162), „archived“ уместо achieved у реченици о оптималном пројектовању реактора (стр. 51), варијанте речи readsorption, удвојени члан и реченица прекинута усред мисли у закључку. Оне су лекторске природе, не мењају стручни смисао ни резултате, и мере се према приручнику за енглески хемијски текст (The ACS Style Guide, 3. изд., 2006) — али су, узете појединачно, испод прага који дира садржај, па се овде не узимају заману рада, него за посао лектуре. У српском делу (Rezime, кључне речи, биографија) транскрипција страних имена мери се Правописом српскога језика (Матица српска, 2010); за термин reaktor sa pakovanim slojem наспрам nasuti sloj потврђеног писаног мерила нема, па се та неуједначеност не узима заману, него за питање устаљености израза.

IX Научни апарат

Научни апарат је, у целини, уредан и потпун. Усклађеност позивања и списка литературе потпуна је у оба смера — нема цитираних дела којих нема у списку, ни јединица које се нигде не цитирају, а нумерација је без прескока — тачно оно што обавезујуће упутство Универзитета тражи (Упутство, Прилог 4, 2011; правило да у попису не сме бити нецитираних радова ни позивања без извора). Примарни извори наведени су из оригинала, без посредног цитирања, а сва три интернет извора носе датум приступа — усклађено с међународним стандардом за библиографске референце, који за електронске изворе тражи управо „date on which the document was accessed“ (ISO 690:2010). Ваља при том отклонити једну могућу неосновану замерку: изостанак наслова чланка у јединицама није грешка него прописани нумерисани стил часописа уже области, у коме „Journal names should be abbreviated according to the List of Title Word Abbreviations“ (Journal of Catalysis, Guide for Authors, 2014).

Недостаци су претежно формални, али их има довољно да се наведу. Најмање једанаест група јединица наводи исти извор под два (местимично три) броја, па списак од 387 прецењује стваран број извора за једанаест-дванаест, а исти рад се у тексту позива под различитим бројевима; тачност и потпуност референци мерило су доброг апарата — „The accuracy of the references is the author's responsibility." (The ACS Style Guide, 3. изд., 2006, гл. 14) — па дупликате треба објединити. Неколико јединица непотпуно је или малформисано (без стране, без тома, с бројем тома испред назива часописа и без године, зборник без места и издавача), а неколико назива часописа носи словне грешке; уз то стоји недоследна транслитерација страних презимена и низ словних омашки у телу текста (назив установе која је извор кобалтних података, име сарадника, назив нумеричке методе). Две ствари погађају проверљивост у ужем смислу: програмски код (генетски алгоритам, Levenberg–Marquardt, ode15s, оптимизација реактора) није приложен — дати су само дијаграми тока — а интервали поверења по параметру нису табелирани (в. одељак V). Ниједно од тога не онемогућава реконструкцију модела у начелу, јер су сирови подаци, оцењени параметри, једначине и претпоставке дати у тексту; изостанак кода и интервала поверења, међутим, отежава дословно понављање рачуна и треба га надоместити, а не оправдати. Сопствени рад аутора из 2015. (Catalysis Science & Technology), на коме почива део поглавља 2, наведен је у заглављу поглавља и у List of publications, али није унет у нумерисани списак литературе; реч је о најновијем, тек објављеном раду у време предаје, па је довољно унети га у списак. Ради доследности, уз изворне радове Anderson-a и Schulz-a могао би се додати и Flory-јев рад, будући да се ASF расподела користи кроз цео рад.

Најзад, поновну употребу сопствених раније објављених радова треба мерити и правилом које је важило на рок: услов за подношење дисертације на оцену јесте најмање један рад објављен или прихваћен за објављивање у међународном часопису (Правилник о докторским студијама Универзитета у Београду, Гласник УБ 155/2010, чл. 20). Заглавља „Publications from this chapter" сведоче да је тај услов испуњен, па објављивање делова тезе пре одбране није мана него испуњење прописаног услова.

X Однос рада и реферата комисије

Реферат комисије у највећем делу верно приказује рад: обим (219 страна, 12 табела, 66 слика) слаже се с текстом; изричито наводи да извођење огледа није било део тезе, што одговара стр. 65; и тачно описује оцену параметара генетским алгоритмом и Levenberg–Marquardt методом. Три ствари ваља навести као напомене, ниједна садржинска.

Прво, реферат рачуна седам поглавља, укључујући литературу као засебно, док рад има шест нумерисаних поглавља и одвојен списак литературе; и наводи 387 цитираних извора, што одговара величини нумерисаног списка, али је стваран број различитих извора мањи за једанаест-дванаест због дупликата (в. одељак IX). Друго, реферат звање једног члана комисије наводи као „redovni profesor“, док насловне стране рада исто звање дају у облику Associate Professor — формална несагласност која се не тиче садржаја (у истом реду је и словна грешка у наслову рада на страници репозиторијума, у речи optimization). Треће, тврдњу реферата да је реч о првом случају употребе детаљне кинетике FTS за оптимизацију оваквог реакторског система не може потврдити сам текст рада — она почива на прегледу литературе у поглављу 2 — па је ваља читати као образложен утисак, а не као из рада доказану чињеницу. Оцену реферата о научном доприносу поткрепљују објављени радови аутора (в. чл. 20 у одељку IX), што је проверљиво. Ваља приметити и да реферат нигде не говори о потврђеним хипотезама: рад и не поставља формалне хипотезе него циљеве и доприносе, па је структура закључка с тим доследна.

XI Шта остаје

Кад се све сабере, добија се оцена коју вреди изрећи у једном комаду, без ублажавања и без претеривања.

Дисертација Бранислава Тодића солидан је и добро изведен развојно-примењени рад из хемијског инжењерства, који доноси стваран допринос кинетичком моделирању и реакторском инжењерству Фишер–Тропшове синтезе: детаљан LHHW модел кинетике на кобалтном катализатору с концептом десорпције 1-олефина зависне од броја угљеникових атома изведеним из физичких основа; методолошки уредну дискриминацију модела у којој су физичко-хемијска ограничења послужила као критеријум одбацивања ривалских облика; самосталну анализу која носиоцем промене селективности проглашава кинетику настанка метана, а не реадсорпцију; и спрезање те кинетике с моделом цевног реактора и оптимизацијом улазних услова. Тамо где се фактографска основа могла сравнити с изворима, у највећем делу је издржала проверу, а научни апарат је уредан и потпун. Изнад свега, рад је изразито доследан у навођењу сопствених ограничења.

Изнад тога стоји једна правилност: провере чињеница и приказ туђих решења изведени су брижљивије него исказ сопствених закључака, па је највећи део онога што треба поправити већ негде у раду тачно урађено — само на погрешном месту, недоследно спроведено или прејако формулисано.

Слабости — ниједна од којих не руши носеће резултате — и измене које оне налажу у евентуалном монографском издању или наставку истраживања своде се на неколико тачака које у највећем делу не траже ново истраживање него доследно спровођење

онога што је рад већ започео. Прва је ослонац оцене и избора модела на један скуп података из једне лабораторије, без провере на издвојеним подацима, и с тим повезана непотпуна валидација реакторског модела, коју аутор и сам поштено признаје: тврдњу о применљивости модела треба свести на почетни дизајн доследно кроз цео рад, до провере на издвојеним или независним подацима. Друга је екстраполација кинетике оцењене на ситним честицама у суспензионом реактору на цевни реактор с честицама 1–3 mm уз претпоставку потпуне ефикасности катализатора, оправдану тек за честице испод 200 μm; ту би требало увести модел интрачестичног преноса и валидацију спрам мерених аксијалних профила, како аутор и најављује, чиме би поглавље 5 прешло с процене реда величине на проверену предикцију. Трећа је уредничка, али погађа читљивост носећег резултата: оптимизовани услови наведени су на три места с три неусаглашена скупа бројева, при чему потпис слике 5.10 (H2/CO = 2,13) чак противречи закљученом нижем односу — те три вредности треба ускладити и потпис слике 5.10 исправити, како би носећи резултат поглавља 5 постао недвосмислен. Четврта је научни апарат и проверљивост: дуплиране и непотпуне библиографске јединице, словне омашке у именима и називима, те изостанак интервала поверења по параметру и програмског кода — апарат треба средити: објединити дупликате, допунити непотпуне јединице, исправити словне омашке у именима и називима, унети сопствени рад аутора из 2015. и, ради доследности, Flory-јев изворни рад, а уз оцењене параметре табелирати интервале поверења по параметру и матрицу корелације. Уз то, тон механистичког закључка о секундарном путу метанације ваља усагласити с оградама из тела рада, које тврдњу држе на нивоу најверодостојнијег тумачења за које алтернативе нису искључене. Уз ту врсту редакције дисертација остаје вредан и употребљив допринос, чији би кинетички модел и реакторска анализа имали шта да кажу и струци и даљем истраживању Фишер–Тропшове синтезе.

Литература

Предмет осврта

Todić, Branislav S. *Kinetic modeling and optimization of fixed-bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis* [докторска дисертација]. Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, 2015. (НаРДуС: https://nardus.mpn.gov.rs/handle/123456789/5861.)

Реферат Комисије о оцени докторске дисертације Бранислава С. Тодића, Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду, 22. април 2015.

Кинетичко моделирање, оцена параметара и дискриминација модела

Bard, Y. *Nonlinear Parameter Estimation*; Academic Press: New York, 1974. ISBN 0-12-078250-2.

Berger, R. J.; Stitt, E. H.; Marin, G. B.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. Eurokin. Chemical Reaction Kinetics in Practice. *CATTECH* 2001, 5, 30–60. DOI 10.1023/A:1011928218694.

Boudart, M. Two-step Catalytic Reactions. *AIChE Journal* 1972, 18, 465–478. DOI 10.1002/aic.690180303.

Froment, G. F.; Bischoff, K. B.; De Wilde, J. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2011. ISBN 978-0-470-56541-4.

Ribeiro, F. H.; Schach von Wittenau, A. E.; Bartholomew, C. H.; Somorjai, G. A. Reproducibility of Turnover Rates in Heterogeneous Metal Catalysis: Compilation of Data and Guidelines for Data Analysis. *Catalysis Reviews — Science and Engineering* 1997, 39, 49–76. DOI 10.1080/01614949708006468.

Seber, G. A. F.; Wild, C. J. *Nonlinear Regression*; John Wiley & Sons: New York, 1989. ISBN 0-471-61760-1.

Vannice, M. A.; Hyun, S. H.; Kalpakci, B.; Liauh, W. C. Entropies of Adsorption in Heterogeneous Catalytic Reactions. *Journal of Catalysis* 1979, 56, 358–362. DOI 10.1016/0021-9517(79)90128-3.

Моделирање и оптимизација реактора, нумерички рачун

Edgar, T. F.; Himmelblau, D. M.; Lasdon, L. S. *Optimization of Chemical Processes*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 2001. ISBN 0-07-039359-1.

Goldberg, D. E. *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning*; Addison-Wesley: Reading, MA, 1989. ISBN 0-201-15767-5.

Rawlings, J. B.; Ekerdt, J. G. *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals*, 2nd ed.; Nob Hill Publishing: Madison, WI, 2012. ISBN 978-0-9759377-2-3.

Shampine, L. F.; Reichelt, M. W. The MATLAB ODE Suite. *SIAM Journal on Scientific Computing* 1997, 18, 1–22. DOI 10.1137/S1064827594276424.

Величине, јединице, научни апарат и језик

The ACS Style Guide: Effective Communication of Scientific Information, 3rd ed.; Coghill, A. M.; Garson, L. R., Eds.; American Chemical Society / Oxford University Press: Washington, DC, 2006. ISBN 978-0-8412-3999-9.

BIPM. *The International System of Units (SI)*, 8th ed.; Bureau International des Poids et Mesures: Sèvres, 2006.

ISO 690:2010 *Information and documentation — Guidelines for bibliographic references and citations to information resources*; ISO: Geneva, 2010.

Journal of Catalysis — Guide for Authors (Elsevier), верзија 2014 (архивски снимак, 17. јун 2014).

Пешикан, М.; Јерковић, Ј.; Пижурица, М. *Правопис српскога језика*, измењено и допуњено издање; Матица српска: Нови Сад, 2010. ISBN 978-86-7946-105-6.

Формални оквир докторских студија (важећи фебруара 2015)

Правилник о докторским студијама које организује и изводи Универзитет у Београду, Гласник Универзитета у Београду бр. 155, 22.03.2010.

Универзитет у Београду, Сенат. Упутство за формирање репозиторијума докторских дисертација (с Прилозима 1–4), 14.12.2011.