

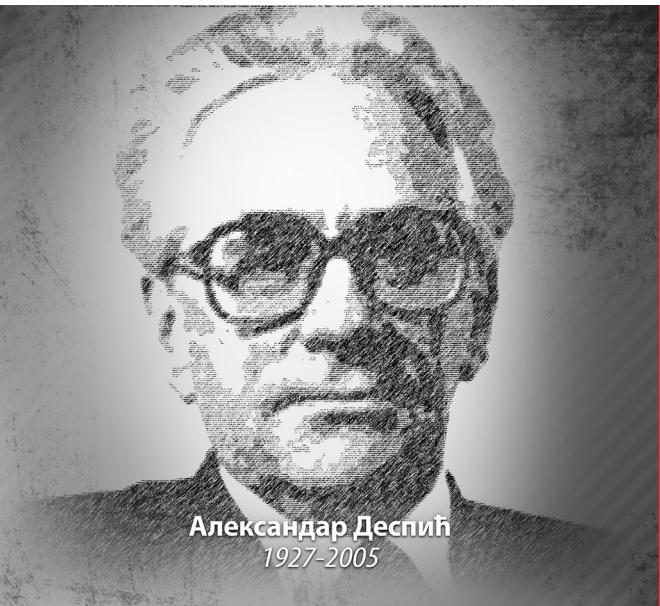
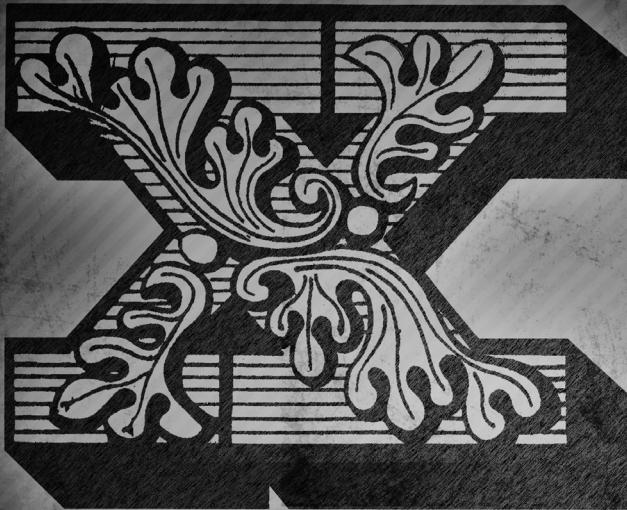


'15

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

год. 56
бр. 2 април

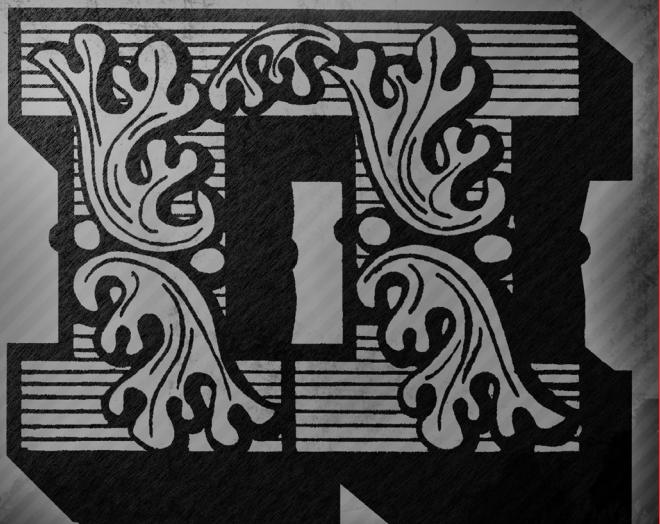
YU ISSN 04406826
UDC 54.011.93



10 година
од смрти

Александра Деспића
великог визионара науке у Србији

Хемијски Преглед
www.shd.org.rs/hp.htm



српско хемијско друштво

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД CHEMICAL REVIEW



Годиште 56

број 2
април

Editor-in-Chief
RATKO M. JANKOV
Deputy Editor-in-Chief
DRAGICA TRIVIĆ

Volume 56
NUMBER 2
(April)

Publisher
SERBIAN CHEMICAL SOCIETY
Belgrade/Serbia, Carnegieva 4

Издаје
СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО

Телефон 3370-467

Карнегијева 4

излази двомесечно

ОДГОВОРНИ И ГЛАВНИ УРЕДНИК
Ратко М. Јанков

ПОМОЋНИК ОДГОВОРНОГ И ГЛАВНОГ
УРЕДНИКА

Драгица Тривић

ЧЛАНОВИ РЕДАКЦИЈЕ

Владимир Вукотић, Бранко Дракулић, Јелена Радосављевић
и Воин Петровић

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

Иван Гутман, Снежана Зарић, Јован Јовановић, Славко
Кеврешан, Драган Марковић, Владимира Павловић,
Радомира Саичић, Живорад Чековић (председник).

Годишња чланарина, укључује часопис „Хемијски преглед”,
за 2015. годину износи:

- за запослене..... 1.800,00
- за професоре у основним и средњим школама..... 1.000,00
- за пензионере, студенте, ђаке и незапослене..... 800,00
- претплата за школе и остале институције..... 3.500,00
- за чланове и институције из иностранства € 50

Чланарину и претплату можете уплатити на рачун СХД:
205-13815-62, позив на број 320.

Web site: <http://www.shd.org.rs/hp/>
e-mail редакције: hempr_ed@chem.bg.ac.rs

Припрема за штампу: Јелена и Зоран ДИМИЋ,
Светозара Марковића 2, 11000 Београд

Штампа: РИЦ графичког инжењерства Технолошко-
металуршког факултета Београд, Карнегијева 4

Насловна страна и Интернет верзија часописа:
Слободан и Горан Ратковић, RatkovicDesign
www.ratkovicdesign.net
office@ratkovicdesign.net

САДРЖАЈ

ЧЛАНЦИ

Ерик Е. КИШ, Горан Ц. БОШКОВИЋ, Ференц Е. КИШ, Санја
ПАНИЋ

Ernő E. KISS, Goran C. BOŠKOVIĆ, Ferenc E. KISS and Sanja
PANIĆ

УПРАВЉАЊЕ КОРИШЋЕНИМ И ИСТРОШЕНИМ
КАТАЛИЗATORИМА

USED CATALYST AND SPENT CATALYST WASTE
MANAGEMENT 30

Мирјана Д. ЂУРОВИЋ, Живадин Д. БУГАРЧИЋ

Mirjana D. ĐUROVIĆ, Živadin D. BUGARČIĆ

ЗЛАТНА КАТАЛИЗА
GOLDEN CATALYSIS 41

ВЕСТИ ИЗ ШКОЛЕ

Игор МАТИЈАШЕВИЋ, Петар РИСТИВОЈЕВИЋ

Igor MATIJAŠEVIĆ, Petar RISTIVOJEVIĆ

О ПРОПОЛИСУ У ОСНОВНОЈ ШКОЛИ

ABOUT PROPOLIS IN PRIMARY SCHOOL 49

ВЕСТИ ИЗ СХД

ИЗВЕШТАЈ СА СВЕЧАНЕ СКУПШТИНЕ СРПСКОГ

ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА 55



УВОДНИК

У овом броју моћи ћете да прочитате само два чланка. Први чланак прича нам о истрошеним катализаторима као специфичној врсти отпада. Према дефиницији *oītāg* је свака материја или предмет садржан у листи категорија отпада који власник одбације, намерава или мора да одбаци, у складу са законом. Истрошени катализатори представљају отпад хемијске индустрије, док коришћени катализатори не припадају категорији отпада. Управљање отпадом је спровођење прописаних мера за поступање са отпадом у оквиру скупљања, транспорта, складиштења, тртмана и одлагања, укључујући надзор над тим активностима и бригу о постројењима за управљање отпадом после затварања. Неки од радова које објављујемо у Хемијском прегледу као да се настављају један на други. Аутори Ерне Е. Киш, Горан Ц. Бошковић, Ференц Е. Киш, и Сања Панић (сви са Технолошког факултета Универзитета у Новом Саду) су на почетку свог рада "Управљање коришћеним и истрошеним катализаторима" написали: "Овај рад није покренут текстом професора Баччеког: "Ойасан оītāg у Србији - Практична искуствава" објављеног у Хемијском прегледу, 55, 6 (2014) године, већ представља започету серију радова из области катализе. Поклањање теме и времена је случајно, али сматрамо да је правовремено и оправдано. Наиме, катализатор, који је кључ за смањење отпада, на крају свог века и сам представља отпад и неодговарајућим управљањем може озбиљно оптеретити животну средину."

* * *

Злато је прелазни метал, атомски број му је 79, а симбол **Au**, латински - *aureum* што значи сјај зоре. У земљиној кори је заступљено у количини од $1,1 \times 10^{-3}$ ppm (делова на милион). Налази се у чистом елементарном стању у виду зрнаца или листића унутар кварцних стена, или кварцног песка који настаје трошењем стена. Може се наћи и у већим комадима. Грумен чистог самородног злата од 120 килограма је пронађен у Австралији 1869. године. Злато је један од првих метала које је човек упознао и обрађивао. Такође, један од најпопуларнијих задатака алхемичара била је синтеза злата, са циљем проналaska еликсира живота. Данас злато са истом популарношћу налази примену у монетарном систему, хирургији, стоматологији, терапији неких болести, а све већи број истраживачких група, чак стотине њих у последње време, посвећује пажњу његовој каталитичкој активности. Пре него што се и слутило колико су једињења злата ефикасни катализатори, забележене су прве реакције његове примене, које очигледно нису привукле већу пажњу научника. Позитивна својства злата као катализатора су: значајно увећање молекулске комплексности, благи реакциони услови, минимално коришћење адитива, изузетна хемоселективност, могућност асиметричне контроле, ортогонална реактивност ка другим метал-катализованим процесима. Једна од медицинских значајних примена злата је у катализи вештачке синтезе енглерина, антитуморског производа за лечење рака бубрега, са потенцијалом већим од претходно откривених медикамената у овој области. Ове податке, али и много више, можете прочитати у раду "Златна катализа" аутора Мирјане Д. ЂУРОВИЋ и Живадина Д. БУГАРЧИЋА, са ПМФ-а Универзитета у Крагујевцу.

* * *

Средином новембра прошле године двојица младих колега, Игор Матијашевић, са Хемијског факултета Универзи-

тета у Београду и Петар Ристивојевић, са Иновационог центра Хемијског факултета Београду, одржали су час у ОШ „Краљ Петар Први“ у Београду на тему прополиса. Тема часа изабрана је с разлогом. Први разлог је тај што се у медијима учестало пише о прополису, те су и ученици узраста 13–14 година могли бити у прилици да чују понешто о њему. Имајући у виду колико медији могу „искривити слику“, поставља се питање шта школа и наставник хемије могу учинити да ученици сазнају о својствима природних производа, какав је прополис, да би стекли правилна знања о супстанцима из свакодневног живота. Други разлог је тај што се колега Ристивојевић у оквиру своје дисертације бавио испитивањем хемијског састава и биолошких својстава прополиса топола типа из различитих региона Србије и неколико других земаља (утврђивање везе између географског и ботаничког порекла прополиса), као и испитивањем антиоксидативних и антимикробних својстава прополиса из Србије. На овај начин ученици су могли „из прве руке“ сазнати резултате ових истраживања. О томе како је час био организован и какви су резултати добијени видете у чланку "О прополису у основној школи".

* * *

На свечаној седници СХД одржаној 3. децембра 2014. године у Свечаној сали Српске академије наука и уметности у Београду додељена су бројна признања и традиционалне годишње награде СХД: Медаља за трајан и изванредан допринос науци за претходну годину, Медаља за прегалаштво и успех у науци за претходну годину, као и годишње награде и специјална признања СХД за изванредан успех у студирању. Листе свих добитника и бројне друге податке наћи ћете у оквиру Извештаја са свечане скупштине СХД за 2014. годину у рубрици *Вестии из СХД*. Честитамо свим добитницима још једном и желимо да СХД настави и даље да квалитетно ради.

* * *

Април месец је по традицији наш месец професионалног сусрета наставника и професора хемије из основних и средњих школа у Србији. Ови наши 26. **Априлски дани** почели су још 1988. године, додуше као Јануарски дани, па се (са неким паузама) одвијају до данас. Семинар се одржава у терминима пролећног школског распуста, 14. и 15. априла на Хемијском факултету у Београду. Добро дошли су сви наставници и професори хемије, као и све друге колеге заинтересоване за занимљива предавања и дискусије које се воде на овим семинарима. Поред професионалног усавршавања ови скupovi имају једну веома важну улогу, а то је прилика да се људи срећну, размене идеје, професионална и лична искуства, да покрену нове видове сарадње, освеже стара или успоставе нова пријатељства. Овакви семинари су начин да се не отуђујемо професионално и приватно и да оснажимо властиту професионалну мрежу која је важна подршка појединцу и важан канал промовисања хемије као науке и струке у Србији.

Срдечно вас позивамо на Априлске дане професора хемије, пошто ће и ове године бити, као и увек до сада, низ веома интересантних и добрих предавања. Листу планираних предавања и предавача, тј. *Програм АПРИЛСКИХ ДАНА ЗА ПРОФЕСОРЕ ХЕМИЈЕ*, можете наћи на унутрашњим задњим корицама овог Хемијског прегледа. Добро дошли!

Ратко М. Јанков



ЧЛАНЦИ



Ерне Е. КИШ, Технолошки факултет, Нови Сад, e-mail: ekiss@tf.uns.ac.rs, Горан Џ. БОШКОВИЋ, Технолошки факултет, Нови Сад, e-mail: Boskovic@uns.ac.rs, Ференц Е. КИШ, Технолошки факултет, Нови Сад, fkiss@tf.uns.ac.rs, Санја ПАНИЋ, Технолошки факултет, Нови Сад, sanjar@tf.uns.ac.rs

УПРАВЉАЊЕ КОРИШЋЕНИМ И ИСТРОШЕНИМ КАТАЛИЗАТОРИМА

Овај рад није иокренути текстом професора Брческој: "Оласан ошаг у Србији-Практична искуствава" одјављено у Хемијском прегледу, 55, б (2014) године, већ представљајући серију радова из области катализе. Поклапање теме и времена је случајно, али сматрамо да је правовремено и оправдано. Наиме, катализатор, који је кључ за смањење отпада, на крају свој века и сам представљајући отпад и неодворојућим управљањем може озбиљно оштетеји животну средину.

ОПШТИ ДЕО

Истрошени катализатори представљају отпад хемијске индустрије, док коришћени катализатори не припадају категорији отпада. Према дефиницији **отпад** је свака материја или предмет садржан у листи категорија отпада (Q листа) који власник одбације, намешава или мора да одбаци, у складу са законом. **Управљање (менаџмент) отпадом** је спровођење прописаних мера за поступање са отпадом у оквиру сакупљања, транспорта, складиштења, третмана и одлагања отпада, укључујући и надзор над тим активностима и бригу о постројењима за управљање отпадом после затварања^[1]. Правилником о категоријама, испитивању и класификацији отпада (у даљем тексту Правилник) прописује се: Каталог отпада; листа категорија отпада (Q листа); листа категорија опасног отпада према њиховој природи или активности којом се стварају (Y листа); листа компоненти отпада који га чине опасним (С листа); листа опасних карактеристика отпада (Н листа); листа поступака и метода одлагања (Д листа) и поновног искоришћења отпада (R листа); граничне вредности концентрације опасних компоненти у отпаду на основу којих се одређују карактеристике отпада; врсте параметара за одређивање физичко-хемијских особина опасног отпада намењеног за физичко-хемијски третман; врсте параметара

за испитивање отпада за потребе термичког третмана; врсте параметара за испитивање отпада и испитивање елуата намењеног одлагању; врсте, садржина и образац извештаја о испитивању отпада и начин и поступак класификације отпада^[2]. Овај Правилник у потпуности је усаглашен са: The European Waste Catalogue & Hazardous Waste List, који је документ сачињен на основу закона ЕУ: Commission Decision 2000/532/EC (ОЈ L 226, 6.9.2000, р. 3), тако да су кодни бројеви овог Правилника идентични са кодним бројевима European Waste Catalogue Codes.

У Каталогу отпада је систематизовано више од 800 врста отпада, подељених у 20 група, које се означавају двоцифреним бројевима. Прва два броја у Каталогу означавају активност из које настаје отпад, тако да ова два броја представљају **шифру** отпада. Отпад од катализатора спада у **16 шифру** Каталога, где припадају: "Отпади који нису другачије специфицирани у каталогу", Табела 1 (део Прилога 1, Правилника). Друга два броја означавају процес у којем отпад настаје тако да ова два броја одређују **индексну** отпада. **Подшарфа 08** се односи на **истрошено катализаторе**. Трећа два броја означавају део процеса из којег отпад настаје и представљају такозване **индексне бројеве (кодови)**. Истовремено индексни бројеви ближе одређују сastav, врсту и порекло истрошених катализатора. Тако на пример, број **16 08 01** показује да се ради о истрошеној катализатору који може да садржи злато, сребро, ренијум, родијум, паладијум, иридијум или платину. Индексни број истрошеној катализатора који садржи опасан отпад је назначен звездицом (*). **Оласан ошаг** је отпад који по свом пореклу, саставу или концентрацији опасних материја може проузроковати опасност по животну средину и здравље људи и има најмање једну од опасних карактеристика утврђених посебним прописима, укључујући и амбалажу у коју је опасан отпад био или јесте упакован.

Табела 1. Каталог отпада који се односи на истрошено катализаторе

16	Отпади који нису другачије специфицирани у каталогу
16 08	истрошени катализатори

16 08 01	истрошени катализатори који садрже злато, сребро, ренијум, родијум, паладијум, иридијум или платину (изузев 16 08 07)
16 08 02*	истрошени катализатори који садрже опасне прелазне метале или опасна једињења прелазних метала
16 08 03	истрошени катализатори који садрже прелазне метале или једињења прелазних метала који нису другачије специфицирани
16 08 04	истрошени течни катализатори за каталитички крекинг (изузев 16 08 07)
16 08 05*	истрошени катализатори који садрже фосфорну киселину
16 08 06*	истрошене течности употребљене као катализатори
16 08 07*	истрошени катализатори контаминирани опасним супстанцама

У листа сврстава отпад према њиховој природи или према активности којом се отпад ствара (У листа, са 40 категорија отпада, Y1-Y40). Истрошени катализатори би према У листи припадали категорији Y 26 (потрошени катализатор, Прилог 3).

У С листи Правилника (Прилог 4) наведене су компоненте отпада које га чине опасним, уколико те компоненте имају карактеристике описане у Прилогу 5 Правилника. С листа (Прилог 4), обухвата отпаде који садрже различите елементе и једињења, укупно 51, тако да су ове компоненте отпада назначене са C1-C51. Наравно неки катализатор према С листи може да има више С ознака, на пример катализатор за хидродесулфуризацију на бази никла имаће ознаку C5, а онај на бази кобалта - C4.

Н листа Правилника (Прилог 5) описује карактеристику отпада које га чине опасним. Опасни отпади су сврставани у 15 карактеристичних група, H1-H15 (експлозивни, запаљиви, отровни, карциногени отпади и слично). Многи метални катализатори су врло пирофорни, тј. у додиру са ваздухом фино спрашена метална компонента тренутно сагорева у одговарајући оксид, уз развијање огромне количине топлоте. Пирофорни катализатори могли би имати ознаку H3A, пошто припадају врло запаљивим материјама. Катализатори на бази гвожђа у одређеним условима могу да стварају карбониле. Карбонили су врло отровна једињења, тако да ови катализатори у неким околностима могу да буду означени и ознаком H6. Кисели катализатори који су корозивни би припадали категорији H8, итд. У Н листи су наведене и граничне вредности концентрација опасних компоненти у отпаду на основу којих се одређују карактеристике отпада (Прилог 7, Правилника).

Одлагање отпада одређена је Д листом, Прилог 6, Правилника. Д листа описује начин депоновања отпада, спаљивање отпада, физичко-хемијски третман отпада пре одлагања и слично, укупно 16 начина. Тачке Д листе су набројане као D1-D16. Прилог 6 Правилника истовремено описује и поновно коришћење отпада. Поновно коришћење отпада је дефинисано у оквиру Р листе Правилника. Р листа има 13 ставки, R1-R13. Са становишта истрошених катализатора најинтересантније су тачке R2/регенерација, R4/рециклирање (прерада метала и једињења метала) и R8/обнављање компонената истрошених катализатора.

У Прилогу 8, Правилника дата је листа параметара за одређивање физичко-хемијских особина опасног отпада намењеног за физичко-хемијски третман, а

у Прилогу 9, дата је листа параметара за испитивање отпада за потребе термичког третмана. У Прилогу 10 дата је листа параметара за испитивање отпада за одлагање. Прилог 10, Правилника има две посебне тачке: 1. Параметри за испитивање токсичних карактеристика отпада намењеног одлагању и 2. Параметри за испитивање отпада и процедних вода из депонија инертног, неопасног или опасног отпада. У Прилогозима 8, 9 и 10 по правилу нису наведене методе по којима треба вршити хемијске анализе и физичко-хемијска испитивања, али има и тачака код којих су тачно дефинисане одговарајуће стандардне методе. За састављање "Извештаја о испитивању отпада" постоји посебан Образац 1, као и о "Класификацији отпада за прекогранично кретање", Образац 2.

ПОСЕБНИ ДЕО

Животни век индустријских катализатора креће се у широком интервалу, од неколико секунди до неколико година. Постепени пад активности и селективности катализатора (старење катализатора) увек се завршава потпуним (или у економском смислу неискоришћивим за даљу примену) губљењем позитивних својстава катализатора. Овакви катализатори се називају истрошеним катализаторима. *In situ*, па ни *ex situ* освежавање коришћених катализатора није увек могуће јер промене услед старења и/или тровања катализатора остају трајне. Три најпознатија вида деактивације индустријских катализатора су: контаминација активне површине катализатора различитим нечистоћама (нпр. издавање чаји, кокса, графитних и полимерних материја, итд.); тровање катализатора (интеракција активних центара катализатора са отровима катализатора, као што су нека једињења сумпорна, арсена и сл.) и термичка деградација, која се јавља као последица постепених промена физичко-хемијских својстава катализатора током рада, а посебно у ексцесним околностима (промена фазног састава, кристалне и порозне структуре, синтетирање итд.). Све је то последица сложене и јако осетљиве структуре катализатора, са врло развијеном површином, што чини катализатор у термодинамичком погледу нестабилним системом [3,4].

Важно је уочити да коришћени катализатори још не представљају отпад у смислу дефиниције отпада. Под отпадом треба подразумевати само истрошене катализаторе. Управљање коришћеним катализаторима подразумева: i) поновно активирање (reactivation) и ii) освежавање (regeneration/

rejuvenation) што у извесном смислу подразумева продужавање радног века катализатора. Поновно активирање и освежавање коришћених катализатора се одвија по правилу *in situ* тј. у истом реактору где се изводи и жељени хемијски процес. Кад год је то могуће, и ако је то економски оправдано, коришћене катализаторе треба поново активирати и освежавати. Из ових разлога неопходно је осврнути се и на рад и примену већ коришћених катализатора, јер ове радње доприносе смањењу обима каталиничких отпадака. Под управљањем истрошеним катализаторима треба подразумевати издвајање корисних састојака (recovery/reclamation) из истрошених катализатора; *ii*) њихово поновно искоришћење (recycling/reuse) и *iii*) одлагање (disposal) истрошених катализатора.

УПРАВЉАЊЕ КОРИШЋЕНИМ КАТАЛИЗАТОРИМА

Одсірањивање нечистоће са површине катализатора

Од нечистоћа пореклом од угљеника површина катализатора може да се очисти гасификацијом издвојеног угљеника. Д.Л. Трим наводи четири могућности за ослобађање површине катализатора од наталожених угљеничних једињења^[5]:



На 1073К добијен је следећи релативни редослед брзина реакције гасификације угљеника у зависности од примењеног оксиданта^[6]: $O_2:H_2O:CO_2:H_2 = 3,5 \cdot 10^4 : 1 \cdot 10^3 : 3,33 \cdot 10^2 : 1$. Брзина одстрањивања угљеника са површине катализатора такође ће зависити од врсте издвојеног угљеника, као и присутних нечистоћа у угљенику. Катализатор са металним никлом као активном фазом може знатно да убрза гасификацију наталоженог угљеника. Уколико се гасификација наталоженог угљеника врши водоником долази до образовања метана. Ова реакција се одвија врло споро и топлота стиже равномерно да се распореди у каталитичком систему (једначина 2). Гасификацију угљеника кисеоником или воденом паром треба изводити врло пажљиво (једначине 1 и 3), јер су ове реакције врло егзотермне, и може доћи до озбиљног оштећења катализатора^[7]. Безбедније је за гасификацију угљеника користи CO_2 (једначина 4) јер се ослобађа много мања количина топлоте. Настали CO затим се оксидује у CO_2 помоћу кисеоника у контролисаним условима. У неким случајевима угљеник са површине катализатора може да се одстрани и прањем катализатора помоћу погодних органских растворача^[8], као и прањем површине катализатора киселим и алкалним растворима^[5,9]. Лака површинска нечистоћа може да се одстрани и механички, абразијом (одстрањује се танак деактивирани слој са површине катализатора), процејавањем (уклањају се ситне и прашкасте честице,

који изазивају пад притиска у реактору) као и магнетним методама^[10].

Одсірањивање отрова са површине катализатора

Каталинички отров је молекул реактанта, производа или нечистоће који има наглашен афинитет према активним центрима катализатора^[4]. По правилу киселим катализаторима отрови су базична једињења и обрнуто. Међутим, ово не важи увек. Пиридин на Луисовим киселим центрима катализатора делује као јак отров, али иста база не трује катализаторе са Бронштедовим киселим центрима^[4]. Тешки метали (Pb, Hg, Cd, Cu) представљају отрове металних катализатора јер са њима граде одговарајуће легуре. Најчешћи отрови активних центара катализатора су једињења елемената V_A (N, P, As, Sb) и V_B (O, S, Se) групе периодног система. Да ли ће се неко једињење показати као каталинички отров зависи од лиганада који окружују потенцијално отровну материју. Тако је познато да су сулфити отровни, а сулфати нису, фосфини, арсини су отрови, а фосфати и арсенати нису^[4]. Тровање површине катализатора може да буде повратно и неповратно. У случају повратног тровања, зависно од типа отрова, природе каталиничког система и процесних услова, катализатор је могуће регенериисати. Регенерацијом се катализатору враћа део почетне активности и селективности, и тако му се продужава радни век. Катализатори тровани сулфидима тешко се регенеришу, док се регенерација код оних трованих сулфитима изводи релативно лако оксидацијом сулфита у сулфате. Неповратно тровани катализатори трајно губе нека своја каталиничка својства и морају бити упућени на рециклирање у циљу издавања корисних састојака или на трајно депоновање.

Усијавање стварења катализатора

Под старењем катализатора подразумева се процес нарушавања облика, структуре и текстуре катализатора као резултат дуготрајног деловања разних механичких, физичких, али и хемијских процеса. Од механичких процеса треба истаћи абразију зрна услед међусобног ударања зрна и ударања зрна са зидовима реактора, у условима флуидизације. Мрвљењем зрна катализатора губи се део активне фазе и масе катализатора у виду праха, што се заједно са нечистоћама из сировине (често су то тешки метали, V, Ni, Fe) таложи на површини преосталог зрна, снижавајући активну површину катализатора. Абразија катализатора не може да се избегне, али правилним вођењем процеса и обраћањем велике пажње хидродинамичким условима који владају у реактору са флуидизованом слоју абразија зрна може знатно да се успори. У случају да сирова нафта садржи велике количине тешких метала у циљу избегавања губитка специфичне површине на врху слоја катализатора на улазу реакционе смеше понекад се ставља слој носача катализатора велике запремине пора (Metal Scavenger) са задатком да непожељне метале покупи.

Температура такође може да доприноси убрзаном старењу у смислу синтеровања катализатора, што је феномен који се односи како на активну фазу тако и на носач катализатора. Високе температуре могу да доприносе и испаравању активне металне фазе, и претварање кристалне структуре у неки непожељни полиморфни облик носача катализатора^[7]. Ове појаве могу да се успоре вођењем каталиничког процеса испод Таманове температуре, што је температура једнака половини температуре топљења метала, или код лако испарљивих метала, као што је молибден, радом на Хитиговој температури, што је температура једнака трећини температуре топљења метала^[4].

УПРАВЉАЊЕ ИСТРОШЕНИМ КАТАЛИЗATORIMA

Поновно активирање и/или освежавање коришћених катализатора свакако доприноси продужавању животног века катализатора. Међутим, и најкавалитетнији катализатори примењивани и у најповољнијим технолошким условима временом морају да буду замењени свежим катализаторима. Радни век индустријских катализатора поред квалитета и стручности вођења индустријских процеса одређен је и економским приликама на тржишту и законима који се примењују у области заштите животне средине. Део истрошених катализатора, након просејавања, понекад се враћа у каталинички реактор и користи као пунилац или се примењује у блажим технолошким условима. Наравно и у оваквим случајевима већи део катализатора, зависно од хемијског састава (врста метала, врста носача), делиће судбину истрошених катализатора, а то је: *i*) издвајање корисних састојака; *ii*) поновно искоришћење и *iii*) одлагање/депоновање катализатора.

Процена количине истрошених катализатора у свету и у Србији

Проценити количину истрошених катализатора представља врло сложени задатак чак и у савременим условима информатицике. Једна је од могућности процене количине истрошених катализатора је праћење количине произведеног катализатора у свету. Према анализи Grand View Research, Market Research & Consulting (catalyst-market)^[11] укупно је у 2013. години произведено $6.259.3 \cdot 10^3$ тона катализатора, од тога $4.900 \cdot 10^3$ тона чинили су хетерогени катализатори. За производњу хемикалија у 2013. години израђено је $1.800 \cdot 10^3$ тона катализатора. За 2020. годину укупна количина произведеног катализатора се процењује на $7.803.4 \cdot 10^3$ тона, а новчана вредност произведеног катализатора за 2020. годину процењује на $27.59 \cdot 10^9$ US\$. Према предвиђањима стопа раста количине произведеног катализатора, између 2014. и 2020. године биће 3,9% годишње^[11]. У укупној количини произведених катализатора последњих деценија све веће учешће имају катализатори за заштиту животне средине. То су катализатори за пречишћавање издувних гасова аутомобила и разни катализатори за пречишћавање индустријских отпадних гасова, као и гасова из термоелектрана, и у домаћинствима (отклањање непожељних мириса). Некада су рафинеријски катализатори чинили половину од укупне количине произведених катализатора, а данас чине само једну трећину, јер је производња катализатора који се примењују у области заштите животне средине јако је нарасла^[12]. О количинама рафинеријских катализатора у свету за раније године има података у литератури^[12], а за Србију у литератури^[13], Табела 1.

Табела 1. Рафинеријски катализатори ($\text{t} \cdot 10^3$ тона) у свету за 1999. и 2005. годину, и у Србији за 1999. годину

Процес	1999. година, свет	1999. година, Србија	2005. година, свет
Крековање	495	0,400	560
Хидрообрађа	100	0,036	135
Хидрокрековање	7	-	9
Реформирање	6	0,012	7
Остало*	~35	0,024	~50
Збир хет.катал.	640-650	0,472	~760
Алкилација	3100**	нема података	3700**

*Катализатори за производњу водоника, полимеризацију, изомеризацију, клаус и сл., **Процењене количине

У Србији се рафинеријских катализатора значајне количине катализатора се користе и у индустрији производње вештачких ћубрива. За 1999. годину количина катализатора за конверзију метана воденом паром ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) процењена је на 20 тона, количина катализатора за нискотемпературну конверзију угљенмоноксида воденом паром ($\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) процењена на 60 тона, а за високотемпературну конверзију ($\text{Fe}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) на 20 тона. За 1999. годину количина примењених катализатора за производњу сумпорне киселине ($\text{K}, \text{V}/\text{SiO}_2$) процењена је на 50 тона^[13]. Према процени

аутора овог рада количина катализатора који се користе у Србији и данас су на нивоу из 1999. године. Рафинерија нафте у Новом Саду престала је са радом 2012. године. Ремонт Рафинерији нафте у Панчеву у 2010. године пре свега се ограничава на комплекс каталиничког крекинга у флуидизованом слоју, што такође није допринело значајној промени у количини примењених зеолитних катализатора. Производња сумпорне киселине у нашој земљи због гашења фабрика смањена је десет пута (Зорка, Суботица, Фабричка јединица К3 у Бору није у функцији од 1999. године^[14]). Уколико бајсимо поглед на бројчане

податке о количинама применењених катализатора наведених у Табели 1, видимо да је то реда нешто мање од хиљадитог дела примене катализатора у свету. Ово је права слика стања рафинеријске и хемијске индустрије у Србији. Значајнијег помака нема ни у области примене катализатора за пречишћавање индустријских отпадних гасова. Планира се уградња катализатора за пречишћавање димних гасова (азотови оксиди) у постројење за производњу азотне кисeline у Азотари Панчево^[15]. Пречишћавање

отпадних гасова из термоелектрана представља такође важну обавезу, која мора хитно да се решава.

Генерално, већи део количине новопроизведеног катализатора се користи за замену истрошених, а мањи део за примену у новоотвореним каталиничким погонима. Динамику мењања истрошених катализатора, као што је већ и раније речено, врло је тешко предвидети. Као груби оријентир могу да послуже подаци наведени у Табели 2.

Табела 2 Механизми деактивацје и могућности решавања проблема деактивације за неке каталиничке процесе^[4]

Процес	Катализатор	Механизам деактивације	Временска скала живота катализатора	Регенерација	Решавање на нивоу катализатора	Решавање на нивоу процеса
Уклањање CO помоћу H ₂ O паре	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	Тровање S и Cl	Година	-	Стабилизација ZnO	Пречишћавање сировине
Пречишћавање издувних гасова аутомобила	Pt, Pd/Al ₂ O ₃	Синтеровање, губитак активне компоненте	Година	Обнављање племеничких метала	Стабилизација Al ₂ O ₃ помоћу Ba и La	Употреба монолитног носача
Производња метил алкохола	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	Синтеровање	Година	-	Стабилизација ZnO	Пречишћавање сировине
Реформовање нафте	Pt/γ-Al ₂ O ₃ -Cl	Кокс, губитак Cl	Година	Сагоревање кокса, редисперзија Pt додавањем Cl	Легирање Pt са другим металима	Реактор са непокретним слојем катализатора
Реформовање метана воденом паром	Ni/Al ₂ O ₃	Кокс	Месец	Сагоревање кокса	Калијум, за спречавање издавајања чаји	Водена пара у вишку
Хидродесулфуризација	Co(Ni)-Mo/Al ₂ O ₃	Кокс, метални сулфиди	Година	Сагоревање кокса	Оптимизација порозности	Реактор са непокретним слојем катализатора
DeNO _x отпадног гаса из термоцентрала	V ₂ O ₅ -TiO ₂ /SiO ₂	Кокс, тровање SO ₂	Месец	-	Покривање SiO ₂ са TiO ₂	Селективна каталиничка редукција амонијаком
Производња формалдехида	Ag	Синтеровање, кокс	Дан	Електролиза сребра	-	Слојеви катализатора различитих фракција
Каталиничко крековање у флуидном слоју	Зеолити	Кокс	Секунда	Сагоревање кокса	Симултана регенерација	Повезани реактор и регенератор
Оксидативна хидрогенација	Различити оксиди	Кокс	Минута	Сагоревање кокса	Симултана регенерација	Повезани реактор и регенератор

Временска скала живота катализатора (од неколико секунди до неколико година) у сваком случају не указује прецизно на дужину времена примене неког индустријског катализатора. Временска дужина након које ће неки индустријски катализатор бити сврстан у категорију истрошених, то јест када ће катализатор дефинитивно бити повучен из реактора, се врло разликује. Као пример нека послужи коришћење катализатора за синтезу метанола. У СФРЈ су постојале два погона за производњу метанола. У једној фабрици коришћен је катализатор (Cu-ZnO/Al₂O₃) енглеске фирме ICI, а друга фабрика је користила катализатор, сличног састава, од немачке фирме BASF. Дужина века рада једног катализатора била је три година, а другог катализатора осам година. Оваква велика разлика у дужини века катализатора свакако није само последица квалитета катализатора једног или другог произ-

вођача, већ је овој великој разлици допринело и умешност (неумешност) кадра који је руководио производњом. Нека овој пример послужи читаоцу чланка да стекне увид колико је сложен и тежак задатак процењивања животног века катализатора у индустријским условима и колико је сложени задатак управљање каталиничким отпадом.

Издвајање корисних састојака из истрошених катализатора

Са становишта заштите животне средине издавање корисних састојака из истрошених катализатора, или њихово фиксирање у грађевинским материјалима, је много исправније него регенерација коришћених катализатора. Наиме регенерисани катализатори никад нису толико стабилни као свежи катализатори. Издвајање корисних састојака из истроше-

них катализатора може да буде и врло уносан посао специјализованим фирмама, или фирмама који се баве производњом катализатора. Племенити метали из катализатора увек се наново издвајају, јер је цена племенитих метала по правилу 5-10 пута већа од трошкова прераде истрошених катализатора. Количина племенитог метала може да се креће од дела мас% до 100% мас%. Катализатори за реформинг нафте се израђују на бази платине (типови: Pt, Pt-Re, Pt-Sn, Pt-Ir) на но-

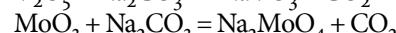
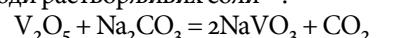
сачу γ - и η - Al_2O_3 . Количина платине у овом катализатору се креће између 0,3-0,6% мас%, док је количина платине у платинским мрежама за оксидацију амонијака 90 мас%, а остатак од 10 мас% чини родијум или родијум (5 мас%) и паладијум (5 мас%). У Табели 3 приказан је уобичајени хемијски састав истрошених катализатора на бази неплеменитих метала, носача катализатора и адсорбованих нечистоћа.

Табела 3. Хемијски састав истрошених катализатора на бази неплеменитих метала, носача катализатора и адсорбованих нечистоћа^[13].

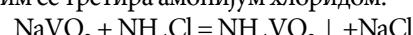
Компонента катализатора	Хемијски састав
Метал	0-55 % никл, 4-8% је типично 0-20% молибден, 6-16 % је типично 0-20 % волфрам, 10-20 % је типично 0-4 % кобалт, 0 % је типично 0-40 % бакар, 0 % је типично 0-4 % калај, 0 % је типично
Носач	7-100 % алуминијум-оксид, 50 % је типично 0-70 % силицијум-диоксид, 25 % је типично
Адсорбоване нечистоће	0-4 % сумпор, обично у облику метала 0-2 % гвожђе, обично у облику сулфида 0-8 % ванадијум, обично у облику сулфида
Губици после жарења	5-30 %, најчешће сумпор, угљеник и вода

Пражњењу хемијских реактора треба посветити велику пажњу. Нестручно пражњење катализатора може да доведе у опасност животе не само радника који управљају катализатором, већ и становника који живе у околини хемијских постројења. Наравно, све ово важи и за биљни и животијски свет, и то не само у непосредној близини реактора који се празни или пуни катализатором. Пуњење и пражњење реактора врше високо увежбана и стручна лица, која треба за то да користе специјалну заштитну опрему. Уколико катализатор није пирофоран пражњење може да се изводи и слободним падом катализатора из реакторског постројења. Струја катализатора се усмерава према бурадима за лагеровање катализатора или непосредно у специјалне камione којима ће истрошени катализатор бити транспортуван за прераду^[19, 20]. Ако истрошени катализатор није пирофоран, не садржи опасне метале, нити адсорбоване опасне нечистоће, привремено катализатор може да се лагерује и у кругу фабрике, уколико за то постоје одговарајући безбедни услови. У овом случају посебну пажњу треба обратити да јони метала и друге нечистоће услед кишне и снега не доспевају у водене токове. Пражњење реактора са пирофорним катализаторима може да се изведе двојако: *i)* потапањем слоја катализатора водом у реактору да би вода спречила брзи додир површине катализатора са кисеоником из ваздуха, и *ii)* пажљивом оксидацијом активне компоненте катализатора, тј. нутловалентног метала, врло разблаженом смешом кисеоника у азоту^[21-23]. Пражњење рафинеријских реактора детаљније је описано у раду^[24].

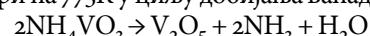
Издвајање корисних састојака из истрошених рафинеријских катализатора може да се врши хидрометалуршким и пирометалуршким поступцима, као и комбинацијом ових поступака, што подразумева пржење и излуживање материјала. Поступак започиње дробљењем катализатора, а затим се наставља спаљивањем издвојених нечистоћа (чај), издвојена угљоводонична и сумпорна једињења) са површине катализатора. Уколико је температура довољно висока, на пример 873K, поред уклањања нечистоће постиже се и претварање једињења метала у одговарајуће оксиде метала. Добијени оксиди затим се мешају са натријум-карбонатом, и поново прже на 1023K, у циљу добијања у води растворљивих соли^[5].



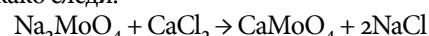
Иzlуживањe соли натријум ванадата и натријум молибдата врши се водом на 373K, а водени раствор затим се третира амонијум хлоридом.



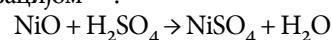
Издвојени талог амонијумволфрамата затим се жари на 773K у циљу добијања ванадијум-пентоксида:



Из раствора натријум-молибдат се издваја таложењем молибдатног анјона у виду калцијум-молибдата како следи:



Слично може да се издваја и никл из истрошених катализатора. Никл оксид се раствори у сумпорној киселини одакле се чврсти никл-сулфат добија кристализацијом^[25].



Селективно излуживање метала из истрошених катализатора који садрже никл, кобалт, молибден-оксид и ванадијумоксид може да се врши и помоћу раствора оксалне киселине и водоник-пероксида^[26]. Издавања никла из истрошених катализатора у виду сулфата хидротермалним поступком описан је у раду^[27], а из катализатора за хидрогеновање јестивог уља описан је у радовима^[28,29]. Разрађени су и био-хидрометалуршки поступци за издавање метала из истрошених катализатора. У био-хидрометалуршким поступцима користе се радни бацили (*Acidithiobacillus thiooxidans*) и плесни (*Aspergillus niger*) који су у стању да производе оксалну киселину, лимунску киселину и друга једињења у којима се растворавају корисни састојци катализатора^[30].

Удео бакароксида у катализаторима за нискотемпературну конверзију угљенмоноксида воденом паром и у катализаторима за синтезу метанола је око 40 мас%. Из истрошених катализатора бакар се обично издава хидрометалуршким путем у виду одговарајуће соли^[31,32], а метални бакар се затим добија електролизом.

Количина племенитих метала у катализаторима се креће у врло широким границама, од неколико делова до 100%, као што је у платинским и платинским-родијумским мрежама за оксидацију амонијака. Поступци за поновног добијања племенитих метала из истрошених катализатора из ових разлога веома се разликују. Рекуперација платине из истрошених катализатора нафте је актуелна од како се примењује платформинг нафте (UOP, 1949 година). Врло је важно тачно одредити количину платине у истрошеним катализаторима да би рекуперација овог метала била правилно изведена^[33,34]. Одређивање количине племенитих метала у истрошеним катализаторима за пречишћавање издувних гасова аутомобила такође представља сложен задатак^[35]. О самим поступцима за издавање платине, ренијума и других племенитих метала из истрошених катализатора за реформинг нафте, као и из катализатора за пречишћавање издувних гасова аутомобила реферисано је у литератури^[34,36-39]. У овим радовима описаны су и пиromеталуршки^[37] и хидрометалуршки поступци^[34,39] за рекуперацију племенитих метала из истрошених катализатора на носачу са ниским садржајем метала. Истрошене катализаторске мреже које се израђују из племенитих метала се обнављају пирометалуршким методама. Температура топљења платине и њених легура је врло висока, нпр. платине и родијума 2073К. На овако високим температурама оксиди метала као и друге нечистоће се распадају и прелазе у чист метал^[18].

Поновно искоришћење истрошених катализатора за крековање нафте у флуидизованом слоју (ФКК)

Савремени поступци за прераду тешке фракције нафте у горива и олефине заснивају се на примени зе-

олита (од 1962. године) у флуидизованом слоју^[40]. Животни век ФКК катализатора је реда величине секунде (Табела 1). Истрошени ФКК катализатори успешно се примењују у области изградње путева, као адитив за израду асфалтне базе, за производњу цемента и опека^[41]. Уколико се ФКК катализатор користи као сировина за израду цемента врло је важно постићи температуру формирања мулита, што је изнад 1273К да би се разрушила порозна структура зеолита^[42]. Намешавањем истрошених катализатора ФКК у цемент (20 мас%) може да се добија бетон врло добрих особина^[43,44].

Одлагање истрошених катализатора.

Безбедно и трајно одлагање истрошених катализатора на депонијама у принципу би било оправдано уколико би ови били довољно стабилни, тако да не изазивају загађење животне средине, било испаравањем или отпуштањем опасних материја у водене токове. При томе је обавезно праћење и поштовање прописаних максималних дозвољених количина метала и пратећих састојака, како је то прописано Правилником о хигијенској исправности воде за пиће (Листа III а)^[45]. Одлагање нестабилних и контаминираних катализатора на депонијама подразумева њихово инкапсулирање у стабилним битуменским и полиетиленским посудама или базенима обложених бетоном. Инкапсулација истрошених катализатора у бетону је најбезбеднија метода како у погледу безбедности тако и у погледу заштите животне средине. Бетони су стабилни и дуговечни, што потврђују остаци неких здања и путева преосталих из доба староримске цивилизације^[5].

Управљање истрошеним хомогеним катализаторима

Хомогена катализа у принципу може да буде кисело-базна, катализа јонима прелазних метала и ензимска. Истрошени хомогени кисели катализатори се неутралишу базама, а базни раствори киселинама. Неутрализацију је пожељно водити у правцу стварања стабилних талога. Кисели катализатори на бази сумпорне киселине у случају да су довољно чисти и да им концентрација није мања од 20%, се рециклирају и могу се користити за таложење јона метала, или за неутрализацију базичних рафинеријских растворова^[46]. У базичним рафинеријским растворима појављују се сулфидна једињења (натријума, амонијума), меркаптани, сулфати и слично, а њихово рециклирање делимично је изводљиво. Рециклирани сулфиди у принципу могу да се користе за таложење молибдена у циљу рециклирања овог метала. Међутим, сулфиди брзо прелазе у сулфате^[46]. Детаљније о управљању истрошеним рафинеријским базама читалац може да се информише у литератури^[47].

Јони племенитих метала (Pd, Pt, Rh, Ru и други), као катализатори, најчешће се примењују у области производње финих хемикалија и фармацеутских про-

извода. Висока вредност Е-фактора (достиже чак вредност $E_F=100$) је заједничка особина свих ових технологија, јер све ове технологије поред жељеног производа резултирају и много отпада. Ради се о врло скупим катализаторима, па се метални јони из отпадног раствора обавезно рециклирају. Јони племенитих метала у раствору се налазе заједно са великим количинама органских материја. Пошто је концентрација јона племенитих метала у раствору мала раствори се концентришу, а концентрат се затим заједо са течним горивом убрзгава у пламеник. Процес се води на врло високим температурама, тако да се племенити метали издвајају у чистој металној фази или се налазе заброљени у чврстој окамењеној фази^[48].

Биокатализатори могу успешно да се обнављају зависно од врсте ензима и услова у којима раде. У раду^[49] реферисано је о успешном обнављању лигноцелулитичких ензима амилазе, целулазе, лактазе и ксиланазе. Загађени водени раствори са органским остатцима могу врло успешно да се пречишћавају фотокатализитичким технологијама^[50-52].

Трошкови и финансијски ефекти

Трошкови издвајања корисних састојака, трошкови освежавања коришћених катализатора, трошкови примене истрошених катализатора у фабрикама цемента и трошкови депоновања истрошених катализатора су наведени у Табели 4. На жалост ови подаци потичу из релативно старе литературе, датиране из 1997. године^[24]. Новије бројке су вероватно другачије, али релативни односи између поједињих трошка су остали исти.

Оно што је врло уочљиво из Табеле 4 је релативно висока цена депоновања истрошених катализатора, с обзиром да као резултат нема додатне вредности као у алтернативним случајевима обраде. Без обзира на ви-

Табела 4. Трошкови освежавања, трошкови издвајања корисних састојака, трошкови коришћења истрошених катализатора у фабрикама цемента и трошкови депоновања истрошених катализатора^[24]

Издвајање неплеменитих метала (reclamation)	100-1000 \$/тона
Издвајање племенитих метала (reclamation)	2900-6000 \$/тона
Освежавање катализатора (regeneration)	1225-3600 \$/тона
Везивање за цемент у фабрикама цемента (cement kilns)	100-200 \$/тона
Депоновање (disposal)	50-360 \$/тона

ске цене из Табеле 4, врло је оправдана рекуперација како племенитих тако и неплеменитих метала из истрошених катализатора. Носаче катализатора, ако се не могу поново користити у области синтезе катализатора, најбоље је прерадити у фабрикама цемента. Исто важи и за катализаторе за ФКК. Овакав закључак може лако да се потврди уколико се анализирају цене свежих катализатора. Годишња потражња катализатора у свету на бази неплеменитих метала приказана је у Табели 5, којом су обухваћени катализатори никла, гвожђа, бакра, кобалта, молибдена, волфрама, ванадијума и хрома, а наведене масе представљају масу катализатора у виду соли или оксида метала^[53]. Из ових података види се да је у приказаном времену потражња катализатора по маси расла је по стопи од 2,8 % годишње (Табела 5), док је цена расла по стопи од 4,4% годишње (Табела 6). На основу података приказаних у Табели 5 израчунате су просечне цене катализатора у различитим гранама индустрије, Табела 6.

Табела 5. Годишња потражња катализатора у свету на бази неплеменитих метала^[53] (маса катализатора је дата у 10^3 тона, а вредност у 10^6 \$)

Година	1992	2002	2007	2012
Индустрија				
Хемијска	57 т	68 т	77 т	88 т
	332 \$	460 \$	575 \$	702 \$
Рафинерија нафте	21 т	35 т	41 т	49 т
	205 \$	342 \$	421 \$	542 \$
Полимера	8 т	15 т	17 т	21 т
	44 \$	66 \$	79 \$	91 \$
Укупно	86 т	118 т	135 т	158 т
	581 \$	868 \$	1075 \$	1335 \$

Табела 6. Просечна цена катализатора на бази неплеменитих метала у различитим гранама индустрије, у \$/тона

Година	1992	2002	2007	2012
Индустрија				
Хемијска	5824	6764	7467	7977
Рафин.нафте	9762	9771	10268	11061
Полимера	5500	4400	4647	4333
Укупно	6756	7356	7962	8449

Трошкови издвајања неплеменитих метала из истрошених катализатора крећу се од 100-1000 US\$/тона, док је просечна цена катализатора на бази неплеменитих метала је 6,7-8,5 пута већа. Извесно је да овога велика разлика у цени издвојеног неплеменитог метала и просечне цене свежег катализатора обезбеђује врло солидну зараду произвођачима катализатора. У Немачкој се врши рециклирање катализатора

на бази хрома у обиму 50%, кобалта 65-75%, гвожђа 60-90%, бакра 70-90%, молибдена 75-90%, никла 70-95%, ванадијума 40-70%, цинка 40-80%^[53].

Катализатори на бази племенитих метала су врло скучи, јер су и сами племенити метали врло скучи. Кретање цене паладијума, платине и родијума у прошлoj деценији приказана је у Табели 7.

Табела 7. Просечна цена паладијума, платине и родијума, у 10^3 \$/кг^[54] (подаци за 1999. годину представљају просечну цену за месец децембар)

Година	Pd	Pt	Rh
1999	15,19	15,62	34,89
2002	11,98	19,14	29,56
2007	12,59	45,96	217,67
2012	22,77	54,83	45,00

У протеклој деценији забележен је непрестани раст цене најважнијих елемената платинске групе за израду катализатора за пречишћавање издувних гасова аутомобила. Забележено је и "дивљање" цене родијума између 2007. и 2008. године. Просечна цена родијума између 01.01.2007-31.12.2008. године била је 224962 US\$/кг (6377,58 US\$/Oz). Овај важан племенити метал за израду катализатора постигао је своју максималну цену 19.06.2008. године, која је износила 356267 US\$/кг (10100 US\$/Oz)^[55]. Не сме се изгубити из вида да се велике количине платине и родијум користе и за израду катализаторских мрежа за оксидацију амонијака у азотове оксиде у циљу добијања азотне киселине за израду минералних ћубрива на бази азота, израду експлозива, боје и лакова. Издавање племенитих метала из истрошених катализатора на бази племенитих метала процењена је на 2900-6000 US\$/тона (Табе-

ла 4, податак из 1997. године). Просечна цена паладијума, платине и родијума у 1999. години (Табела 7) била је 21900 US\$/кг, што значи да је просечна цена ова три племенита метала је већа 3,6-7,5 пута од цене поступка рециклирања ових метала. Велика разлика у цени издавања племенитог метала и просечне цене ових метала на тржишту јако оправдава њихово издавање из истрошених катализатора конвертора утврђених у аутомобилима. Наравно, зарада на претапању истрошених платинских мрежа за оксидацију амонијака вишеструко је већа од претходног примера.

Потражња паладијума, платине и родијума, количина ових метала за израду катализатора за пречишћавање издувних гасова аутомобила и количина метала која је добијена рециклирањем из истрошених катализатора за пречишћавање издувних гасова аутомобила приказана је у Табели 8.

Табела 8. Потражња паладијума, платине и родијума (1), количина метала за израду катализатора за пречишћавање издувних гасова аутомобила (2) и количина метала која је добијена рециклирањем из истрошених катализатора за пречишћавање издувних гасова аутомобила (3), у тонама^[55]

Година	1	2	3
Паладијум			
1999	330,16	207,41	6,89
2002	172,13	111,46	13,05
2007	232,98	154,50	33,33
2012	343,04	228,57	53,79
Платина			
1999	197,53	56,79	14,99
2002	224,69	88,89	20,11
2007	244,27	149,38	31,21
2012	284,66	108,29	36,51
Родијум			
1999	18,48	17,95	2,33
2002	20,03	20,25	3,49
2007	28,50	30,37	6,31
2012	34,35	27,87	8,00

Уколико се погледају подаци наведени у Табели 8 може се закључити да се врло значајни удео паладијума и платине користи за израду катализатора за пречишћавање издувних гасова аутомобила. Остatak се користи за израду катализатора у хемијској индустрији и рафинерији нафте, у електроиндустрији и за израду накита. Још је интересантнија ситуација са родијумом, где је потражња за овим племенитом мета-

лом практично једнака (мања 2007. године) количини родијума која се користи за израду катализатора за пречишћавање издувних гасова. Ово јасно показује да произвођачи катализатора за пречишћавање издувних гасова аутомобила у значајној мери користе родијум који је добијен рециклирањем истрошених катализатора. Уколико се тражи порекло родијума за израду катализаторских мрежа за оксидацију амо-

нијака (90% платина + 10% родијум) тада постаје јасно да азотаре у свету практично користе катализаторске мреже које се добијају из истрошених катализатора.

Са становишта очувања необновљивих ресурса рециклирање истрошених катализатора за пречишћавање издувних гасова аутомобила представља добар пример, јер две тоне отпада обезбеђују исту количину племенитих метала као 150 кг руде одговарајућег метала. Према проценама 30% метала из групе платине, која је икада произведена, користи се за израду катализатора за конверзију издувних гасова из аутомобила. Количина метала из групе платине која "трчи" заједно са аутомобилима процењена је на 2000 тона^[56].

Разлика у цени цемента на тржишту (China портланд цемент, US\$ 53-59/тона, Grey портланд цемент US\$ 40-75/тона)^[57] и цене прераде истрошених катализатора за крековање нафте у флуидизованом слоју у фабрикама цемента не показују добит у економском смислу (Табела 4) али је то свакако врло оправдано са становишта заштите животне средине, јер се добија изузетно стабилан производ. Депоновање истрошених катализатора у економском погледу је најмање оправдано. На трајно депоновање истрошених катализатора треба се определити једино као последње могуће решење. Треба да будемо свесни да је депоновање дела истрошених катализатора неизбежно, али то треба радити крајње стручно и савесно, свесни тога да људска активност увек оставља трајне промене на Земљи^[58].

Резултати анализе показују: *i)* оправданост издавања (рециклирање) како неплеменитих тако и племенитих метала из искоришћених катализатора; *ii)*, оправданост освежавања коришћених катализатора (регенерација), уколико је то технички изводљиво и економски оправдано; *iii)* трајно везивање у фабрикама цемента искоришћених катализатора за крековање нафте више је оправдана са становишта заштите животне средине, него са становишта економије и *iv)* трајно депоновање истрошених катализатора није јефтино и треба га користити само онда када не постоји неко боље решење. У сваком случају треба имати у виду да су ови закључци изведени на основу просечних трошкова издавања метала из истрошених катализатора, односно трошкова освежавања коришћених катализатора, као и просечних цена свежих катализатора. У конкретним случајевима зато је оправдано и потребно увек извести посебну анализу за сваки каталиитички процес и за сваки катализатор. Исправност наших закључака потврђује мишљење немачке фирме Nickelhütte Aue GmbH. Правилно управљање отпадом од истрошених катализатора доприноси: *i)* очувању необновљивих сировина; *ii)* уштеди енергије; *iii)* успоравању глобалног загревања и смањењу за-гађивања животне средине; *iv)* смањењу количине отпада на депонијама и *v)* бољим финансијским ефектима^[53].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каталог отпада, Упутство за одређивање индексног броја, Република Србија, Министарство животне средине и просторног планирања, Агенција за заштиту животне средине, Београд, децембар 2010.
2. „Службени гласник РС”, број 56/2010 од 10.08.2010.
3. P. Putanov, Uvod u heterogenu katalizu, SANU-Prosveta, Novi Sad, 1995.
4. G. Bošković, Heterogena kataliza u teoriji i praksi, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi sad, 2007.
5. D.L. Trimm, The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts, Applied Catalysis A: General 212 (2001) 153–160.
6. P.L. Walker Jr., Frank Rusinko Jr., L.G. Austin, Gas Reactions of Carbon, Advances in Catalysis, 11, (1959) 133–221.
7. R. Marinkovic-Nedovicin, G. Boškovic, E. Kiš, G. Lomic, H. Hantsche, R. Micic, P. Pavlovic, Deactivation of Industrial Hydrotreating Catalyst for Middle Petroleum Fraction Processing, Applied Catalysis, 107, 2, (1994) 133–145.
8. M. A. Bannayan, H. K. Lemke, W. K. Stephenson, Fouling mechanisms and effect of process conditions on deposit formation in H-oil equipment, Studies in Surface Science and Catalysis, 100 (1996) 273–281.
9. R.M. Heck, R.J. Farrauto, Catalytic Air Pollution Control, Commercial Technology, Van Nostrand Reinhold, New York, 1994, pp. 156–158.
10. E. Furimsky, Review, Spent refinery catalysts: environment, safety and utilization, Catalysis Today 30 (1996) 223–286.
11. <http://www.energyblogs.com/GrandViewResearch/index.cfm/2014/8/25/Catalyst-Market-Analysis-Size-Share-Trends-Growth-And-Forecast-to-2020--Grand-View-Research>, Retrieved, 31.01. 2015.
12. H.S. Ahmed, M.F. Menoufy, New Trends in Hydroprocessing Spent Catalysts Utilization, in Petrochemicals, Chapter 12, pp. 249–258, V. Patel (Ed.), InTech Europe, 2012.
13. E. Kiš, Ecological aspects of the use and disposal of deactivated catalysts, in New Challenges in Catalysis II, P. Putanov (Ed.), pp. 129–138, SASA, Branch in Novi Sad, Novi Sad, 1999.
14. <http://rtb.rs/rtb-bor-doo/topionica-i-rafinacija/fabrika-sumporne-kiseline/>, Retrieved, 02.02.2015
15. <http://www.netkafa.net/2015/02/01/1604296/azotara-bez-zutog-dima>, Retrieved, 03.02.2015.
16. U.T. Turaga, R.Ramanathan, Catalytic Naphtha Reforming: Revisiting its Importance in the Modern Refinery, Journal of Scientific & Industrial Research, 62 (2003) 963–978.
17. D. Stanković, B. Trumić, Promena tehnologije izrade katalizatora u cilju smanjenja emisije azotnih oksida u vazduhu / Change of technology for catalysts design for the purpose of lower nitrogen oxides emissions, EkoIst '06 (Ekološka istina), Zbornik radova, Milan Trumić (Urednik), Tehnički fakultet Bor - Univerziteta u Beogradu, (2006) 166–169.
18. B. Trumić, D. Stanković, Reciklaža istrošenih katalizatorskih mreža / Recycling of spent catalyst nets, EkoIst '06 (Ekološka istina), Zbornik radova, Milan Trumić (Urednik), Tehnički fakultet Bor - Univerziteta u Beogradu, (2006) 170–173.
19. M.V. Twigg, Catalyst Handbook, Wolfe Publishing Ltd., London, 1989.
20. E.E. Kiš, G.A. Lomić, R.P. Marinković, G.C. Bošković, T.J. Vujić, Eksperimentalna kataliza, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2009.
21. E.Kiš, G.Lomic, R.Marinkovic-Nedovicin, Dj.Vatai, G.Boškovic, B.Milovanov, D.Agbaba, Zamena katalizatora CuO-ZnO-Al₂O₃ u reaktoru za proizvodnju metanola, Metanolsko-sircetni kompleks Kikinda i Pokrajinski fond za naucni rad Vojvodine, Novi Sad, 1991-92.

22. E. Kiš, G. Lomic, G. Boškovic, R. Marinkovic-Neducin, P. Putanov, Thermoanalytical Study of Low Pressure Methanol Synthesis Catalyst, *Journal of Thermal Analysis*, 39 (1993) 1-14.
23. E. Kiš, G. Lomic, G. Boškovic, R. Marinkovic-Neducin, P. Putanov, Controlled Re-Oxidation of Low Pressure Methanol Synthesis Catalyst Followed by Means of DSC, *Journal of Thermal Analysis*, 44 (1995) 1367-1379.
24. R.K. Clifford, Spent catalyst management, *Petroleum Technology Quarterly*, PTQ, Q2 ,1997, 33-39.
25. R. Oza, S. Patel, Recovery of Nickel from Spent Ni/Al₂O₃ Catalysts using Acid Leaching, Chelation and Ultrasonication, *Research Journal of Recent Sciences*, 1 (2012) 434-443.
26. A. Stanislaus, M. Marafi and M. Absi-Halabi, Studies on the rejuvenation of spent catalysts: effectiveness and selectivity in the removal of foulant metals from spent hydroprocessing catalysts in coked and decoked forms, *Applied Catalysis A: General*, 105 (1993) 195-203.
27. V. Matković, B. Marković, M. Sokić, N. Vučković, Recycling of spent nickel based catalysts, *Acta Metallurgica Slovaca*, 12, (2006), 284-288.
28. V. Matković, M. Sokić, B. Marković, Recikliranje opasnog otpada na bazi nikla iz industrije biljnih ulja, *Zaštita materijala*, 54 (2013) 71-74.
29. P.Putanov, Ž.Vrbaški, E.Kiš, G.Boškovic i dr., Izdvajanje nikla iz korišćenih katalizatora za hidrogenovanje biljnih ulja i masnih kiselina, SIZNR Vojvodina-Pokrajinska privredna komora,Novi Sad, 1984-1985.
30. U.U. Jadhav, H. Hocheng, A review of recovery of metals from industrial waste, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 54, 2 (2012) 159-167.
31. K.H. Hassan, A.A. Jaralla, J.M. Mahmood, Recovery of the Components of Spent C18-HC Catalyst and Reuse Them to Prepare it, *Diala, Jour*,37 (2009).
32. V. Sridhar, J.K. Verma, Recovery of Copper, Nickel and Zinc from Sulfate Solutions by Solvent Extraction Using LIX 984N, *E-Journal of Chemistry*, 8 (S1), (2011) 434-438.
33. J. Keelty, The Recovery of Platinum from Reforming Catalysts, *Platinum Metals Rev.*, 2 (3), (1958) 92-94.
34. P. Grumett, Precious Metal Recovery from Spent Catalysts, *Platinum Metals Rev.*, 47 (4), (2003) 163-166.
35. B. Andelić, N. Petrović, Hemijaška kontrola istrošenih katalizatora automobilske industrije, Inovacije i razvoj, (Institut za rудarstvo i metalurgiju, Bor), IR-1, (2008) 23-26.
36. A. Fornalczyk, Industrial catalysts as a source of valuable metals, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 55 (2), (2012) 864-869.
37. J. Willner, A. Fornalczyk, J. Cebulski, K. Janiszewski, Preliminary studies on simultaneous recovery of precious metals from different waste materials by pyrometallurgical method, *Archives of Metallurgy and Materials*, 59 (2), (2014) 801-804.
38. M.D. Dimitrijević, S. M. Milić, S. Č. Alagić, A. A. Radojević, Revalorizacija platiniske grupe metala (PGM) iz istrošenih auto katalizatora. Deo I: Primarni i sekundarni izvori PGM i njihova upotreba, Reciklaža i održivi razvoj 7 (2014) x-xx.
39. Manis Kumar Jha, Jae-chun Lee, Min-seuk Kim, Jinki Jeong, Byung-Su Kim, Vinay Kumar, Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts:A review, *Hydrometallurgy*, 133 (2013) 23-32.
40. J. S. Magee, W. S. Letzsch, Fluid Cracking Catalyst Performance and Development, Now and in the Future, *in* Fluid Catalytic Cracking III, ACS Symposium Series, 571 (25), (1994) 349-371.
41. R. Schmitt, FCC catalyst finds three safe reuse outlets in Europe, *Oil & Gas Journal*, 89 (1991) 46.
42. V. Antonović, P. Baltrėnas, M. Aleknevičius, I. Pundienė, R. Stonys, Modification of petrochemical fluid catalytic cracking catalyst waste properties by treatment in high temperature, *The 10th International Conference on Modern Building Materials, Structures and Techniques*, Faculty of Civil Engineering, Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania, 2010.
43. S. K. Antiohos, E. Chouliara, S. Tsimas, Re-use of spent catalyst from oil-cracking refineries as supplementary cementing material, *China Particulology*, 4 (2), (2006) 73-76.
44. J. Monzó, J. Payá, M.V. Borrachero, S. Velázquez, L. Soriano, P. Serna, J.Rigueira, Reusing of spent fcc catalyst as a very reactive pozzolanic material: formulation of high performance concretes, *in Proceedings RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures*, (Editors E.Vázquez, Ch.F. Hendriks, G.M.T. Janssen), PRO4, Vol 2, pp.1008-1017, Barcelona, 2004, RILEM Publications s.a.r.l., Bogeneux, France, 2004.
45. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Lista III a), Službeni list SRJ, br. 42/98 i 44/99.
46. D.T. Liang, Management of Spent Catalysts in Petroleum Refineries, 2nd Asian Petroleum Technology Symposium Program, pp.1-11, Malaysia, Oct 16, 2008.
47. V. Rathore, S. Gupta, T.S. Thorat, P.V.C Rao, N.V. Choudary, G. Biju, Catalytic oxidation of spent caustic, *Petroleum Technology Quarterly*, PTQ Q3 (2011) 1-6.
48. <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2010130388> (WIPO, PATENTSCOPE), Retrieved, 12.02.2015.
49. Seon-Hwa Lim, Yun-Hae Lee, Hee-Wan Kang, Efficient Recovery of Lignocellolytic Enzymes of Spent Mushroom Compost from Oyster Mushrooms, Pleurotus spp., and Potential Use in Dye Decolorization, *Mycobiology*, 41(4): (2013) 214-220.
50. K. Lazar, A. Tomasevic, G. Boskovic, E. Kiss, Comparison of FeAl-PILC and Fe-ZSM-5 catalysts used for degradation of methomyl, *Hyperfine Interactions*, 192 (2009) 23-29.
51. A. Tomašević, D. Mijin, E. Kiss, Photochemical Behavior of the Insecticide Methomyl Under Different Conditions, *Separation Science and Technology*, 45 (2010) 1617-1627.
52. A. Tomašević, D. Mijin, S. Gašić, E. Kiss, The influence of polychromatic light on methomyl degradation in TiO₂ and ZnO aqueous suspension, *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 4342-4349.
53. http://core.theenergyexchange.co.uk/agile_assets/1545/1240H_Clemens_Kuhnert_NICKELHUTTE.pdf, Retrieved, 09.02.2015.
54. <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-tables>, Retrieved 15-02-2015
55. Platinum 1999, 2002, 2007, 2012, Interim Review, Johnson Matthey, <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/market-review-archive/platinum-2013-interim-review>, Retrieved 15-02-2015
56. A. Fornalczyk, M. Saternus, Removal of platinum group metals from the used auto catalytic converter, *Metalurgija*, 48 (2), (2009) 133-136.
57. <http://www.alibaba.com/showroom/portland-cement-market-price.html>, Retrieved, 16.02.2012.
58. N. Georgescu-Roegen, Energy and Economic Myths: Institutional and Analytical Economic Essays, Pergamon Press: New York, 1976.

Abstract

USED CATALYST AND SPENT CATALYST WASTE MANAGEMENT

Ernő E. KISS, Goran C. BOŠKOVIĆ, Ferenc E. KISS and Sanja PANIĆ

This study in the general section introduces the readers to the Serbian Ordinance on the categories, testing and classification of the waste, which is identical with The European Waste Catalogue & Hazardous Waste List. A special part of the study presents the issue of recycling of

spent catalyst and the problem of regeneration of the used catalysts. The paper pays attention to the costs of recycling of spent catalyst and to the costs of regeneration of the used catalysts. Results of the study justifies: *i*) the recycling of non-precious and precious spent metal catalysts; *ii*) the regeneration of used catalysts, if it is technically feasible and cost-effective; *iii*) processing of spent fluid cracking catalyst in cement kilns is more justified from the standpoint of environmental protection, than from the standpoint of economics, and *iv*) permanent storage of spent catalyst is not a cheap solution, and should be used only if there is no other or a better solution.



Мирјана Д. ЂУРОВИЋ, Живадин Д. БУГАРЧИЋ, Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, Крагујевац, Радоја Домановића 12, Р. О. Вокс 60, 34000 Крагујевац, Србија (е-майл: mirjana.djurovic@kg.ac.rs, bugarcic@kg.ac.rs)

ЗЛАТНА КАТАЛИЗА

УВОД

Злато је прелазни метал, атомски број му је 79, а симбол **Au**, латински - *aurum* што значи сјај зоре. Злато је густо, мекано, сјајно, кован метал. У земљиној кори је заступљено у количини од $1,1 \times 10^{-3}$ ppm (*parts per million*, делова на милион). Налази се у чистом елементарном стању у виду зрнаца или листића унутар кварцних стена или кварцног песка који настаје трошењем стена. Може се наћи и у већим комадима. Грумен чистог самородног злата од 120 килограма је пронађен у Аустралији 1869. године. Злато има знатну специфичну тежину, дosta високу температуру топљења и кључаша, а малу тврдоћу.¹ Лако гради легуре, не мења се на ваздуху. Злато је слабореактиван метал који се на ваздуху не мења ни при јаком загревању. Отпорно је на киселине. Раствара се само у царској води.

Злато је један од првих метала које је човек упознао и обрађивао. Такође, један од најпопуларнијих задатака алхемичара била је синтеза злата, са циљем проналаска еликсира живота. Данас злато са истом популарношћу налази примену у монетарном систему, хирургији, стоматологији, терапији неких болести, а све већи број истраживачких група, чак стотине њих, посвећује пажњу његовој катализитичној активности, као нпр. Хашмијева (A. Stephen. K. Hashmi), Тостеова (F. Dean Toste), Харутеова (Masatake Haruta), Зангова (Hua Zhang), Екаваренова (Antonio M. Echavarren) група и друге.

Последњих деценија употреба катализатора у индустријске сврхе је неопходна. Не пример, Хабер-Бошов процес, који би био немогућ без катализатора, користи облик гвожђе-оксида за превођење водоника и азота у амонијак. Затим аутомобили, који користе најредну катализитичку технологију за континуирано

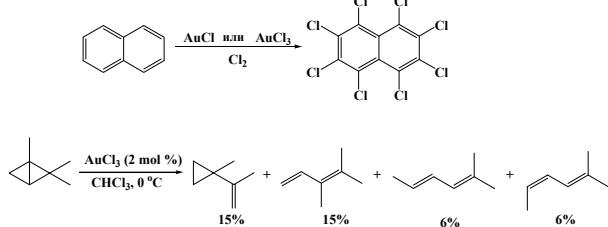
чишћење издувних гасова, у циљу одржавања животне средине. Већина, ако не свих 85 милиона барела нафте која се дневно троши, долази у додир са катализатором при преради.

Позитивна својства злата као катализатора су: значајно увећање молекуларне комплексности, благи реакциони услови, минимално коришћење адитива, изузетна хемоселективност, могућност асиметричне контроле, ортогонална реактивност ка другим метал-катализованим процесима. Једна од медицинских значајних примена злата је у катализи вештачке синтезе енглерина, антитуморског производа за лечење рака бубрега, са потенцијалом већим од претходно откри-вених медикамената.²

Данас се зачетником катализе златом сматра Талесова група (*Tales*), BASF, Немачка, која је 1998. године дошла до фундаменталног закључка да је злато најбољи постојећи катализатор хидратације и формирања C-O везе, у реакцији додавања воде на ацетилене. До сличног резултата, готово истовремено, дошла је и Екаваренова група (Antonio M. Echavarren, Каталонски Институт за хемијска истраживања (ICIQ), Tarragona, Шпанија). Они су очекујући сличан резултат у поређењу са платином, дошли до изненађујућег резултата о далеко већој реактивности и селективности злата. Касније су истраживања проширена и на учешће у формирању C-C везе.

ИСТОРИЈАТ

Пре него сто се и слутило колико су једињења злата ефикасни катализатори, забележене су прве реакције његове примене, које очигледно нису привукле већу пажњу научника, Слика 1.^{3,4}



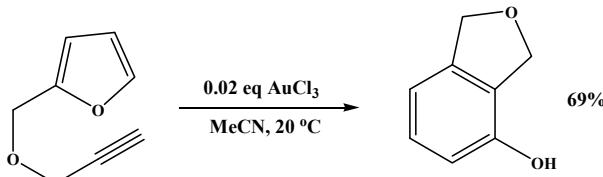
Слика 1. Прве документоване реакције катализоване златом

Следећа значајнија индикација о каталиитичкој активности злата забележена је од стране Бонда (*Geoffrey C. Bond*) и сарадника, 1973. год., на реакцији хидрогенације олефина.⁵ Затим, 1976. године, Томас (*C. Barry Thomas*) је са сарадницима применио хлоро-ауринску киселину у рекцији превођења фенилацетилена у ацетофенон.⁶ Деценију касније, Ито (*Yoshihiko, Ito*) користи катјонско једињење злата(I), $[\text{Au}(\text{cHexCN})_2]\text{BF}_4$, у реакцији формирања хиралног оксазолина (асиметрична алдолна реакција), Слика 2.⁷

Истовремено се јављају и први резултати хетерогене катализе, о којима ће бити речи касније.

Следећи важан корак у хомогеној катализи била је адисија нуклеофиле на алкине, концептуално базирана на Хучингсовом (*Graham J. Hutchings*) хетерогеном хидрохлоровању ацетилена. Она је најпре била изучавана за алкохоле, воду и амине од стране Фукуде и Утимота (*Yukitoshi Fukuda, Kiitiro Utimoto*),⁸ да би десет година касније и Талесова (*Tales*) група показала да катјонска једињења злата(I) имају одличну каталитичку продуктивност (*turnover number, TON*) и каталитичку фреквенцију (*turnover frequency, TOF*) за адисију алкохола на алкине.⁹ Паралелна студија Јанга и Хеа (*Cai-Guang Yang, Chuan He*) изучавала је интермолекулске реакције алкена са О-нуклеофилима и евидентирала да се реакције са електрон-богатим аренима одвијају иницијалном активацијом арил С-Н везе.^{10,11}

Наредни корак круцијалан за хомогену катализу дала је Хашмијева група 2000. године проширујући нуклеофилну адисију са алкина на олефине, како за интрамолекулску адисију алкохола тако и за интермолекулску адисију арене.¹² Други пример катализе тро-влентним златом је Хашмијева (*A. S. K. Hashmi*) адисија, Слика 3, реакција неочекиваног стварања фенола из алкина уз иницијалну хидроарилацију праћену бројним интрамолекулским трансформацијама, 6-пелектроциклизацијом и реароматизацијом.¹³



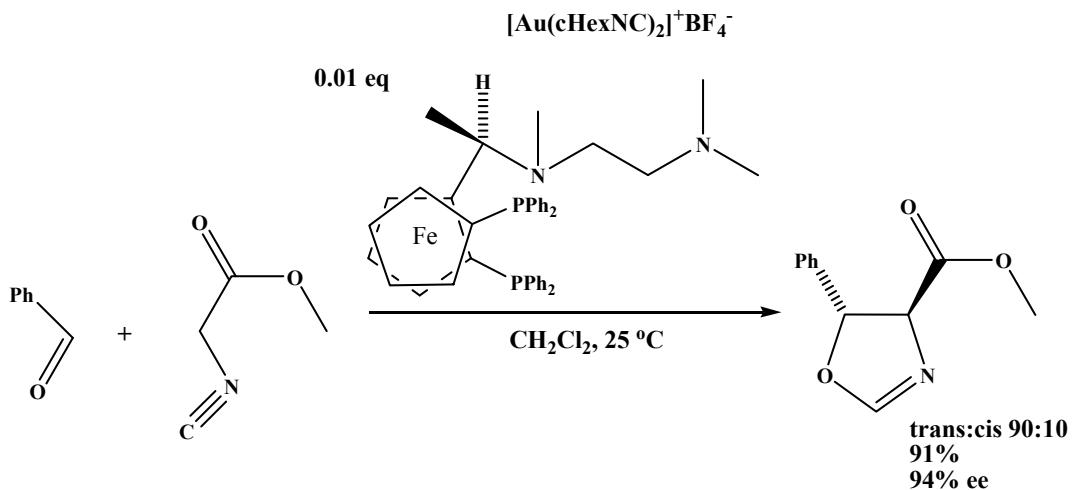
Слика 3. Хашмијева (*A. S. K. Hashmi*) реакција, високоселективна златом катализована синтеза арена

Данас, осамдесет година од првих радова, органска хемија се може похвалити успешно катализованим потпуним синтезама (*total synthesis*),¹⁴ као и *dual*-катализом која подразумева активацију органских супстрата помоћу два реакциона центра злата.¹⁵ Најено је да у овом случају злато реагује на другачији начин, градећи σ -везу са терминалном алкинил групом супстрата, док је други активни центар π -координован, Слика 4.

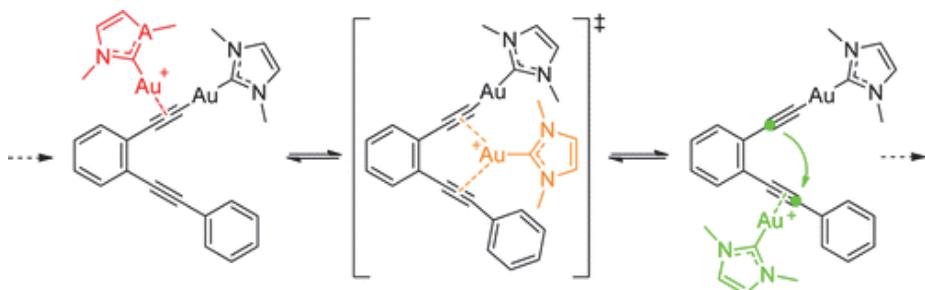
Област катализе дели се на две групе: хомогену катализу (учешће једињења злата(I) и злата(III) у органским синтезама) и хетерогену катализу (која укључује нано-честице и тиол-једнослојне златне подлоге).

ХОМОГЕНА КАТАЛИЗА

Хомогена катализа подразумева процес у којем су сви учесници реакције - реактанти, катализатор, интермедијери и производи истог агрегатног стања (течног или гасовитог). Иако се ређе примењује у индус-



Слика 2. Реакција алдехида са изоцианоацетатом катализована хиралним фероценилфосфин-злато(I) комплексом



Слика 4. Dual-катализа¹⁵

тријским процесима, механизми хомогене катализе су релативно добро испитани, с обзиром да су катали-тички центри дефинисани.

Механизам

Злато је снажан електрофил и захваљујући малом пречнику његових орбитала и начину формирања веза условљава реакције са већим степеном контроле и селективности у поређењу са киселинским протоними. Покушај да се замени сребром, бакром или платином није дао резултате упоредиве реактивности.

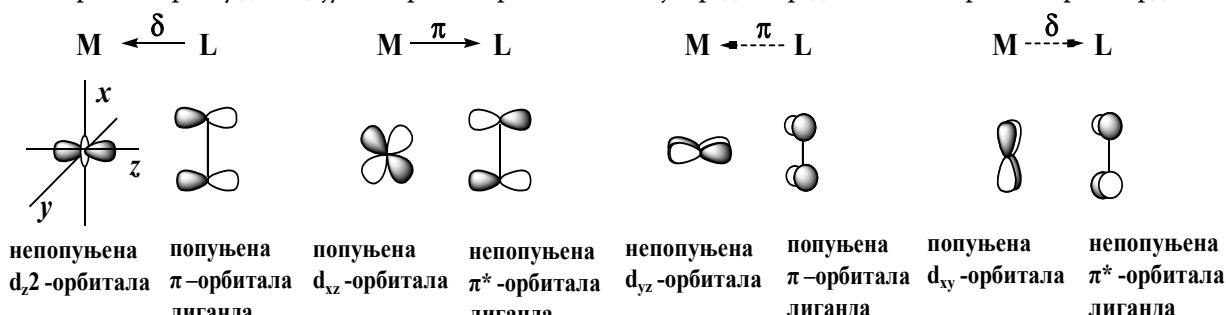
Катализа се заснива на активацији двострке и троструке везе, Слика 5,¹⁶ према Dewar-Chatt-Duncanson-овом моделу.

Алкен донира електрон d -орбитали металу док метал врши повратну донацију електрона из различи-

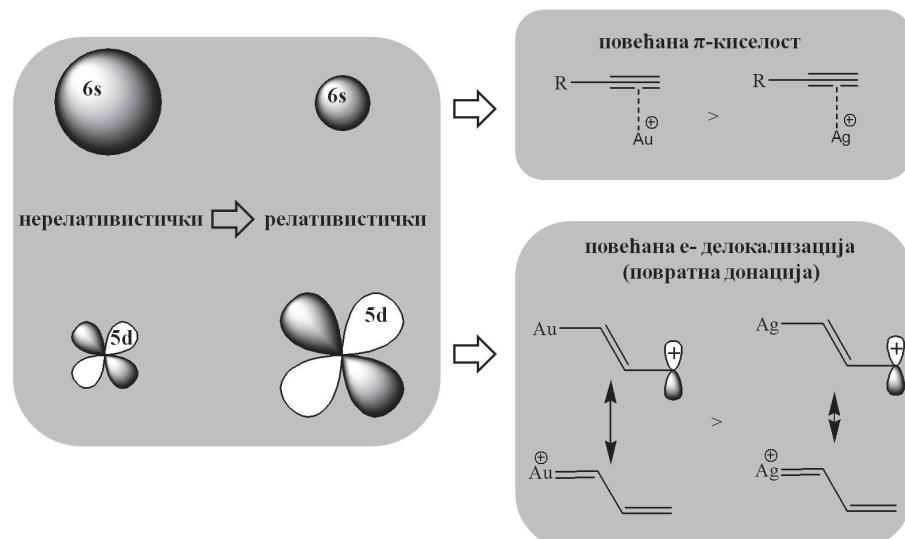
тих попуњених d -орбитала у празну антивезивну, π^* , орбиталу. Оба ова ефекта утичу на слабљење везе угљеник-угљеник, њено издужење и смањење њене вибрационе фреквенције. Додатно, ова интеракција изазива рехибридизацију атома угљеника из sp^2 у sp^3 , савијањем атома водоника на етилену и удаљавањем од метала.¹⁷

Према релативистичкој теорији, смањење Боровог радијуса s -орбитале има за последицу повећање киселости, док истовремено увећање пречника d -орбитале омогућује већу електронску делокализацију, Слика 6.¹⁸

Висока ефикасност злата(I) као катализатора објашњена је јединственом линеарном геометријом комплекса које гради, за разлику од бакра и сребра који граде и предоминантне три- и тетра-координова-



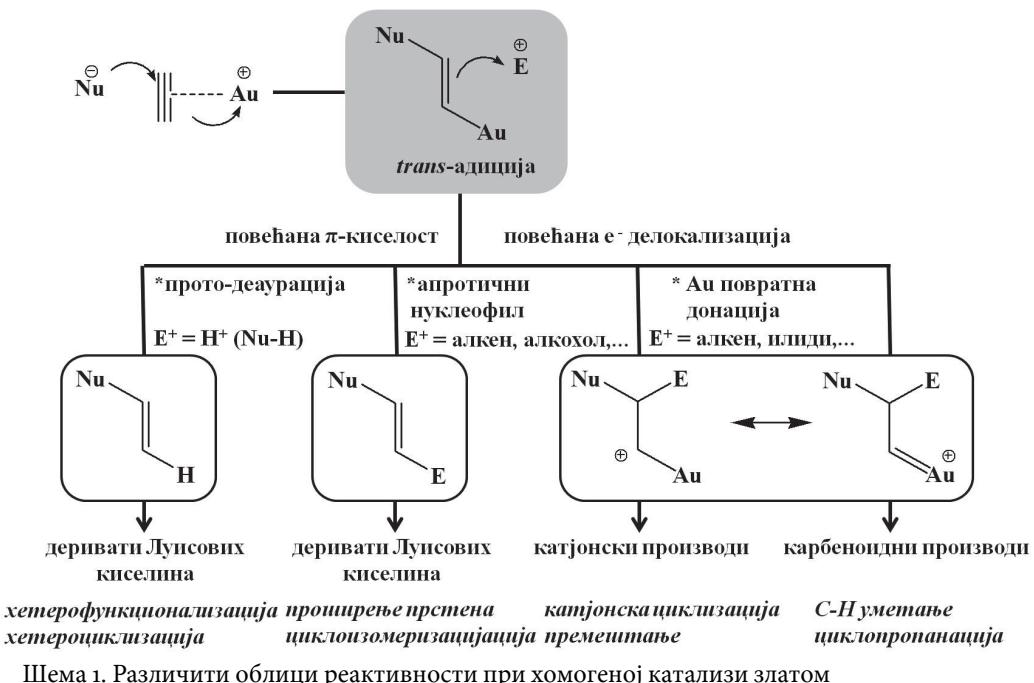
Слика 5. Орбитални дијаграми илустрације интеракције злата са алкинима као лигандима



Слика 6. Релативистичко објашњење веће каталитичке активности злата

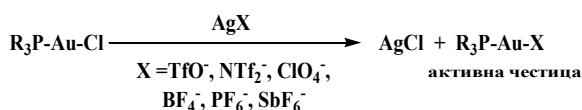
не комплексе. Осим тога, органо-комплекси злата(I) показују смањену нуклеофилност у поређењу са одговарајућим комплексима бакра. Теоријска истраживања указују на то да су $5d$ електрони злата јаче везани него $3d$ електрони бакра, због смањеног електрон-електрон одбијања у дифузним $5d$ орбиталама, што

доводи до смањења нуклеофилности тих једињења метала, која стога не теже оксидативној адицији.¹⁸ Све то резултира различитим облицима реактивности при хомогеној катализи златом, што за последицу има могућност грађења различитих крајњих производа реакције, Шема 1.



Шема 1. Различити облици реактивности при хомогеној катализи златом

Комерцијално су данас доступна бројна једињења злата (AuCl , AuCl_3 , HAuCl_4 и серија фосфина као што је Ph_3PAuCl), али у циљу повећања електрофилности злата грађењем боље дисосованог комплекса, реакционој смеси се често додаје сребро трифталајт (AgOTf) за екстракцију халогенида, Шема 2.



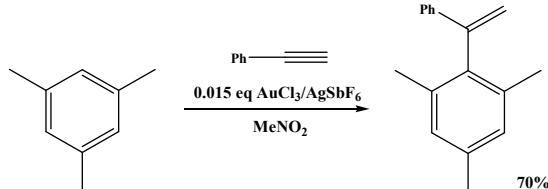
Шема 2. Активација златних катализатора

Неке реакције хомогене катализе

Бројне реакције катализе златом могу се груписати у реакције стварања C-C везе помоћу једновалентног и C-X (X = O, N) везе уз учешће тровалентног злата. Формирање цикличних једињења уз злато као катализатор Шен (*Hong C. Shen*) је поделио у четири групе:¹⁹

- Хетероатомска нуклеофилна адиција на незасићене C-C везе, нарочито за формирање малих хетероцикла (фурана, пирола, тиофена)

2. Хидроариловање (Слика 7)²⁰



Слика 7. Хидроарилација алкина катализована златом

3. Циклизација енина (Шема 3)²¹

- Циклоадиционе реакције са примерима циклоадиције нитрил-оксида са алкинима²²

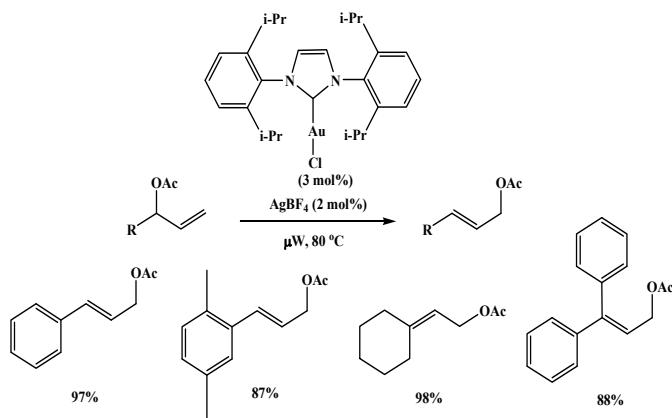
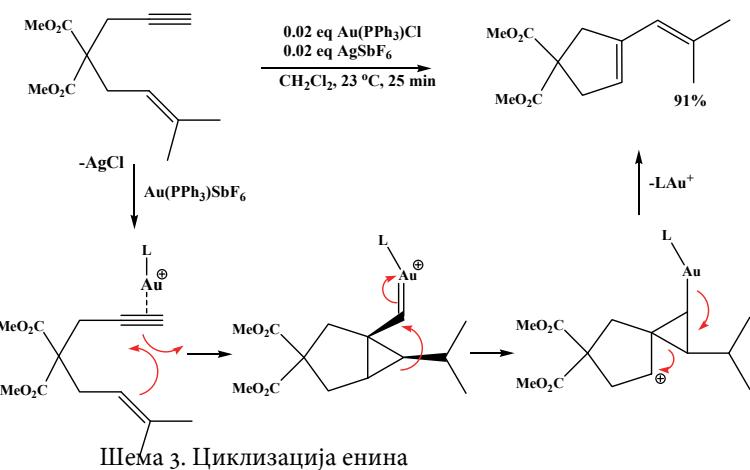
Преостале реакције подразумевају учешће злата у активацији C-H везе, *Itoh*-алдол реакцијама и реакцијама купловања.

Комерцијално доступни катализатори злата имају способност лаке активације алкена, алкина, и алкена, убрзавања бројних регио-, диастерео-, а енантиоселективних трансформација, и што је веома значајно за препарativну хемију омогућавају процесе катализе стабилне у води и на ваздуху.

Репрезентативне реакције катализоване златом су:

1. Прмештање код алилних ацетата

Марион (*Nicolas Marion*) и сарадњици су објавили катализовану изомеризацију алилних ацетата, користећи комплекс злата са N-хетероцикличним карабенским лигандом, што је био и први резултат



Слика 8. Премештање код алилних ацетата

златом катализованог алилног премештања. Да би се илустровала свестраност катализатора, примењен је на неколико алил ацетата дајући одличан принос, Слика 8.²³

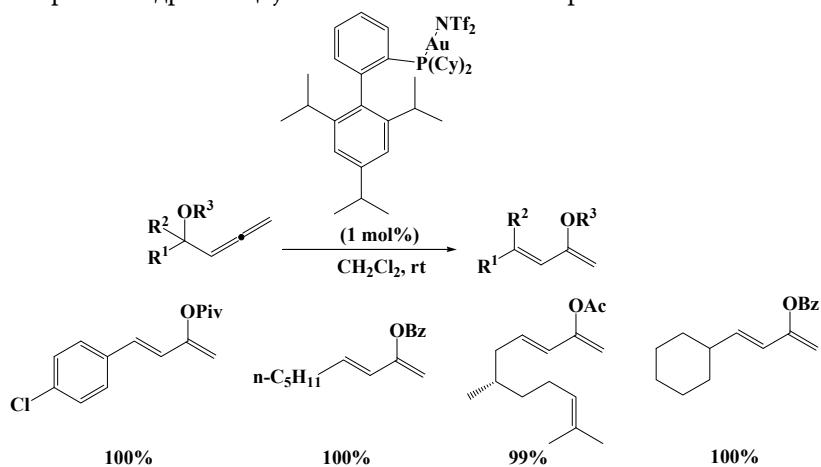
2. Изомеризација аленил карбинол естара

Бузас (*Andrea K. Buzas*) је са сарадницима објавио синтезу низа 1,3-бутадиен-2-ол-а из различитих алена, катализовану комплексима злата. Бутадиен градивни блокови су од значаја за Диелс-Алдер реакције, [4 + 1] циклоадиције и асиметричне хидрогенације. У овом

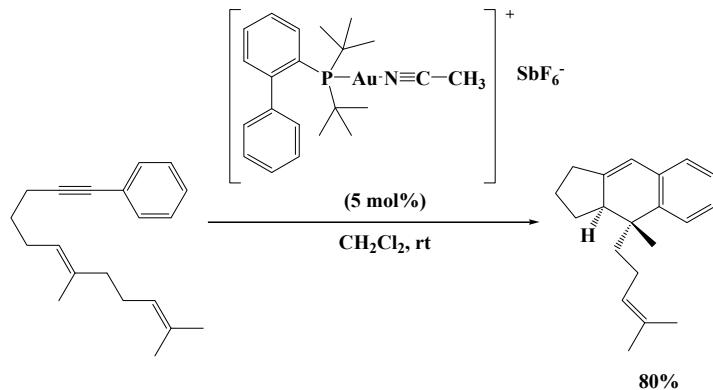
случају, утрошком 1 mol % катализатора (комплекс злата са *XPhos* лигандом), аутори су успели да синтетишу различите бутадиене са приносом до 100% (Слика 9).²⁴

3. Интрамолекулске [4 + 2] циклоадиције арилалкина или 1,3-енина на алкене

Истраживачка група Екаварен (*Antonio M. Echavarren*) објавила је катализовану [4 + 2] циклоадицију диенина, Слика 10, коришћењем стабилних кристала комплекса злата са Бухвалдовим



Слика 9. Изомеризација аленил карбинол естара



Слика 10. Интрамолекулска [4 + 2] циклоадиција арилалкина или 1,3-енина на алкене

(*Buchwald*) лигандом, што је омогућило синтезу фамилије деривата са добром приносом.²⁵

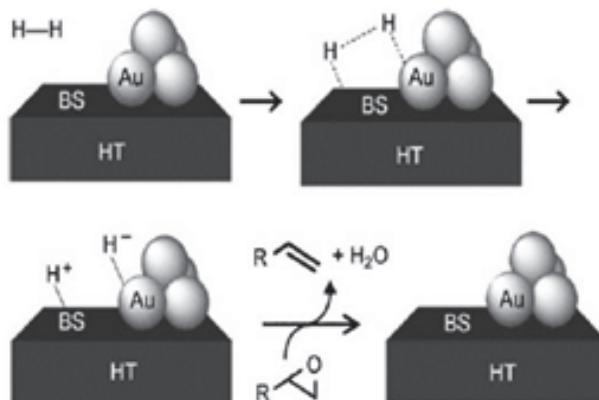
У ову групу реакција убрајају се и бројне синтезе, као што су: циклопропанација, изомеризација енина, Кониа-Енеова (*Conia-Ene*) реакција, 5-ендо-диг карбонциклизацје, Клајзеново (*Claisen*) премештање, стереоселективна синтеза дихидропирана, хидроаминовање алкена и алкина, хидрофункционализација алена са C-, N-, и O- нуклеофилима, Шмит (*Schmidt*) реакција и многе друге.

ХЕТЕРОГЕНА КАТАЛИЗА

У хетерогеном катализитичком процесу реакција се одвија између више фаза, тј. катализатор и реактанти нису истог агрегатног стања. У највећем броју случајева катализатор је чврста супстанца, док су реактанти у гасовитом или течном агрегатном стању.

Хетерогена катализа златом је једнако узбудљива и значајна, а налази примену у индустриској оксидацији угљен-моноксида и активацији малих молекула у хетерогеним фазама. Дуго се сматрало да злато није активно као катализатор, и тада се хетерогена катализа заснивала на примени легура платинске групе метала за хидрогенијацију или оксидацију алкана и алке-

на.^{5,26} Прича се знатно изменила у периоду од 1985-1989. године када се јављају узастопна али независна открића која предвиђају изузетну катализитичку активност злата. Прва од тих реакција, хидрохлоровање етина до винил-хлорида, забележена је од стране Хучингса (*Graham J. Hutchings*). Потом, 1987. и 1989. године, Харута (*Masatake Haruta*) и сарадници објављују радове који показују да је фино дисперговано злато на носачу веома активно за оксидацију CO при ниским температурима, и далеко испод нуле.²⁷ Харута (*Masatake Haruta*) је представио процедуру припреме катализатора која је резултирала врло малим наночестицама, реда величине 2-3 nm, и показао је да је злато активан катализатор CO и H₂ оксидације при температурима до -70 °C. У литератури су предложени различити облици злата (Au^{δ-}, Au⁰ и Au^{δ+}) као катализитички активни на ниским температурима. Потврђено је да експериментални услови директно утичу на облик злата присутан у реакцији, и, у извесној мери, сви облици злата су катализитички активни. Један пример хетерогене катализе приказан је и на Слици 11, за реакцију хетеролитичке дисоцијације водоника на носачу и дехидрогенијације епоксида преко наночестица злата.^{28,29}



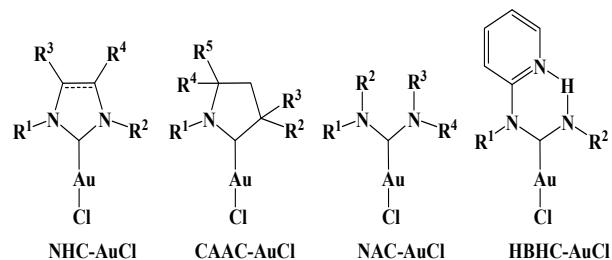
Слика 11. Хетероциклична дисоцијација H₂ и деоксигенација епоксида преко наночестица злата (BS - „basic site”- основа носача за контакт са катализатором, HT - „hydratalcite [HT: Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·nH₂O]”-хидраталцит (чврст носач катализатора), Au/HT може реаговати као високо ефикасан катализатор)²⁸

Даљим испитивањима показано је да фино дисперговано злато на разним носачима има способност да активира многе реакције и нашло је примену у индустријској производњи. Неутрално злато је инертно, али је овим показано колико се дисперзијом у ситне честице мењају његове хемијске особине и постаје катализички активно у многим хемијским реакцијама. Стога би честице мањег пречника засигурно отвориле и развиле потпуно нову грану хемије.

Злато се показало као једнако добар катализатор у обема претходно описаним пољима катализе, за које постоје потпуно различити разлози са хемијске тачке гледишта.

НАЈНОВИЈА ИСКУСТВА И РЕЗУЛТАТИ

Монокарбенски комплекси злата(I) су најчешће коришћени катализатори после фосфинских комплекса злата(I). Они могу бити подељени на четири главне подгрупе, зависно од структуре карбенског лиганда, Слика 12.



Слика 12. Основне групе карбенских злата(I) катализатора

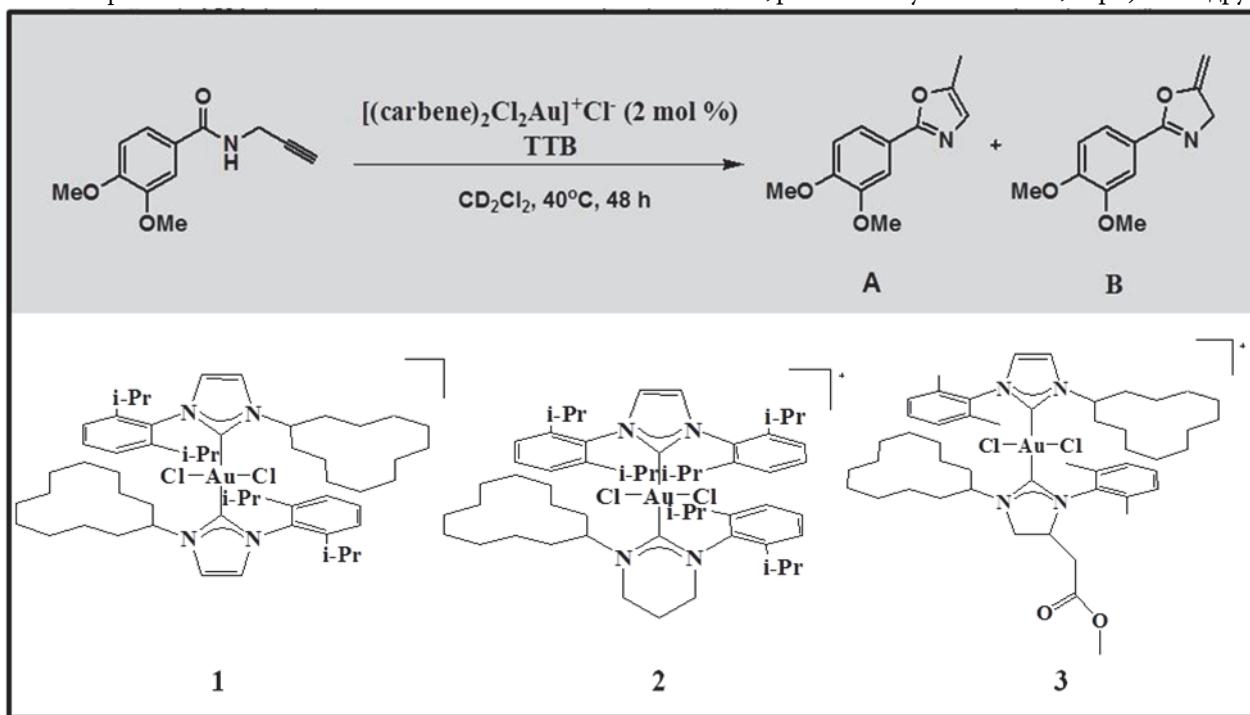
Наше искуство се заснива на примени карбенских комплекса злата као катализатора синтезе оксазола, Слика 13.

У овом случају, бискарбенски комплекси злата(III) показали су се као лошији катализатори од претходно изучаваних карбенских комплекса злата(I).³⁰ Претпоставка је да стерни разлози не дозвољавају лак приступ и супституцију хлорида, као иницијалног корака у катализи. Неки од карбенских комплекса злата(I) су и комецијално доступни, што говори у прилог њиховој изузетној катализичкој ефикасности.

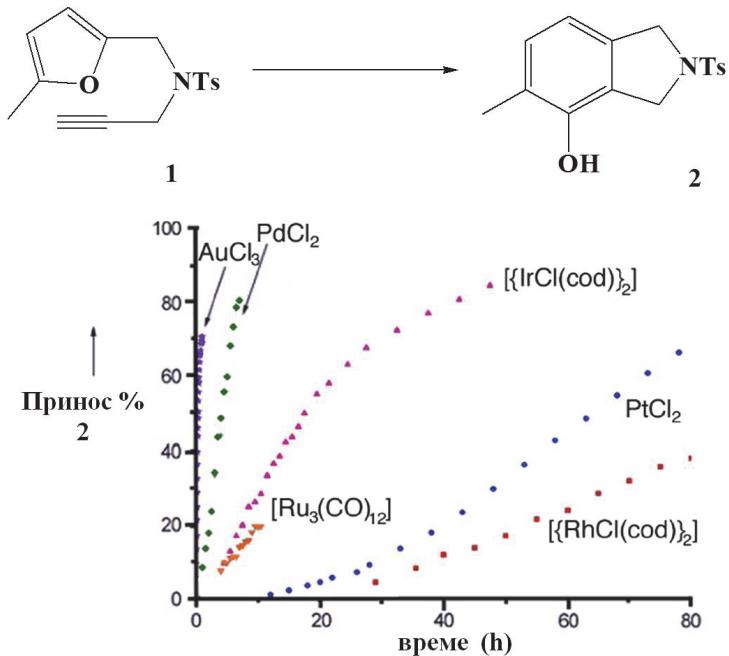
Сва претходно приказана истраживања налазе примену у фармацеутским лабораторијама, где цена катализатора не игра важну улогу с обзиром на чињеницу да крајњи производи реакције имају дакле већу вредност. Неке фармачеутске индустрије чак теже примени скупљих катализатора родијума и палађијума са циљем да добију жељени производ, док се друге више индустријске гране ограничene на јефтиније производе, ослањају на прихватљиву златну алтернативу.

Реакције катализоване златом су далеко бројније од горе наведених у прилог чemu говоре и бројне публикације из ове области.³¹ Оно што је злато учинило готово непрестижним је резултат поређења ефикасности са другим металима, као на примеру датом за реакцију на Слици 14.³²

Са експерименталне тачке гледишта, треба истаћи да једињења злата, у поређењу са великим бројем катализатора базираних на другим металима, су неосетљива на кисеоник. Генерално су компатибилни са воденим условима и једноставни за манипулацију. Шта више, релативно су нетоксични, поређено са дру-



Слика 13. Реакција синтезе оксазола и комплекси злата коришћени као катализатори



Слика 14. Поређење катализичке ефикасности комплекса различитих метала за дату реакцију

гим једињењима метала са карактером Луисових киселина, као нпр. једињењима живе. Питање рециклирања злата на крају процеса се ретко поставља, јер остали трошкови који се тичу реагенаса, времена, радне снаге и молекула за стабилизацију самог злата су већи од злата утрошеног у катализи (у просеку се утроши један атом злата по молекулу катализатора, а и маса катализатора примењеног за добијање једног грама производа је занемарљива).

Поред садашњих примена катализе, успешна примена алтернативних енергетских технологија у будућности ће се директно ослањати на развој нових високо ефикасних катализитичких материјала. На пример, ћелијско гориво, биолошко гориво, водоник гориво будућности и друге технологије, све у основи зависе од откривања и оптимизације веома активних, селективних, и стабилних катализитичких материјала. Јасно је да је велики део свакодневног живота директно и континуирано везан са катализитичким материјалима, дакле, мотивација за даље истраживање и развој ове области је очигледна. Ипак, упркос бројним и разноврсним до сада синтетисаним једињењима злата, и даље постоји потреба за новим катализитичким системима који би поседовали, на пример, већу термичку или редокс стабилност, омогућујући ефикасније или селективније хемијске трансформације.

ЗАКЉУЧАК

С обзиром на незапаженост првих искуства која датирају из 40-их година 20. века, очигледно је да се тада није ни слутило колику катализитичку активност поседују једињења злата. Данас су многобројни есенцијални индустријски процеси катализовани управо овим једињењима, док су органске синтезе готово незамисливе без учешћа катализатора. Једињења злата, како координациона тако и нано-честице, успешно се

примењују у хомогеној и хетерогеној катализи, што је и потврђено бројним публикацијама из различитих области хемије. Захваљујући великим интересовању и многобројним истраживањима у сferи синтетичке хемије, данас са лакоћом и уз добар принос можемо извести некада незамисливе хемијске реакције. У прилог томе говори и чињеница да се преко сто истакнутих светских истраживачких група надмеће у изналажењу нових катализатора злата са унапређеним карактеристикама.

Abstract

GOLDEN CATALYSIS

Mirjana D. Đurović, Živadin D. Bugarčić

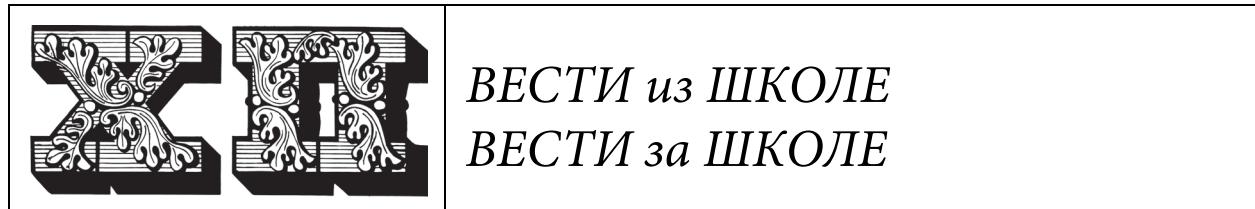
Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Kragujevac, Serbia

Today's synthetic and industrial development is unbreakably linked to the organometallic catalysts. One of the most interesting metal, for over the hundred research groups all around the world, is gold, together with its coordinated compounds as well as nanoparticles. Gold has been marked as the most effective catalyst for the numerous organic synthesis, including: heteroatom nucleophilic addition to unsaturated C-C bonds, hydroarylation, enyne cyclization and other reactions as the use of gold in C-H bond activation, Itoh Aldol reactions and gold catalyzed coupling reactions. The most valuable property of the gold catalysts is that all catalyzed reactions are good yielded with low TON and TOF values. The last achievements in gold catalysis are total-synthesis and dual-catalysis. Today, research and development are focused on the synthesis of the new catalysts with the improved abilities, required for a sustainable chemical prosperity.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, "Inorganic Chemistry" 1st ed. (2001) Prentice Hall, Pearson Education, UK, p. 575

2. Q. Zhou, X. Chen, D. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, **49**, 3513-3516
3. W. Schwemberger, W. Gordon, *Zentralbl.* 1935, **106**, 514
4. P. G. Cassman, G. R. Mayer, F. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, **94**, 7741-7742
5. G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, **13**, 444b-445
6. R. O. C. Norman, W. J. E. Parr, C. B. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1976, 1983-1987
7. Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108** (20), 6405-6406
8. Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 3729-3731
9. J. H. Tales, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* 1998, **110**, 1475-1478, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, **37**, 1415-1418
10. C. G. Yang, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 6966-6967
11. Z. Shi, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 13596-13597
12. A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* 2000, **112**, 2382-2385; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 2285-2288
13. A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122** (46), 11553-11554
14. M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2448-2462
15. A. S. K. Hashmi, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47** (3), 864-876
16. A. K. K. Mourad, Anion-Induced Enantioselective Cyclization Catalyzed by Cationic Gold Catalysts, Berlin 2013, ISBN 978-3-89574-846-2
17. G. L. Miessler, T. A. Donald (2004). Inorganic Chemistry. Upper Saddle River, New Jersey: Pearson Education, Inc. Pearson Prentice Hall. ISBN 0-13-035471-6
18. D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* 2007, **446**, 395-403
19. H. C. Shen, *Tetrahedron* 2008, **64**(34), 7847-7870
20. M. T. Reetz, K. Sommer, *Eur. J. Org. Chem.* 2003, **18**, 3485-3496
21. C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**(18), 2402-2406
22. F. Gasparrini, M. Giovannoli, D. Misiti, G. Natile, G. Palmieri, L. Maresca, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115** (10), 4401-4402
23. N. Marion, R. Gealageas, S. P. Nolan, *Org. Lett.* 2007, **9**, 2653-2656
24. A. K. Buzas, F. M. Istrate, F. Gagósz, *Org. Lett.* 2007, **9**, 985-988
25. C. Nieto-Oberhuber, P. Pérez-Galán, E. Herrero-Gómez, T. Lauterbach, C. Rodríguez, S. López, C. Bour, A. Rosellón, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 269-279
26. J. G. Firth, *Transactions of the Faraday Society*, 1966, **62**, 2566-2576
27. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 1993, **144**, 175-192
28. K. Csankó, P. Sipos, I. Pálunkó, *Catalysts* 2012, **2**(1), 101-120
29. A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, **50**, 2986-2989
30. M. D. Đurović, M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, Ž. D. Bugarčić, у претпреми за издавачтво
31. D. Benítez, N. Shapiro, E. Tkatchouk, Y. Wang, W. Goddard, F. D. Toste, *Nature Chem.* 2009, **1**, 482-486
32. A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey, J. W. Bats, *Org. Lett.* 2004, **6**, 4391-4394



ВЕСТИ из ШКОЛЕ ВЕСТИ за ШКОЛЕ



Игор МАТИЈАШЕВИЋ, Катедра за наставу хемије, Хемијски факултет Универзитета у Београду, е-пошта: igormat@chem.bg.ac.rs
Др Петар РИСТИВОЈЕВИЋ, Иновациони центар Хемијског факултета д.о.о у Београду, е-пошта: p.ristivojevic@chem.bg.ac.rs

О ПРОПОЛИСУ У ОСНОВНОЈ ШКОЛИ

УВОД

Средином новембра прошле године одржали смо час на тему прополиса у ОШ „Краљ Петар Први“ (богадска општина Стари Град).

Тема часа изабрана је на основу два разлога. Први разлог је тај што се у медијима учестало пише о прополису те су ученици узраста 13-14 година могли бити у прилици да тако чују о прополису. Имајући у виду колико медији могу „искривити слику“, поставља се питање шта школа и наставник хемије могу учинити како би ученици благовремено сазнали о својствима природних производа, какав је прополис, у циљу правилне изградње знања и ставова о супстанцима из свакодневног живота. Други разлог је тај што се други ау-

тор (П. Р.) у оквиру своје дисертације [1] бавио испитивањем хемијског састава и биолошких својстава прополиса топола типа из различитих региона Србије и неколико других земаља (утврђивање везе између географског и ботаничког порекла прополиса) као и испитивањем антиоксидативних и антимикробних својстава прополиса из Србије. На овај начин могли су ученици „из прве руке“ сазнати резултате ових истраживања.

О прополису јеписано у Хемијском прегледу [2]. Стога ћемо у овом раду превасходно описати како је час одржан. Приказаћемо и резултате анкете који све-доче о томе да је час био успешан.

Часу су присуствовала 22 ученика седмог и осмог разреда (отприлике једнак број), као и директор школе, школски педагог и наставница хемије. Ученици седмог разреда почели су да обрађују „Структуру супстанце“, трећу наставну тему према наставном програму [3]. Према наставном програму за 7. разред претходно градиво обухвата: а) лабораторијски прибор и посуђе и технике рада са истим (на пример, држање епрувете, пресипање течности у епрувету из реагенс боце, или неког другог суда, сипање чврсте супстанце у епрувету, мешање садржаја епрувете); б) појам супстанце, њени облици (чиста супстанца и смеша) и раздвајање компоненти смеше. Претходно обрађено градиво према наставном програму за 8. разред обухвата: метали и неметали и њихова једињења (оксиди, хидроксиди, киселине и важније соли) [4]. Присуство ученика оба разреда захтевало је нова решења у избору садржаја и дидактичког приступа.

Час је имао четири дела. Први део био је посвећен провери познавања појма смеша. Други део часа односио се на дидактичку игру. Наиме, ученицима није била позната тема часа, па је решење игре асоцијације било у функцији најаве о чему ће бити речи у наставку часа. Следећи део био је посвећен физичким својствима и хемијском саставу прополиса. У последњем делу било је речи о географском и ботаничком пореклу прополиса и о резултатима истраживања прополиса из Србије. У последњем делу наглашен је значај прополиса у савременом друштву. Час је трајао око 35 минута. На крају су ученици попунили анкетни лист. Аутори рада наземенично су се смењивали у излагању.

ОПИС ЧАСА

На почетку часа навели смо чиме се бавимо: дидактиком хемије и аналитичком хемијом (К1)^{a)}. С обзиром на то да је мала вероватноћа да ученици знају шта означава дидактика хемије, дефинисали смо је као „делатност чија је сврха проучавање наставе хемије у школи“ (К2). Даље смо указали да се особа, која се бави аналитичком хемијом, често назива аналитичарем. Потом смо ученицима поставили питања: „Шта је аналитичка хемија?“ и: „Чиме се аналитичари баве?“. Иако је било одређених коментара, било је неопходно дати сажети одговор: „Аналитичка хемија је грана хемијске науке која се бави проучавањем састава супстанце. Поред аналитичке хемије, друге гране јесу неорганска хемија, органска хемија, биохемија и физичка хемија. Аналитичари се најчешће баве одређивањем квалитативног и квантитативног хемијског састава смеша“ (К3).

Последња реченица одредила је даљи ток првог дела часа. Постављено је питање шта су смеше. Помоћу неколико алтернативних питања (на пример, да ли је ваздух смеша или чиста супстанца, да ли је флаширана вода чиста супстанца или смеша итд.) проверавали смо познавање тог појма. У следећем кораку

приказали смо етикету једне флаширане воде, и питали смо ученике шта на етикети указује на квалитативни, а шта на квантитативни састав. Нагласак на појму смеша произилазио је из чињенице да је прополис смеша (К4).

(К1) Први аутор (И.М.) бави се дидактиком хемије, док се други аутор (П.Р.) бави аналитичком хемијом.

„Наша школа“, нажалост, не остварује у дољној мери васпитну улогу. Иако васпитање и образовање „иду руку под руку“ и блиско су повезани, у педагогији се с разлогом прави извесна разлика између ове две категорије. Сваки наставник има задатак да васпитава. У случају наставе хемије ученике треба подстицати да развијају позитивне ставове према хемији и хемичарима. Тај васпитни утицај треба започети већ с првим часом хемије у основној школи не само причањем о томе шта је то хемијска струка, о томе шта ради хемичари, које су његове/њене одговорности према друштвеној заједници, већ и путем директне интеракције са струком и људима из струке. Отуда се препоручује да ученици посећују радна места хемичара (амбијентална настава), али исто тако и да хемичари дођу у школу и са ученицима разговарају о свом позиву.

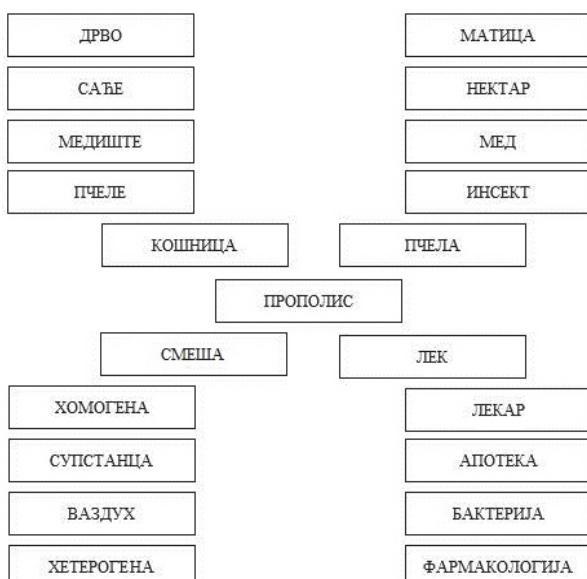
(К2) Дидактичари хемије с правом би могли приговорити на одабрану дефиницију као „уску“. Ипак за тај узраст је довољна, јер намера часа није била да ученици детаљније слушају о томе. Међутим, верујемо да чак и та једна реченица из које ученици могу чути да постоји занимање/посао који се зове дидактика хемије, и да људи „проучавају“ наставу хемије, има, у контексту онога што је речено у К1, одређени васпитни значај.

(К3) Оправданост питања произашло је из очекивања да су ученици на почетку учења хемије чули о гранама хемије. Један ученик се изјаснио позитивно о часу баш зато што је научио да је аналитичка хемија грана хемијске науке. Дату дефиницију аналитичке хемије аналитичари би свакако окарактерисали као „уску“ (видети [5]), али пуно одређење аналитичке хемије на том узрасту (или у контексту одржаног часа) није било могуће дати.

(К4) Ученици су одговорили на постављена питања.

Прелазак на други део часа урађен је тако што је ученицима саопштено да је други аутор (П.Р.) одређивао квалитативни и квантитативни састав једне смеше настале у природи, а коју из тог разлога називамо природним производом. У игри асоцијације може се открити који је то природни производ (К5). Поља асоцијације приказани су на слици 1. Ученици су открили коначно решење, укључујући и решења свих колона (К6).

^{a)}Додатни коментари означени су словом К и бројевима 1,2...



Слика 1. Садржај поља у игри асоцијације

(K5) На интернету се може наћи једноставно упутство за прављење игре асоцијације у програму PowerPoint 2010 [6], мада се без проблема може применити и на раније верзије овог програма (ми смо користили ово упутство и PowerPoint 2003).

(K6) Нисмо унапред могли претпоставити какав ће исход бити у игри, мада смо сумњали да ће ученици решити асоцијацију. Ипак, један ученик је у томе успео.

Трећи део часа односио се на физичка својства и хемијски састав прополиса. Било је речи о следећем: а) шта је то прополис и како настаје у природи, б) која је улога прополиса у пчелињем друштву и в) примена прополиса у античком периоду (K7).

(K7) Чини нам се да је потребно приказати које реченице смо ученицима саопштили, односно планирали да саопштимо (последње питање није постављено и деломично је промењен редослед реченица): „Реч прополис потиче од грчких речи „про“, што значи пре, испред, и „полис“, што значи град, заједница. Улаз у пчелињу кошници је облепљен прополисом, што указује на порекло речи прополис „испред града“. Прополис је природна, лепљива смеша, коју праве одређене врсте медоносних пчела (*Apis mellifera*) мешајући лепљиви биљни материјал, најчешће у облику смоле са воском и ензимима. Смоле представљају продукте лучења биљака и могу се наћи на кори, листовима, пупољцима. Пчеле прополисом попуњавају пукотине у зидовима кошнице, те на тај начин штите друштво од спољашњих утицаја, посебно од других инсеката и глодара. Човек користи прополис више од два миленијума. На пример, древни Египћани су прополис користили као један од састојака смеше за мумифицирање, док су га Стари Грци и арапски лекари користили у медицинске сврхе, на пример за поспешивање за-

растанаја рана. Сви наведени природни производи садрже већи број хемијских једињења.

У пчелињем друштву, пчеле према улози коју имају у свом друштву, класификоване су у три групе. [Пре наставка излагања, поставити питања: „Знате ли које су то групе?“ и „Које пчеле праве мед?“]. Лепљиву супстанцу биљног порекла (смolu) прикупљају пчеле не старије од две недеље. Пчеле прикупљају биљни материјал током топлијег дела дана, јер је тада смола мекана, и мешају је са пљувачним соком који садржи ензиме. Тако прерађену биљну смолу пчеле у кошници мешају са воском и даље је користе као градивни и заштитни материјал. [На крају показати слику пчеле и питати: „С којим делом тела пчеле прикупљају нектар, полен и смолу.“]

У следећих неколико минута било је речи о физичким својствима прополиса: агрегатно стање, боја (што су могли да виде на основу фотографије неколико врста прополиса, која је приказана путем слајда), мирис, ниска температура топљења, укус. Ниску температуру топљења показали смо грејањем комадића прополиса помоћу пламена шпиритусне лампе (K8). Том приликом показали смо, нагињањем епрувете, да је прополис у течном стању врло вискоzan.

(K8) Употреба шпиритусне лампе није најбољи начин да се прикаже релативно ниска температура топљења прополиса, јер се оне крећу у распону од 85 °C до 105 °C што зависи од хемијског састава [7], а лампа обезбеђује вишеструко вишу температуру пламена. Према томе, употреба шпиритусне лампе само је убрзала загревање (довољно је око минут). У току писања овог рада, проверили смо да ли би кључала вода отопила комадић прополиса у басто епруветама 16x160 mm. Потребно је око 3 минута да би отпочело топљење, али се не могу постићи једнаке промене као и при употреби лампе, па је из тог разлога такав приступ погодан само за индивидуални/группни рад, али не и за фронтални. У том случају, наведени приступ могао би се врло лако превести у проблемску ситуацију из које би ученици сами могли закључити релативну температуру топљења прополиса.

Последње физичко својство уведено је на следећи начин: „Битна карактеристика сваког једињења јесте његова растворљивост у одређеним супстанцама које зовемо растворачи. [Потом је постављено ученицима питање да наведу неколико растворача.] С обзиром на то да је прополис смеша, очекује се да се одређена једињења боље растварају у једним растворачима, а нека друга једињења у другим растворачима. Проверићемо да ли се прополис раствара у води и етанолу“. Потом смо поделили прибор и посуђе (K9). Тада се приступило индивидуалној реализацији огледа на начин да је упутство саопштавано корак по корак (K10). Након тога ученици су изнели запажања (K11). За крај овог дела систематизовали смо запажања наводећи да прополис

садржи једињења која се растварају у етанолу, али да етанол не може растворити све састојке прополиса.

(K9) При реализацији учења/подучавања уз помоћ огледа увек је важно питање када треба поставити потребан прибор, посуђе и супстанце. Погрешно би било сматрати да то увек треба учинити пре часа, како би се избегао губитак времена приликом дељења потребног материјала ученицима на часу. Најважнији разлог да се определимо за другу варијанту јесте тај што би ученици из знатижеље усмеравали пажњу на материјал, да смо га поделили пре часа. У таквим ситуацијама час би био ремећен честим опомињањем ученика.

Распоред клупа (клупе за једног ученика) у ученицима био је такав да су четири клупе чиниле једно „острво“. Стога су четири ученика имала на располагању сталак са четири епрувете (у којима су били комадићи прополиса) и по две пластичне бочице од 50 cm^3 ; у једној је била вода, док је у другој био 95% етанол (ученицима је речено етанол). На бочицама су биле одговарајуће етикете.

(K10) Корак по корак инструкција била је урађена на следећи начин: а) прво су ученици имали прилику да истресу из епрувета комадиће прополиса и да осете његов мириш (јер је претходно речено да је мириш интензиван и карактеристичан) и да виде како топлота тела омекшава комадиће прополиса; б) потом је проверено како држе епрувету; в) први аутор је показао како се правилно епрувета држи, како се сипа течност у епрувету из реагенс боце и како се меша садржај епрувете; г) исте кораке су ученици понављали. Од интереса је напоменути да је било потребно указати код неких ученика како се правилно ради са епруветом.

(K11) При додатку воде не примећују се промене, ни у дужем временском периоду, док се по додатку етанола врло брзо уочава бојење течности (тамно) жутом бојом.

Прича о хемијском саставу била је веома сажета зато што ученици нису учили органску хемију. Ипак, нагласили смо да прополис чини више од 300 до сада идентификованих једињења. Пошли смо од најопштије класификације једињења на неорганска и органска (што смо очекивали да ће ученици знати). Прича о заступљености неорганских једињења започели смо питањем: „Како су неорганска једињења класификована?“ Полазећи од ученичких одговора: оксиди, хидроксиди (базе), киселине и соли, речено је да прополис садржи соли одређених метала. Тада смо могли укључити и ученике седмог разреда, постављањем питања: „Како се зову честице које граде соли?“ С обзиром на то да се анализе присуства анјона ретко раде, приказали смо слайд са написаним симболима неких метала чији су катјони присутни у прополису и питали смо их да именују елементе. Пошто се међу симболима били и симболи калијума и калцијума, питали смо их колико би наелектрисање требало да имају катјони ових метала.

У вези с органским једињењима највише што смо у датим околностима могли да урадимо јесте да истакнемо како се зову најзаступљенија једињења у смолама које улазе у сатав прополиса (тзв. фенолна једињења) и у воску (тзв. естри). Ради јасније слике о органским једињењима, показали смо слайд са кекилеовим формулама метана, етанола, бензена и једног фенолног једињења (кверцетин). Овим смо желили да покажемо да је структура молекула фенолних једињења сложенија, у односу на молекуле метана, етанола и бензена (о којима ће понешто учити у другом полуодишту, тј. дододине), али не у броју заступљених хемијских елемената, већ у бројности њихових атома. У вези са естрима, рекли смо да ће о томе учити у другом полуодишту осмог разреда и да тада питају наставницу који естри су најзаступљенији у прополису.

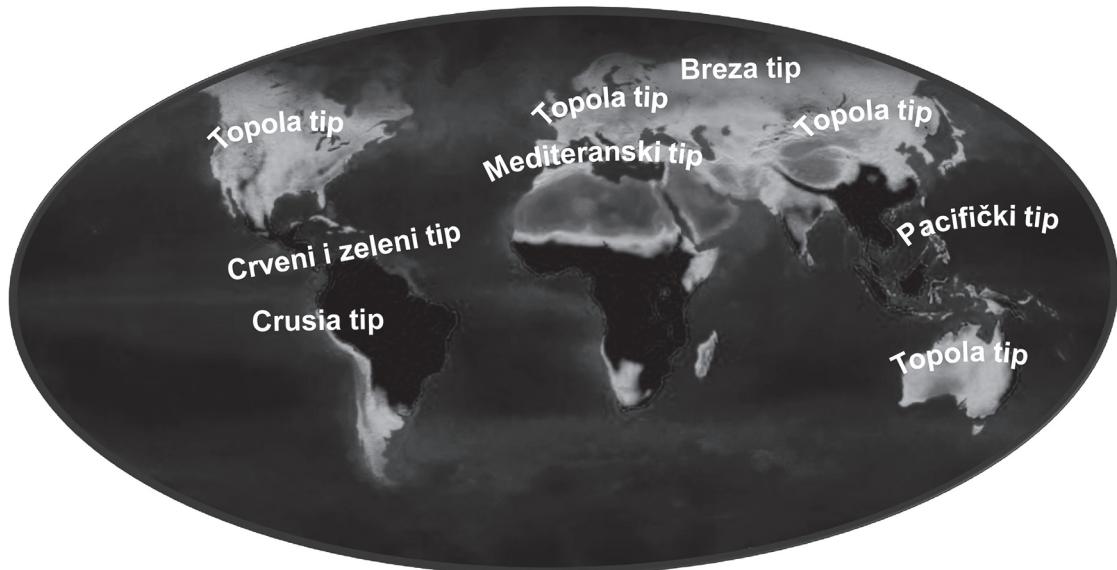
У следећем кораку, настојали смо повезати хемију и географију. Ученицима је речено да се обојеност прополиса разликује у зависности од географског подручја (регије, државе), што је опет повезано са различитим хемијским саставом (K12). Како је познато седам врста прополиса, чија се имена изводе према ботаничком пореклу и регијима/државама из које потичу, показали смо слайд са картом света (слика 2), а потом смо питали ученике да именују означене регије/државе (на пример регија Медитерана, државе Русија, Бразил итд.) (K13).

(K12) Подсећања ради, већ су имали прилику да виде слайд са фотографијама прополиса из различитих региона.

(K13) Ученици су без проблема именовали сваку регију/државу.

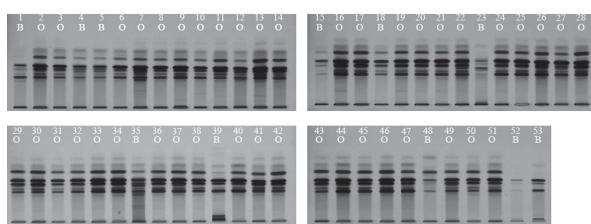
Увод у наредни део часа започео је реторичким питањем зашто се састав, тј. боја прополиса разликује од регије до регије.

У четвртом делу часа било је речи о проучавању прополиса из Србије. Пошло се од тога да је у Србији заступљен топола тип прополиса, као и у осталим земљама где је карактеристична умерено континентална клима, а да су истраживања другог аутора показала да у зависности од ботаничког порекла у Србији постоје две варијанте прополиса топола типа (тзв. „оранџ и плави“ тип прополиса). Најпре је речено да се таква проучавања заснивају на примени бројних аналитичких техника као што су хроматографија, спектрофотометрија, масена спектрометрија. Једна од наведених техника била је и танкослојна хроматографија. Речено је да су хроматографске технике данас међу највише коришћеним техникама, које омогућавају квалитативну и квантитативну анализу, као и раздавање састава смеше. Ради јасније представе шта се може постићи танкослојном хроматографијом, наведен је пример утврђивања да боју бомбона обично чини смеша неколико боја и да се хроматографијом може утврдити које боје улазе у састав бомбона. Путем анимације појашњено је како функционише танкослојна хроматографија. Истовремено, ученицима су показане хроматографске каде и плочица (K14). Овим



Слика 2. Подела прополиса према ботаничком и географском пореклу. На часу је приказана карта света са означеним границама између држава

је омогућено да се нешто више каже о анализи коју је спровео други аутор. Наравно, мало шта се могло рећи о самом поступку, осим да је за танкослојну хроматографију коришћен алкохолни екстракт прополиса (K15). Потом је показан слайд на коме су приказане фотографије хроматограма (хроматографска плочица након завршене анализе), осветљене под УВ светлом (слика 3), на које су нанети узорци прополиса из различитих крајева Србије (K16). Ученицима је објашњено да се на основу боје зона присутних у узорку, узорци прополиса могу поделити на два типа прополиса, тј. узорци који садрже оранџ и жуте зоне су класификовани као „оранџ“ тип прополиса, док су узорци који садрже плаве зоне класификовани као „плави“ тип прополиса (K17). Указано је да се ради о варијацијама у саставу, као последици различитих ботаничких извора, доступних пчелама приликом производње прополиса.



Слика 3. Фенолни профил оранџ и плавог типа прополиса добијен високоефикасном танкослојном хроматографијом. О-ознака за оранџ тип прополиса, В-ознака за плави тип прополиса; слика, уз додатну обраду, преузета је из референце 1.

На крају је указано да прополис поседује снажно антимикробно својство, што је такође био део истраживања другог аутора. Ради јаснијег предочавања шта се под тим подразумева, ученицима је речено зашто се храна држи у фрижидеру, зашто се намирнице термички обрађују и зашто се у многим ситуацијама до-

дају супстанце које спречавају развој бактерија, те да се у ту сврху може користити прополис (K18). Ученицима је такође речено да се користи у савременој медицини у третману грипозних стања, инфекције грла, као и за јачање имуног система. Зато смо на крају нагласили да савремени човек у последњих неколико деценија све више увиђа корист од прополиса као лека.

(K14) За овај део часа планирали смо оглед, или услед временског ограничења то није било изводљиво.

(K15) Тиме је продубљен смисао употребе претходно урађеног огледа. Ученицима је речено да се течни, обожани слој зове алкохолни екстракт.

(K16) Показан је слайд са картом из којих регија Србије је узоркован прополис, као и слика на којој се види како хемичар (други аутор) уз помоћ пчелара узоркује прополис на терену.

(K17) Ради се о поједностављеној интерпретацији, јер је коначан одговор резултат примене сложених статистичких метода анализе података.

(K18) Један ученик је навео да је час био користан управо из разлога што је чуо да прополис испољава својства природног антибиотика. Показан је слайд са неколико фотографија прополиса који се купује у аптеци (указано је да се ради о алкохолном екстракту).

На крају излагања поставили смо (убичајено) питање да ли неко жeli да постави питања (којих није било) и поделили смо анкету са пет питања. Сви ученици (22) су попунили анкетни листић. Следе резултати.

1. Да ли вам је час био занимљив? Наведите разлоге.

Сви ученици су навели да им је час био занимљив. Углавном су наводли да је час био занимљив јер су „научили нешто ново“, а такође и због огледа и игре асоцијација.

2. Да ли вам је час био користан? Наведите разлоге.

Изузимајући једног ученика, који је као одговор навео: „Можда. Не знам да ли ће ми ово икада требати“, други ученици су се изјаснили да им је час био користан, углавном из разлога што су сазнали нешто ново. Интересантно је навести следећи разлог: „Да, јако, зато што ћу се бавити пчелама“.

Један од суштинских принципа доброг подучавања/учења јесте да наставници треба да пројектну у ученичка интересовања. То се у пракси ретко дешава. А лако је. Дакле, препорука је наставницима да питају ученике о томе шта их интересује. Најједноставније је рећи да ученике ништа не интересује. То није тачно.

3. Да ли је неки део часа на вас оставио најбољи утисак? Наведите који је то део часа и истакните разлоге избора.

Огледе (било онај који су гледали – топљење проплиса, било онај који су радили – растварање прополиса) и игру асоцијације је навело 18 ученика.

4. Да ли је час испунио ваша очекивања? Наведите разлоге.

Сви ученици су потврдно одговорили, а као разлог углавном су наводили да је час био заједнички, забаван, поучан. Заправо, можда ће следећа два објашњења боље илустровати ученичко расположење: „Мислила сам да ће да буде досадније, али уопште није, баш напротив, било је веома занимљиво“, и: „Ја нисам имала некаква очекивања јер су ми рекли да треба да идем на неко предавање, међутим сада сам потпуно задовољна и може се рећи да су моја очекивања испуњена“.

5. Да ли бисте данашњи час препоручили и другим ученицима, вашим вршњацима?

Сви ученици су потврдно одговорили.

Резултати анкете указују да је час био успешан. Стога, надамо се да ће колеге приступити подучавању о прополису, било према изложеном моделу, било према сопственом плану. Или, ако то већ не може бити час о прополису (јер програмом није предвиђено), онда се могу организовати наставне ситуације у оквиру градива који је предвиђен наставним програмима [3,4] путем којих би ученици понешто научили и о прополису. (За једну идеју погледати К8).

На крају и у овом раду, као што смо урадили и у неколико претходних [8,9], указаћемо на нужност НТД (наука-технологија-друштво) приступа учењу/подучавању хемије. Учење хемије изискује велики когнитивни напор, који ће ученици утрошити само ако часове хемије појме као корисне. У том смислу показали смо да је прополис одлична тема.

ЗАХВАЛНИЦА

Чланак је резултат рада на пројектима ОИ 179048 и ОИ 172017, које финансира Министарство просвете,

науке и технолошког развоја. Захваљујемо се Драгици Крвавац, професорки физике и наставнику хемије у ОШ „Краљ Петар Први“ која је омогућила да се овај час реализује, као и Младену Стевановићу, директору школе, на сарадњи. Такође, захваљујемо се др Санји Југурић Шипки, ванредном професору Хемијског факултета у Београду што је препоручила колегиници Крвавац да ми одржимо час.

Abstract

ABOUT PROPOLIS IN PRIMARY SCHOOL

Igor MATIJAŠEVIĆ, University of Belgrade–Faculty of Chemistry, igormat@chem.bg.ac.rs

Dr Petar RISTIVOJEVIĆ, Innovation center of the Faculty of Chemistry, p.ristivojevic@chem.bg.ac.rs

Last year in November we performed a lecture about propolis in a primary school “Kralj Petar Prvi” in Belgrade. In this paper, we described interactive class about physical, chemical and biological properties of propolis as natural substance. Students were performed several experiments regarding to propolis such as solubility, melting point, sensor properties. According to the survey, lecture was successful. Our recommendation is that teachers should teach about propolis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ристивојевић, П., *Одређивање хемијској састава, антиоксидантних и антимикробних својстава прополиса појола штита из различитих региона Србије*. Докторска дисертација, Универзитет у Београду–Хемијски факултет, 2014.
2. Миловановић, И., Прополис. Хемијски прејелег, 2006, 47(1), 8–10.
(Искористићемо прилику да прокоментаришемо често навођену „дефиницију“ прополиса, коју је навео и аутор цитираног чланка: „Прополис је природни производ који сакупљају пчеле радилице са лепљивих пупољака дрвећа“ (стр. 8). Наиме, пчеле прикупљају одређене „бильне излучевине“ (стр. 8), тј. смеше сложеног састава, а потом их мешају са воском и под утицајем одређених ензима, који улазе у састав пчелиње плувачке долази до стварања прополиса – смеше још сложенијег састава. Дакле, чини нам се да би правилније било рећи да пчеле праве прополис.)
3. Правилник о наставном програму за седми разред основног образовања и васпитања. Службени листник РС – Просветни листник, 2009, 57(6), 53–58.
4. Правилник о наставном програму за осми разред основног образовања и васпитања. Службени листник РС – Просветни листник, 2010, 58(2), 76–83.
5. Harvey, D., Analytical Chemistry 2.0 (electronic version). Copyright: David Harvey, 2009. (http://acad.depauw.edu/harvey_web/eText%20Project/_AnalyticalChemistry2.0.html, 24.1.2015.)
6. Радловачки, С., Игра асоцијација, н.д. (<https://karanovicilorad.files.wordpress.com/2012/10/igra-asocijacija.pdf>, 24.1.2015.)
7. Bogdanov, S. and Bankova, V., The Propolis Book – Propolis: Origin, Production, Compostion (chapter 1), pp. 1–15, www.bee-hexagon.net, 2012.
8. Королија, Ј. Н., Тошић, М. и Матијашевић, И., Учење о адитивима у храни путем огледа. Хемијски прејелег, 2014, 55(3), 72–76.

9. Королија, Ј. Н., Ђурђевић, Ј., Тошић, М., Матијашевић, И. и Гутман, И., Хлеб у настави хемије у основној школи. *Хемијски芥eileg*, 2014, 55(4), 106–111.



ВЕСТИ ИЗ СХД

ИЗВЕШТАЈ СА СВЕЧАНЕ СКУПШТИНЕ СРПСКОГ ХЕМИЈСКОГ ДРУШТВА

Свечана скупштина Српског хемијског друштва одржана је 3. децембра 2014. године у Свечаној сали Српске академије наука и уметности у Београду.

Председник Друштва Живослав Тешић отворио је Скупштину, поздравио присутне чланове, и госте Друштва. У даљем обраћању, председник Тешић, је подсетио на најзначајније активности Друштва у овој години и најавио активности у следећој години.

У складу са традицијом, прошлогодишњи добитници Медаље за трајан и изванредан допринос науци и Медаље за прогалаште и успех у науци одржали су предавања, која ће бити објављена и у неком од наредних бројева „Хемијског прегледа“.

Добитник Медаље за трајан и изванредан допринос науци за 2013. годину, Миљенко Перић, одржао је предавање: „Теоријска молекулска спектроскопија“.

Добитник Медаље за прогалаште и успех у науци за 2013. годину, Јована Богоевски одржала је предавање: „Синтеза и карактеризација bis (imidazolin-2-imin) карбенских комплекса Pt(II) и Pd(II)“.

Секретар Друштва, Р. Баошић, је у име Комисије за јавна признања, известила о овогодишњим наградама и признањима Друштва.

Студентска признања – Специјално признање и Годишња награда – намењена су најбољим дипломираним студентима хемије и хемијске технологије на Универзитетима у Србији, који су, према Правилнику о наградама СХД, дипломирали у времену од 1. јула претходне године до 30. јуна текуће године са просечном оценом изнад 9,50. Награђени студенти добијају двогодишње бесплатно чланство у Друштву и двогодишњу претплату на *Journal of the Serbian Chemical Society*.

За 2014. годину **носиоци Специјалног признања** су:

Јована Јованов, Технолошки факултет, Нови Сад – 9,53

Бојан Тодоровић, Технолошки факултет, Нови Сад – 9,55

Милица Ђуђуз, Технолошки факултет, Нови Сад – 9,62

Биљана Гвоздић, Технолошки факултет, Нови Сад – 9,70

Јована Ђуран, Технолошки факултет, Нови Сад – 9,79

Моника Варга, Технолошки факултет, Нови Сад – 9,85

Ивана Пајчин, Технолошки факултет, Нови Сад – 9,94

Александар Салим, Хемијски факултет, Београд – 9,74

Александра Ванчевска, Хемијски факултет, Београд – 9,77

Стефан Илић, Хемијски факултет, Београд – 9,90

Марија Зорић, Хемијски факултет, Београд – 9,97

Ана Доброта, Факултет за физичку хемију, Београд – 9,89

Ана Станојевић, Факултет за физичку хемију, Београд – 9,97

Данка Ђоровић, Технолошко-металуршки факултет, Београд – 9,61

Љиљана Живанић, Технолошко-металуршки факултет, Београд – 9,76

Филип Спасојевић, Технолошко-металуршки факултет, Београд – 9,88

Данијел Мијаиловић, Технолошко-металуршки факултет, Београд – 9,92

Дарија Жилић, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,53

Ана Латковић, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,53

Стефан Ђорђиевски, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,55

Тајана Ђуркић, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,58

Емилија Бркљач, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,61

Алма Зуљи, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,64

Татјана Мајкић, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,64

Марко Павловић, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,66

Кристина Соса, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,69

Кристина Тот, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,71

Маја Вукић, Природно-математички факултет,
Нови Сад – 9,79

Јадранка Тот, Природно-математички факултет,
Нови Сад – 9,79

Дијандре Пинтаћ, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,82

Софија Бекић, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,85

Тамара Томин, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,88

Анита Карловић, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,91

Бојана Благојевић, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,94

Марко Шолић, Природно-математички факултет, Нови Сад – 9,97

Јелена Тошовић, Природно-математички факултет, Крагујевац - 9,89

Добитници Годишње награде СХД за 2014. годину, признања које носи и новчану награду, су шесторо најбољих студената. Управни одбор је прихватио предлог Комисије за јавна признања да уместо пет, као стоји у Правилнику, шесторо студената буде нарађено Годишњом наградом, јер су на шест факултета дипломирали студенти са **просечном оценом 10,00**:

Марко Пешић, Природно-математички факултет, Ниш – 10,00

Иван Терзић, Технолошко-металуршки факултет, Београд – 10,00

Душан Димић, Факултет за физичку хемију, Београд – 10,00

Тамара Апостоловић, Природно-математички факултет, Нови Сад – 10,00

Ђорђије Трипковић, Технолошки факултет, Нови Сад – 10,00

Стефан Вучковић, Хемијски факултет, Београд – 10,00

Финансијски део награда, за ову годину, за петоро студената обезбедили су Природно-математички факултет и Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, на чemu СХД захваљује, док је за једног студента награду обезбедило Српско хемијско друштво.

Друга група признања везана је за избор **почасних и заслужних чланова СХД** које се стиче предањом активношћу у Друштву и у доприносима у области хемије.

Ове године за **почасне чланове** изабрани су: **Иванка Поповић** и **Слободан Милоњић**.

За **заслужне чланове** изабрани су: **Дарко Стеванов-Павловић** и **Милош Ђуран**.

У 2014. години СХД је доделило **Захвалнице** до мајнима Републичког такмичења из хемије и то:

Основној школи „**Јосиф Костић**“ из Лесковца, као знак признања за подршку организацији Републичког такмичења из хемије за ученике основних школа и **Хемијском факултету Универзитета у Београду**, као знак признања за подршку организацији Републичког такмичења из хемије за ученике средњих школа.

У 2014. години СХД је доделило **Похвалнице** за постигнут успех на Међународној хемијској олимпијади: за освојену сребрну медаљу **Алексија Милошављевићу**, а за освојене бронзане медаље **Марку Нешићу**, **Давиду Копривици** и **Милошу Селаковићу**.

Стручна и научна признања Друштва за допринос развоју хемијске мисли у нас уручена су:

Миоимиру Ранђеловићу - **Медаља за изванредне резултате у настави**, као израз признања за унапређење наставе хемије у основној школи

Полини Благојевић - **Медаља за проглаштво и успех у науци**, као израз признања за резултате у области хемије природних производа

Велимиру Попсавину - **Медаља за трајан и изванредан допринос науци**, као израз признања за до-принос развоју органске и медицинске хемије.

У оквиру предавања из историје хемије, Снежана Бојовић је подсетила на активности Александра Деспића које је одабрала из његове богате биографије.

На крају, председник Тешић је још једном честио добитницима признања и позвао присутне на наставак дружења уз коктел. Фото галерија се налази на www.shd.org.rs.

Рада Баошић
секретар Друштва