



Univerzitet u Beogradu  
Fakultet za fizičku hemiju

Ivan R. Nikolić

# **Transesterifikacija triglicerida potpomognuta hidrodinamičkim kavitacionim postupkom**

Doktorska disertacija

Beograd, 2023.



University of Belgrade  
Faculty of Physical Chemistry

Ivan R. Nikolić

# **Triglyceride transesterification assisted by hydrodynamic cavitation process**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2023.

Mentori:

1. dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu
2. dr Borivoj Adnađević, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju u penziji, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

1. dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu
- 

2. dr Bojana Nedić Vasiljević, vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu
- 

3. dr Aleksandar R. Popović, redovni profesor Hemijskog fakulteta, Univerzitet u Beogradu
- 

Datum odbrane \_\_\_\_\_ 2023. godine

## Zahvalnica

Ovu disertaciju posvećujem svojoj supruzi Sandri i svojoj deci, Heri i Martinu, koji su mi sve vreme bili osnovni izvor podrške i beskrajnog razumevanja tokom ovih doktorskih studija.

Najveću zahvalnost dugujem svojim mentorima, dr Borivoju Adnađeviću, bez čijeg velikog znanja, strpljenja u radu sa mnom, sugestija, saveta i bezrezervne podrške ova teza ne bi bila realizovana, kao i dr Nikoli Cvjetićaninu, koji je svojim znanjem, sugestijama i zalaganjem pomogao da disertacija dobije svoj krajnji oblik.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Jeleni Jovanović, koja mi je pomagala u formulaciji radova i usmeravala u savladavanju prezentovanja eksperimentalnih podataka.

Zahvaljujem kolegama dr Biljani Koturević i Svetozaru Milenkoviću, koji su mi pomagali obradi eksperimentalnih podataka i u eksperimentalnom radu.

Posebnu zahvalnost dugujem kolegi i prijatelju Aleksandru Bujanji na nesebičnom trudu i pomoći u svakom trenutku ove disertacije.

## Sažetak

Sa ciljem da se unapredi reakcija transesterifikacije triglicerida metanolom, radi sinteze metil estara masnih kiselina - biodizela, putem poboljšavanja transfera mase i poboljšanja energetske efikasnosti, u ovoj tezi ispitivan je uticaj operativnih parametara procesa alkalno katalizovane reakcije transesterifikacije rafinisanog suncokretovog (*Helianthus annuus*) ulja metanolom, potpomognute efektima hidrodinamičke kavitacije generisanim: a) Venturijevim kavitatorom; b) Venturijevim kavitatorom, uz dodatak korastvarača tetrahidrofurana reakcionoj smeši, čime se sistem iz dvofaznog prevodio u jednofazni; c) rotor pulsni kavitatorom. Za svaki proces određen je kavitacioni prinos kao merilo odnosa mase dobijenog proizvoda i energije utrošene prilikom sinteze, čime je prikazana energetska efikasnost procesa.

Pokazano je da efekti hidrodinamičke kavitacije znatno utiču na stepen konverzije triglicerida u metil estre masnih kiselina pri reakciji transesterifikacije triglicerida metanolom, na dužinu trajanja procesa kojime se dobija zadovoljavajući stepen konverzije te da ovako potpomognuta reakcija transesterifikacije triglicerida metanolom ima znatno više vrednosti kavitacionog prinosa u poređenju sa konvencionalnom metodom ili metodama transesterifikacije potpomognutim na drugačije načine, navedenim u dostupnoj naučnoj literaturi.

**Ključne reči:** transesterifikacija triglicerida, biodizel, hidrodinamička kavitacija, tetrahidrofur, Venturi kavitator, rotor pulsni kavitator

**Naučna oblast:** fizička hemija

**Uža naučna oblast:** fizička hemija agregatnih stanja

**UDK broj:**

## Triglyceride transesterification assisted by hydrodynamic cavitation process

### **Abstract**

With the aim of improving the reaction of transesterification of triglycerides with methanol, for the synthesis of methyl ester of fatty acids - biodiesel, by improving mass transfer and improving energy efficiency, in this thesis the effects of the operating parameters of the alkali-catalyzed transesterification reaction of refined sunflower (*Helianthus annuus*) oil with methanol were investigated. assisted by hydrodynamic cavitation effects generated by: a) Venturi cavitator; b) Venturi cavitator, with the addition of tetrahydrofuran cosolvent to the reaction mixture, which converted the system from two-phase to one-phase; c) rotor pulse cavitator. For each process, the cavitation yield was determined as a measure of the ratio of the mass of the obtained product to the energy consumed during synthesis, which shows the energy efficiency of the process.

It was shown that the effects of hydrodynamic cavitation significantly influence the degree of conversion of triglycerides into methyl esters of fatty acids during the transesterification reaction of triglycerides with methanol, the duration of the process by which a satisfactory degree of conversion is obtained, and that the transesterification of triglycerides with methanol assisted in this way has a significantly higher value of cavitation yield compared to by the conventional method or transesterification methods supported in other ways, listed in the available scientific literature.

**Keywords:** triglyceride transesterification, biodiesel, hydrodynamic cavitation, tetrahydrofuran, Venturi cavitator, rotor pulse cavitation

**Scientific field:** physical chemistry

**Narrower scientific field:** physical chemistry of aggregate states

**UDK:**

## Sadržaj

1.	Teorijske osnove .....	9
1.1	Alkalno katalizovana transesterifikacija ulja alkoholima .....	9
1.1.1	Biodizel .....	9
1.1.2	Mehanizam reakcije alkalno katalizovane transesterifikacije triglicerida metanolom .....	14
1.2	Hidrodinamička kavitacija .....	16
1.2.1	Definicija pojma hidrodinamičke kavitacije .....	16
1.2.2	Hidrodinamička kavitacija generisana Venturijevim kavitatorom .....	17
1.2.3	Hidrodinamička kavitacija generisana rotaciono pulsni kavitatorom .....	18
1.2.4	Uticaj kavitacionih efekata na hemijske reakcije .....	19
1.2.5	Uticaj operativnih parametara na proces potpomognut hidrodinamičkom kavitacijom .....	19
1.3	Stanje u nauci alkalno katalizovane transesterifikacije triglicerida metanolom potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom Venturijevim ili rotor pulsni kavitatorom .....	20
2.	Materijali i metode .....	22
2.1	Materijali .....	22
2.2	Metoda ispitivanja efekata operativnih parametara izvođenja ACTCV na stepen konverzije triglicerida i kavitacioni prinos .....	22
2.2.1	Eksperimentalni postupak .....	23
2.2.2	Određivanje koncentracije MEMK u dobijenom proizvodu .....	24
2.2.3	Određivanje mase konvertovanih triglicerida .....	24
2.2.4	Izračunavanje stepena konverzije triglicerida .....	24
2.2.5	Izračunavanje kavitacionog prinosa .....	24
2.3	Metoda ispitivanja efekata operativnih parametara izvođenja ACTCV/C na stepen konverzije triglicerida i kavitacioni prinos .....	24
2.3.1.	Eksperimentalni postupak .....	25
2.3.2	Izračunavanja koncentracije MEMK, mase konvertovanih triglicerida, stepena konverzije triglicerida i kavitacionog prinosa .....	25
2.3.3	Izračunavanje broja prolaza reakcione smeše kroz Venturijev kavitator .....	25
2.4.	Metoda ispitivanja efekata operativnih parametara izvođenja ACTCR na stepen konverzije triglicerida i kavitacioni prinos .....	25
2.4.1	Eksperimentalni postupak .....	26
2.4.2	Izračunavanja koncentracije MEMK, mase konvertovanih triglicerida, stepena konverzije triglicerida i kavitacionog prinosa .....	27
2.4.3	Izračunavanje broja prolaza reakcione smeše kroz rotor pulsni kavitator .....	27
3.	Ciljevi rada .....	28
4.	Rezultati i diskusija .....	29
4.1	Efekti operacionih parametara izvođenja ACTCV na stepen konverzije triglicerida DTC .....	29
4.1.1	Efekat ulaznog pritiska na DTC .....	29
4.1.2	Efekat molarnog odnosa metanol – ulje na DTC .....	30
4.1.3	Efekat koncentracije katalizatora na DTC .....	31
4.1.4	Efekat temperature na DTC .....	32
4.1.5	Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na DTC .....	33
4.1.6	Kavitacioni prinos ACTCV procesa .....	34

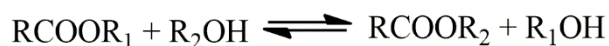
4.2	Efekti operacionih parametara izvođenja ACTCV/C na stepen konverzije triglicerida TC .....	35
4.2.1	Efekat ulaznog pritiska reakcione smeše na TC.....	35
4.2.2	Efekat molarnog odnosa metanola prema ulju na TC .....	36
4.2.3	Efekat koncentracije katalizatora na TC.....	38
4.2.4	Efekat temperature na TC.....	39
4.2.5	Efekat molarnog odnosa korastvarača THF prema metanolu na TC.....	40
4.2.6	Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na TC.....	41
4.2.7	Kavitacioni prinos ACTCV/C procesa .....	41
4.3	Efekti operacionih parametara izvođenja ACTCR na stepen konverzije triglicerida TC .....	42
4.3.1	Efekat kontaktnog vremena na TC .....	42
4.3.2	Efekat molarnog odnosa metanola prema ulju na TC .....	43
4.3.3	Efekat koncentracije katalizatora na TC.....	44
4.3.4	Efekat temperature na TC.....	45
4.3.5	Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na konverziju triglicerida i kavitacioni prinos.....	46
4.3.6	Kavitacioni prinos ACTCR procesa.....	47
4.4	Uporedni pregled rezultata ispitivanja efekata operativnih parametara ACTCV i ACTCV/C.....	47
4.4.1	Efekat ulaznog pritiska na konverziju triglicerida .....	47
4.4.2	Efekat molarnog odnosa metanola prema ulju na konverziju triglicerida .....	49
4.4.3	Efekat koncentracije katalizatora na konverziju triglicerida .....	50
4.4.4	Efekat temperature na stepen konverzije.....	51
4.4.5	Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na konverziju triglicerida.....	52
4.4.6	Kavitacioni prinosi u procesima ACTCV i ACTCV/C .....	52
4.5	Uporedni pregled rezultata ispitivanja efekata operativnih parametara ACTCV, ACTCV/C i ACTCR.....	53
4.5.1	Efekat molarnog odnosa metanola prema ulju na konverziju triglicerida .....	53
4.5.2	Efekat koncentracije katalizatora na konverziju triglicerida .....	54
4.5.3	Efekat temperature na konverziju triglicerida.....	54
4.5.4	Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na konverziju triglicerida.....	55
4.5.5	Kavitacioni prinosi u procesima ACTCV, ACTCV/C i ACTCR.....	56
5.	Zaključak.....	58
6.	Literatura .....	60
7.	Biografija autora .....	65



## 1. Teorijske osnove

### 1.1 Alkalno katalizovana transesterifikacija ulja alkoholima

Alkoholiza estara je hemijska reakcija pri kojoj u estru dolazi do zamene postojeće alkoholne komponente estra drugom alkoholnom komponentom. Reakcija se češće naziva transesterifikacija. Šema tipične reakcije transesterifikacije estara data je na Slici 1:



**Slika 1.** Reakcija transesterifikacije estra alkoholom

Reakcija se uobičajeno izvodi na povišenoj temperaturi, a može biti i katalizovana. Može se izvoditi i sa estrima polihidroksidnih alkohola, kao što su estri glicerola i karboksilnih kiselina dugih lanaca - masnih kiselina (MK), koje nazivamo trigliceridi (TG), a koji su u prirodi zastupljeni u obliku biljnih i životinjskih masti. Transesterifikacijom biljnih i životinjskih triglicerida dobijaju se alkil estri masnih kiselina (AEMK) i glicerol (GL). Smeše ovih alkil estara masnih kiselina našle su primenu kao gorivo u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem dizelovog tipa a njihov opšteprihvaćeni trivijalni naziv je biodizel (BD).

#### 1.1.1 Biodizel

Biodizel predstavlja tečno gorivo koje se sastoji od smeše alkil estara masnih kiselina dobijenih transesterifikacijom biljnih ili životinjskih triglicerida nižim alkoholima. Sastav biodizela zavisi od tipa masnih kiselina koje su bile zastupljene u trigliceridima kao i od vrste alkohola koji se koristio za transesterifikaciju masti. Najčešće masne kiseline koje izgrađuju trigliceride date su u Tabeli 1. U molekulu triglicerida za glicerol mogu biti vezana tri molekula jedne masne kiseline, tri molekula dve različite masnih kiselina ili mogu biti vezani molekuli tri različite masne kiseline. Kako se fizička i hemijska svojstva masnih kiselina razlikuju, tako će se razlikovati fizičke i hemijske osobine triglicerida koje oni izgrađuju, a samim tim i smeša alkil estara nastalih nakon transesterifikacije. Iako izvor triglicerida može biti bilo koja biljna ili životinjska mast tipična sirovina za dobijanje biodizela putem transesterifikacije su biljna ulja. Izbor polaznih sirovina za reakciju odabira se prema dostupnosti odgovarajućih sirovina. Tako su glavne sirovine za dobijanje biodizela u Evropskim zemljama repičino i suncokretovo ulje, u zemljama tropskog pojasa palmino ulje, a u SAD-u sojino ulje i različite životinjske masti [1]. Da bi se smanjio negativan uticaj koji može stvarati proizvodnja biodizela na preraspodelu sirovina i cenu jestivog ulja, brojne druge biljne kulture sa visokim udelom ulja, čija su ulja nejestiva, takođe su ispitivana u proizvodnji biodizela [2-10]. Velika pažnja pridaje se ispitivanjima mogućnosti da se za reakciju transesterifikacije koriste otpadna ulja [9,11-15]. Tehnologije za dobijanje biodizela transesterifikacijom ulja dobijenih iz algi još jedan su od aktuelnih pravaca ispitivanja [16-20].

**Tabela 1** – Najčešće masne kiseline koje ulaze u sastav biljnih i životinjskih masti i ulja

Trivijalno ime masne kiseline	Formula	Broj C atoma:broj C=C veza
Laurinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	12:0
Miristinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	14:0
Palmitinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	16:0
Stearinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	18:0
Arahidska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	20:0
Behenijska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	22:0
Lignocerinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	24:0
Kerotinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	26:0
Miristoleinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	14:1
Palmitoleinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16:1
Sapienska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	16:1
Oleinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:1
Linolna	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:2
$\alpha$ -linoleinska	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:3
Arahidonska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	20:4
Erukinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	22:1

Druga grupa reaktanata u reakciji transesterifikacije su alkoholi sa kojima se vrši izmena u trigliceridima. Za proizvodnju biodizela koriste se niži alkoholi: metanol, etanol, izopropil alkohol i izobutil alkohol. Za većinu procesa proizvodnje biodizela u svetskim okvirima odabrani alkohol je metanol, daleko najjeftiniji alkohol, čija je cena u odnosu na najbližeg konkurenta, etanol, tradicionalno manja za oko polovinu sume. Jedina svetska ekonomija u kojoj je ovaj odnos obrnut, zahvaljujući visoko razvijenoj proizvodnji šećerne trske, pa samim tim i široko dostupnog etanola je Brazil [1]. Upotreba dužih alkohola, kao što su izopropil i izobutil alkohol, ograničena je samo na laboratorijska ispitivanja, jer iako njihovi estri pokazuju neke bolje osobine od metilestara proizvodnja ovih alkohola opterećena je veoma visokim troškovima što ih čini praktično neupotrebljivima za industrijsku proizvodnju. Uzimajući u obzir ove činjenice pod pojmom biodizel najčešće se podrazumevaju metil estri masnih kiselina (MEMK).

Biodizel pripada grupi obnovljivih izvora energije dobijenih iz biološkog materijala, zajedno sa biogasom, bioetanolom i biomasom. Biodizel je gorivo pozitivnog energetskog bilansa – suma ukupne energije energetskog sadržaja biodizela, izražene preko cetanskog broja i toplote sagorevanja [1], energije potrošene na proizvodnju biodizela, energije proizvedenih nusproizvoda i energije koja je emitovana ili apsorbovana u svim procesima potrebnim za proizvodnju konačnog proizvoda (priprema za zasejavanje kultura, sejanje, zaprašivanje, žetvu, transport). Osnovna prednost upotrebe biodizela je značajno smanjena emisija  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{SO}_2$ , čvrstih čestica (PM – particulate matter), ugljovodonika, aromatskih jedinjenja, usled boljeg sagorevanja u motorima. Biodizel poboljšava i podmazivanje motora pa prelaskom na biodizel mešavine znatno smanjujemo upotrebu motornih ulja a upotrebom 100% biodizela potreba za istima se u potpunosti gubi. Biodizel ima znatno višu tačku samozapaljenja i znatno višu tačku ključanja nego petrodizel, što ga čini lakšim za transport i čuvanje. Praktično je netoksičan. Kancerogenost biodizela značajno je niža u odnosu na petrodizel [21]. Biodegradabilnost biodizela, merena nakon 28 dana, u akvatičnim sistemima iznosila je 84%, a u terestičnim 88%. Nakon 4-6 nedelja od zagađivanja tla biodizelom, smatra se da je ponovo uspostavljena potpuna plodnost

zemljišta, iako se očitava sporiji rast biljaka, koji je pripisan bujnom razvoju mikroorganizama koji razgrađuju biodizel [22].

Po prvi put se monoalkil estri kao gorivo za dizel agregate pominju još 1937. godine [23]. Sam termin biodizel počinje da se javlja u upotrebi ranih 80' prošlog veka, ali se ne može sa sigurnošću pripisati ni jednom autoru [24]. Upotrebom biodizela, na ekonomskom nivou, povećava se zaposlenost, industrijski razvoj, usmeravanje dodatnih sredstava ka agraru, povećava se razvoj ruralnih sredina a smanjuje ekonomsko energetska zavisnost država od spoljnog faktora, doprinosi porastu deviznih rezervi, pojačava se zaštita ekonomije od fluktuacija cene energenata na međunarodnom tržištu i doprinosi dugoročnim strategijama u upravljanju resursima. Sve navedeno ukazuje na visok potencijal za razvoj državnih ekonomija, kako velikih tako i malih, razvojem proizvodnje i upotrebe biodizela.

Brojni su problemi povezani sa odabirom masti kao polaznih sirovina. Upotreba rafinisanog jestivog ulja predstavlja izazov zbog toga što gajenje ovih uljarica sa namerom da se koriste za proizvodnju biodizela umesto za ishranu neminovno dovodi do nepovoljne fluktuacije cena jestivog ulja na tržištu, što se opet povratnom spregom odražava na finansijsku vijabilnost proizvodnje biodizela, čija cena na tržištu, osim državnih subvencija, u mnogome zavisi od cene polaznih sirovina.

Upotreba uljarica koje daju nejestivo ulje ima nekoliko nedostataka, naime, ugrožava ukupnu dostupnu poljoprivrednu površinu za proizvodnju prehrambenih proizvoda i jestivih uljarica, zatim često prinos uljonosne komponente takvih uljarica nije dovoljno dobrog odnosa tj. prinosa uljne komponente: količina ulja iz komponente pa samim tim proizvodnja ulja iz ovih uljarica traži veću površinu plodnog zemljišta koju treba obrađivati nego što bi to zahtevalo uzgajanje neke druge privredne vrste, te na posletku, ove biljne vrste često nisu lake za poljoprivredno uzgajanje, loše podnose monokultivaciju, traže dug period razvoja biljke do uzrasta kada ostvaruje prinos uljne komponente i slično.

Upotreba otpadnog ulja otežana je prvenstveno time što takvo ulje često traži predtretman zbog prisutnih komponenti koje otežavaju reakciju, dovode do nastanka sekundarnih proizvoda reakcije koje umanjuju kvalitet biodizela ili pri upotrebi dobijenog biodizela povećavaju neku od nepovoljnih emisija i samim time gorivo dovode u stanje da ne može da prođe rigorozne kontrole kvaliteta koje su danas zahtevane standardima za biodizel u upotrebi. Glavni i daleko veći problem je što je za dobijanje biodizela iz otpadnog ulja potrebna redovna analiza sastava polazne komponente tj. otpadnog ulja, koje se u svakoj tranši razlikuje u karakteristikama od prethodne ili potonje tranše otpadnog ulja. Potom je potrebno ponovno ispitivati operativne parametre procesa transesterifikacije da bi se proces proizvodnje podesio tako da dobijamo odgovarajući prinos biodizela koji odgovara traženim standardima koji uslovljavaju njegovu primenu u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem. Sve ove procedure traže dodatna ulaganja u proizvodnju, povišavaju troškove proizvodnje i pogoršavaju bilans tj. isplativost proizvodnje biodizela.

Upotreba masnoća dobijenih gajenjem algi na hranljivoj podlozi takođe je povezana sa mnoštvom problema, budući da je teško postići jednoobraznost vrsti algi proizvođača, postoji stalna opasnost od pojavljivanja kompetitivnih neproduktivnih vrsta, kao i vrsta koje se hrane algama produktorima ili ih svojim izlučevinama ugrožavaju, što će sve imati znatan uticaj na prinose ulja u istima.

U izveštaju Međunarodne agencije za energetiku – IEA za 2022.godinu, Svetska energetska perspektiva 2022, predstavljena su tri scenarija razvoja proizvodnje biodizela prema svetskim potrebama: STEPS – Stated policies scenario, scenario uspostavljenih državnih politika, APS – Announced pledges scenario, scenario najavljenih zavetovanja i NZE – Net zero emissions by 2050 scenario, scenario nulte emisije do 2050. Takođe su

dati podaci o svetskim potrebama za tečnim gorivima i udelu biodizela u njima u 2010. , 2020. i 2021. godini. Projektovana godišnja planetarna potrošnja energije dobijene iz biodizela u narednim decenijama, izražena u egzodžulima (EJ) data je u Tabeli 2:

**Tabela 2** – Projektovana godišnja planetarna potrošnja energije dobijene iz biodizela u narednim decenijama, izražena u egzodžulima (EJ)

Godina	STEPS strategija		APS strategija		NZE strategija	
	Ukupna E	Transport	Ukupna E	Transport	Ukupna E	Transport
2010	2436	2371	2436	2371	2436	2371
2020	3963	3806	3963	3806	3963	3806
2021	4245	4086	4245	4086	4245	4086
2030	6679	6346	10912	10110	11536	10669
2040	9087	8576	17676	15936	14139	12110
2050	10583	9976	18948	16803	11395	9648

Iz datog izveštaja može se videti da je 2010. godine udeo biodizela u ukupnoj količini tečnih goriva, planetarno, iznosio 1,38%, u 2021. godini već 2,28% a shodno predviđenom scenariju, u 2050. godini očekuju se sledeći udeli u ukupnoj godišnjoj proizvodnji svetskih goriva: STEPS – 4,93%, APS – 13,24% i NZE – 16,72% [25]. Iz svega navedenog može se zaključiti da je dalja uloga koju će imati biodizel kao obnovljivi resurs tečnih goriva bezupitna, bez obzira po kom scenariju se bude odvijao dalji razvoj tehnologija, implementacija zakonskih odredbi i potreba za tečnim gorivima.

Proces dobijanja biodizela može biti katalizovan i nekatalizovan proces. Većina procesa sinteze biodizela danas su procesi koji zahtevaju upotrebu katalizatora. Na osnovu vrste katalizatora, reakcija može biti homogeno bazno ili kiselo katalizovana, zatim heterogeno katalizovana ili enzimski katalizovana. Homogena bazno ili kiselo katalizovana transesterifikacija smatra se konvencionalnim procesom za dobijanje biodizela.

Različite kiseline koriste se u procesima kiselo katalizovane transesterifikacije ulja. Proces se vrši na povišenoj temperaturi, od one bliskoj temperaturi ključanja alkohola pa naviše, pri znatno većim molarnim odnosima alkohola prema ulju nego što je stehiometrijski odnos, i da bi se dobilo zadovoljavajući stepen konverzije potrebno je reakciju vršiti duže vreme, nekoliko desetina sati. Prednosti ovako katalizovanih reakcija je što su manje osetljive na prisustvo slobodnih masnih kiselina i vode. U procesima kiselo katalizovane transesterifikacije kao katalizatori koriste se različite kiseline, a primeri najčešće korišćenih su sumporna kiselina, ferisulfat, trifluoroacetatna i hlorovodonična kiselina [26-29].

Bazno katalizovana transesterifikacija je najčešće upotrebljavana reakcija za dobijanje biodizela. Kao katalizatori koriste se natrijum i kalijum hidroksid, njihovi alkoksidi ili karbonati [30]. U odnosu na kiselo katalizovanu transesterifikaciju, bazno katalizovana transesterifikacija je brži proces, trajanja ispod 120 minuta, molarni odnos alkohola prema ulju je manji nego kod reakcije koja je kiselo katalizovana, od stehiometrijskog 3:1 do 12:1, cena proizvodnje katalizatora je niža u odnosu na katalizatore za kiselo katalizovan proces, reakcija se izvodi na povišenim temperaturama ali uvek nižim od temperature ključanja alkohola [31-36].

Heterogeno katalizovana transesterifikacija proces je koji ima i svoje prednosti i mane. Uklanjanje ovakvih katalizatora iz reakcionog sistema je izuzetno lako, za razliku od baznih ili kiselih katalizatora u homogeno katalizovanom procesu, a proces se može izvesti i kada je sadržaj slobodnih masnih kiselina u uljima veći od 1%, što je otežavajući faktor kod alkalne homokatalizovane reakcije. Mane heterogeno katalizovanog procesa su što

umesto dve nemešljive faze u sistemu pri ovako izvođenom procesu imamo tri, jer sada imamo i čvrstu fazu - katalizator, što dodatno otežava kontakt sa reagensima, a takođe zahteva duže trajanje procesa u odnosu na alkalno katalizovan homokatalitički proces kao i da se reakcioni proces odvija na višoj temperaturi [3,9,30]. Najčešće korišćeni heterogeni katalizatori su zeoliti (ZSM-5, mordenit, faujasit, beta, Y, silikalit), hidrotalciti, neorganski oksidi (naniformni MgO, CaO, WO, Al oksidi, kompleksni oksidi metala), jonoizmenjivačke smole (Amberlist 15, NafionNR50), sulfonovani metalni oksidi Zr i Ti, aktivirani ugljenici, metaloorganske strukture – MOF, heteropolikiseline – HPA [37-39].

Reakcija transesterifikacije može biti i enzimski katalizovana lipazama, koje se mogu dobijati iz praktično svog biološkog materijala, ali se uglavnom dobijaju iz mikroorganizama. Ova metoda ima nekoliko prednosti u odnosu na dosada pomenute. Reakcija transesterifikacija ulja katalizovana lipazama odvija se na sobnoj temperaturi, sa malim utroškom energije, u stehiometrijskom odnosu reaktanata, proces je povoljan za životnu sredinu, enzimski katalitička sposobnost jednaka je kako u vodenim tako i u nevodnim sredinama, tokom reakcije ne nastaju nusprodukti konkurentskih reakcija. Međutim, brojne su i mane ovako izvođene transesterifikacije. Ukoliko se žele postići visoki stepeni konverzije triglicerida u biodizel vreme trajanja reakcije je do 40 sati, relativni prinosi reakcije su niski, cena enzimskih katalizatora je veoma visoka, da bi se prinosi povećali reakcija zahteva dodavanje rastvarača (heksan, acetonitril, toluen, t-butanol) koji predstavljaju opasnost za životnu sredinu, katalitička sposobnost enzima opada sa dužinom trajanja procesa i najposle, najveća mana enzimski katalizovane reakcije transesterifikacije je deaktivacija enzima kao posledica dejstva alkohola, posebno metanola na enzim. Sve navedeno utiče da se ovaj vid transesterifikacije nije našao šire u upotrebi [3,9,30,37,40-42].

Jednu od metoda nekatalizovane transesterifikacije, takozvanu BIOX transesterifikaciju ulja, predložili su Boocock et al. 1996. godine u saradnji Fondacije za Inovacije Univerziteta u Torontu i Madison Ventures Ltd [43]. U ovoj metodi, u reakcionu smešu uvodi se korastvarač da bi se reakcioni sistem iz dvofaznog preveo u jednofazni, čime povećavamo kontaktnu površinu reaktanata i transfer mase u reakcionom sistemu. Najčešće korišćeni korastvarači su tetrahidrofuran (THF) i metil - t-butil etar (MTBE). Proces omogućava transesterifikaciju masnoća i sa do 10% slobodnih masnih kiselina a odvija se na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku, u relativno kratkom vremenu sa dobrim prinosom. Nedostatak procesa je povrćaj neizreagovanog metanola čija je tačka ključanja bliska tačkama ključanja kosolvenata, što negativno utiče na cenu finalnog proizvoda [3,30,44].

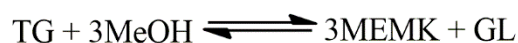
U nekatalizovane procese transesterifikacije ubrajamo i transesterifikaciju izvedenu sa superkritičnim alkoholima. Proces se odvija u reaktorima u kojima je alkohol podvrgnut superkritičnim uslovima, za metanol: 240°C i 8,1 MPa, za etanol: 243°C i 6,4 MPa, u suvišku alkohola prema trigliceridima i do 42:1. Prednosti procesa su što je relativno brz, ispod 60 min, nema pojave sapuna, lako se odvajaju proizvodi. Sa druge strane, proces je veoma skup, a nastali proizvod je podložan brzom degradaciji usled visokih temperatura [3,30,34,44].

Transesterifikaciju triglicerida alkoholom moguće je pospešiti pomoću posebno dizajniranih reaktora. Upotreba ovakvih reaktora dolazi do povećanja kontakta između reaktanata koji su po prirodi nemešljivi i time do povećanja transfera mase. Dejstvo nekih reaktora može biti izmena izvora energije za reakcioni proces [45,46]. Postoji pet osnovnih grupa reaktora koji se koriste u intenzifikaciji procesa transesterifikacije. Prvoj grupi reaktora pripadaju rotacioni reaktori – reaktori sa vrtećim mešalicama, reaktori sa rotirajućim diskovima i reaktori sa rotirajućim ili vrtećim tubama. U drugu grupu ubrajamo reaktore sa simultanim procesima reakcije i separacije – membranske reaktore, reaktore sa

reaktivnom destilacijom i prstenaste centrifugalne kontaktore. Treću grupu čine takozvani *plug flow* reaktori – mikro kanalni reaktori, reaktori sa oscilirajućim tokom i različita konstruktorska rešenja slojnih reaktora (kapljivi, sa punim slojem, sa fluidnim slojem). Četvrtoj grupi pripadaju mikrotalasni reaktori. U poslednju grupu ubrajamo kavitacione reaktore – ultrazvučne, udarno talasne i hidrodinamičke [46]. Obzirom da je u ovoj tezi ispitivana intenzifikacija reakcije transesterifikacije potpomognuta efektima hidrodinamičke kavitacije, u daljem tekstu više ćemo pažnje posvetiti ovom obliku intenzifikacije transesterifikacije triglicerida.

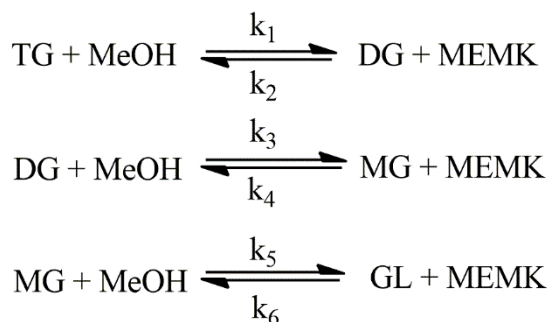
### 1.1.2 Mehanizam reakcije alkalno katalizovane transesterifikacije triglicerida metanolom

Transesterifikacija triglicerida metanolom, reakcija je u kojoj od jednog mola triglicerida i tri mola metanola, nastaju tri mola metilestara masnih kiselina (biodizel) i glicerol, kao što je prikazano na Slici 2:



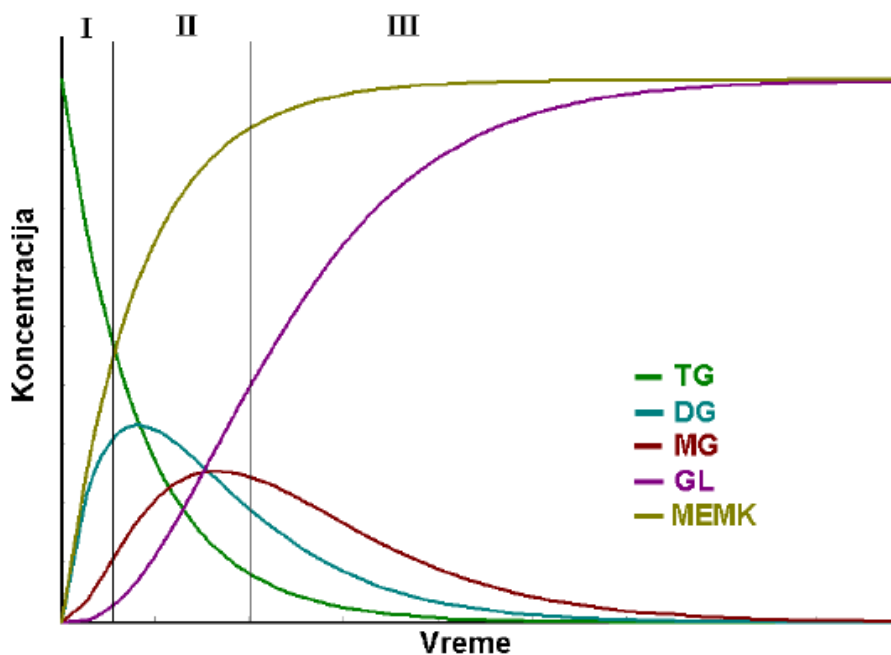
**Slika 2** – Reakcija transesterifikacije triglicerida metanolom

Odigra se kao sled tri uzastopne povratne reakcije u kojima se trigliceridi (TG) konvertuju u digliceride (DG), potom digliceridi u monogliceride (MG) i na posletku monogliceridi u glicerol (GL), a tokom kojih se u svakom koraku oslobađa po jedan metil estar masnih kiselina, kao što je pokazano na Slici 3:



**Slika 3** – Tri uzastopne povratne reakcije konverzije triglicerida do glicerola i smeše metilestara masnih kiselina ( $k_1$ - $k_6$  – konstante reakcija)

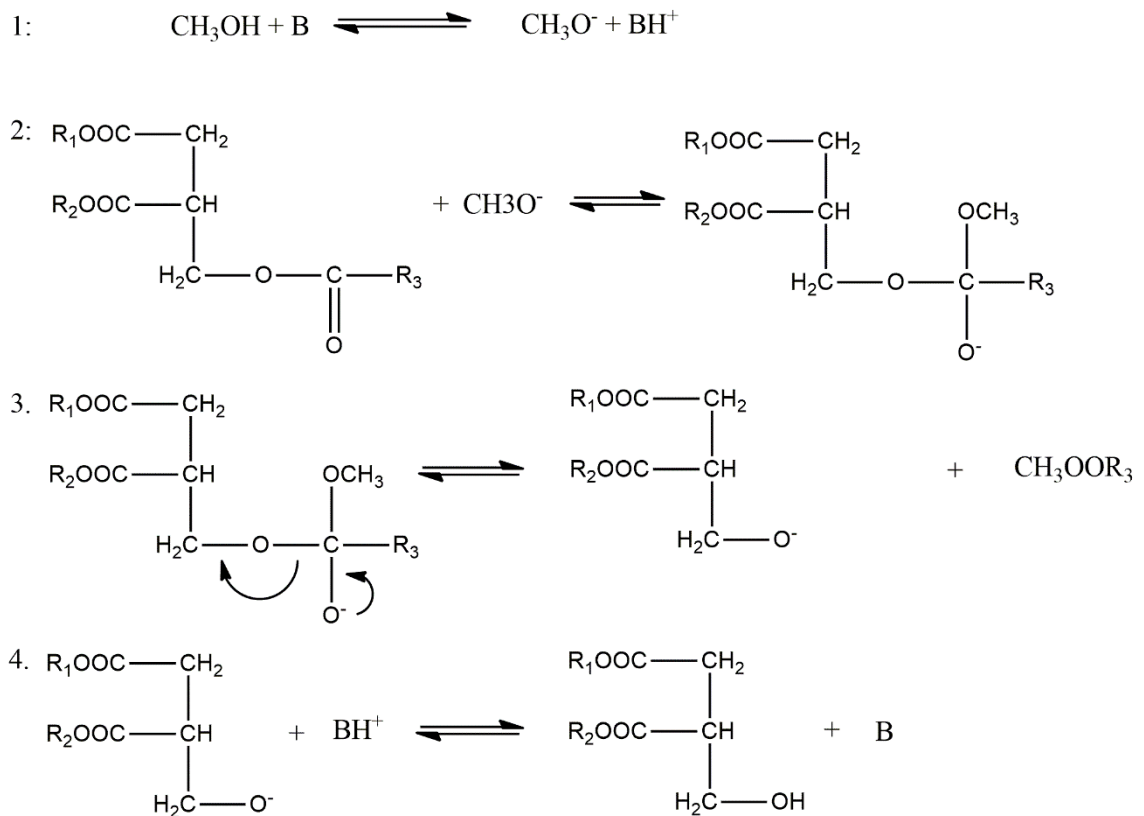
Uproščeno, reakcija transesterifikacije može se posmatrati kao trofazna reakcija. U prvoj fazi transesterifikacije dolazi do reakcije triglicerida metanolom do diglicerida i nastajanja prvog molekula metil estara, što dovodi do pada koncentracije triglicerida, porasta koncentracije diglicerida i metil estara. U drugoj fazi, koncentracija triglicerida je značajno niža nega u prvoj fazi, koncentracije diglicerida i monoglicerida u smeši postižu vrednosti bliske svojim maksimumima, a dalje raste koncentracija metil estara. U poslednjoj fazi reakcije, dominira koncentracija monoglicerida u reakcionoj smeši u odnosu na trigliceride i digliceride i reakciju možemo posmatrati kao reakciju monoglicerida metanolom do glicerola i metil estara [49]. Iako su sva tri koraka reakcije transesterifikacije reverzibilna do povratnih reakcija ne dolazi ili se mogu potpuno zanemariti. Razlog za ovo je što nastali metil estri i glicerol nisu međusobno mešljivi i sistem produkata reakcije je dvofazan [1,46,47]. Slika 4 prikazuje promene koncentracija reaktanata i proizvoda tokom transesterifikacije triglicerida metanolom sa vremenom [49]:



**Slika 4** – Promena koncentracija reaktanata i proizvoda reakcije transesterifikacija triglicerida metanolom sa vremenom [49]

Reakcija transesterifikacije najčešće se vrši uz prisustvo katalizatora. U široj upotrebi se najviše koriste alkalni katalizatori u homogenoj katalizi procesa. Najčešće korišćeni alkalni katalizatori su alkalni hidroksidi i alkalni metoksidi. NaOH je daleko najjeftini katalizator a pokazao se da manje stvara emulzije nego KOH. KOH je skuplji od NaOH, ali upotrebom KOH lakše se vrši separacija biodizela i glicerola nego kod NaOH. Upotreba metoksida natrijuma i kalijuma ima prednost nad hidroksidima jer je obično potrebno i do 50% manja količina katalizatora nego kada se upotrebljavaju hidroksidi, ovi katalizatori ne stvaraju vodu koja ometa transesterifikaciju hidrolizom produkata, ali ih cena koja je daleko iznad cene hidroksida čini nekonkurentnijim za izvođenje procesa [44].

Proces alkalne katalize odvija se u četiri koraka. U prvom koraku metanol protonuje bazni katalizator pri čemu nastaje metoksidni anjon. Ovaj metoksidni anjon u drugom koraku vrši nukleofilni napad na ugljenik jedne od karboksilnih grupa triglicerida pri čemu nastaje tetrahedralni intermedijer. U trećem koraku formira se prvi metil ester masne kiseline i anjon diglicerida. U poslednjem koraku anjon diglicerida deprotonuje prethodno protonovani katalizator i ceo se proces ponovo odvija dok ne dobijemo 3 molekula metil estara i molekul glicerola [9]. Na Slici 5 prikazani su koraci katalize prve od tri reakcije u reakciji transesterifikacije triglicerida.



**Slika 5** – Mehanizam katalize u reakciji bazno katalizovane transesterifikacije triglicerida metanolom

## 1.2 Hidrodinamička kavitacija

U opštem slučaju, proces pri kome dolazi do pojave šupljina u strukturi tečnosti usled smanjenja pritiska na, grubo gledano, konstantnoj temperaturi tečnosti naziva se kavitacija [50]. Kavitacijom smatramo fenomene nastajanja, rasta i kolapsa šupljina koji se dešavaju u malim intervalima vremena (milisekundama) a oslobađaju ekstremno velike količine energije. Lokalni efekti kavitacionih fenomena su veoma visoke temperature (1000 do 5000°K) i pritisci (10000 do 5000000 kPa), pri čemu se ova energija koncentruje u ekstremno malim zonama, ali u mnoštvu takvih lokacija u medijumu. Na taj način kavitacija povećava transfer mase i brzinu hemijske reakcije sa značajno manjim ukupnim energetske ulaganjem. U odnosu na način generisanja kavitaciju možemo klasifikovati u 4 tipa: akustičnu (ultrazvučnu) - US, hidrodinamičku - HDC, optičku i čestičnu. Od navedenih samo akustička i hidrodinamička kavitacija se smatraju značajnijim metodama interesantnim za laboratorijsko i industrijsko ispitivanje i korišćenje, zahvaljujući relativno lakim zahtevima rukovanja i operisanja kao i time što stvaraju kavitacione fenomene intenziteta neophodnog za intenzifikaciju reakcionih procesa [51].

### 1.2.1 Definicija pojma hidrodinamičke kavitacije

Pri hidrodinamičkoj kavitaciji, propuštanjem tečnosti kroz ploče sa većim brojem otvora sa definisanim prečnikom - orifice, upotrebom ventila, propuštanjem kroz Venturijeve cevi ili nasumičnim prolaskom/prekidom prolaska tečnosti kroz rotaciono



pulsni kavitator stvaraju se šupljine u tečnom medijumu. Pri prolasku tečnosti kroz ovakva suženja u toku tečnosti, pritisak unutar konstrikcija pada ispod napona pare tečnosti što dovodi do stvaranja šupljina ispunjenih parama rastvorene supstance u tečnom medijumu. Nakon nastanka, šupljine podležu fazama ekspanzije i kompresije. Brzina kretanja zida šupljine smanjuje se u izotermalnoj fazi ekspanzije a povećava u fazi kompresije ili adijabatskoj fazi kolapsa šupljine, zahvaljujući očuvanju momenta. Ove implozije tokom kolapsa oslobađaju veoma velike količine energije [52]. Za proučavanje odnosa dinamike toka fluida i pojave kavitacionih događaja koristi se bezdimenziona veličina – kavitacioni broj  $Cv$ , definisan kao:

$$Cv = \frac{P2 - Pv}{0,5\rho v_{th}^2} \quad (1)$$

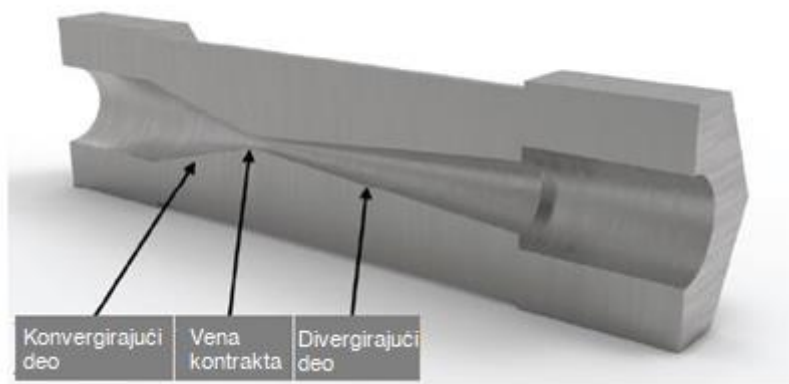
gde je  $P2$  uravnoteženi pritisak tečnosti nakon prolaska kroz kavitacioni reaktor,  $Pv$  je napon pare tečnosti,  $\rho$  gustina tečnosti a  $v_{th}^2$  brzina tečnosti u vratu konstrikcije reaktora. U idealnom slučaju do kavitacije dolazi kada je  $Cv \leq 1$ . Osnovna jednačina koja opisuje dinamiku promene radijusa šupljine u uslovima kavitacije, a u kojoj figurišu i površinski napon tečnosti i viskoznost, je Rajli – Pleseova jednačina, izvedena iz Navijer – Stoksove jednačine, sa pretpostavkom sferne simetrije:

$$R \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = \frac{1}{\rho} \times \left(Pi - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu}{R} - \frac{dR}{dt} - P_\infty\right) \quad (2)$$

u kojoj  $d^2R/dt^2$  predstavlja ubrzanje zida šupljine,  $dR/dt$  je brzina zida šupljine,  $\sigma$  površinski napon tečnosti,  $\mu$  viskozitet,  $Pi$  pritisak u šupljini i  $P_\infty$  uravnoteženi pritisak nizvodno od mesta konstrikcije. Da bi pretpostavili dinamiku šupljine, različiti autori koristili su različite pristupe za numeričke simulacije zasnovane na prethodnoj jednačini [50,51].

### 1.2.2 Hidrodinamička kavitacija generisana Venturijevim kavitatorom

Venturijev kavitator predstavlja lokalnu konstrikciju smeštenu u cev kojom se vrši tok tečnosti, a koja se sastoji od konvergirajućeg dela - konusa, u kome se vrši kompresija tečnosti, uskog grla – vene kontrakta, i divergirajućeg dela - konusa, u kome se vrši ponovna ekspanzija tečnosti. U konvergirajućem delu dolazi do povećanja brzine protoka i pada pritiska a u divergirajućem do povraćaja, pada brzine protoka i ponovnog povećanja pritiska. Dužina divergirajućeg dela uvek je veća od dužine konvergirajućeg dela, kao što se vidi na Slici 6:



Slika 6 – Tipičan primer konstrukcije Venturijevog reaktora

Geometrija vene kontrakte razlikuje se od reaktora do reaktora, a najčešće se susreću reaktori sa elipsoidnim, pravougaonim/kvadratnim i okruglim poprečnim presekom.

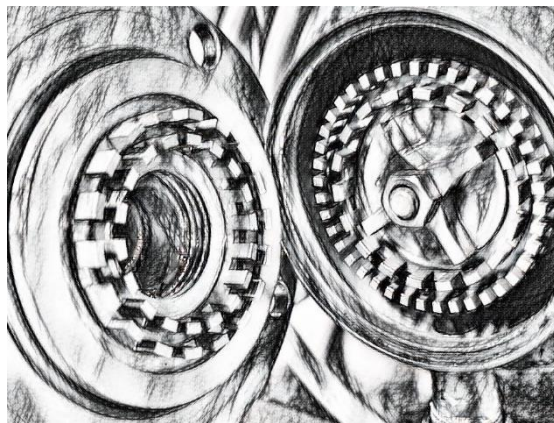
Do pojave kavitacije dolazi u veni kontrakti, kada pritisak u tečnosti naglo padne ispod vrednosti napona pare tečnosti, dolazi do termodinamičke promene u kojoj tečnost prelazi u paru, stabilnije stanje sa nižom slobodnom energijom. Kako je pritisak u šupljinama viši od pritiska u okolnoj tečnosti dolazi do njihove ekspanzije. Neke od njih, koje su slabijeg pritiska kolabiraju a neke se sabijaju i ponovo rastu. Odlučujući faktor koji utiče na rast šupljina, do one veličine u kojoj stiču dovoljnu količinu energije, je vreme boravka provedeno u zoni niskog pritiska. Bitan faktor za konstrukciju kavitatora je odnos dijametra vene kontrakte i njene dužine, jer samo odgovarajuća vremena boravka omogućava povoljan porast šupljine i povoljne efekte kavitacije. Pri kraćem boravku ne dolazi do pojave kavitacije a pri dužem dolazi do pojave superkavitacije ili takozvane *cloud* kavitacije, u kojoj se sitni šupljine oslobađaju u obliku oblaka koji se stapa u veliku šupljinu koji pri kolabiranju ne oslobađa veliku energiju.

Drugi bitan konstrukcijski faktor, dužina divergentnog dela kavitatora, a koji je određen uglom divergencije, koji treba da bude u rasponu od  $5,5^\circ$  -  $7,5^\circ$ , kontroliše izjednačavanje pritiska nakon prolaska kroz venu kontraktu, time i na kolaps šupljine, a utiče i na pojavu i intenzitet vrtložnog kretanja tečnosti. Eksperimentalno je utvrđeno da geometrijski parametri konstrukcije kavitatora imaju veoma veliki uticaj na performanse kavitatora, te da su se u praksi kao najbolji pokazali Venturijevi kavitatori sa okruglim presekom vene kontrakte [53,54].

Na pojavu kavitacionih fenomena kod Venturijevih reaktora utiče još i bitan operacioni parametar, ulazni pritisak. Ukoliko vrednost ulaznog pritiska nije dovoljno visoka, ili neće doći do razvoja kavitacije ili ne u dovoljnoj meri da značajnije utiče na proces. U drugoj krajnosti, previsoka vrednost ulaznog pritiska u reaktor smanjuje efikasnost procesa jer dovodi do pojave superkavitacije [53].

### 1.2.3 Hidrodinamička kavitacija generisana rotaciono pulsni kavitatorom

Rotaciono pulsni kavitator sastoji se od rotora na kome je impeler za prenos kretanja tečnosti, sa posebno dizajniranim prstenom sa otvorima – kavezom. Ovaj rotor okreće se unutar posebno dizajniranog statora koji takođe na sebi ima prsten sa otvorima – kavez, a kroz koji se u centar komore sistema uvodi tečnost, kao na skici koja je data na Slici 7:



Slika 7 – Skica unutrašnjosti rotaciono pulsni kavitatora

Pri radu kavitatora tečnost se kroz centar statora usisava u komoru gde prolazi kroz komore i radijalno izbacuje u spoljašnji deo komore i odvodi spolja. Pri velikim brzinama

rotacije pritisak tečnosti koja prolazi kroz otvore pada ispod napona pare tečnosti što dovodi do pojave kavitacionih šupljina koji kolabiraju po povratku pritiska na atmosferski pritisak. Pri ovome se otvori na statoru rotaciono pulsno kavitatora ponašaju analogno veni kontrakti Venturijevog kavitatora. Uticaj brzine rotacije sličan je uticaju ulaznog pritiska kod Venturijevih kavitatora, te kod rotor pulsno kavitator kažemo da postoji kritična vrednost brzine rotacije ispod koje ne dolazi do pojave kavitacije [51,55,56].

#### 1.2.4 Uticaj kavitacionih efekata na hemijske reakcije

Hidrodinamička kavitacija na hemijske procese deluje putem hemijskih i mehaničkih efekata kolapsa šupljina. Pretpostavka je da se oni dešavaju u tri oblasti: a) unutrašnjost šupljine koja kolabira ponaša se kao mikroreaktor u kome vladaju uslovi visokih temperatura i pritiska koji su posledica adijabatskog kolapsa šupljine, koji u sebi sadrže pare rastvarača i isparljivih reagenasa, a koji trpe cepanje veza i stvaranje slobodnih radikala, čiji broj zavisi od intenziteta i broja kavitacionih događaja; b) oblast kontakta šupljine i tečnosti, sa temperaturama dovoljno visokim da pokreću reakcije u kojima učestvuju slobodni radikali; i c) okolna tečnost u koju nastali radikali putuju i učestvuju u reakcijama, a u kojoj efikasnost procesa u mnogome zavisi od prirode toka tečnosti, turbulencija tečnosti kao i novonastalih tokova i turbulencije kao posledice kolapsa šupljina. I efekti nastali kao posledica dejstava pojedinačnih šupljina i efekti ukupnog broja nastalih šupljina doprinose sveukupnom efektu kavitacionog procesa [51].

#### 1.2.5 Uticaj operativnih parametara na proces potpomognut hidrodinamičkom kavitacijom

Kavitacioni prinos i efikasnost procesa izvođenog pomoću hidrodinamičke kavitacije pod uticajima su nekoliko procesnih parametara koji svaki za sebe, ali i međusobno na vrlo kompleksan način, deluju na proces. U predhodnom tekstu smo već spominjali uticaj ulaznog pritiska u Venturijev reaktor. Faza kolapsa kavitacionih šupljina zavisi od povraćaja pritiska u toku tečnosti u delu reaktora nakon vene kontrakte, a on zavisi od konačne vrednosti pritiska na izlazu iz sistema i vremena za koje je izjednačavanje sa tim pritiskom dostignuto. Povećanje ulaznog pritiska dejstvuje dvojako na proces: a) sa povećanjem ulaznog pritiska povećavaju se broj kavitacionih šupljina i energija koju one oslobađaju prilikom kolapsa ali i b) sa povećanjem ulaznog pritiska povećava se i pritisak u samoj veni kontrakti što dovodi do porasta kavitacionog broja i opadanja kavitacionih fenomena. Postojanje ova dva suprotna efekta dovodi nas do zaključka, višestruko eksperimentalno potvrđenog, da postoji optimum vrednosti ulaznog pritiska unutar koga se odigravaju povoljni kavitacioni efekti, pa se data vrednost ulaznog pritiska mora odrediti optimizacijom za kavitator date konstrukcije.

Fizičko hemijski parametri tečnosti utiču na više načina, jer njihovo međusobno dejstvo može biti ili povoljno ili nepovoljno za razvoj kavitacionih efekata ili može biti bez međusobnog uticaja. Fizičko hemijske karakteristike tečnosti od značaja su:

- Napon pare tečnosti, što je veći napon pare date tečnosti više će se stvarati kavitacionih šupljina, međutim kolaps tih šupljina će biti slabijeg intenziteta i oslobođene energije kolapsa. Stoga je bitno da se kavitacioni proces vrši sa tečnošću sa optimalnom vrednosti napona pare da bi procesi potpomognuti kavitacijom dali povoljne rezultate.
- Viskoznost tečnosti, što je tečnost viskozija, kavitacija je otežanija, jer u samoj tečnosti deluju snažnije kohezione sile, pa je potrebno povećavati prazni pritisak pri

kome se pojavljuju kavitacioni fenomeni. Eksperimentalno je pokazano da se negativni uticaj više vrednosti viskoznosti tečnosti mogu prevazići povećanjem ulaznog pritiska za do 200 kPa.

- Temperatura tečnosti, jer iako u hemiji važi pravilo da povišenje temperature pogoduje rastu brzine hemijske reakcije, pri kavitaciji to ne mora biti slučaj, jer povišenje temperature ima različite efekte na ostale fizikohemijske parametre, povećava se napon pare tečnosti ali opadaju viskozitet i površinski napon, rastvorljivost gasova (što je bitan faktor nukleacije u formiranju kavitacionih šupljina). Iako je efekat povišenja napona pare tečnosti dominirajući nad ostalim navedenim efektima, dejstvo povišenja temperature na proces kavitacije nepredvidiv je i zavisi od slučaja do slučaja.
- Površinski napon tečnosti, direktno utiče na procese začetka kavitacionih šupljina, nukleaciju, pošto veće vrednosti površinskog napona ukazuju na pojavu stabilnih nukleusa manje veličine, slabih tačaka tečnosti u kojima dolazi do pojave šupljina. Veće vrednosti površinskog napona tečnosti dovode do viših temperatura i pritisaka pri kolapsu šupljina odnosno boljoj kavitaciji.
- Efekat rastvorenih gasova, kao i suspendovanih čestica, smatra se povoljnim jer što ih je više, više je i tačaka potencijalne nukleacije a samim tim i bolje kavitacije.
- Efekat nemešljive druge faze, izuzetno bitan jer prisustvo druge nemešljive faze dovodi do bolje kavitacije kao posledice većeg broja kavitacionih šupljina koji nastaju na povećanoj površini koja nastaje na kontaktu dve faze.
- Efekat sufraktanta, bitan je jer smanjuje površinski napon, stabilizuje gasovite nukleuse i vrši olakšano razdvajanje molekula tečnosti u fazi nastajanja kavitacionih šupljina.

Geometrija same konstrikcije u kavitatoru bitna je jer utiče na broj povoljnih kavitacionih događaja. Takođe je bitna i za ponašanje pulsa pritiska nastalog kolapsom pojedinačne kavitacione šupljine.

Slično efektu ulaznog pritiska Venturijevih kavitatora brzina rotacije bitan je procesni parametar kod procesa izvođenih rotor pulsnim kavitatorom. Kavitaciona aktivnost ovog kavitatora posledica je turbulencija koja stvara rotor, pri čemu broj kavitacionih šupljina raste sa porastom brzine rotacije. Kao i kod Venturijevog kavitatora mora se naći optimalna kritična brzina rotora pri koji dolazi do pojave maksimalne korisne kavitacije, što zavisi i od upotrebljene tečnosti i od same konstrukcije rotor pulsno kavitatora [51].

### **1.3 Stanje u nauci alkalno katalizovane transesterifikacije triglicerida metanolom potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom Venturijevim ili rotor pulsnim kavitatorom**

Mali broj naučnika bavio se ispitivanjem potpomaganja alkalno katalizovane transesterifikacije ulja metanolom putem hidrodinamičke kavitacije Venturijevim kavitatorom. Bargole et al. upoređivali su intenzifikaciju dobijanja biodizela iz otpadnog ulja putem klasične sinteze, ultrazvuka i hidrodinamičke kavitacije, orifice pločama i Venturijevim reaktorom i utvrdili da hidrodinamička kavitacija ima jasnu prednost kao metoda transesterifikacije nad klasičnom metodom i ultrazvučnom metodom, ukoliko kao posmatrane parametre uzmemo trajanje izvođenja procesa, temperaturu reakcione smeše, potrošnju reagenasa i energije i na posletku prinos proizvoda [57]. Maddikeri et al. ispitivali su hidrodinamičkom kavitacijom orifice pločama, okruglim i pravougaonim Venturijevim kavitatorom potpomognutu interesterifikaciju otpadnog ulja. Autori su utvrdili da

geometrijske karakteristike kavitatora značajno utiču na dobijene rezultate, te da su u slučaju konstrukcija reaktora koje su koristili, pravougaoni i okrugli Venturi kavitator davali bolje rezultate od orifice ploče koja je upotrebljena, kao da je i potpomaganje reakcije hidrodinamičkom kavitacijom dalo bolje rezultate nego u slučaju potpomaganja pomoću ultrazvuka ili konvencionalno izvedenog procesa [53]. Chitsaz et al. ispitivali su metodu RSM - matematičkog kvadratnog modelovanja prinosa prilagođavanjem vrednosti operacionih parametara (ulaznog pritiska, trajanja izvođenja procesa, molarnog odnosa metanola prema ulju i koncentracije katalizatora KOH) do optimalnih vrednosti, za izvođenja transesterifikacije otpadnog suncokretovog ulja metanolom potpomognute efektima hidrodinamičke kavitacije generisane Venturijevim reaktorom [58]. Ponuđeni matematički model dao je dobro poklapanje sa eksperimentalnim rezultatima i vrednosti dobijenog prinosa biodizela.

U literaturi nema nađenih radova koji se bave ispitivanjem alkalno katalizovane transesterifikacije ulja metanolom uz prisustvo korastvarača potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom generisanom bilo kojom vrstom reaktora. Shodno tome, rad predstavljen u ovoj tezi prvi je takve vrste u svetu i njegovi rezultati predstavljaju osnovu za dalja istraživanja.

Mali je broj radova ispitivao alkalno katalizovanu transesterifikaciju ulja metanolom potpomognutu hidrodinamičkom kavitacijom generisanom rotor pulsним kavitatorom. Crudo et al. ispitivali su efekte temperature reakcionog sistema, brzine protoka i dužine trajanja procesa u reakcijama transesterifikacije rafinisanog i otpadnog palminog ulja metanolom potpomognute rotor pulsним kavitatorom. Za transesterifikaciju obe vrste ulja metanolom, na 55°C i pri protoku od 390 L/h, potpomognutu ovim kavitatorom autori su u reakcijama u trajanju od 10s dobijali više od 99% konverzije u biodizel, sa sa potrošnjom od 0,030 kWh/L biodizela [59]. Mohod et al. ispitivali su operativne parametre: molarni odnos metanol : ulje, temperaturu i koncentraciju katalizatora u alkalno katalizovanoj transesterifikaciji metanolom rafinisanog suncokretovog ulja i otpadnog ulja potpomognutoj hidrodinamičkom kavitacijom generisanom rotor pulsним kavitatorom. Autori su najbolje rezultate dobili pri molarnom odnosu ulja prema metanolu 1:12, temperaturi 50°C, koncentraciji katalizatora od 3% wt, u trajanju od 2 sata. Za rafinisanu ulje stepen konverzije triglicerida u biodizel je bio 92,3%, za otpadno ulje 97% [60]. Hsiao et al. ispitivali su transesterifikaciju otpadnog ulja metanolom potpomognutu hidrodinamičkom kavitacijom generisanom rotor pulsним kavitatorom pri odnosima metanola prema ulju od 7:1 do 11:1, rotacionim brzinama od 5000 do 9000 prm, dvema vrstama katalizatora (NaOH i CH<sub>3</sub>ONa), reakcionim vremenima od 4 – 12 minuta i temperaturama od 55°C -65°C. Najveći stepen konverzije, 97,1%, dobijen je pri upotrebi katalizatora metoksida 0,75% wt, molarnom odnosu metanola prema ulju 9:1, temperaturi 65°C, brzini rotacije 8000 rpm u trajanju od 8 minuta [61].

## 2. Materijali i metode

### 2.1 Materijali

U ovom radu korišćeno je rafinisano suncokretovo ulje proizvođača AD Dijamant, Zrenjanin, Republika Srbija, čije su osnovne fizičko hemijske karakteristike [62] date u Tabeli 3:

**Tabela 3** - Osnovne fizičko hemijske osobine rafinisanog suncokretovog ulja

Fizičko hemijska osobina suncokretovog ulja	vrednost
Palmitinska kiselina	6,6 wt%
Stearinska kiselina	5,1 wt%
Oleinska kiselina	19,6 wt%
Linoleinska kiselina	68,7 wt%
Slobodne masne kiseline	0,02 wt%
Saponifikacioni broj	193,7 mgKOH/g
Jodni broj	130,4 mgI <sub>2</sub> /g
Sadržaj vode	0,05 mg/g

Metanol, CH<sub>3</sub>OH, ≥99% p.a., nabavljen je od Merck, Darmstadt, Republika Nemačka.

Kalijum hidroksid, KOH, ≥85% p.a., nabavljen je od Analytica LTD, Republika Češka.

Natrijum hidroksid, NaOH, čistoće 98%, nabavljen je od Merck, Darmstadt, Republika Nemačka.

Sirćetna kiselina, CH<sub>3</sub>COOH, analitičke čistoće, nabavljena je od Zorka AD, Šabac, Republika Srbija

Tetrahidrofuran (oksolan po IUPAC-u), THF, 99%, p.a., nabavljen je od J.T. Baker, Deventer, Kraljevina Holandija

### 2.2 Metoda ispitivanja efekata operativnih parametara izvođenja ACTCV na stepen konverzije triglicerida i kavitacioni prinos

Efekti ulaznog pritiska reakcione smeše ( $p_1$ ) u rasponu od 101,3 kPa do 1013,3 kPa, molarnog odnosa metanola prema ulju ( $M_1$ ) u rasponu od 3 do 12, masene koncentracije katalizatora ( $C_c$ ) u rasponu od 0wt% do 1wt%, temperature ( $T$ ) u rasponu od 25°C do 50°C i novouvedenog operativnog parametra - broja prolaza reakcione smeše kroz Venturijev kavitator ( $n$ ) u rasponu od 1 do 12, a koji odgovara vremenu ( $t$ ) izvođenja reakcije u rasponu od 5s do 60s, ispitivani su metodom nezavisne promene pojedinačnog operativnog parametra. Eksperimentalna procedura je ponovljena dva puta i predstavljene vrednosti predstavljaju srednju vrednost dobijenih rezultata [66].

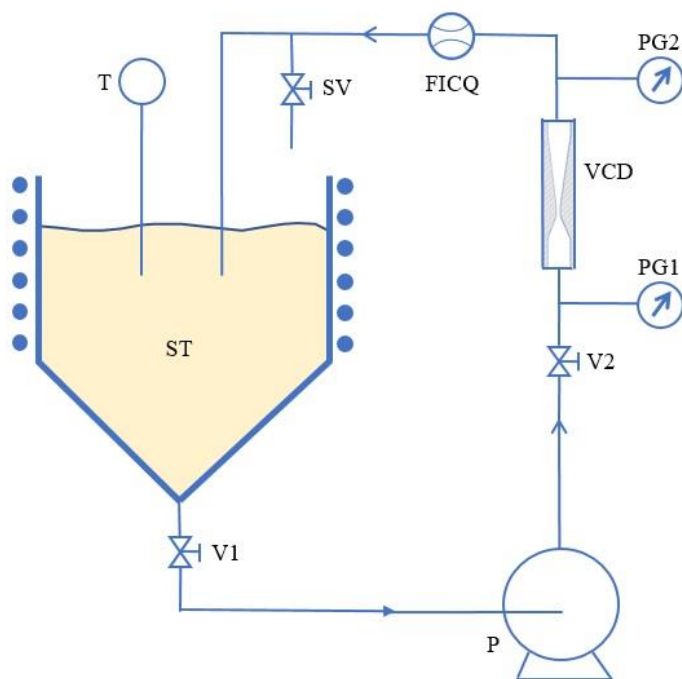
ACTCV izvođena je Venturijevim kavitatorom konstrukcijskih parametara datih u Tabeli 4:

**Tabela 4** – Konstrukcijski parametri Venturijevog kavitatora

Dužina konvergirajućeg konusa	15mm
Poluugao konvergirajućeg konusa	23,2°
Dužina vene kontrakte	8mm
Prečnik vene kontrakte	1mm
Dužina divergirajućeg konusa	65mm
Poluugao divergirajućeg konusa	6,4°

## 2.2.1 Eksperimentalni postupak

300 ml rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) zagrejana je na prethodno predviđenu temperaturu (25°C-50°C) i uneto je u spremnik. Unapred izmerena masa katalizatora KOH rastvorena je u unapred izmerenoj količini metanola, u ultrazvučnom kupatilu, da bi zadovoljila predviđene  $C_c$  (0wt%-1wt%) i  $M_1$  (3-12). Dobijena tečnost zagrejana je na mešalici sa grejačem do iste temperature kao i ulje i dodata u spremnik. Ovako formirana dvofazna reakciona smeša propuštana je kroz Venturijev kavitator putem pumpe kojom je regulisan ulazni pritisak  $p_1$  (101,3 kPa-1013,3 kPa) u trajanju  $t$  (5s-60s) koje odgovara određenom broju prolaza reakcione smeše kroz Venturijev kavitator  $n$  (1-12). Temperatura u sistemu je praćena digitalnim temperaturnim senzorom i održavana putem vodenog hlađenja cirkulacijom oko spremnika. Uzorci su tokom procedure za analitičke potrebe uzimani na posebnom ventilu za uzorkovanje. Reakcija je zaustavljena direktnim dodavanjem 1wt% sirćetne kiseline u razmeri prema KOH koji je upotrebljavan, do pH=1. Nakon toga je rastvor reakcione smeše ostavljan u levku za odvajanje na gravitacionu separaciju u trajanju od 2 h. Po uklanjanju glicerinske faze iz levka, dobijeni MEMK su ispirani redestilovanom vodom u zapreminskom odnosu 1:1 prema MEMK u trajanju od 15 min na mešalici, pri 40°C i na 600 rpm. Smeša je potom ostavljena na razdvajanje u separacionom levku 15 minuta, nakon čega je uklanjana vodena faza. Preostali MEMK su zagrevani u peščanom kupatilu na 105°C, da bi se uklonili poslednji tragovi vode i metanola, do ustaljenja mase. Šematski dijagram eksperimentalne aparature dat je na Slici 8:



**Slika 8** - Šematski dijagram eksperimentalne aparature: ST – spremnik, V1,2 – ventili, SV – ventil za uzorkovanje, PG1,2 – manometri, FICQ – protokomer, T – digitalni termometar, VCD – Venturijev kavitator, P – pumpa

## 2.2.2 Određivanje koncentracije MEMK u dobijenom proizvodu

Sadržaj MEMK određivan je gas kapilarnom hromatografijom sa plamenim jonizujućim detektorom (GC-FID) prema EN 14103 standardu [63], sa modifikovanom pripremom uzorka [64]. Koncentracija MEMK u masenim %,  $C_{me}$ , računata je prema:

$$C_{me} = \left( \frac{(\Sigma A) - (A_{ei} - A_{er})}{A_{ei} - A_{er}} \right) * \left( \frac{C_{ei} * V_{ei}}{m} \right) * 100 \quad (3)$$

gde su  $\Sigma A$  ukupna površina pikova metil estara od  $C_{14}$  do  $C_{24:1}$ ,  $A_{ei}$  površina pika koji odgovara metil heptadekanoatu,  $A_{er}$  površina pika metil dekanata u referentno uzorku,  $C_{ei}$  je koncentracija korištenog rastvora metil dekanata,  $V_{ei}$  njegova zapremina a  $m$  je masa upotrebljenog uzorka.

## 2.2.3 Određivanje mase konvertovanih triglicerida

Masa konvertovanih triglicerida,  $W_{tg}$ , računata je prema:

$$W_{tg} = \frac{M_{tg} * W_0 * C_{me}}{3 * M_{me}} \quad (4)$$

gde su  $M_{tg}$  molarna masa triglicerida,  $W_0$  početna masa triglicerida u reakcionoj smeši,  $C_{me}$  koncentracija MEMK a  $M_{me}$  molarna masa MEMK.

## 2.2.4 Izračunavanje stepena konverzije triglicerida

Stepen konverzije triglicerida u procentima,  $DTC$ , računat je prema:

$$DTC = \frac{W_{tg}}{W_0} * 100 \quad (5)$$

gde su  $W_{tg}$  masa konvertovanih triglicerida a  $W_0$  masa početna masa triglicerida u reakcionoj smeši.

## 2.2.5 Izračunavanje kavitacionog prinosa

Kavitacioni prinos,  $CY$ , računat je prema Ghayal et al [65]:

$$CY = \frac{W_{me}}{P * t} \quad (6)$$

gde su  $W_{me}$  masa dobijenih MEMK,  $P$  snaga predata sistemu a  $t$  vreme trajanja procesa. Proizvod snage i vremena predstavlja energiju koja je predata sistemu.

## 2.3 Metoda ispitivanja efekata operativnih parametara izvođenja ACTCV/C na stepen konverzije triglicerida i kavitacioni prinos

Efekti ulaznog pritiska reakcione smeše ( $p_1$ ) u rasponu od 202,6 kPa do 1013,3 kPa, molarnog odnosa metanola prema ulju ( $M_1$ ) u rasponu od 3 do 12, masene koncentracije katalizatora ( $C_c$ ) u rasponu od 0wt% do 1wt%, molarnog odnosa metanola prema tetrahidrofuranu ( $M_2$ ) u rasponu od 0,0 do 2,0, temperature ( $T$ ) u rasponu od 25°C do 50°C i broja prolaza reakcione smeše kroz Venturijev kavitator ( $n$ ) u rasponu od 1 do 10, a koji odgovara vremenu ( $t$ ) izvođenja reakcije u rasponu od 5s do 50s, ispitivani su metodom nezavisne promene pojedinačnog operativnog parametra. Eksperimentalna procedura je ponovljena tri puta i predstavljene vrednosti predstavljaju srednju vrednost dobijenih rezultata [67].

ACTCV/C izvođena je Venturijevim kavitatorom i istom aparaturom kao i u 2.2 odeljku.



### 2.3.1. Eksperimentalni postupak

300 ml rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) uneto je u spremnik. Unapred izmerena masa korastvarača THF koja odgovara  $M_2$  (0,0-2,0) dodata je u spremnik sa uljem i zagrejana je na prethodno predviđenu temperaturu (25°C-50°C). Unapred izmerena masa katalizatora KOH rastvorena je u unapred izmerenoj količini metanola, u ultrazvučnom kupatilu, da bi zadovoljila predviđene  $C_c$  (0,3wt%-1,5wt%) i  $M_1$  (3-12). Dobijena tečnost zagrejana je na mešalici sa grejačem do iste temperature kao i smeša ulja i THF i dodata u spremnik. Ovako formirana dvofazna ili jednofazna reakciona smeša propuštana je kroz Venturijev kavitator putem pumpe kojom je regulisan ulazni pritisak  $p_1$  (202,6 kPa- 1013,3 kPa) u trajanju  $t$  (5s-50s) koje odgovara određenom broju prolaza reakcione smeše kroz Venturijev kavitator  $n$  (1-10). Temperatura u sistemu je praćena digitalnim temperaturnim senzorom i održavana putem vodenog hlađenja cirkulacijom oko spremnika. Uzorci su tokom procedure za analitičke potrebe uzimani na posebnom ventilu za uzorkovanje. Reakcija je zaustavljena direktnim dodavanjem 1wt% sirćetne kiseline u razmeri prema KOH koji je upotrebljavan, do pH =1. Nakon toga je rastvor reakcione smeše ostavljan u levku za odvajanje na gravitacionu separaciju u trajanju od 2h. Po uklanjanju glicerinske faze iz levka, dobijeni MEMK su ispirani redestilovanom vodom u zapreminskom odnosu 1:1 prema MEMK u trajanju od 15 min na mešalici, pri 40°C i na 600 rpm. Smeša je potom ostavljena na razdvajanje u separacionom levku 15 minuta, nakon čega je uklanjana vodena faza. Preostali MEMK su zagrevani u pešćanom kupatilu na 105°C, da bi se uklonili poslednji tragovi vode, THF i metanola, dok nije došlo do ustaljenja mase.

### 2.3.2 Izračunavanja koncentracije MEMK, mase konvertovanih triglicerida, stepena konverzije triglicerida i kavitacionog prinosa

Navedene vrednosti ispitivane su na isti način kao u 2.2, sa napomenom da je umesto oznake DTC za stepen konverzije triglicerida korišćena je oznaka TC.

### 2.3.3 Izračunavanje broja prolaza reakcione smeše kroz Venturijev kavitator

Broj prolaza reakcione smeše kroz Venturijev reaktor,  $n$ , izračunavan je po:

$$n = \frac{Q}{V_{rm}} * t_r \quad (7)$$

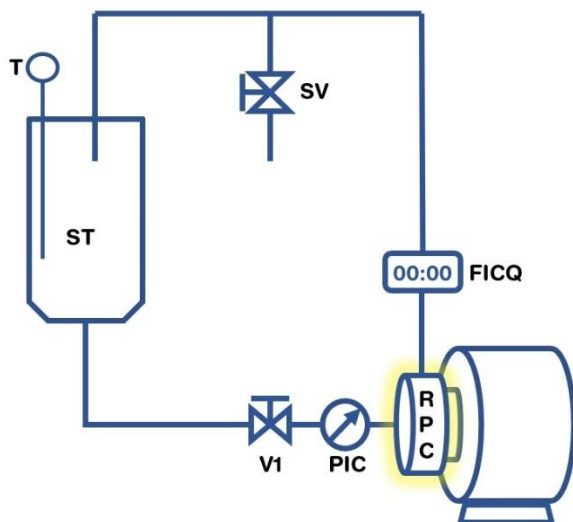
gde je  $Q$  protok reakcione smeše ( $m^3/s$ ),  $V_{rm}$  zapremina reakcione smeše ( $m^3$ ) a  $t_r$  dužina trajanja kavitacionog tretmana (s).

### 2.4. Metoda ispitivanja efekata operativnih parametara izvođenja ACTCR na stepen konverzije triglicerida i kavitacioni prinos

Efekti kontaktnog vremena ( $t_c$ ) u rasponu od 0s do 1s, molarnog odnosa metanola prema ulju ( $M_1$ ) u rasponu od 0 do 12, masene koncentracije katalizatora ( $C_c$ ) u rasponu od 0 wt% do 1wt%, temperature ( $T$ ) u rasponu od 20°C do 50°C i broja prolaza reakcione smeše kroz rotor pulsni kavitator ( $n$ ) u rasponu od 1 do 60 ispitivani su metodom nezavisne promene pojedinačnog operativnog parametra. Eksperimentalna procedura je ponovljena tri puta i predstavljene vrednosti predstavljaju srednju vrednost dobijenih rezultata.

U ispitivanjima je korišten rotor pulsni kavitator RPA-0.5-5-1.5-U3, proizveden u ruskom OOO Promservis – u, električne snage 0,5 kW i rotacione brzine 2880 rpm,

nakačen na električnu pumpu kontrolisanu prekidačem sa tajmerom. Na statorskom delu kavitatora su prstenovi sa 18 pregradnih otvora, pa se shodno Kumar et al. [35] ovaj rotor pulsni kavitator može posmatrati i kao sistem od 18 venturijevih kavitatora. Konstrukcijski parametri samog kavitatora su autoru teze poznati ali su zaštićeni pa se ne mogu ovde navesti. Šematski dijagram eksperimentalne aparature dat je na Slici 9:



**Slika 9** – Šematski dijagram eksperimentalnog aparata: ST – spremnik, V<sub>1</sub> – ventil, PIC – manometar, RPC – rotor pulsni kavitator sa pratećom pumpom, FICQ – protokomer, SV – ventil za uzorkovanje, T – digitalni termometar

#### 2.4.1 Eksperimentalni postupak

300 ml rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) zagrejana je na prethodno predviđenu temperaturu (20°C-50°C) i uneto je u spremnik. Unapred izmerena masa katalizatora NaOH rastvorena je u unapred izmerenoj količini metanola, u ultrazvučnom kupatilu, da bi zadovoljila predviđene Cc (0wt%-1wt%) i M1 (0-12). Dobijena tečnost zagrejana je na mešalici sa grejačem do iste temperature kao i ulje i dodata u spremnik. Ovako formirana dvofazna reakciona smeša propuštana je kroz rotor pulsni kavitator unapred predviđeno vreme (0s-1s). Temperatura u sistemu je praćena digitalnim temperaturnim senzorom. Uzorci su tokom procedure za analitičke potrebe uzimani na posebnoj ventilu za uzorkovanje. Reakcija je zaustavljena direktnim dodavanjem 1wt% sirćetne kiseline u razmeri prema NaOH koji je upotrebljavan, do pH=1. Nakon toga je rastvor reakcione smeše ostavljan u levku za odvajanje na gravitacionu separaciju u trajanju od 2h. Po uklanjanju glicerinske faze iz levka, dobijeni MEMK su ispirani redestilovanom vodom u zapreminskom odnosu 1:1 prema MEMK u trajanju od 15 min na mešalici, pri 40°C i na 600 rpm. Smeša je potom ostavljena na razdvajanje u separacionom levku 15 minuta, nakon čega je uklanjana vodena faza. Preostali MEMK su zagrevani u pešćanom kupatilu na 105°C, da bi se uklonili poslednji tragovi vode i metanola, do ustaljenja mase.

#### **2.4.2 Izračunavanja koncentracije MEMK, mase konvertovanih triglicerida, stepena konverzije triglicerida i kavitacionog prinosa**

Navedene vrednosti ispitivane su na isti način kao u 2.2, sa napomenom da je umesto oznake DTC za stepen konverzije triglicerida korišćena je oznaka TC.

#### **2.4.3 Izračunavanje broja prolaza reakcione smeše kroz rotor pulsni kavitator**

Broj prolaza reakcione smeše kroz Venturijev reaktor,  $n$ , izračunavan je po:

$$n = \frac{Q \cdot t}{V_{rm}} \quad (8)$$

gde je  $Q$  protok reakcione smeše ( $m^3/h$ ),  $V_{rm}$  zapremina reakcione smeše ( $m^3$ ) a  $t$  dužina trajanja kavitacionog tretmana ( $h$ ).

### 3. Ciljevi rada

Imajući u vidu navedeno ciljevi ove teze bili su:

- ❖ Ispitivanje i utvrđivanje efekata operativnih parametara izvođenja reakcije transesterifikacije rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) metanolom potpomognutom hidrodinamičkom kavitacijom generisanom Venturijevim kavitatorom (ACTCV) datih konstrukcijskih parametara na stepen konverzije triglicerida i kavitacioni prinos
- ❖ Prema najboljim saznanjima i prema pregledu dostupne naučne literature, po prvi put u nauci izvršiti ispitivanje i utvrđivanje efekata operativnih parametara izvođenja reakcije transesterifikacije rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) metanolom uz prisustvo korastvarača THF potpomognutom hidrodinamičkom kavitacijom generisanom Venturijevim kavitatorom (ACTCV/C) datih konstrukcijskih parametara na stepen konverzije triglicerida i kavitacioni prinos
- ❖ Ispitivanje i utvrđivanje efekata operativnih parametara izvođenja reakcije transesterifikacije rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) metanolom potpomognutom hidrodinamičkom kavitacijom generisanom rotor pulsним kavitatorom (ACTCR) datih karakteristika na stepen konverzije triglicerida i kavitacioni prinos
- ❖ Na osnovu dobijenih rezultata determinisanje najpovoljnijih operativnih parametara svakog od navedenih procesa hidrodinamičkom kavitacijom potpomognute transesterifikacije u cilju skaliranja procesa za industrijsku proizvodnju
- ❖ Upoređivanje rezultata dobijenih ispitivanjima reakcije transesterifikacije rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) metanolom, bez i u prisustva korastvarača THF, potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom generisanom Venturijevim tipom kavitatora
- ❖ Upoređivanje rezultata dobijenih ispitivanjima reakcije transesterifikacije rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) metanolom, bez i u prisustva korastvarača THF, potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom generisanom Venturijevim tipom kavitatora sa rezultatima dobijenih ispitivanjem reakcije transesterifikacije rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) metanolom potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom generisanom rotor pulsним tipom kavitatora
- ❖ Ocena procesa intenzifikacije reakcije transesterifikacije rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) metanolom ispitivanim metodama hidrodinamičke kavitacije u cilju predloga industrijske metode za proizvodnju biodizela

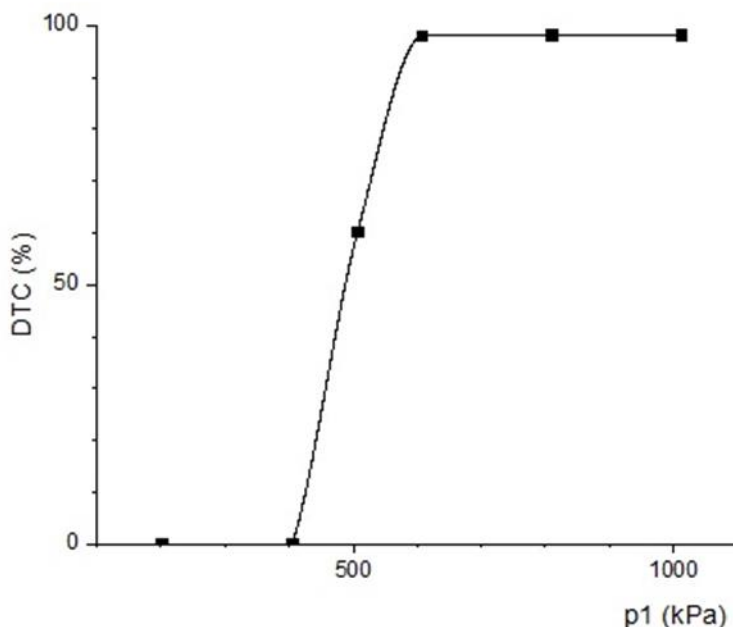
## 4. Rezultati i diskusija

### 4.1 Efekti operacionih parametara izvođenja ACTCV na stepen konverzije triglicerida DTC

#### 4.1.1 Efekat ulaznog pritiska na DTC

Efekat ulaznog pritiska reakcione smeše na stepen konverzije triglicerida ispitivan je u rasponu od 101,3 kPa do 1013,3 kPa, sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $M_1=6$ ,  $C_c=1\text{wt}\%$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $n=12$ .

Shodno literaturnim podacima, efekat ulaznog pritiska reakcione smeše ima najveći uticaj na stepen konverzije triglicerida i kavitacioni prinos pri ACTCV. Rezultati dobijeni ispitivanjem efekta ulaznog pritiska reakcione smeše na stepen konverzije suncokretovog ulja pokazani su na Slici 10:



**Slika 10** – Zavisnost stepena konverzije triglicerida od ulaznog pritiska

Kao što se na slici da primetiti kriva zavisnosti stepena konverzije triglicerida od ulaznog pritiska složenog je oblika a tri jasno različite oblasti daju se uočiti: oblast perioda indukcije, oblast naglog porasta i plato. Za vrednosti ispod  $p_1 \leq 405,3$  kPa, vrednost  $DTC=0$ , što ukazuje da pri ovim pritiscima ne dolazi do reakcije transesterifikacije, kada se koristi dati Venturijev reaktor. Povećanje ulaznog pritiska u rasponu od  $405,3 \text{ kPa} \leq p_1 \leq 607,8$  kPa dovodi do naglog povećanja DTC od 0% do 99%. Dalje povišavanje ulaznog pritiska do 1013.3 kPa nije pokazalo nikakve promene u DTC vrednosti.

Mali broj autora je ispitivao uticaj ulaznog pritiska reakcione smeše na stepen konverzije triglicerida pri transesterifikaciji potpomognutoj Venturijevim reaktorima. Maddikeri et al. kao optimalnu vrednost ulaznog pritiska za svoj Venturi kavitator navode 300 kPa u reakciji transesterifikacije otpadnog ulja, pri čemu navode 90%-nu konverziju [53]. Bargole et al. navode 700 kPa kao optimalni ulazni pritisak za njihovu konstrukciju

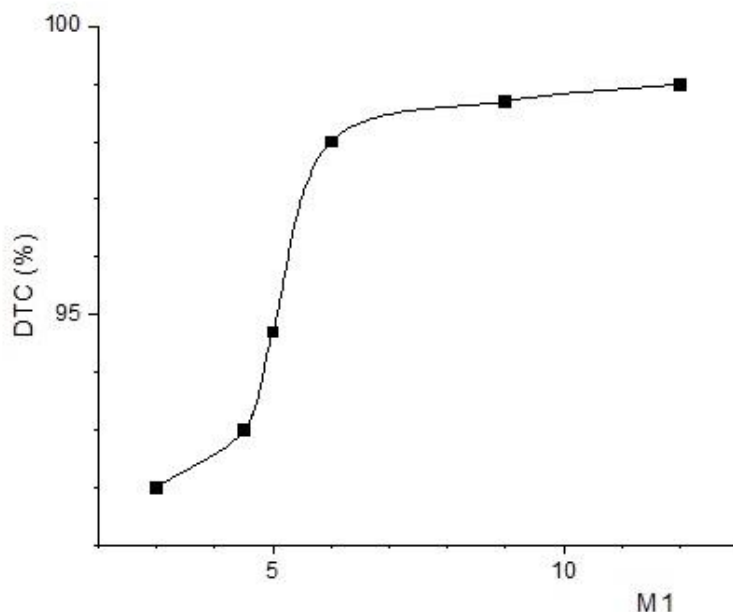
Venturijevog kavitatora korištenog za transesterifikaciju otpadnog ulja pri kojoj su dobijali stepen konverzije triglicerida od 99% [57]. U ispitivanju reakcije transesterifikacije rafinisanog i otpadnog suncokretovog ulja Venturijevim kavitatorom sopstvene konstrukcije, Chitsaz et al. naveli su kao optimalni ulazni pritisak 327 kPa sa stepenima konverzije 95,60% za rafinirano suncokretovo ulje i 97,56% za otpadno ulje [58]. Svi navedeni autori prijavljivali su efekat superkavitacije (*cloud cavitation, choking cavitation*) pri povišavanju pritiska iznad optimalnog. Evidentno je da za Venturijeve kavitatore postoji vrednost ulaznog pritiska koja se može smatrati optimalnom ali da ta vrednost zavisi od individualnih geometrijskih karakteristika svakog pojedinačnog konstrukcionog rešenja kavitatora, pa se za svako konstrukcijsko rešenje kavitatora mora sprovesti ispitivanje za svaku reakciju ili proces u kome se kavitator koristi, ne bi li se proces optimizovao za upotrebu.

Porast vrednosti stepena konverzije suncokretovog ulja u prikazanom radu, sa povećanjem ulaznog pritiska, posledica je porasta toka turbulentnog kretanja reakcione smeše kroz Venturijev kavitator. Ovo dovodi do smanjenja kavitacionog broja Venturijevog kavitatora i povećanja njegove kavitacione efikasnosti usled porasta broja kavitacionih šupljina sa korisnim kolapsom, amplituda impulsa temperatura i pritiska, energija kolapsirajućih šupljina i intenziteta udarnih talasa koji nastaju pri kolapsu šupljina.

Utvrdjena činjenica da do reakcije ne dolazi na ulaznim pritiscima ispod 405,3 kPa ukazuje da do reakcije ne dolazi u unutrašnjosti šupljine ili na interfazi šupljina – okolna reakciona smeša jer u dobijenom proizvodu nisu detektovani intermedijeri reakcije ili radikali koji bi na to ukazivali. Najverovatnije je da do porasta u stepenu konverzije dolazi zbog povećanja u masenom transferu reaktanata kao posledica povećanja međusobne kontaktne površine reaktanata, što značajno ubrzava reakciju.

#### **4.1.2 Efekat molarnog odnosa metanol – ulje na DTC**

Efekat molarnog odnosa metanol - ulje na stepen konverzije triglicerida ispitivan je u rasponu od  $M_1=3$  do  $M_1=12$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $p_1=1013,3$  kPa,  $C_c=1$ wt%,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $n=12$ . Rezultati dobijeni ispitivanjem efekta molarnog odnosa metanol - ulje na stepen konverzije suncokretovog ulja pokazani su na Slici 11:



**Slika 11** – Zavisnost stepena konverzije triglicerida od molarnog odnosa metanol – ulje

Zavisnost stepena konverzije triglicerida od molarnog odnosa metanol – ulje sigmoidalnog je oblika. Već pri stehiometrijskom odnosu  $M_1=3$  stepen konverzije suncokretovog ulja je 92%. Povećavanjem od  $M_1=4,5$  do vrednosti  $M_1=6$  povećava se naglo i stepen konverzije od 93% do 98%. Dalje povećavanje do  $M_1=12$  dovodi do sporog povećanja konverzije do 99%.

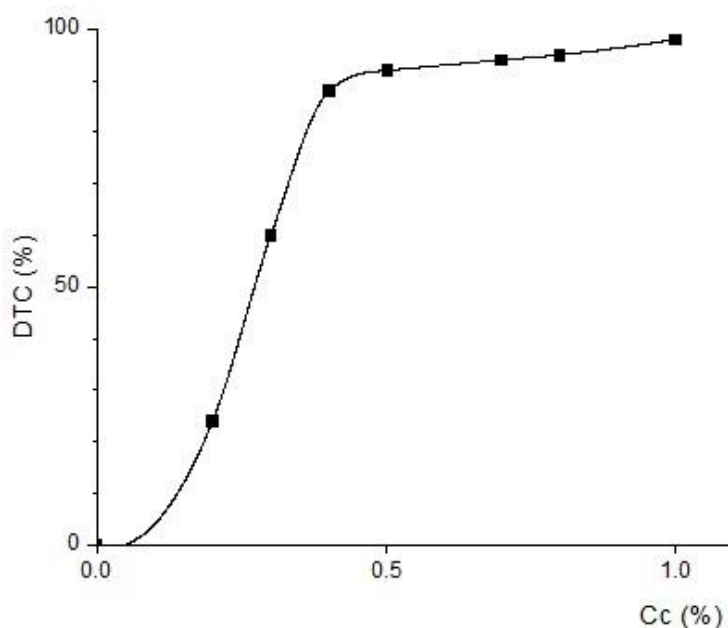
Maddikeri et al. kao optimalne uslove molarnog odnosa metanola prema ulju navode  $M_1=12$ , veliki suvišak metanola [53]. Chitsaz et al. tvrde da je nije moguća konverzija pri stehiometrijskom odnosu, čak i do  $M_1=4$ , a kao optimalnu navode  $M_1=6.1$  [58]. Bargole et al. dobijali su 59% prinosa konverzije pri stehiometrijskom odnosu  $M_1=3$ , a za optimalne uslove navode  $M_1=6,8$ . Bitno je napomenuti da su ovi rezultati dobijani u procesima u kojima su korišteni Venturijevi kavitatori različitih geometrijskih parametara, pri različitim operativnim parametrima, pa otuda i ove razlike u nalazima.

Činjenica da je već pri stehiometrijskom odnosu  $M_1=3$  u ovom radu dobijena visoka stopa konverzije triglicerida od 91,6% ukazuje da je upotrebom Venturi kavitatora date konstrukcije već pri ovom molarnom odnosu metanola prema ulju metanol u potpunosti dispergovan u trigliceridima i sposoban za reakciju sa njima. Blagi porast vrednosti stepena konverzije u plato fazi krive pri  $M_1>6$  objašnjava se porastom udela para metanola u kavitacionim šupljinama što snižava energiju kolapsa šupljina i kavitacionu efikasnost pa samim tim i dovodi do smanjivanja rasta stepena konverzije jer kavitacija, iako efikasna, biva manje energetske efikasnosti.

#### 4.1.3 Efekat koncentracije katalizatora na DTC

Efekat koncentracije katalizatora na stepen konverzije triglicerida ispitivan je u rasponu od  $C_c=0\text{wt}\%$  do  $C_c=1\text{wt}\%$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $p_1=1013,3\text{ kPa}$ ,  $M_1=6$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $n=12$ .

Rezultati dobijeni ispitivanjem efekta koncentracije katalizatora na stepen konverzije suncokretovog ulja pokazani su na Slici 12:



**Slika 12** – Zavisnost stepena konverzije triglicerida od koncentracije katalizatora

Kriva zavisnosti stepena konverzije triglicerida od koncentracije katalizatora sigmoidalnog je oblika sa tri distinktna oblasti: oblast perioda indukcije, oblast naglog porasta i oblast blagog rasta.

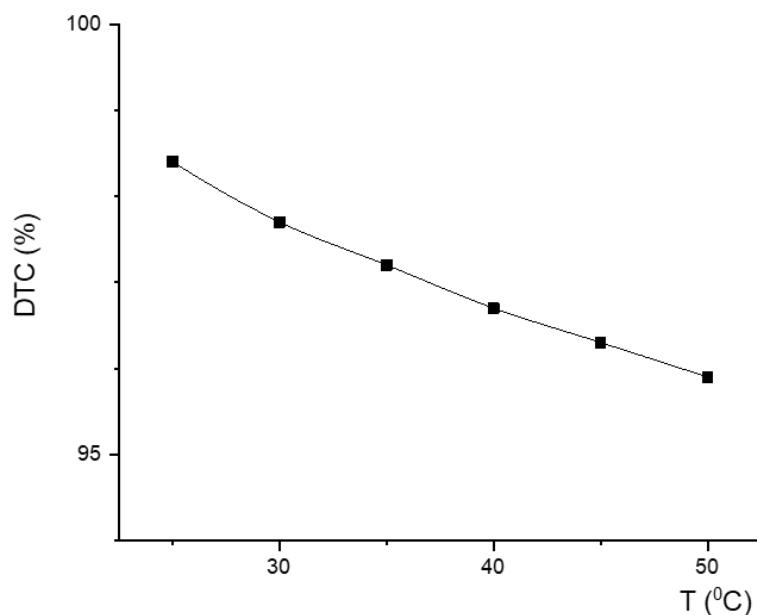
Maddikeri et al. smatraju da je optimalna vrednost koncentracije katalizatora u njihovim ispitivanjima  $C_c=1\text{wt}\%$  [53]. Chitsaz et al. navode  $C_c=1,1\text{wt}\%$  kao optimalnu vrednost koncentracije katalizatora shodno rezultatima svojih ispitivanja [58]. Obe grupe autora smatraju da porastom vrednosti koncentracije katalizatora iznad predstavljenih optimalnih dovodi do smanjenja stepena konverzije triglicerida usled konkurentne reakcije saponifikacije.

Permanentni porast vrednosti stepena konverzije triglicerida sa porastom koncentracije katalizatora, koji je dobijen u eksperimentima, ukazuje na to da je došlo do porasta koncentracije molekula metoksida dostupnih za reakciju sa trigliceridima. Stoga, pri  $C_c < 0,1\text{wt}\%$  očigledno nema dovoljno metoksidnih molekula da bi se reakcija odvijala. Nagli porast pri opsegu  $0,1\text{wt}\% \leq C_c \leq 0,5\text{wt}\%$  posledica je porasta dostupnih molekula metoksida i dovodi do porasta stepena konverzije triglicerida do  $\text{DTC}=92\%$ . Dalji porast DTC sa porastom  $C_c$  do  $1\text{wt}\%$  najverovatnije je usled promena dinamike formiranja i rasta šupljina kao posledice porasta koncentracije metoksida unutar lumena šupljina.

#### 4.1.4 Efekat temperature na DTC

Efekat temperature reakcione smeše na stepen konverzije triglicerida ispitivan je u rasponu od  $T=25^\circ\text{C}$  do  $T=50^\circ\text{C}$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $p_1=1013,3\text{ kPa}$ ,  $M_1=6$ ,  $C_c=1,0\text{wt}\%$ ,  $n=12$ . Rezultati dobijeni ispitivanjem efekta temperature reakcione smeše na stepen konverzije suncokretovog ulja pokazani su na Slici 13:





**Slika 13** – Zavisnost stepena konverzije triglicerida od temperature

Kao što se primećuje sa slike 13 vrednost stepena konverzije triglicerida opada linearno sa porastom temperature, od DTC=98% na T=25°C do DTC=95,5% na T=50°C. Linearna zavisnost može se opisati matematički:

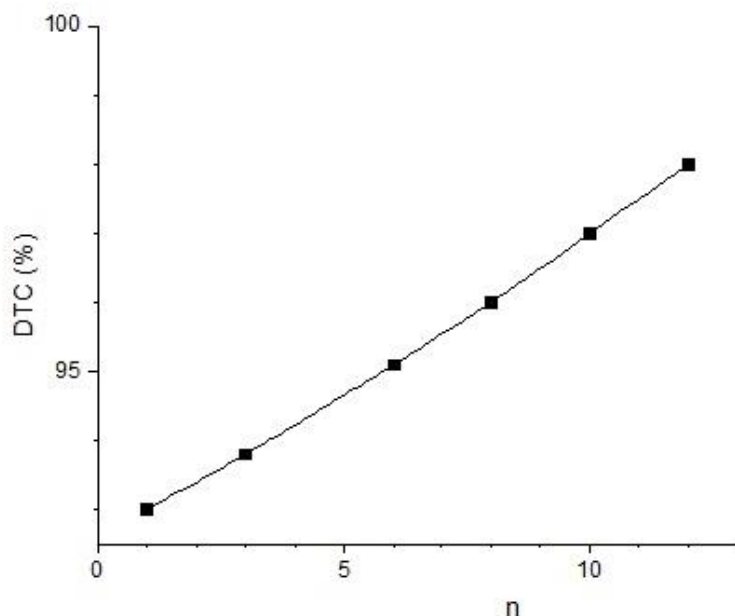
$$DTC = 100.72 - 0.1T, R2 = 0.99. \quad (9)$$

Zavisnost stepena konverzije triglicerida od temperature nije ispitivana u radovima koji su se bavili ispitivanjima efekata operativnih parametara procesa transesterifikacije triglicerida metanolom potpomognutoj hidrodinamičkom kavitacijom generisanom Venturijevim kavitatorima. Od koristi za diskusiju dobijenih rezultata delomično mogu biti radovi koji su se bavili ispitivanjem uticaja temperature na transesterifikaciju triglicerida potpomognuti hidrodinamičkom kavitacijom generisanom pločama sa otvorima – orifice, od strane Chuah et al. [68-70], u koji se tvrdi da sa porastom temperature raste i stepen konverzije triglicerida kada se koriste orifice kavitatori za generisanje hidrodinamičke kavitacije. Nasuprot ovim tvrdnjama, ovo ispitivanje pokazuje da kada se koristi Venturijev tip kavitatora, porast temperature dovodi do smanjenja kavitacione efikasnosti i nižih stepena konverzije triglicerida. Ovakav nalaz je najverovatnije posledica sa jedne strane formiranja prevelikog broja kavitacionih šupljina, zbog istovremenog porasta površinskog napona i smanjenja viskoznosti i napona pare, koje se dešava sa porastom temperature i sa druge strane prigušujućeg efekta – smanjenja vrednosti oslobođene energije prilikom kolapsa šupljina koja se dešava zbog povećanja inicijalnog radijusa kavitacione šupljine sa porastom temperature [71].

#### 4.1.5 Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na DTC

Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na stepen konverzije triglicerida ispitivan je u rasponu od n=1 do n=12, sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima: p<sub>1</sub>=1013,3 kPa, M<sub>1</sub>=6,

$C_c=1.0\text{wt}\%$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ . Rezultati dobijeni ispitivanjem efekta broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na stepen konverzije suncokretovog ulja pokazani su na Slici 14:



**Slika 14** – Zavisnost stepena konverzije triglicerida od broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator

Kako se može primetiti na slici 14, zavisnost stepena konverzije suncokretovog ulja od broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator linearne je prirode, i kreće se od  $DTC=93\%$  za  $n=1$  do  $DTC=98\%$  za  $n=12$ . Zavisnost je moguće opisati matematički:

$$DTC = 92.45 + 0.45n, R^2 = 0.99 \quad (10)$$

Zavisnost stepena konverzije od broja prolaza kroz kavitacioni uređaj nije do sada obrađivana u dostupnoj literaturi. Dobijena vrednost  $DTC=93\%$  pri samo jednom prolazu kroz Venturijev kavitator datih konstrukcionih karakteristika ukazuje da je postignut nastanak dovoljnog broja kavitacionih šupljina koji izvršavaju transesterifikaciju najvećeg dela triglicerida a da dalji blagi porast vrednosti konverzije triglicerida potiče od povećanja koncentracije metil estara u reakcionoj smeši i smanjenja koncentracije triglicerida, što dovodi do usporavanja reakcije transesterifikacije i linearnog porasta vrednosti  $DTC$  sa povećanjem broja prolaza kroz kavitator.

#### 4.1.6 Kavitacioni prinos ACTCV procesa

Kavitacioni prinos je nova veličina uvedena da bi se kvantifikovao obim intenzifikacije postignut hidrodinamičkom kavitacijom [65]. Kavitacioni prinos predstavlja količnik mase prinosa produkta (MEMK) i energije predate sistemu, potrebne za proizvodnju te mase produkta. Maddikeri et al. utvrdili su da pri interesterifikaciji otpadnog ulja veća vrednost kavitacionog prinosa dobija se kada je proces potpomognut hidrodinamičkom kavitacijom generisanom Venturijevim kavitatorom,  $CY=1,22 \cdot 10^{-3} \text{ g/J}$ , nego kada je proces potpomognut ultrazvukom,  $CY=4,74 \cdot 10^{-5} \text{ g/J}$  ili izvršen konvencionalnom metodom,  $CY=3,22 \cdot 10^{-5} \text{ g/J}$  [53]. U svom ispitivanju transesterifikacije

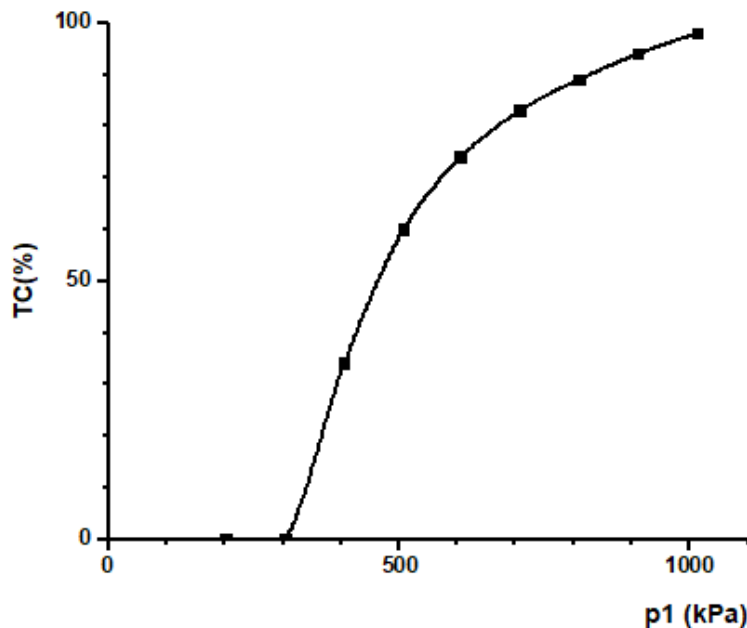
triglicerida otpadnog ulja metanolom hidrodinamičkom kavitacijom generisanom pločama sa otvorima, Ghayal et al. utvrdili su da se kavitacioni prinos može poboljšavati optimizacijom geometrijskih karakteristika ploče sa otvorima pri čemu su postigli najbolji rezultat od  $CY=1,28 \cdot 10^{-3}$  g/J [65].

Rezultati dobijeni ovim radom,  $CY=0,522$  g/J pri  $n=1$ ,  $DTC=93\%$  i  $CY=0,046$  g/J pri  $n=12$ ,  $DTC=98\%$ , bolji su, od 35x pri  $n=12$  pa do 400x pri  $n=1$ , u odnosu na najbolje rezultate gore navedenih radova, što samo ukazuje na visok nivo energetske efikasnosti procesa izvedenog pomoću venturijevog kavitatora date konstrukcije.

## 4.2 Efekti operacionih parametara izvođenja ACTCV/C na stepen konverzije triglicerida TC

### 4.2.1 Efekat ulaznog pritiska reakcione smeše na TC

Efekat ulaznog pritiska reakcione smeše na konverziju triglicerida ispitivan je u rasponu od 202,6 kPa do 1013,3 kPa, sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $M_1=6$ ,  $M_2=1,6$ ,  $C_c=1\text{wt}\%$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $n=10$ . Slika 15 prikazuje zavisnost konverzije triglicerida od ulaznog pritiska:



**Slika 15** – Zavisnost konverzije triglicerida u prisustvu korastvarača od ulaznog pritiska

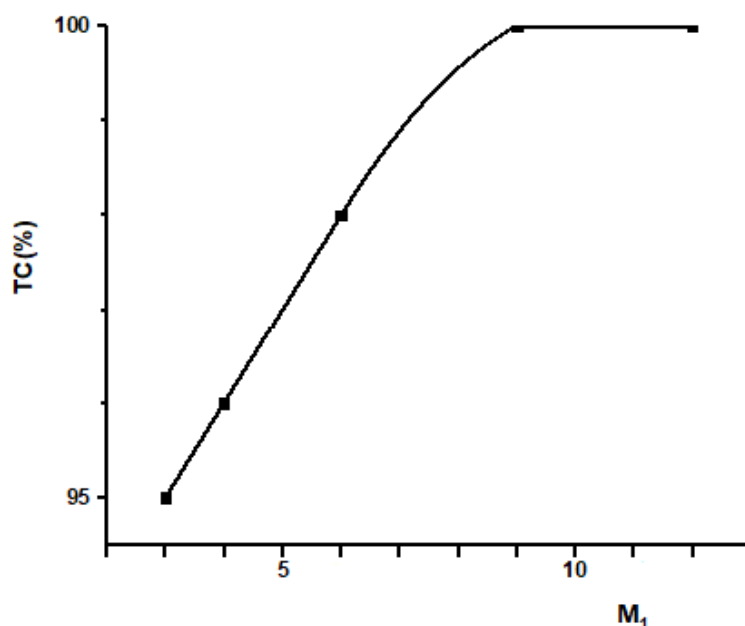
Kriva zavisnosti konverzije triglicerida od ulaznog pritiska reakcione smeše ima tri karakteristične oblasti. Pri vrednostima  $p_1 < 304,0$  kPa  $TC=0\%$ , što dovodi do zaključka da pri tim uslovima upotrebom Venturijevog kavitatora date konstrukcije ne dolazi do reakcije transesterifikacije. Sa porastom ulaznog pritiska od  $p_1=304,0$  kPa do  $p_1=607,9$  kPa dolazi do naglog i oštrog porasta vrednosti konverzije triglicerida od  $TC=0$  do  $TC=70\%$ . Dalji porast ulaznog pritiska od  $p_1=607,9$  kPa do 1013,3 kPa pokazuje blag i skoro linearan porast vrednosti konverzije triglicerida od  $TC=70\%$  do  $TC=98\%$ .

Shodno najboljim saznanjima, u literaturi nema prezentovanih rezultata ispitivanja efekta ulaznog pritiska na alkalno katalizovanu transesterifikaciju triglicerida metanolom u prisustvu korastvarača potpomognutu hidrodinamičkom kavitacijom generisanu Venturijevim kavitatorom. Pri ispitivanjima efekta ulaznog pritiska na transesterifikaciju otpadnog ulja metilacetatom potpomognutom Venturijevim kavitatorom Maddikeri et al. prijavili su da sa porastom ulaznog pritiska sa  $p_1=200$  kPa na  $p_1=300$  kPa prinos biodizela raste sa 79% na 89%, što su objasnili porastom broja kavitacionih šupljina i pojačavanja sveukupne kavitacione aktivnosti [53]. Ghayal et al. supokazali da porastom ulaznog pritiska u reakciji transesterifikacije otpadnog ulja metanolom potpomognutom hidrodinamičkom kavitacijom sa  $p_1=100$  kPa na  $p_1=300$  kPa dobijaju  $TC=94\%$ , što su autori objasnili smanjenjem viskoznosti reakcione smeše i povećanjem broja i intenziteta kavitacionih fenomena [65].

Shodno predstavljenim rezultatima, nema uslova za razvoj kavitacije pri vrednostima  $p_1 \leq 304,0$  kPa. Za vrednosti  $TC$  dobijene pri ulaznom pritisku reakcione smeše  $p_1 > 304,0$  kPa objašnjenje je da su, kao i u dvofaznom sistemu, u prethodno diskutovanom radu 3.1, posledica porasta toka turbulentnog kretanja reakcione smeše kroz Venturijev kavitator što dovodi do smanjenja kavitacionog broja Venturijevog kavitatora i povećanja njegove kavitacione efikasnosti usled porasta broja kavitacionih šupljina sa korisnim kolapsom, amplituda impulsa temperatura i pritiska, energija kolapsirajućih šupljina i intenziteta udarnih talas koji nastaju pri kolapsu šupljina. Sve navedeno značajno povećava transfer mase između reaktanata i ubrzava reakciju.

#### **4.2.2 Efekat molarnog odnosa metanola prema ulju na TC**

Efekat molarnog odnosa metanola prema ulju na konverziju triglicerida ispitivan je u rasponu od  $M_1=3$  do  $M_1=12$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $p_1=1013,3$  kPa,  $M_2=1,6$ ,  $C_c=1\text{wt}\%$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $n=10$ . Slika 16 prikazuje zavisnost konverzije triglicerida od molarnog odnosa metanola prema ulju:



**Slika 16** – Zavisnost konverzije triglicerida u prisustvu korastvarača od molarnog odnosa metanola prema ulju

Kao što se da videti sa slike 16, vrednost konverzije triglicerida linearno raste od  $M_1=3$  do  $M_1=9$ , što se matematički može opisati:

$$TC = 92.67 + 0.83M_1, R_2 = 0.99 \quad (11)$$

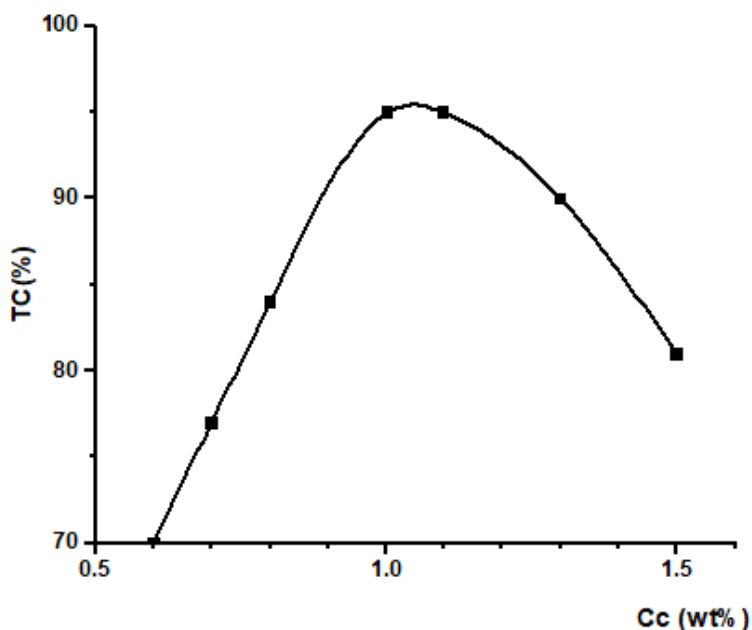
Za vrednosti  $M_1 \geq 9$  vrednost konverzije postiže svoj maksimum i dalje se ne menja.

Mohod et al. ispitivali su hidrodinamičkom kavitacijom generisanom homogenizatorom velike brzine potpomognutu transesterifikaciju rafinisanog i otpadnog suncokretovog ulja i utvrdili su da je moguće, pri optimalnim uslovima:  $t=120$  min,  $M_1=12$ ,  $C_c=3$ wt%,  $T=50^\circ\text{C}$ , dobiti maksimalni prinos od 92,3% biodizela iz rafinisanog suncokretovog ulja, a 97% biodizela iz otpadnog suncokretovog ulja [60]. Kohle et al. su ispitivanjem transesterifikacije otpadnog suncokretovog ulja metanolom potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom generisanom pločama sa otvorima, pri optimalnim uslovima  $t=120$  min i  $T=45^\circ\text{C}$  dobijali sledeće vrednosti stepena konverzije u odnosu na molarni odnos metanola prema ulju: za  $M_1=3$ ,  $TC=54\%$ ; za  $M_1=4$ ,  $TC=93,86\%$ ; za  $M_1=6$ ,  $TC=95,4\%$  [72]. Navedene vrednosti date su samo radi uvida, jer u ovim eksperimentima nije ispitivan jednofazni sistem dobijem upotrebom korastvarača niti su korišteni isti kavitatori.

Ovde utvrđeni efekat molarnog odnosa metanola prema ulju, u uslovima reakcije transesterifikacije triglicerida metanolom u prisustvu korastvarača THF potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom generisanom Venturijevim kavitatorom, potvrdio je pretpostavku da se u ovako izvedenom procesu reakcija transesterifikacije odvija bez difuzionih ograničenja na graničnoj površini između šupljine i mase tečnosti, pa je otuda transesterifikacija veoma brza, pri sobnoj temperaturi i pri stehiometrijskom odnosu metanola prema ulju i da je stepen konverzije vrlo visok,  $TC=95\%$ .

### 4.2.3 Efekat koncentracije katalizatora na TC

Efekat koncentracije katalizatora na konverziju triglicerida ispitivan je u rasponu od  $C_c=0,6\text{wt}\%$  do  $C_c=1,5\text{wt}\%$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $p_1=1013,3\text{ kPa}$ ,  $M_1=3$ ,  $M_2=1,6$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $n=10$ . Slika 17 prikazuje zavisnost konverzije triglicerida od koncentracije katalizatora:



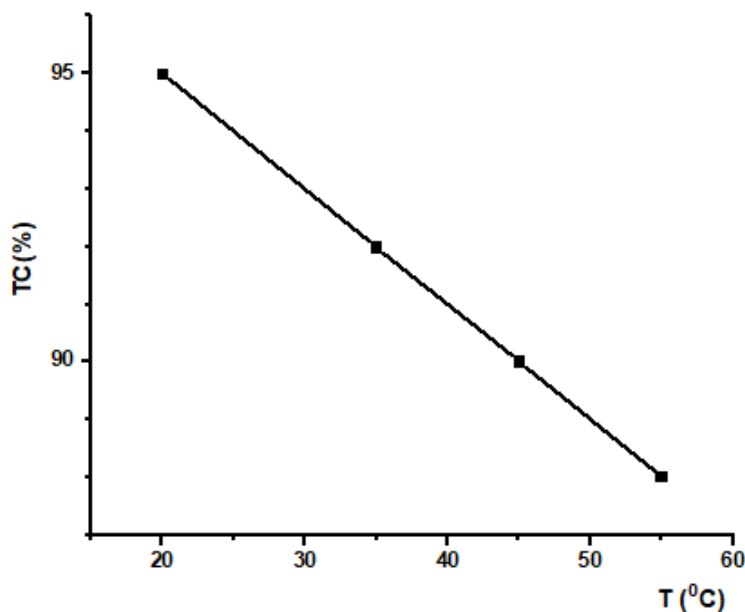
Slika 17 – Zavisnost konverzije triglicerida u prisustvu korastvarača od koncentracije katalizatora

Kao što se sa grafika na slici 17 da zaključiti porast koncentracije katalizatora u rasponu  $0,6\text{wt}\% \geq C_c \geq 1,0\text{wt}\%$  dovodi do porasta stepena konverzije triglicerida od  $TC=70\%$  do  $TC=95\%$ . Nasuprot tome, povećanje koncentracije katalizatora iznad  $C_c > 1,1\text{wt}\%$  dovodi do postepenog pada stepena konverzije triglicerida. Ovo navodi na zaključak da se optimum koncentracije, koji daje maksimalni stepen konverzije triglicerida nalazi u rasponu  $1,0\text{wt}\% > C_c > 1,1\text{wt}\%$ . Slični zaključci primećeni su i kod drugih autora koji su ispitivali transesterifikacije triglicerida metanolom, bez dodatnih kosolvenata, potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom generisanom drugačijim tipovima kavitatora [60,68,72,73].

Dodatkom korastvarača tipični dvofazni reakcioni sistem trigliceridi – metanol opterećen nemešljivošću komponenti i veličinom interfazne površine između metoksida i triglicerida preveden je u jednofazni gde tih ograničenja nema pa je reakcija ograničena samo dostupnim brojem molekula metoksida koji reaguju sa gliceridima formirajući tetrahedralne intermedijere i druge proizvode u sukcesivnim reakcijama koje čine transesterifikaciju. Odatle potiče i porast stepena konverzije triglicerida u opsegu između  $C_c=0,6\text{wt}\%$  i  $C_c=1,0\text{wt}\%$ . Maksimalna vrednost konverzije postignuta je kada koncentracija katalizatora postigne svoju optimalnu koncentraciju  $1,0\text{wt}\% > C_c > 1,1\text{wt}\%$ , a postepeni pad stepena konverzije triglicerida iznad  $C_c=1,1\text{wt}\%$  ukazuje na pojavu konkurentne reakcije saponifikacije i pojavu sapuna koji otežavaju kavitacione fenomene i posledično smanjuju stepen konverzije triglicerida.

#### 4.2.4 Efekat temperature na TC

Efekat temperature na konverziju triglicerida ispitivan je u rasponu od  $T=20^{\circ}\text{C}$  do  $T=55^{\circ}\text{C}$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $p_1=1013,3\text{ kPa}$ ,  $M_1=3$ ,  $M_2=1,6$ ,  $C_c=1\text{ wt}\%$ ,  $n=10$ . Slika 18 prikazuje zavisnost konverzije triglicerida od temperature:



**Slika 18** – Zavisnost stepena konverzije triglicerida u prisustvu korastvarača od temperature

Sa slike zavisnosti stepena konverzije triglicerida od temperature može se zaključiti da sa porastom temperature stepen konverzije linearno opada od  $TC=95\%$  na  $T=20^{\circ}\text{C}$  do  $TC=88$  na  $T=55^{\circ}\text{C}$ , što se može matematički izraziti:

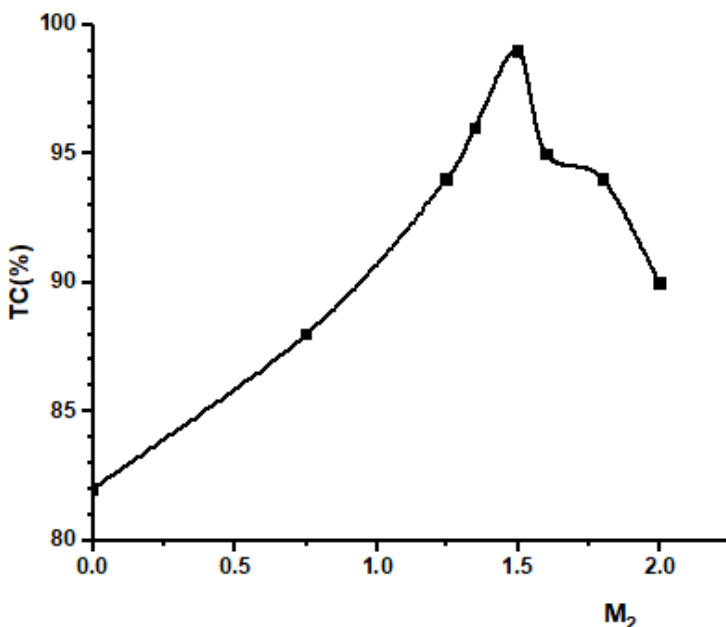
$$TC = 99 - 0.2 T, R^2 = 1 \quad (12)$$

Dobijeni rezultati u suprotnosti su sa rezultatima koji su prijavljeni u radovima drugih autora koji su ispitivali alkalno katalizovanu transesterifikaciju triglicerida metanolom, bez prisustva korastvarača, potpomognutu hidrodinamičkom kavitacijom generisanom drugim vrstama reaktora, u kojima je utvrđeno da stepen konverzije triglicerida raste sa porastom temperature, kao posledica porasta mešljivosti metanola sa korištenim uljima i poboljšanim kontaktom reakcionih komponenti usled porasta temperature [60,63,74]. Sa druge strane, dobijeni rezultati u skladu su sa nalazima ispitivanja uticaja temperature na stepen konverzije triglicerida suncokretovog ulja metanolom potpomognutih hidrodinamičkom kavitacijom generisanu istim Venturijevim kavitatorom koji je korišten i za ovo isitivanje uticaja operativnih parametara, a koje je prethodno navedeno u ovoj tezi [66]. Može se doći do zaključka da je uticaj temperature na stepen konverzije triglicerida veoma kompleksan, i očito zavisi od sastava reaktanata i fizičko-hemijskih karakteristika reakcione smeše kao i od specifične konstrukcije kavitacionih reaktora koji se za reakciju upotrebljavaju, a čije individualne performanse u generisanju kavitacionih fenomena očigledno variraju u odnosu na koji način na tok procesa deluje povišenje temperature procesa, i da u jednofaznom sistemu porast

temperature olakšano dovodi do porasta napona pare i istovremenog smanjivanja koeficijenta viskoznosti i koeficijenta površinskog napona. Usled porasta napona pare raste koncentracija pare unutar šupljina što dovodi do povećanja njegovog radijusa a kao posledicu ima smanjenje energije kolapsa šupljina i time smanjenje efikasnosti kavitacije. Istovremeno, smanjenje koeficijenta viskoznosti i površinskog napona dovodi do povećanja kritične veličine stabilnih šupljina, što umanjuje njihovu brojnost i takođe smanjuje efikasnost kavitacije. Posledica ovih smanjenja kavitacione efikasnosti je smanjenje stepena konverzije triglicerida sa porastom temperature.

#### 4.2.5 Efekat molarnog odnosa korastvarača THF prema metanolu na TC

Efekat molarnog odnosa THF prema metanolu na konverziju triglicerida ispitivan je u rasponu od  $M_2=0$  do  $M_2=2.0$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $p_1=1013,3$  kPa,  $M_1=6$ ,  $C_c=1$ wt%,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $n=10$ . Slika 19 prikazuje zavisnost konverzije triglicerida od molarnog odnosa THF prema metanolu:



**Slika 19** – Zavisnost stepena konverzije triglicerida od molarnog odnosa THF prema metanolu

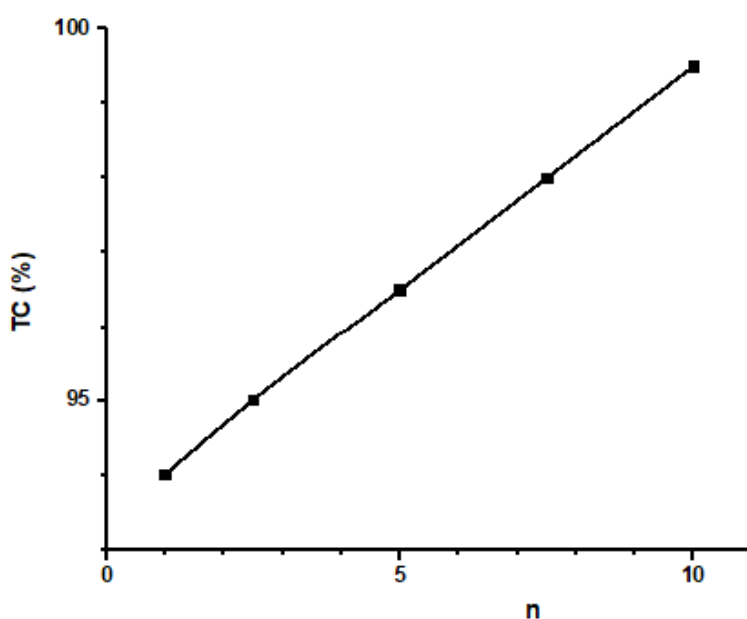
Kao što se vidi na slici 19 zavisnost stepena konverzije od molarnog odnosa THF prema metanolu složenog je oblika. Bez korastvarača,  $M_2=0$ , u dvofaznom sistemu, pri datim uslovima, moguće je postići visok stepen konverzije triglicerida  $TC=82\%$  zahvaljujući povećanoj mešljivosti metanola i suncokretovog ulja pod dejstvom efekata hidrodinamičke kavitacije. Povećanje  $M_2$  od  $M_2=0$  do  $M_2=1,25$  (pri kome se dobija jednofazni sistem suncokretovo ulje – metanol – THF) praćeno je porastom stepena konverzije triglicerida do  $TC=93\%$ . Maksimalna vrednost  $TC=99\%$  postiže se pri  $M_2=1,5$ , što odlično korespondira vrednosti datoj u literaturi za uspostavljanje potpuno mešljivog jednofaznog sistema [43]. Pad stepena konverzije triglicerida daljim povećavanjem  $M_2$  vrednosti do  $M_2=2.0$  pripisuje se povećanju koncentracije THF u reakcionoj smeši i



promenama fizičko hemijskih osobina reakcione smeše koje dovode do povećanja broja šupljina, koncentracije THF u šupljinama i povećanja kritičnog radijusa šupljina, a te promene vode ka smanjenju energije kolapsa šupljina i smanjenju kavitacione efikasnosti procesa.

#### 4.2.6 Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na TC

Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na konverziju triglicerida ispitivan je u rasponu od  $n=1$  do  $n=10$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $p_1=1013,3$  kPa,  $M_1=6$ ,  $C_c=1\text{wt}\%$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $M_2=1,6$ . Slika 20 prikazuje zavisnost konverzije triglicerida od broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator:



**Slika 20** – Zavisnost konverzije triglicerida u prisustvu korastvarača od broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator

Konverzija triglicerida linearno raste sa brojem prolaza reakcione smeše kroz kavitator, od  $TC=94\%$  za  $n=1$  do  $TC=99\%$  za  $n=10$  što se može matematički izraziti:

$$TC = 93.44 + 0.61n, R^2 = 1. \quad (13)$$

Porast konverzije triglicerida sa porastom broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator objašnjava se povećanjem broja kavitacionih fenomena i broja šupljina sa brojem prolaza kroz kavitator.

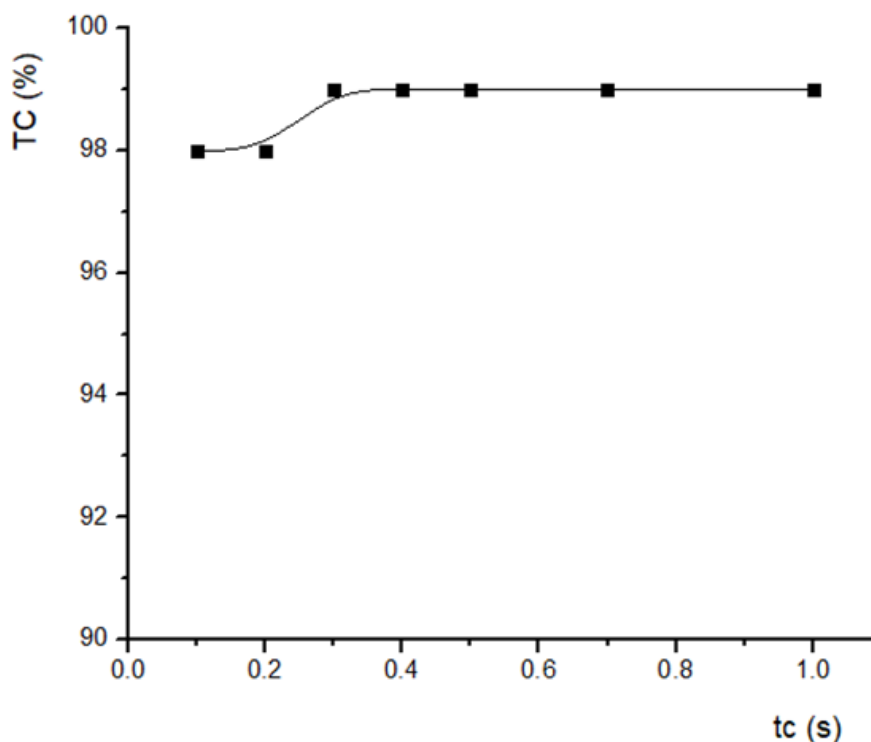
#### 4.2.7 Kavitacioni prinos ACTCV/C procesa

Rezultati dobijeni ovim radom,  $CY=0,528$  g/J pri  $n=1$ ,  $TC=94\%$  i  $CY=0,056$  g/J pri  $n=10$ ,  $TC=99\%$ , bolji su od 45x, pri  $n=10$ , pa do 420x, pri  $n=1$ , u odnosu na najbolje rezultate prijavljene u radovima navedenima u 3.1 što ukazuje na visok nivo energetske efikasnosti procesa u prisustvu korastvarača izvedenog pomoću venturijevog kavitatora date konstrukcije.

### 4.3 Efekti operacionih parametara izvođenja ACTCR na stepen konverzije triglicerida TC

#### 4.3.1 Efekat kontaktnog vremena na TC

Efekat kontaktnog vremena  $t_c$  na konverziju triglicerida ispitivan je u rasponu od  $t_c=0,1s$  do  $t_c=1s$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $M_1=6$ ,  $C_c=1wt\%$ ,  $T=25^\circ C$ ,  $n=1$ . Slika 21 prikazuje zavisnost konverzije triglicerida od kontaktnog vremena:



Slika 21 – Zavisnost stepena konverzije od kontaktnog vremena

Može se zapaziti da se pri  $t_c=0,1s$  dobija  $TC=98\%$  koji pri  $t_c=0,3s$  dostiže  $TC=99\%$  i dalje se ne menja sa vremenom kontakta.

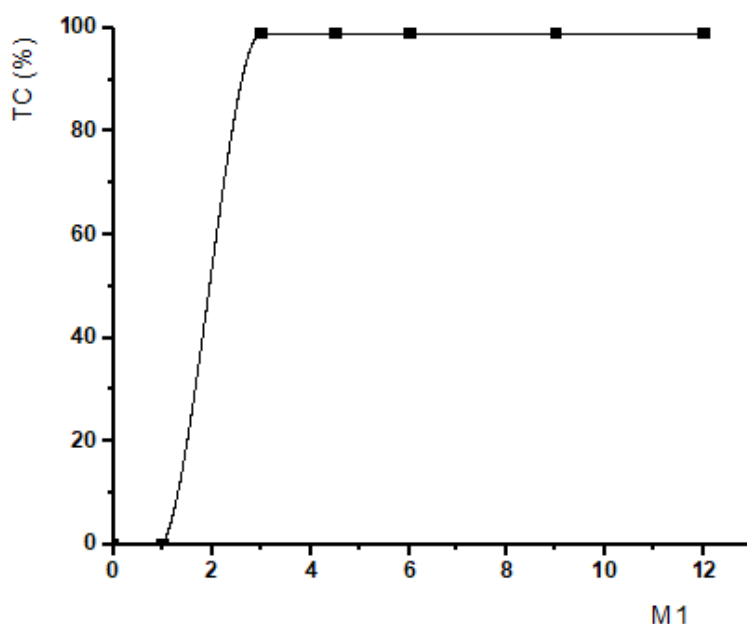
Shodno najboljima saznanjima, efekat kontaktnog vremena nije diskutovan u dostupnoj literaturi. Kada se alkalno katalizovana transesterifikacija metanolom izvodi potpomognuta hidrodinamičkom kavitacijom generisanom rotor pulsni kvitatorom, visok stepen konverzije  $TC=98\%$  dobija se već pri  $t_c=0,1s$  i na sobnoj temperaturi.

Ovo ukazuje na to da primena hidrodinamičke kavitacije uklanja difuzna ograničenja koja su kinetički ograničavala i usporavala reakciju transesterifikacije. Glavni faktori koji vrše intenzifikaciju ovako izvođen proseg su mehanička dejstva na reakcionu smešu – smicanje, udarni talasi i kumulativni efekti, hidrodinamička dejstva – veoma visok stres usled smicanja, razvoj turbulencije, pulsiranje pritiska i pulsiranje brzine protoka reakcione smeše, i hidroakustička dejstva – mikropulsacije pritiska, hidrodinamička kavitacija, sferni udarni talasi, nelinearni akustički efekti. Dejstvom efekata ovih faktora, pri kavitaciji generisanoj rotor pulsni kvitatorom, metanol se veoma velikom brzinom disperguje u ulju u obliku sićušnih kavitacionih šupljina, što značajno povećava mešljivost

metanola i ulja i veoma povećava površinu interakcije između metanola i ulja. Sve ovo dovodi do značajnog gubljenja ili potpunog gubitka difuzionih ograničenja i rezultira povećanjem brzine reakcije transesterifikacije.

#### 4.3.2 Efekat molarnog odnosa metanola prema ulju na TC

Efekat molarnog odnosa metanola prema ulju na konverziju triglicerida ispitivan je u rasponu od  $M_1=0$  do  $M_1=12$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $t_c=1s$ ,  $C_c=1wt\%$ ,  $T=25^\circ C$ . Slika 22 prikazuje zavisnost konverzije triglicerida od kontaktnog vremena:



Slika 22 – Zavisnost konverzije triglicerida od molarnog odnosa metanola prema ulju

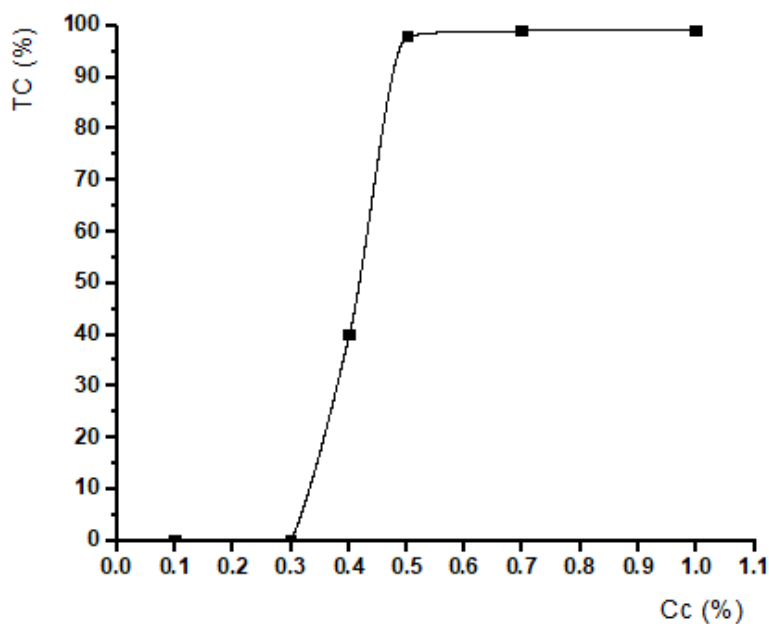
Zavisnost stepena konverzije od molarnog odnosa metanola prema ulju složenog je sigmoidalnog oblika. Pri vrednostima  $M_1 < 1$  ne dolazi do reakcije transesterifikacije. U rasponu  $1 > M_1 > 3$  dolazi do naglog porasta stepena konverzije. Pri vrednosti  $M_1=3$  stepen konverzije postiže vrednost  $TC=99\%$  koja se daljim rastom do  $M_1=12$  ne menja. Ovi se nalazi donekle razlikuju od onih prijavljenih u literaturi. Mohod et al. ispitivali su efekat molarnog odnosa metanola prema ulju na konverziju triglicerida alkalno katalizovane transesterifikacijerafinisanog i otpadnog suncokretovog ulja metanolom potpomognutu hidrodinamičkom kavitacijom generisanom homogenizatorom velike brzine i zaključili su da se prinos biodizela povećava sa 62% na 76,1% u slučaju transesterifikacije rafinisanog suncokretovog ulja, te sa 89% na 90% u slučaju transesterifikacije otpadnog suncokretovog ulja, povećanjem  $M_1$  vrednosti sa  $M_1=3$  na  $M_1=12$ , kada višak alkohola usmerava kritičnu prvu reakciju složene reakcije transesterifikacije triglicerida u pravcu nastanka proizvoda i kada suvišak alkohola stvara finu emulziju između reaktanata. U višku od optimalne koncentracije alkohola, katalizator je preniske koncentracije jer je previše rastvoren u alkoholu i to favorizuje povratne reakcije sve tri reakcije u reakciji transesterifikaciji kao i pojavu superkavitacije, pojave koje svaka za sebe smanjuju efikasnost procesa [60]. Hsiao et

al. takođe su ispitivali efekat molarnog odnosa metanola prema ulju u rasponu od  $M_1=7$  do  $M_1=11$  i pronašli da konverzija triglicerida raste postepeno od 75,8% na  $M_1=7$  do 97,38% na  $M_1=10$  a nakon toga počinje da opada ka  $M_1=11$ , što ih je navelo da zaključe da za proces izveden njihovim postupkom postoji optimalna vrednost  $M_1$  [61].

U ovom radu utvrđena činjenica da na  $M_1 \leq 1$  ne dolazi do reakcije transesterifikacije ukazuje da je pri tom odnosu koncentracija metanola nedovoljna za odigravanje reakcije i da ne dolazi do formiranja metil radikala prilikom implozije šupljinaa pri kavitaciji. Nagli porast stepena konverzije u opsegu vrednosti  $3 \geq M_1 \geq 12$  ukazuje da već pri stehiometrijskom odnosu  $M_1=3$  nestaju kinetičke barijere za odvijanje reakcije i dešava se skoro potpuna konverzija triglicerida. Činjenicu da daalje povišavanje  $M_1 > 3$  ne dovodi do promena u stepeu konverzije objašnjeno je činjenicom da je su praktično svi trigliceridi izreagovali.

### 4.3.3 Efekat koncentracije katalizatora na TC

Efekat koncentracije katalizatora na konverziju triglicerida ispitivan je u rasponu od  $C_c=0\text{wt}\%$  to  $C_c=1\text{wt}\%$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $t_c=1\text{s}$ ,  $M_1=3$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ . Slika 23 prikazuje zavisnost konverzije triglicerida od koncentracije katalizatora:



Slika 23 – Zavisnost konverzije triglicerida od koncentracije katalizatora

Kriva zavisnosti konverzije triglicerida od koncentracije katalizatora složenog je sigmoidalnog oblika. Za vrednosti  $C_c < 0,3\text{wt}\%$  vrednost konverzije triglicerida je 0% jer ne dolazi do reakcije transesterifikacije. Kada je  $C_c$  u opsegu  $0,3\text{wt}\% \leq C_c \leq 0,5\text{wt}\%$ , porast vrednosti konverzije triglicerida prati porast vrednosti  $C_c$  od  $TC=0\%$  do  $TC=98\%$ . Dalje povećanje  $C_c$  ne dovodi do promena u TC.

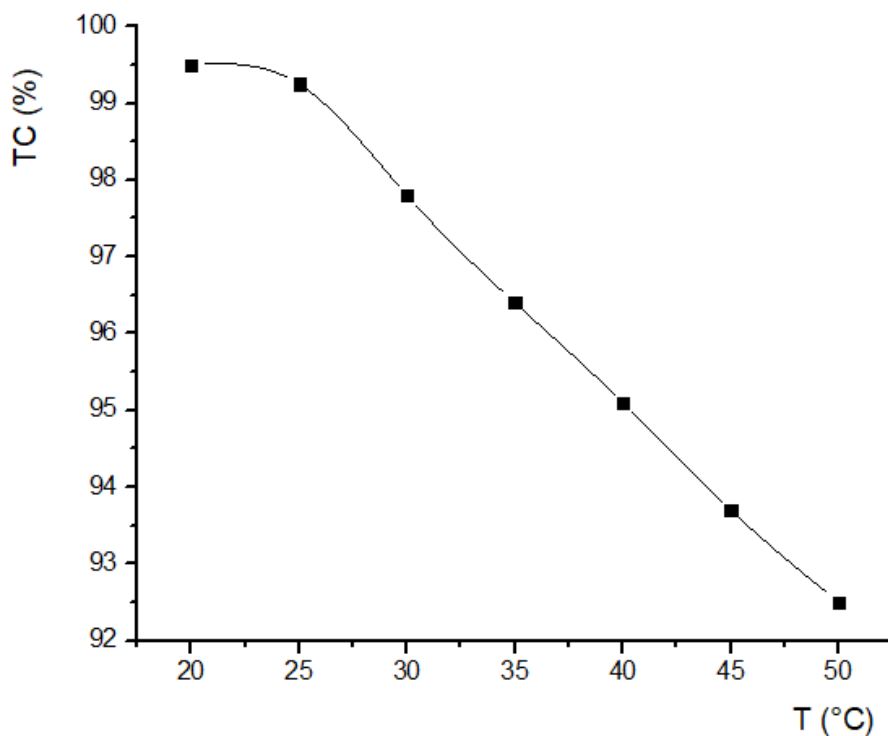
Ovi rezultati su u skladu sa onima pronađenim u literaturi. Hsiao et al. ispitivali su efekat koncentracije katalizatora na transesterifikaciju triglicerida u biodizel potpomognutu hidrodinamičkom kavitacijom generisanom homogenizatorom velike brzine i utvrdili da

povišenje koncentracije katalizatora od  $C_c=0,5\text{wt}\%$  do  $C_c=1,0\text{wt}\%$  dovodi do porasta prinosa biodizela [61]. U svojim ispitivanjima uticaja koncentracije katalizatora na prinos biodizela u reakciji transesterifikacije rafinisanog suncokretovog i otpadnog suncokretovog ulja Mohod et al. utvrdili su da povećanje koncentracije katalizatora od  $C_c=1\text{wt}\%$  do  $C_c=3\text{wt}\%$  dovodi do povećanja prinosa biodizela kod rafinisanog suncokretovog ulja od 76,1% do 92,3%, dok isto povećanje kod transesterifikacije otpadnog suncokretovog ulja dovodi do povećanja od 95% do 97% [60].

Činjenica da pri  $0\text{wt}\% \leq C_c \leq 0,3\text{wt}\%$  ne dolazi do reakcije transesterifikacije ukazuje da je tačna pretpostavka da do reakcije transesterifikacije u uslovima hidrodinamičke kavitacije ne dolazi unutar lumena šupljina, i da je za reakciju potrebna kritična minimalna količina aktivnih molekula metoksida. Nagli porast stepena konverzije pri koncentraciji katalizatora u rasponu  $0,3\text{wt}\% \leq C_c \leq 0,5\text{wt}\%$  ukazuje da je postignuta potrebna količina aktivnih molekula metoksida za odvijanje reakcije. Dalji rast koncentracije katalizatora ne utiče na dalje promene konverzije triglicerida jer su skoro svi trigliceridi već konvertovani u metil estre i brzina reakcije transesterifikacije ne može dalje rasti.

#### 4.3.4 Efekat temperature na TC

Efekat temperature na konverziju triglicerida ispitivan je u rasponu od  $T=20^\circ\text{C}$  to  $T=50^\circ\text{C}$ , sa sledećim vrednostima ostalih operacionih parametara koji su održavani konstantnima:  $t_c=1\text{s}$ ,  $M_1=3$ ,  $C_c=1\text{wt}\%$ . Slika 24 prikazuje zavisnost konverzije triglicerida od koncentracije katalizatora:



Slika 24 – Zavisnost konverzije triglicerida od temperature

Kriva zavisnosti konverzije triglicerida od temperature je složena. U rasponu temperature  $20^\circ\text{C} \geq T \geq 25^\circ\text{C}$  vrednost  $TC=99\%$ . Daljim povišavanjem temperature dolazi do praktično linearnog pada konverzije triglicerida.

Dobijeni rezultati direktno su suprotni onima datim u literaturnim podacima. Crudo et al. su ispitivali intenzifikaciju procesa proizvodnje biodizela potpomognutu hidrodinamičkom kavitacijom generisanom rotor-stato kavitatorom na tri ispitivane temperature (35°C,45°C,55°C) i pri trima reakciom vremenima (10 min, 15 min, 25 min) i zaključili da se najbolja konverzija triglicerida dobija na T=55°C u toku t=15 min [59]. Mohod et al su takođe ispitivali efekat temperature na konverzije triglicerida transesterifikacijom potpomognutom homogenizatorom velike brzine i utvrdili da povećanje temperature od T=40°C na T=50°C dovodi do povećanje konverzije triglicerida i u slučaju rafinisanog i u slučaju otpadnog ulja, ali da dalje povećanje ka T=60°C vodi ka smanjenju konverzije triglicerida, naročito kod rafinisanog ulja gde je konverzija triglicerida na T=60°C niža od one na T=40°C [60]. Ispitujući proces transesterifikacije triglicerida metanolom potpomognut homogenizatorom velike brzine na tri temperature (55°C,60°C,65°C) Hsiao et al. utvrdili su da je najbolji prinos, 98,2% dobijen na T=65°C za T=10 min [61].

Skoro linearno smanjenje vrednosti konverzije triglicerida sa porastom temperature, nađeno u ovom radu, objašnjava se dejstvom temperature na fizičko hemijske parametre reakcione smeše [51,75,76]. Promene ovih parametara dovode do promena dinamike nastajanja, rasta i implozija kavitacionih šupljina koje kao posledicu imaju smanjenje kavitacione efikasnosti procesa putem smanjenja brojnosti šupljina, povećanja gasovite faze unutar šupljina, povećanja što inicijalnog radijusa što kritičnog radijusa šupljina i smanjenja energije kolapsa šupljina pa samim tim dovode do smanjenja konverzije triglicerida.

#### 4.3.5 Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na konverziju triglicerida i kavitacioni prinos

Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na konverziju triglicerida i kavitacioni prinos ispitivan je u „režimu zatvorene petlje“, pri vrednostima broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator od n=1 do n=60, sa drugim parametrima održanim konstantnim: M<sub>1</sub>=3, C<sub>c</sub>=1wt% i T=25°C. Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na kavitacioni prinos i konverziju triglicerida prikazan je na Tabeli 5:

**Tabela 5.** Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na kavitacioni prinos i konverziju triglicerida

n	CY (g/J)	TC (%)
1	0.030	98
3	0.010	98
6	0.005	99
12	0.003	99
24	0.001	99
48	0.0006	99
60	0.0005	99

Porast broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator neznatno povećava konverziju triglicerida sa TC=98% pri 1≤n≤3 do TC=99% pri n>6.

Shodno najboljim saznanjima, broj prolaza reakcione smeše kroz kavitator nije diskutovan u dostupnoj literaturi. Visoka konverzija triglicerida od 98% postignuta već pri

$n=1$  ukazuje da je alkalno katalizovana transesterifikacija suncokretovog ulja metanolom potpomognuta rotor pulsним kavitatorom izuzetno brza i da je većina triglicerida pri tim uslovima konvertovana u metil estre i glicerol te dalje produžavanje procesa ne dovodi do značajnih promena u konverziji triglicerida.

#### **4.3.6 Kavitacioni prinos ACTCR procesa**

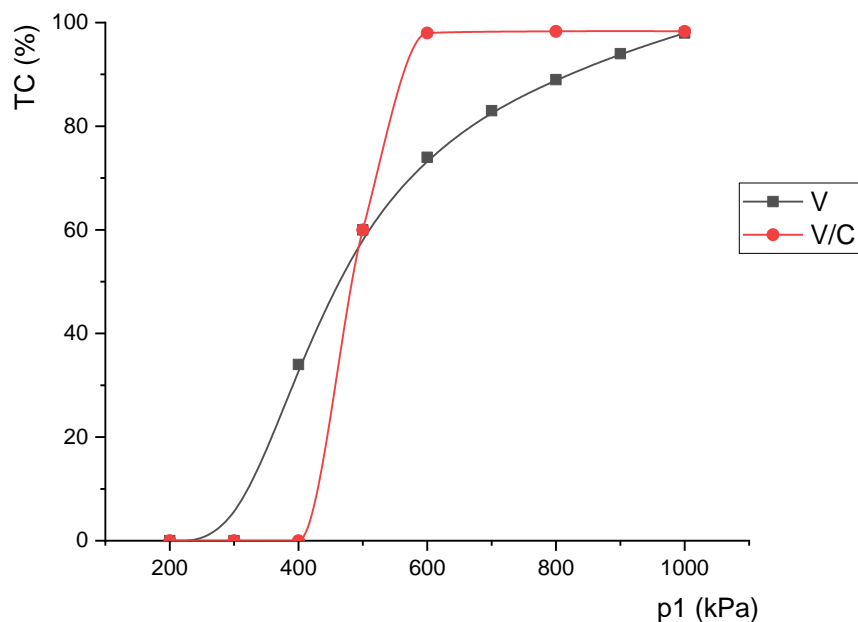
Kavitacioni prinos opada sa porastom konverzije triglicerida i broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator, sa  $CY=0,030$  g/J pri  $TC=98\%$  i  $n=1$  na  $CY=0,0005$  g/J pri  $TC=99\%$  i  $n=60$ . Vrednost  $CY$  dobijena pri  $n=1$  i  $TC=98\%$  je 24x viša nego u literaturi za otpadna ulja koje su naveli Maddikeri et al. i Ghayal et al. [53,65]. Sa druge strane manja je od najboljih dobijenih  $CY$  vrednosti u prethodna dva diskutovana rada ove teze [66,67]. Međutim, važno je napomenuti da je visoka konverzija triglicerida ovim postupkom postignuta u minimalnom mogućem vremenu,  $t=1$ s, jednim prolaskom kroz kavitator, nasuprot prethodnih radova gde je za to trebalo 10, odnosno 12 prolaza kroz kavitator. Sve ovo dovodi do zaključka da je ovaj proces izuzetno energetski efikasan i pogodan za proizvodnju biodizela.

#### **4.4 Uporedni pregled rezultata ispitivanja efekata operativnih parametara ACTCV i ACTCV/C**

Kako su oba istraživanja rađena upotrebom istog Venturijevog kavitatora za generisanje hidrodinamičke kavitacije, i na istoj eksperimentalnoj aparaturi sa približnim opsezima ispitivanih operativnih parametara, u mogućnosti smo da direktno upoređujemo i diskutujemo rezultate ova dva ispitivanja, prema efektu svakog od ispitivanih operativnih parametara procesa [66,67].

##### **4.4.1 Efekat ulaznog pritiska na konverziju triglicerida**

Ispitivani su opsezi ulaznih pritisaka od 101,3 kPa do 1013,3 kPa pri  $T=25^{\circ}\text{C}$  i za  $n=12$  (ACTC) i od 202,6 kPa do 1013,3 kPa pri  $T=20^{\circ}\text{C}$  i za  $n=10$ . Molarni odnos metanola prema ulju i koncentracija katalizatora u oba eksperimenta bili su isti,  $M_1=6$  i  $C_c=1,0\text{wt}\%$ . Grafici dobijenih zavisnosti konverzije triglicerida  $TC$  od ulaznog pritiska dati su, uporedbe radi, na Slici 25:



**Slika 25** – Zavisnost stepena konverzije triglicerida pri ACTCV i konverzije triglicerida pri ACTCV/C, od ulaznog pritiska

I jedan i drugi grafik zavisnosti složeni su i donekle su slični. Međutim vidljive su i jasne razlike u zavisnosti. Dok u slučaju ACTCV nema pojave reakcije transesterifikacije pre vrednosti ulaznog pritiska  $p_1 < 405,3$  kPa u slučaju ACTCV/C reakcija otpočinje već za  $p_1 > 303,9$  kPa. Posle naglog skoka vrednosti TC od 0% do 99% u ACTCV u rasponu ulaznog pritiska  $405,3 \text{ kPa} \leq p_1 \leq 607,9 \text{ kPa}$  nema dalje promene jer je postignut maksimum konverzije. U ACTCV/C nagli skok u ovom rasponu je takođe primetan, ali do znatno manje vrednosti 70%, a nakon toga sledi gotovo linearan rast do maksimalno postignute vrednosti konverzije od 98%.

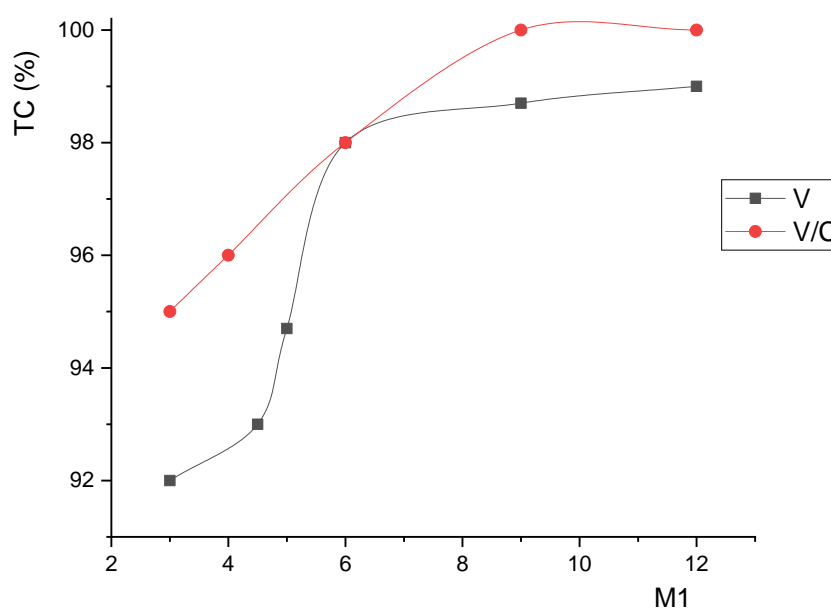
Razlike u primećenom efektu objašnjavaju se kao posledice više događaja. Prvi je razlika u viskozitetu reakcione smeše u ova dva eksperimenta, jer u ACTCV dvofazna smeša triglicerida i metanola prolazi kroz višestruke složene promene sastava usled transesterifikacije i rezultuje u dvofaznoj smeši metil estara i glicerola, tokom kojih se promena njene fizičko hemijske osobine znatno menjaju. U slučaju ACTCV/C sistem iz jednofaznog prelazi u dvofazni, prateći svoje promene fizičko hemijskih osobina. Evidentno je da pri praktično istim uslovima odvijanja procesa u jednofaznoj smeši, usled dobre mešljivosti reakcione smeše, u ACTCV/C pri nižem pritiscima dolazi do pojave kavitacije, tj. da mehuri u jednofaznoj smeši pri nižim pritiscima postižu zadovoljavajuće inicijalne i kritične radijuse što rezultuje u pojavi kavitacionih fenomena pri nižem pritisku nego u slučaju ACTCV. Kada otpočne odvijanje kavitacionih fenomena u ACTCV i kada kao njihov rezultat uklone difuzione barijere i poraste transfer mase, pod pretpostavkom da se u ACTCV reakcija ne odvija niti u lumenu šupljine niti na interfaznoj površini između šupljine i mase fluida, transesterifikacija pri nižem pritisku od onog u ACTCV/C brzo postiže svoj maksimum i maksimalnu konverziju od 99%. Sa druge strane, pretpostavkom da se pri ACTCV/C procesu reakcija odvija na interfaznoj površini između šupljine i mase fluida, porast konverzije triglicerida više je zavisn od intenziteta kavitacije koji raste sa povećanjem ulaznog pritiska pa linearno prati njegov porast. Međutim, ove pretpostavke



treba donekle uzeti sa rezervom, obzirom da je u slučaju ACTCV/C izvršeno 10 prolaza kroz Venturi reaktor dok je u slučaju ACTCV bilo 12 prolaza i da u slučaju ta dva dodatna prolaza vrednosti TC iznad 500 kPa, za koje je uočena ova razlika, mogu biti više od izmerenih za 10 prolaza i samim tim pokazuju veću sličnost sa procesom ACTCV.

#### 4.4.2 Efekat molarnog odnosa metanola prema ulju na konverziju triglicerida

Ispitivan je isti opseg molarnog udela metanola prema ulju u oba procesa, od  $M_1=3$  do  $M_1=12$ , pri  $p_1=1013,3$  kPa,  $C_c=1$ wt%. Prilikom ACTCV broj prolaza je bio  $n=12$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ , prilikom ACTCV/C n je bio  $n=10$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ . Grafici dobijenih zavisnosti konverzije triglicerida TC od efekta molarnog odnosa metanola prema ulju dati su, uporedbe radi, na Slici 26:



**Slika 26** - Zavisnost stepena konverzije triglicerida pri ACTCV i konverzije triglicerida pri ACTCV/C, od molarnog odnosa metanola prema ulju

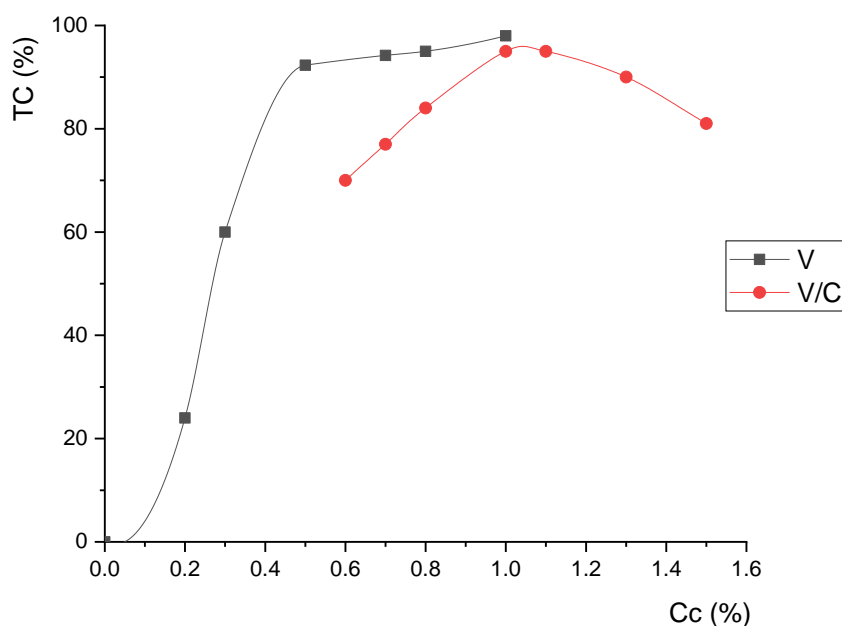
U slučaju oba procesa primećuje se porast konverzije triglicerida sa povećanjem molarnog udela metanola prema ulju, ali su oni evidentno različiti. Zavisnost konverzije triglicerida od  $M_1$  u ACTCV je sigmoidalna dok je u ACTCV/C praktično linearna. U oba slučaja utvrđeno je da se veoma visok stepen konverzije, za ACTCV 91,8%, za ACTCV/C 95%, dobija već pri stehiometrijskom odnosu  $M_1=3$ , za koji literaturni podaci pokazuju da nema reakcije transesterifikacije ili da je moguće dobijati alkil estre masnih kiselina ali znatno nižeg stepena konverzije[57,58]. Pri ACTCV, u oblasti  $4,5 \leq M_1 \leq 6$  konverzija triglicerida naglo raste do 98%, da bi na vrednostima  $M_1 > 6$  neznatno rasla, što objašnjavamo povećanjem količine para metanola u kavitacionim mehurovima a što dovodi do smanjenja energije kolapsa mehurova i smanjenja kavitacione efikasnosti. Pri ACTCV/C rast je praktično linearan do maksimalne konverzije na  $M_1 \geq 9$ , nakon koje svako dalje povećavanje  $M_1$  ne dovodi do promena jer je konverzija triglicerida potpuna.

Ono što je međutim karakteristično za oba procesa je da pri  $M_1=6$ , dolazi do konverzije triglicerida 98% koji zadovoljavaju traženi minimum, 96,5%, za upotrebu u

motorima sa unutrašnjim sagorevanjem, zadat standardom EN14103 [63]. Napomenimo opet da je ACTCV/C proces izveden manjim brojem prolaza reakcione smeše kroz Venturijev reaktor te će imati veći kavitacioni prinos.

#### 4.4.3 Efekat koncentracije katalizatora na konverziju triglicerida

Pri ACTCV ispitivani opseg koncentracije katalizatora bio je  $0\text{wt}\% \leq C_c \leq 1\text{wt}\%$ , pri  $M_1=6$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $n=12$ . Pri ACTCV/C ispitivani opseg koncentracije katalizatora bio je  $0,6\text{wt}\% \leq C_c \leq 1,5\text{wt}\%$ , pri  $M=3$ ,  $T=20^\circ\text{C}$  i  $n=10$ . Ulazni pritisak tokom oba ispitivanja bio je identičan,  $p_1=1013,3\text{kPa}$ . Grafici dobijenih zavisnosti konverzije triglicerida TC od efekta koncentracije katalizatora dati su, uporedbe radi, na Slici 27:



**Slika 27** - Zavisnost stepena konverzije triglicerida pri ACTCV i konverzije triglicerida pri ACTCV/C, od koncentracije katalizatora

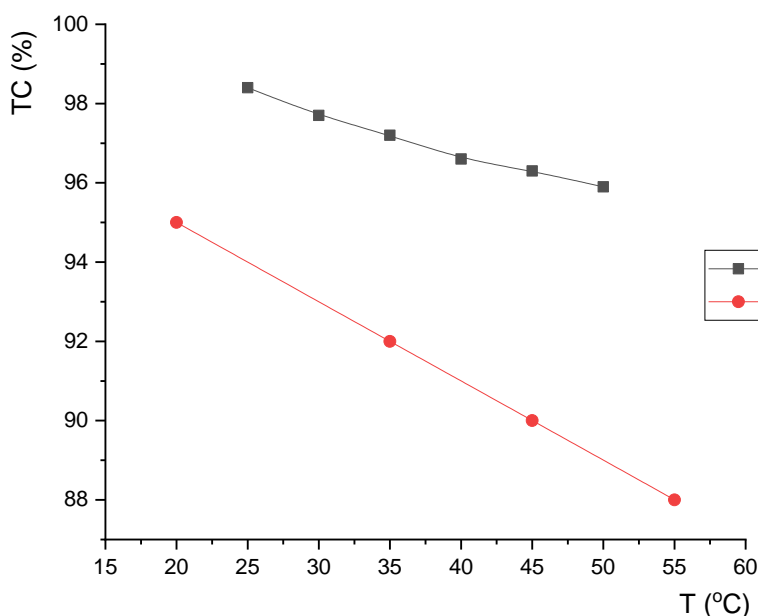
Nemoguće je adekvatno porediti ove nalaze jer ne samo da su reakcioni uslovi u procesima bili znatno različiti, tj. ACTCV je ispitivana pri  $M_1=6$  a ACTC/C pri  $M_1=3$ , već su i opsezi ispitivanja bili znatno različiti. Jedini zaključak koji se poređenjem ovih rezultata može doneti je da se pri duplo većem  $M_1$  u ACTCV od onog u ACTC/C već pri  $C_c=0,35\text{wt}\%$  postiže konverzija triglicerida jednaka onoj pri ACTC/C pri  $C_c=0,6\text{wt}\%$ ,  $\text{TC}=70\%$ . Za postizanje maksimalno dobijene vrednosti triglicerida pri ACTCV/C od  $95\%$  pri ACTCV bilo je dovoljno već  $C_c=0,8\text{wt}\%$ , dok maksimalno dobijena vrednost pri ACTCV, od  $98\%$  konverzije triglicerida pri  $C_c=1,0\text{wt}\%$ , nije postignuta ACTCV/C procesom. Ipak, kao i do sada postoji mogućnost da bi tokom sledeća prolaza reakcione smeše kroz Venturijev kavitator konverzija triglicerida u ACTCV/C bila povećana, pa bi se dobijene vrednosti konverzije približile jedna drugoj ako ne i izjednačile.

Obzirom da pregled literarnih podataka pokazuje da je vrednost  $C_c \approx 1,0\text{wt}\%$  optimalna bez obzira na variranje navedenih optimalnih  $M_1$  vrednosti [53,58,60,72] možemo osnovano pretpostaviti da bi dalje povećanje  $C_c$  u ACTCV procesu dovelo do sličnog pada vrednosti konverzije triglicerida, kao što je to slučaj u ACTCV/C procesu.

Evidentan je konsenzus da višak katalizatora u odnosu na optimalnu vrednost  $C_c$  favorizuje reakciju saponifikacije a pojava sapuna snižava kavitacionu efektivnost i smanjuje konverziju triglicerida.

#### 4.4.4 Efekat temperature na stepen konverzije

Pri ACTCV ispitivane su temperature od  $T=25^{\circ}\text{C}$  do  $T=50^{\circ}\text{C}$ , pri  $M_1=6$  i  $n=12$ , a pri ACTCV/C od  $T=20^{\circ}\text{C}$  do  $T=55^{\circ}\text{C}$ , pri  $M_1=3$  i  $n=10$ . Ulazni pritisak i koncentracija tokom ispitivanja u oba procesa bili su isti,  $p_1=1013,3$  kPa i  $C_c=1,0\text{wt}\%$ . Grafici dobijenih zavisnosti konverzije triglicerida TC od temperature dati su, uporedbe radi, na Slici 28:

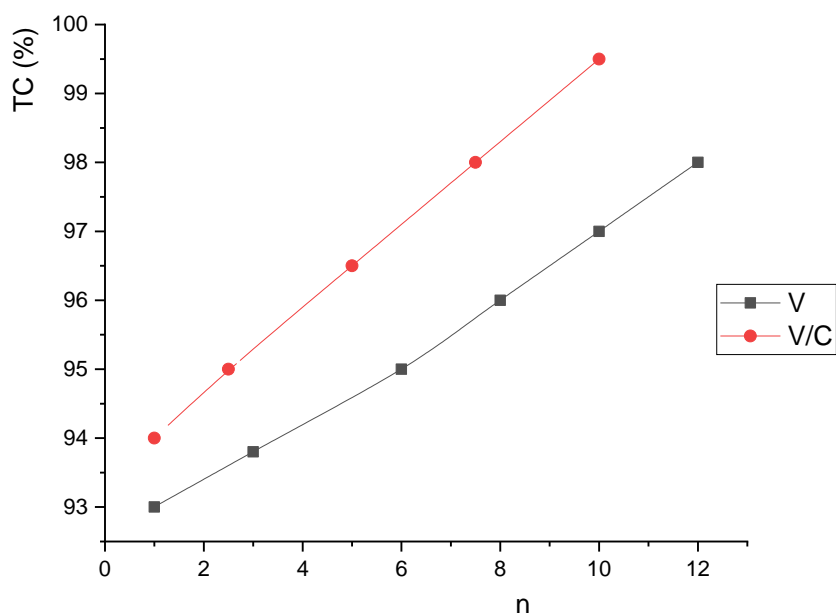


**Slika 28** - Zavisnost stepena konverzije triglicerida pri ACTCV i konverzije triglicerida pri ACTCV/C, od temperature

Kao što se sa Slike 27 može primetiti, povišenje temperature i u ACTCV i u ACTCV/C procesu dovelo je do linearnog smanjivanja konverzije triglicerida. Kako su ovi zaključci u suprotnosti sa onima prijavljenim u literaturi, a koji su izvođeni drugačijim reaktorima, što Venturijevim drugačijih konstrukcionih parametara što drugim vrstama reaktora [60,68,74], kao zaključak se nameće da se uticaj promene temperature na konverziju triglicerida mora proučiti za svaki kavitator posebno jer je evidentno da promenama konstrukcionih rešenja i konstrukcijskih parametara kavitatora uticaj povišenja temperature može delovati drugačije na fizičko hemijske parametre reakcione smeše a samim time i na konverziju triglicerida. Ono što je vrlo značajno je što je u ovim radovima najveći stepen konverzije dobijen na sobnoj temperaturi, što je omogućilo da procesi imaju od nekoliko desetina do nekoliko stotina puta veće vrednosti kavitacionog prinosa u odnosu na one koje su prijavljene u literaturi. Ova činjenica, u skaliranoj industrijskoj proizvodnji, smanjila bi drastično troškove proizvodnje biodizela.

#### 4.4.5 Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na konverziju triglicerida

Pri ACTCV ispitivan je broj prolaza od  $n=1$  do  $n=12$  na  $T=25^{\circ}\text{C}$ , a pri ACTCV/C ispitivan je broj prolaza od  $n=1$  do  $n=10$  na  $T=20^{\circ}\text{C}$ . Pri izvođenju oba procesa ulazni pritisak, molarni odnos metanola prema ulju i koncentracija katalizatora bili su jednaki,  $p_1=1013,3$  kPa,  $M_1=6$  i  $C_c=1,0\text{wt}\%$ . Grafici dobijenih zavisnosti konverzije triglicerida TC od broja prolaza reakcione smeše kroz Venturijev kavitator dati su, radi poređenja, na Slici 29:



**Slika 29** - Zavisnost stepena konverzije triglicerida pri ACTCV i konverzije triglicerida pri ACTCV/C, od broja prolaza reakcione smeše kroz Venturijev kavitator

U oba ispitivanja dobijena je linearna zavisnost stepena konverzije od broja prolaza reakcione smeše kroz Venturijev kavitator. Za oba procesa već pri  $n=1$  dobijeni su stepeni konverzije veći od 90%, što ukazuje na visoku efikasnost izvođenih procesa. Stepenn konverzije od 97%, koji zadovoljava zahteve standarda EN14103[63], pri ACTCV dobijen je pri  $n=10$  dok je pri ACTCV/C dobijen pri  $n=5$ .

#### 4.4.6 Kavitacioni prinosi u procesima ACTCV i ACTCV/C

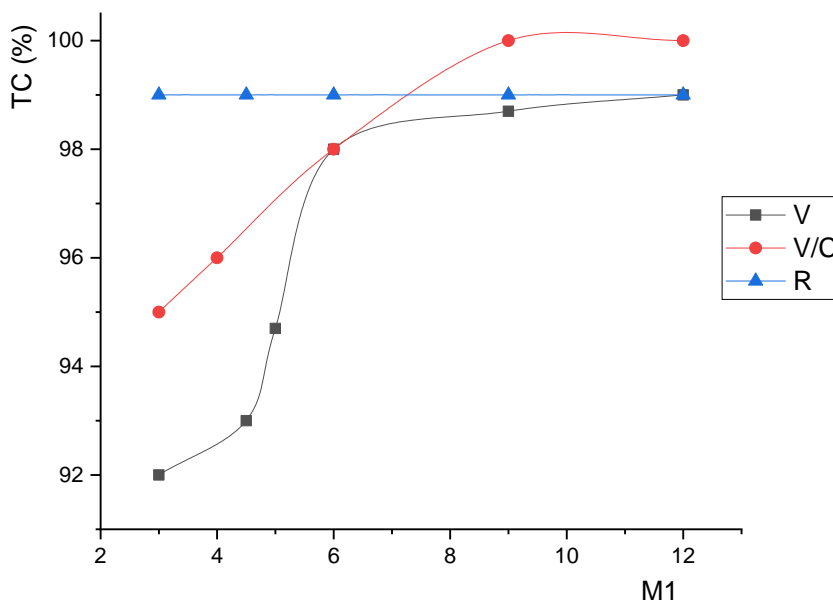
Kavitacioni prinos za stepen konverzije  $TC=97\%$ , pri  $n=10$  u ACTCV iznosi  $CY=0,054$  g/J a u ACTCV/C pri  $n=5$  iznosi praktično duplo manje,  $CY=0,109$  g/J. Pri  $n=10$  u ACTCV/C procesu kavitacioni prinos približno je jednak onome za  $n=10$  u ACTCV i iznosi  $CY=0,056$  g/J, međutim stepen konverzije je tada viši nego u ACTCV i iznosi 99%[66,67]. Sve navedeno ukazuje da je, sa stanovišta energije utrošene u sistem da bi se proizveo proizvod, ACTCV/C povoljniji postupak od ACTCV postupka.

#### 4.5 Uporedni pregled rezultata ispitivanja efekata operativnih parametara ACTCV, ACTCV/C i ACTCR

U nastavku izlaganja izvršena je usporedba metoda alkalno katalizovanih transesterifikacija rafinisanog suncokretovog ulja metanolom potpomognutih hidrodinamičkom kavitacijom generisanom Venturijevim kavitatorom, bez prisustva (ACTCV) i u prisustvu korastvarača THF (ACTCV/C) i metode potpomognute rotor pulsni kavitatorom (ACTCR).

##### 4.5.1 Efekat molarnog odnosa metanola prema ulju na konverziju triglicerida

Ispitivan je isti opseg molarnog udela metanola prema ulju u procesima ACTCV i ACTCV/C, od  $M_1=3$  do  $M_1=12$ , dok je ispitivani opseg ACTCR bio od  $M_1=0$  do  $M_1=12$ . Koncentracija katalizatora u sva tri ispitivana proces bila je ista,  $C_c=1\text{wt}\%$ . Prilikom ACTCV i ACTCR efekat je ispitivan na  $T=25^\circ\text{C}$ , a prilikom ACTCV/C temperatura je bila  $T=20^\circ\text{C}$ . Na Slici 30 prikazana je zavisnost konverzije triglicerida od molarnog odnosa metanola prema ulju:

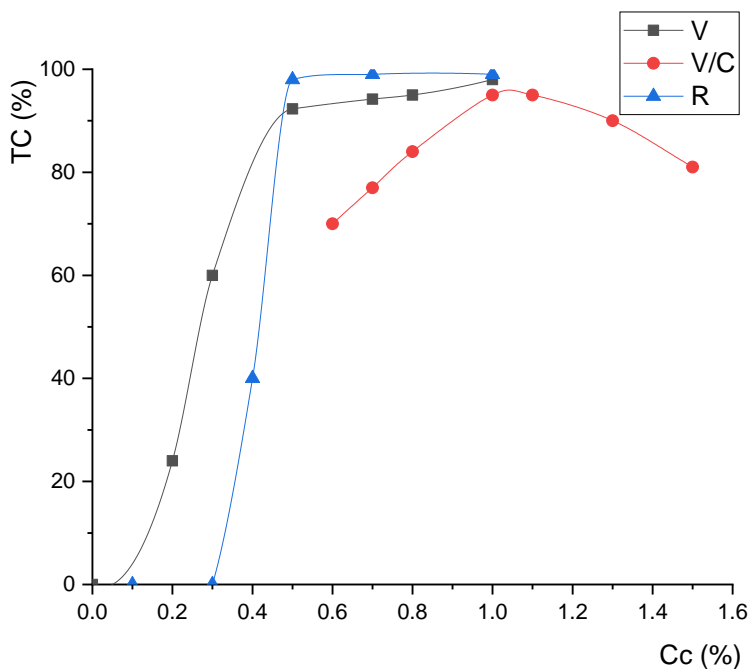


**Slika 30** - Zavisnost konverzije triglicerida pri ACTCV, konverzije triglicerida pri ACTCV/C i konverzije triglicerida pri ACTCR, od molarnog odnosa metanola prema ulju

Kao što se može primetiti na Slici 30 za razliku od ACTCV koji maksimum konverzije postiže kod  $M_1=12$ , i ACTCV/C koji maksimum konverzije postiže pri  $M_1=9$ , u procesu ACTCR maksimum konverzije  $TC=99\%$  postignut je već pri  $M_1=3$ , stehiometrijskom odnosu metanola prema ulju. Evidentno je da ovo konstrukcijsko rešenje kavitatora, za koje smo rekli da oponaša istovremeno dejstvo 18 Venturijevih kavitatora, već u izuzetno kratkom vremenu,  $t=1\text{s}$ , u potpunosti uklanja sve kinetičke barijere i dovodi skoro do potpune konverzije triglicerida. Evidentna je prednost ACTCR metode izvođenja reakcije transesterifikacije ulja nad metodama ACTCV i ACTCV/C.

#### 4.5.2 Efekat koncentracije katalizatora na konverziju triglicerida

Ispitivan je opseg koncentracije katalizatora  $0\text{wt}\% \geq C_c \geq 1\text{wt}\%$  pri  $M_1=6$  i  $T=25^\circ\text{C}$  u ACTCV, opseg koncentracije katalizatora  $0,6\text{wt}\% \geq C_c \geq 1,5\text{wt}\%$  pri  $M_1=3$  i  $T=20^\circ\text{C}$  u ACTCV/C i opseg koncentracije katalizatora  $0\text{wt}\% \geq C_c \geq 1\text{wt}\%$  pri  $M_1=3$  i  $T=25^\circ\text{C}$  u ACTCR izvedenim procesima. Slika 31 prikazuje zavisnosti konverzije triglicerida od koncentracije katalizatora u ispitivanim procesima:



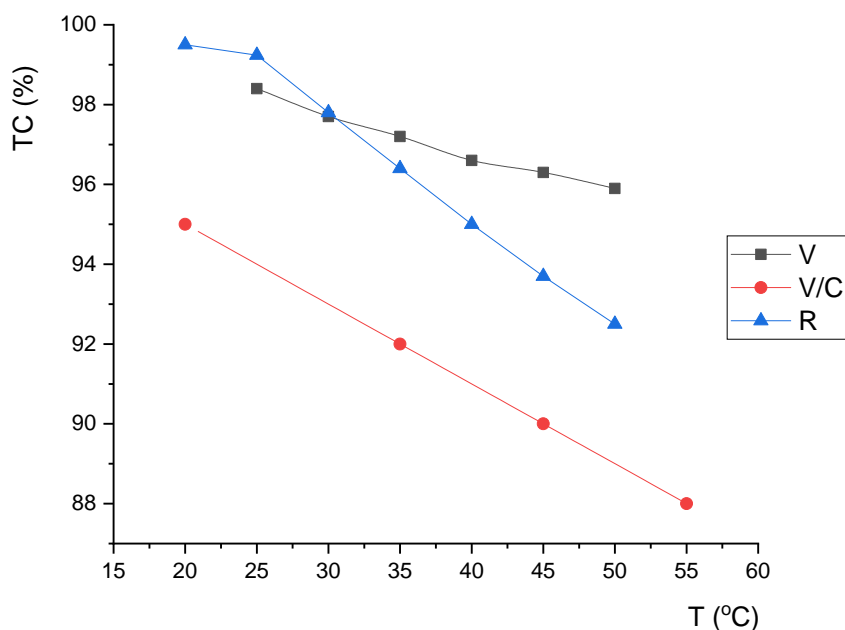
**Slika 31** - Zavisnost konverzije triglicerida pri ACTCV, konverzije triglicerida pri ACTCV/C, i konverzije triglicerida pri ACTCR, od koncentracije katalizatora

Kao što se primećuje na Slici 31, ACTCR pokazuje jasnu prednost u odnosu na procese ACTCV i ACTCV/C jer i pri  $M_1=3$  i  $C_c=0,5\text{wt}\%$  postiže maksimum konverzije 99% koji daljim povećavanjem koncentracije do  $C_c=1,0\text{wt}\%$  ne pokazuje promene u konverziji triglicerida. Kako nije ispitivano dalje povećanje  $C_c > 1,0\text{wt}\%$  u ACTCR procesu, ne može se sa sigurnošću tvrditi da će sa porastom koncentracije katalizatora doći do opadanja konverzije katalizatora. Međutim potvrđeni nalazi da je to slučaj kod ACTCV/C, kao i dati podaci u literaturi, tu pretpostavku snažno potkrepljuju, jer se svi autori koji su se bavili ispitivanjem efekata koncentracije katalizatora na konverziju triglicerida slažu da se u slučaju povećanja iznad maksimuma optimalne  $C_c$  pojavljuju posledice konkurentske reakcije saponifikacije koji dovode do smanjenja kavitacione efikasnosti i opadanja vrednosti konverzije triglicerida.

#### 4.5.3 Efekat temperature na konverziju triglicerida

Efekat temperature na konverziju triglicerida ispitivan je u ACTCV u opsegu  $25^\circ\text{C} \geq T \geq 50^\circ\text{C}$  pri  $M_1=6$ , u ACTCV/C u opsegu  $20^\circ\text{C} \geq T \geq 55^\circ\text{C}$  pri  $M_1=3$  i u ACTCR u opsegu  $20^\circ\text{C} \geq T \geq 50^\circ\text{C}$  pri  $M_1=3$ . U svim ispitivanjima koncentracija katalizatora bila je ista,

$C_c=1,0wt\%$ . Slika 32 prikazuje zavisnost konverzije triglicerida od temperature u ova tri procesa:

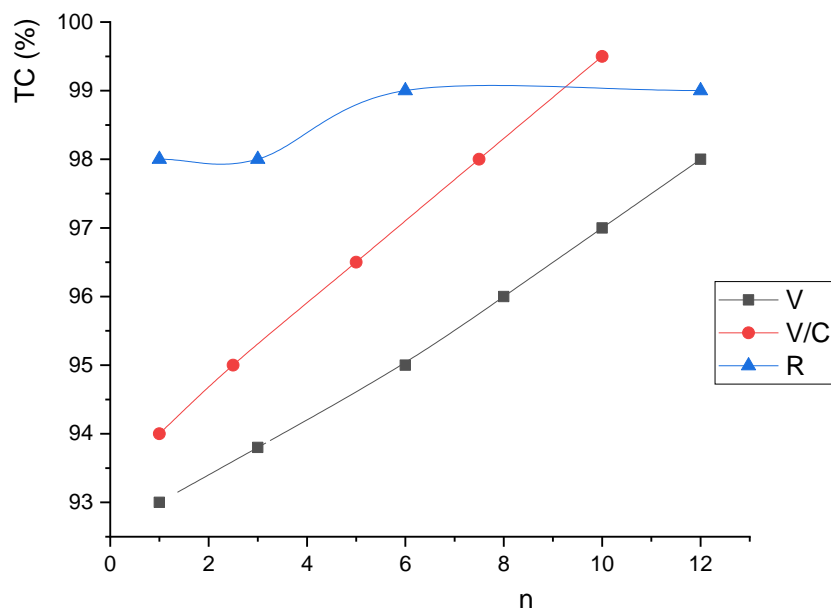


**Slika 32** - Zavisnost konverzije triglicerida pri ACTCV, konverzije triglicerida pri ACTCV/C, i konverzije triglicerida pri ACTCR, od temperature

Upoređivanjem rezultata sva tri ispitivanja izvodi se zaključak da u datim procesima potpomognutim hidrodinamičkom kavitacijom generisanom Venturijevim kavitatorom navedene konstrukcije i rotor pulsni kavitatorom date konstrukcionih karakteristika, i pri datim operativnim parametrima procesa, povećanje temperature jasno dovodi do praktično linearnog opadanja konverzije triglicerida. Razlog za ovo su efekti koje temperatura ima na fizičko hemijske parametre reakcione smeše a koji utiču na dinamiku stvaranja, rasta i implzije kavitacionih mehura a koji za posledice imaju smanjenje intenziteta kavitacije i pad konverzije triglicerida.

#### 4.5.4 Efekat broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator na konverziju triglicerida

Pri ACTCV ispitivan je broj prolaza od  $n=1$  do  $n=12$  na  $T=25^{\circ}\text{C}$  i pri  $M_1=6$ , pri ACTCV/C ispitivan je broj prolaza od  $n=1$  do  $n=10$  na  $T=20^{\circ}\text{C}$  i pri  $M_1=6$ , a pri ACTCR ispitivan je broj prolaza od  $n=1$  do  $n=60$ , na  $T=25^{\circ}\text{C}$  i pri  $M_1=3$ . Koncentracija katalizatora u sva tri procesa bila je ista,  $C_c=1,0wt\%$ . Na Slici 33 dat je uporedni prikaz zavisnosti konverzije triglicerida od broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator:



**Slika 33** – Zavisnost konverzije triglicerida pri ACTCV, konverzije triglicerida pri ACTCV/C, i konverzije triglicerida pri ACTCR, od broja prolaza reakcione smeše kroz kavitator

Kao što se može primetiti sa slike 33, za razliku od zavisnosti konverzije triglicerida od broja prolaza kroz kavitator u ACTCV i ACTCV/C procesima, koje pokazuju linearni porast stepena konverzije sa porastom broja prolaza kroz Venturijev kavitator, u ACTCR procesu dovoljan je jedan prolaz kroz rotor pulsni kavitator da bi se ostvario veoma visok stepen konverzije od 98%, a nakon  $n=6$  prolaza konverzija postiže svoju maksimalnu vrednost od 99%. Ovo ne treba da iznenađuje ako imamo na umu pretpostavku da se rotor pulsni kavitator može opisati kao sprega 18 Venturijevih kavitatora, što ovime značajno povećava njegovu efikasnost i brzinu odvijanja procesa. Vrednost konverzije  $TC=98\%$  pri  $n=1$  više je nego dovoljna da zadovolji zahteve standarda za biodizel EN:14103 i tako proizvedeni metil estri mogu se direktno koristiti kao gorivo u dizel motorima[63].

#### 4.5.5 Kavitacioni prinosi u procesima ACTCV, ACTCV/C i ACTCR

Obzirom da je najniža vrednost konverzije triglicerida u ACTCR postupku bila  $TC=98\%$  pri  $n=1$  u poređenju kavitacionog prinosa ćemo ovu vrednost konverzije koristiti za upoređivanje sva tri procesa. Kavitacioni prinos u ACTCR postupku tada iznosi  $CY=0,030$  g/J. Navedena vrednost konverzije triglicerida u ACTCV postupku dobija se pri  $n=12$  a tada izračunati kavitacioni prinos za proces iznosi  $CY=0,046$  g/J. Vrednost  $TC=98\%$  u ACTCV/C postiže se pri  $n=8$ , a izračunati  $CY=0,073$  g/J. Ako za postavljeni cilj uzmemo ovu vrednost konverzije triglicerida, lako utvrditi da ACTCV/C ima 1,59x veći kavitacioni prinos od ACTCV i 2,43x veći kavitacioni prinos od ACTCR. Međutim, u realnosti, ACTCR bi trebalo smatrati favorizovanim procesom, jer sa ovakvim operativnim parametrima, moguće je skalirati pogon za proizvodnju biodizela velikom brzinom, u „one shot“ modu, jednim prolaskom kroz rotor pulsni kavitator, što značajno umanjuje konstrukcione zahteve za pogon. ACTCV/C proces, iako najvećeg kavitacionog prinosa za



zadatu vrednost konverzije imao bi značajno veće troškove zbog cene korastvarača kao i troškova nastalih njegovim ponovnim uključivanjem u proces.

## 5. Zaključak

U ovoj tezi ispitana je alkalno katalizovana transesterifikacija rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) metanolom potpomognuta hidrodinamičkom kavitacijom generisanom pomoću dva tipa kavitatora, Venturijevog kavitatora, bez upotrebe korastvarača i sa korastvaračem THF, i rotor pulsno kavitatora, u cilju dobijanja metil estara masnih kiselina koje se mogu koristiti kao biogorivo – biodizel.

Efekti operativnih parametara na izvođene procese objašnjeni su njihovim karakterističnim uticajem na promene fizičko hemijskih parametara reakcione smeše, promene broja nastalih kavitacionih mehura, promenama dinamike nastajanja, rasta i implozije kavitacionih mehura i promenama u vrednosti energije kolapsa mehura od koje zavisi efikasnost kavitacije.

Izuzetno veliki stepen konverzije  $\geq 98\%$  utvrđen je pri svakom od navedenih ispitivanja. Dobijene vrednosti konverzije triglicerida nadmašuju minimalne zahtevane standardima za upotrebu biodizela u motorima. Ostvarena konverzija triglicerida u ovim procesima dobijena je za veoma kraće vreme trajanja procesa u odnosu na prijavljene u literaturi, što je vrlo bitno kada se dati procesi žele skalirati za industrijsku proizvodnju.

Izračunate su vrednosti kavitacionih prinosa izvođenih procesa i dobijene su nekoliko desetina do nekoliko stotina više vrednosti nego za procese potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom koje su navedene u literaturi. Dobijene vrednosti kavitacionih prinosa nekoliko stotina ( $\approx 600x$ ) do više hiljada ( $\approx 11000x$ ) puta više od prijavljenih za transesterifikaciju triglicerida metanolom potpomognutu ultrazvukom i od skoro hiljadu ( $\approx 930x$ ) do nekoliko hiljada ( $\approx 16400x$ ) puta više od prijavljenih za konvencionalnu metodu transesterifikacije triglicerida metanola zagrevanjem uz mehaničko mešanje datu u literaturi.

Utvrđeno je da konstrukcione karakteristike kavitatora utiču na to kakav efekat će imati povećanje temperature izvođenja procesa na konverziju triglicerida. U svim ispitivanim procesima u ovoj tezi utvrđeno je da povišenje temperature ima za posledicu smanjenje konverzije triglicerida i da je procese najbolje izvoditi na sobnoj temperaturi, bez zagrevanja. Ovaj je zaključak esencijalan jer povećavanje temperature reakcione smeše zahteva veliko ulaganje energije u sistem, koje drastično povećava cenu koštanja procesa industrijske proizvodnje.

Imajući na umu da su svi ispitivani procesi u ovoj tezi zahtevali veoma kraće trajanje procesa u odnosu na druge prijavljene u literaturi, upravo dužina trajanja procesa i izvođenje procesa na sobnoj temperaturi navedene metode izvođenja kandiduju za skaliranje u industrijsku proizvodnju biodizela. Svi ispitivani procesi pokazali su da je na ovaj način potpomognuta reakcija transesterifikacije izuzetno jednostavna i energetski efikasna metoda proizvodnje biodizela.

Upoređujući u tezi izvedene reakcije transesterifikacije rafinisanog suncokretovog ulja metanolom potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom, nameće se i zaključak da je od tri izvedena procesa, alkalno katalizovane transesterifikacije rafinisanog suncokretovog (*Helianthus annuus*) metanolom potpomognuta hidrodinamičkom kavitacijom generisanom Venturijevim kavitatorom (ACTCV), alkalno katalizovane transesterifikacije rafinisanog suncokretovog (*Helianthus annuus*) metanolom, uz prisustvo korastvarača THF, potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom generisanom Venturijevim kavitatorom (ACTCV/C) i alkalno katalizovane transesterifikacije rafinisanog suncokretovog ulja (*Helianthus annuus*) metanolom potpomognute hidrodinamičkom kavitacijom generisanom rotor pulsno kavitatorom (ACTCR), ACTCR proces – proces potpomognut rotor pulsno kavitatorom, iako sa najmanjom vrednošću kavitacionog prinosa,

najperspektivniji mod izvođenja reakcije transesterifikacije triglicerida metanolom, sa obzirom da se visoki stepen konverzije od 98% postiže za  $t \leq 1$ s, pri najmanjem mogućem molarnom odnosu metanola prema ulju  $M_1=3$ , najmanjom koncentracijom najdostupnijeg i najpovoljnijeg katalizatora  $C_c=0,7\text{wt}\%$  i sa samo jednim prolazom reakcione smeše kroz kavitator, što bi u mnogoj meri pojednostavilo konstrukcijsko rešenje i izvođenje procesa proizvodnje industrijskih dimenzija.

## 6. Literatura

- [1] Knothe, G. , Van Gerpen, J. , Krahl, J. (2005) The Biodiesel Handbook. AOCS Press
- [2] Gui, M. M. et al - Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock, *Energy Volume 33, Issue 11*: 1646-1653 (2008), <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.06.002>
- [3] Banković – Ilić, I. B. et al. - Biodiesel production from non-edible plant oils, *Renewable and Sustainable Energy Reviews 16*: 3621– 3647 (2012), <https://doi:10.1016/j.rser.2012.03.002>
- [4] Ong, H. C. et al. - Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils: *Jatropha curcas*, *Sterculia foetida* and *Ceiba pentandra*, *Energy Conversion and Management Volume 73*: 245-255 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.04.011>
- [5] Gole, V. R., Gogate, P.R. - Intensification of synthesis of biodiesel from non-edible oil using sequential combination of microwave and ultrasound, *Fuel Processing Technology Volume 106*: 62-69 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.021>
- [6] Atabani, A. E. et al. - Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 18*: 211-245 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.013>
- [7] Bora, P. et al. - Hybrid biofuels from non-edible oils: A comparative standpoint with corresponding biodiesel, *Applied Energy Volume 135*: 450 -460 (2014), <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.114>
- [8] Yunuz khan, T. M. et al. - Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 37*: 840-851 (2014), <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.064>
- [9] Bhuiya, M. M. K. Et al. – Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel - Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 55*: 1109-1128 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.163>
- [10] Fadhil, A. B. et al - Transesterification of non-edible seed oil for biodiesel production: characterization and analysis of biodiesel, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* (2018), <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1520367>
- [11] Felizardo, P. et al. - Production of biodiesel from waste frying oils, *Waste Management Volume 26, Issue 5*: 487-494 (2006), <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.02.025>
- [12] Refaat, A. A. - Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil, *International Journal of Environmental Science & Technology volume 7*: 183–213 (2010), <https://doi.org/10.1007/BF03326130>
- [13] Math, M. C. et al. - Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review, *Energy for Sustainable Development 14* : 339–345 (2010), <https://doi:10.1016/j.esd.2010.08.001>
- [14] Yaakob, Z. et al. - Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 18*: 184-193 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.016>
- [15] Fonseca, J. M. et al. - Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification, *Energy Conversion and Management Volume 184*: 205-218 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>
- [16] Chisti, Y. - Biodiesel from microalgae beats bioethanol, *Trends in Biotechnology Volume 26, Issue 3*:126-131 (2008), <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2007.12.002>
- [17] Li, Y. et al. - Biofuels from Microalgae, *Biotechnology Progress, Volume 24, Issue 4*: 815-820 (2008), <https://doi.org/10.1021/bp070371k>

- [18] Yun, C. et al. - Alga-Based Biodiesel Production and Optimization Using Sugar Cane as the Feedstock, *Energy Fuels*, 23, 8: 4166–4173 (2009), <https://doi.org/10.1021/ef9003818>
- [19] Salam, K. A. et al. - A sustainable integrated in situ transesterification of micro algae for biodiesel production and associated co-products - A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 65:1179–1198 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.068>
- [20] Yew, G. Y. et al. - Recent advances in algae biodiesel production: From upstream cultivation to downstream processing, *Bioresource Technology Reports Volume 7*, 100227 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100227>
- [21] Radaković, M. – Biodizel, biogas, biomasa (2009), AGM knjiga, Beograd
- [22] Živković, S., Veljković, M. - Environmental impacts the of production and use of biodiesel, *Environmental Science and Pollution Research volume 25*: 191–199 (2018), <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0649-z>
- [23] Chavanne, G. – Procédé de transformation d’Huiles Vegetales en Vue de Leur Utilisation comme Carburants (Procedure for the Transformation of Vegetable Oils for Their Uses as Fuels), Belgian patent 422,877 (August 31, 1937); *Chem. Abstr.* 32: 4313<sup>2</sup> (1938)
- [24] Van Gerpen, J. H., Peterson, C. L., Goering, C. E. - Biodiesel: An Alternative Fuel for Compression Ignition Engines. ASAE Distinguished Lecture No. 31, pp. 1-22 (2007). Agricultural Equipment Technology Conference, 11-14 February 2007, Louisville, Kentucky, USA. Copyright 2007 American Society of Agricultural and Biological Engineers. ASABE Publication Number 913C0107.
- [25] World Energy Outlook 2022, revised version November 2022, International Energy Agency, IEA Publications (2022)
- [26] Canakci, M., Van Gerpen, J. - Biodiesel Production Via Acid Catalysis, *Transactions of the ASAE*, VOL. 42(5): 1203-1210 (1999), <https://doi:10.13031/2013.13285>
- [27] Wang, Y. et al. - Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Volume 252*, Issues 1–2: 107-112 (2006), <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.047>
- [28] Miao, X. et al. - Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production, *Energy Conversion and Management Volume 50*, Issue 10: 2680-2684 (2009), <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.021>
- [29] Kim, B. et al. - In situ transesterification of highly wet microalgae using hydrochloric acid, *Bioresource Technology Volume 185*: 421-425 (2015), <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.092>
- [30] Kayode, B., Hart, A. - An overview of transesterification methods for producing biodiesel from waste vegetable oils, *Biofuels* (2017), <http://dx.doi.org/10.1080/17597269.2017.1306683>
- [31] Georgogianni, K.G. et al. - Biodiesel Production: Reaction and Process Parameters of Alkali-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oils, *Energy Fuels*, 21, 5: 3023–3027 (2007), <https://doi.org/10.1021/ef070102b>
- [32] Rashid, U., Anwar, F. - Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, *Fuel, Volume 87*, Issue 3: 265-273 (2008), <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.003>
- [33] Rashid, U. et al. - Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis, *Biomass and Bioenergy Volume 32*, Issue 12, 1202-1205 (2008), <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.03.001>

- [34] Leung, D.Y.C. et al. - A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy Volume 87, Issue 4*: 1083-1095 (2010), <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
- [35] Kumar, R. et al. - Alkali transesterification of linseed oil for biodiesel production, *Fuel Volume 104*: 553-560 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.002>
- [36] Al-dobouni, I.A. et al. - Optimized alkali-catalyzed transesterification of wild mustard (*Brassica juncea* L.) seed oil, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects Volume 38, Issue 15* (2016), <https://doi.org/10.1080/15567036.2014.1002952>
- [37] Mata, T. M., Martins, A. A. - Biodiesel production processes. Current trends in chemical engineering (2010), 2.4: 313-342 ref:119, Studium Press LLC, Huston, USA
- [38] Ma, X. et al. - Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review, *Energy Conversion and Management Volume 229*, 113760 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113760>
- [39] Orege, J.I. et al. - Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification, *Energy Conversion and Management Volume 258*, 115406 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115406>
- [40] Ognjanović, N. et al. - Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: Process optimization and the immobilized system stability, *Bioresource Technology Volume 100, Issue 21*: 5146-5154 (2009), <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.068>
- [41] Moazeni, F. et al. - Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review, *Journal of Cleaner Production Volume 216*: 117-128 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.181>
- [42] Bathia, S.K. et al. - An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: Oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification technologies, *Fuel 285*, 119117 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119117>
- [43] Boocock, D.G.B. et al. - Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters, *Biomass and Bioenergy Volume 11, Issue 1*: 43-50 (1996), [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00111-5](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00111-5)
- [44] Sarin, A. – Biodiesel Production and Properties (2012), RSC Publishing
- [45] Qiu, Z. et al. - Process intensification technologies in continuous biodiesel production, *Chemical Engineering and Processing 49*: 323–330 (2010), <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.03.005>
- [46] Tabatabaei, M. et al. - Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review, *Progress in Energy and Combustion Science 74* :239–303 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2019.06.001>
- [47] Freedman, B. et al. - Transesterification Kinetics of Soybean Oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society volume 63*: 1375–1380 (1986), <https://doi.org/10.1007/BF02679606>
- [48] Ma, F., Hanna, M.A. - Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology 70*: 1-15 (1999), [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)
- [49] Glišić, S.B., Katalizovana i nekatalizovana metanoliza triglicerida: Kinetika reakcije I simulacija procesa, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu (2009)
- [50] Brennen, C.E. – Cavitation and bubble dynamics (2014), Cambridge University Press, NY, USA
- [51] Gogate, R.P., Pandit, B.A. – Hydrodynamic cavitation reactors: A state of the art review, *Reviews in Chemical Engineering, Vol. 17, No. 1*:1-85 (2001), <https://doi.org/10.1515/REVCE.2001.17.1.1>

- [52] Saharan, V.K., Kuldeep - Computational study of different venturi and orifice type hydrodynamic cavitating devices, *Journal of hydrodynamics* 28(2):293-305 (2016), [https://doi.org/10.1016/S1001-6058\(16\)60631-5](https://doi.org/10.1016/S1001-6058(16)60631-5)
- [53] Maddikeri, G.L. et al. - Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil, *Fuel* 137: 285–292 (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.013>
- [54] Ladino, J.A. et al. - Biodiesel Production Via Hydrodynamic Cavitation: Numerical Study of New Geometrical Arrangements, *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS VOL. 50*: 319-324 (2016), DOI:/10.3303/CET1650054
- [55] Kumar, P.S., Pandit, A.B. - Modeling Hydrodynamic Cavitation, *Chemical Engineering & Technology, Volume22, Issue12*: 1017-1027(1999), [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199912\)22:12<1017::AID-CEAT1017>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199912)22:12<1017::AID-CEAT1017>3.0.CO;2-L)
- [56] Gogate, P.R. et al. - Cavitation reactors: Efficiency assessment using a model reaction, *AIChE Journal, Volume47, Issue11*: 2526-2538 (2001), <https://doi.org/10.1002/aic.690471115>
- [57] Bargole, S. et al - Improved rate of transesterification reaction in biodiesel synthesis using hydrodynamic cavitating devices of high throat perimeter to flow area ratios, *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, Volume 139*: 1-13 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.03.012>
- [58] Chizsaz, H. et al. - Optimization of Hydrodynamic Cavitation Process of Biodiesel Production by Response Surface Methodology, *Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 6, Issue 2*: 2262-2268 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.047>
- [59] Crudo, D. et al - Biodiesel production process intensification using a rotor-stator type generator of hydrodynamic cavitation, *Ultrasonics Sonochemistry* 33: 220–225 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.001>
- [60] Mohod, A.V. et al - Intensification of Biodiesel Production Using Hydrodynamic Cavitation based on High Speed Homogenizer, *Chemical Engineering Journal* 316 :751-757 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.011>
- [61] Hsiao, M.-C. et al. - Improving Biodiesel Conversions from Blends of High- and Low-Acid-Value Waste Cooking Oils Using Sodium Methoxide as a Catalyst Based on a High Speed Homogenizer, *Energies* 11, 2298 (2018), <https://doi.org/10.3390/en11092298>
- [62] Beljić – Durković, B.B. et al. - Comparative kinetics of the alkali-catalyzed sunflower oil methanolysis with co-solvent under conventional and microwave heating with controlled cooling, *Green Process Synthesis* 7: 441–52 (2018), <https://doi.org/10.1515/gps-2017-0038>
- [63] EN 14103:2003, Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
- [64] Schober, S. et al. - Ester content evaluation in biodiesel from animal fats and lauric oils, *European Journal of Lipid Science and Technology, Volume108, Issue4 No. 4*: 309-314 (2006), <https://doi.org/10.1002/ejlt.200500324>
- [65] Ghayal, D. et al. - Optimization of Biodiesel Production in a Hydrodynamic Cavitation Reactor Using Used Frying Oil, *Ultrasonics Sonochemistry* 20, Issue 1: 322–328 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.07.009>
- [66] Adnađević, B. et al - The effect of operating parameters of hydrodynamic cavitation – assisted alkaline catalyzed transesterification of sunflower oil with methanol on the degree of triglyceride conversion, *International Journal of Chemical Reactor Engineering Volume 20 Issue 8* (2021), <https://doi.org/10.1515/ijcre-2021-0131>

- [67] Nikolić, I. et al. - Transesterification of Sunflower Oil in the Presence of the Cosolvent Assisted by Hydrodynamic Cavitation, *BioEnergy Research*, Volume 15: 1568–1578 (2022), <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10387-w>
- [68] Chuah, L.F. et al. - Intensification of biodiesel synthesis from waste cooking oil (Palm Olein) in a Hydrodynamic Cavitation Reactor: Effect of operating parameters on methyl ester conversion, *Chemical Engineering and Processing* 95: 235–240 (2015), <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.06.018>
- [69] Chuah, L.F. et al. - Cleaner Production of Methyl Ester using Waste Cooking Oil Derived from Palm olein using a Hydrodynamic Cavitation Reactor, *Journal of Cleaner Production* Volume 112, Part 5: 4505-4514 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.112>
- [70] Chuah, L.F. et al. - Kinetic studies on waste cooking oil into biodiesel via hydrodynamic cavitation, *Journal of Cleaner Production* Volume 146: 47-56 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.187>
- [71] Gagol, M. et al. - Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review, *Chemical Engineering Journal* Volume 338: 599-627 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2018.01.049>
- [72] Kohle, N.S. et al. - Production and purification of biodiesel produced from used frying oil using hydrodynamic cavitation, *Resource-Efficient Technologies* Volume 3, Issue 2: 198-203 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2017.04.008>
- [73] Shu, Q. et al. – Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using carbonbased solid acid catalyst. *Fuel Processing Technology*, Volume 90, Issues 7–8: 1002–1008 (2009), <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.007>
- [74] Rashid, W.N.W.A. at al. - Synthesis of Biodiesel from Palm Oil in Capillary Millichannel Reactor: Effect of Temperature, Methanol to Oil Molar Ratio, and KOH Concentration on FAME Yield, *Procedia Chemistry* Volume 9: 165-171(2014), <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.020>
- [75] Dolinskiy, A. A. - Teplomassoobmen i gidrodinamika v parozhidkostnyh dispersnyh sredah. Teplofizicheskie osnovy diskretno-impul'snogo vvoda energii/ A. A. Dolinskiy, G. K. Ivanickiy; NAN Ukrainy, In-t tekhn. teplofiziki. – Kyiv: Naukova dumka (2008) p.382
- [76] Obodovych, O., Sydorenko, V. - Numerical Study Of Dynamics Of Motion Of Liquid And Heat Transfer In a Rotor-Pulsation Apparatus Of Cylindrical Type., p.249-268, (2020), Publishing House “Baltija Publishing”.



## 7. Biografija autora

Ivan R. Nikolić rođen je 25.04.1971.godine u Beogradu. Osnovnu školu „Maksim Gorki“ i srednju školu „Beogradski skojevci“ takođe je završio u Beogradu.

Biološki fakultet Univerziteta u Beogradu, smer profesor biologije i hemije završio je 2005. godine sa opštim uspehom 8,15 odbranom diplomske teze: “Specijacija mikro i makroelemenata uzoraka sedimenata severne i istočne Srbije“ ocenom 10,00, stekavši akademski naziv *diplomirani profesor biologije i hemije*.

Master studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na studijskom programu Biohemijsko inženjerstvo i biotehnologija, završio je 2013. godine sa prosečnom ocenom 9,56 odbranom master rada na temu: „Ispitivanje mogućnosti korišćenja agroindustrijskog otpada kao adsorbenata boje“ ocenom 10,00, stekavši akademski naziv *master inženjer tehnologije*.

Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisao je 2014. godine. Oženjen, otac dvoje dece. Nastavnik je predmeta iz oblasti hemije, biologije i hemijskih tehnologija u životnoj sredini i upravljanju otpadnim materijalima beogradske Politehnike – škole za nove tehnologije.

## Prilozi

Прилог 1.

### Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_ Иван Николић \_\_\_\_\_

број индекса \_\_\_\_\_ 2014/0307 \_\_\_\_\_

#### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

«Трансестерификација триглицерида потпомогнута хидродинамичким  
кавитационим поступком»

- 
- 
- резултат сопственог истраживачког рада,
  - да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
  - да су резултати коректно наведени и
  - да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 14.07.2023. године

Иван Николић

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Иван Николић

Број уписа 2014/0307

Студијски програм Докторске академске студије – физичка хемија

Наслов рада " Трансестерификација триглицерида потпомогнута  
хидродинамичким кавитационим поступком "

Ментор Др Боривој Аднађевић, редовни професор Факултета за физичку хемију у  
пензији, Универзитет у Београду

Др Никола Цвјетићанин, редовни професор Факултета за физичку хемију,  
Универзитет у Београду

Потписани Иван Николић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**. \*

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 14.07.2023. године

Ivan Nikolic

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Трансестерификација триглицерида потпомогнута хидродинамичким кавитационим поступком“

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 14.07.2023 године

Јван Ниловић

1. **Ауторство.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.