

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Наставно научно већу

На IX редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 16.06.2023. године именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације кандидата Ивана Р. Николића, мастер инжењера технологије, под насловом:

„Трансестерификација триглицерида потпомогнута хидродинамичким кавитационим поступком“

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, на XI редовној седници од 12.09.2022. године одобрена је израда докторске дисертације под наведеним насловом. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници одржаној 22.09.2022. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације.

Након прегледа и анализе докторске дисертације кандидата, Наставно-научном већу подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација кандидата Ивана Р. Николића написана је на српском језику, на 65 страна А4 формата куцаног текста (фонт Garamond величине 12 и прореда 1). Дисертација је припремљена према упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду, објављене на сајту Факултета за физичку хемију. Дисертација се састоји из 7 поглавља: **Теоријске основе** (13 страна), **Материјали и методе** (6 страна), **Циљ рада** (1 страна), **Резултати и дискусија** (29 страна), **Закључак** (2 стране), **Литература** (5 страна) и **Биографија** (1). У дисертацији је приказано 33 слике (7 у Теоријском делу, 2 у Материјалима и методама и 24 у Резултатима и дискусији) и 5 табела (2 у Теоријском делу, 2 у Материјалима и методама и 1 у

Резултатима и дискусији) од којих 26 слика и 2 табеле представљају резултат истраживања кандидата.

У поглављу **Теоријске основе** дати су основни појмови и поступци важни за разумевање проблематике којом се бави дисертација Прво су дате теоријске основе алкално катализоване трансестерификације уља алкохолима, са нагласком на примену ове реакције за добијање биодизела. Детаљно је приказан механизам алкално катализоване трансестерификације триглицерида метанолом. Дате су теоријске основе процеса хидродинамичке кавитације, са посебним освртом на хидродинамичку кавитацију генерисану Вентуријевим и ротор пулсним кавитаторима. Објашњен је утицај кавитационих ефеката на хемијске реакције и утицај оперативних параметара на процес потпомогнут хидродинамичком кавитацијом.

У поглављу **Материјали и методе** дат је преглед физичко хемијских карактеристика рафинисаног сунцокретовог (*Helianthus annuus*) уља кориштеног у испитивањима, као и експериментална поставка, поступци и израчунавања у примењеним методама. Дат је приказ метода које су употребљене да би се утврдио ефекат варирања појединачних оперативних параметара алкално катализоване трансестерификације рафинисаног сунцокретовог уља метанолом хидродинамичком кавитацијом у Вентуријевим кавитатору без присуства корастварача (*ACTCV*), уз присуство корастварача тетрахидрофурана (*ACTCV/C*) као и ротор пулсним кавитатором (*ACTCR*).

У поглављу **Циљ рада** дефинисане су идеје и задаци чијом реализацијом би се омогућила бржа и ефикаснија трансестерификација уља односно производња биогорива коришћењем хидродинамичких кавитатора у лабораториским условима.

У делу дисертације под називом **Резултати и дискусија** приказани су добијени резултати и дискусија квалитета и значаја добијених резултата. На почетку су приказани и објашњени ефекти оперативних параметара – улазног притиска, моларног односа уља према метанолу, концентрације катализатора, температуре и броја пролаза реакционе смеше кроз кавитатор на степен конверзије триглицерида у Вентуријевом кавитатору *ACTCV*. Израчунат је кавитациони принос процеса који представља мерило енергетске ефикасности изведеног процеса. У следећем делу приказани су и објашњени ефекти ових оперативних параметара на конверзију и принос триглицерида у Вентуријевом кавитатору уз присуство корастварача *ACTCV/C*. Наредни део

посвећен је приказивању и објашњењу ефеката промене оперативних параметара на конверзију и принос триглицерида у ротор пулсном кавитатору *ACTCR*. У следећем делу упоређивани су и дискутовани резултати испитивања процеса трансестерификације Вентуријевим кавитатором *ACTCV* и *ACTCV/C*. У последњем делу овог поглавља извршено је поређење и добијених резултата трансестерификације кроз сва три спроведена процеса.

У поглављу **Закључци** дат је кратак приказ најважнијих резултата дисертације и сажети су закључци проистекли из добијених резултата.

Поглавље **Референце** представља преглед научних радова, књига, дисертација и других извора, према редоследу појављивања у тексту дисертације, а који су коришћени приликом њене израде.

У поглављу **Биографија** презентована је кратка биографија кандидата.

На крају дате су све изјаве у складу са упутством о обликовању докторске дисертације.

Б. Кратак преглед остварених резултата

У оквиру истраживања ове докторске дисертације успешно је спроведена алкално катализована трансестерификација рафинисаног сунцокретовог уља (*Helianthus annuus*) метанолом потпомогнута хидродинамичком кавитацијом. Процес је спроведен Вентуријевим кавитатором задатих конструкционих карактеристика, без присуства корастварача и уз присуство корастварача тетрахидрофурана, као и хидродинамичком кавитацијом ротор пулсним кавитатором RPA-0.5-5-1.5-U3 техничких спецификација произвођача кавитатора ООО Promservis. Одређивање концентрације насталих метил естера масних киселина вршено је, у складу са захтевима EN14103 стандарда, гасном хроматографијом.

Приликом испитивања ефеката оперативних параметара Вентуријевог кавитатора без корастварача *ACTCV* (улазног притиска, моларног односа уља према метанолу, концентрације катализатора, температуре на којој се процес врши и броја пролаза реакционе смеше кроз кавитатор) дошло се до неколико закључака. Уколико је улазни

притисак испод одређене граничне вредности не долази до реакције трансестерификације а повећање улазног притиска изнад те вредности доводи до сложеног пораста вредности степена конверзије триглицерида до 98 %. При стехиометријском односу метанола према уљу $M_1=3$ при процесу потпомогнутом хидродинамичком кавитацијом у Вентуријевом кавитатором долази до великог степена конверзије од скоро 92 % и да повећање овог параметра до $M_1=12$ доводи до сложеног пораста степена конверзије до 99 %. У одсуству катализатора не долази до трансестерификације триглицерида метанолом, а повећање његове концентрације до 1,0 %wt доводи до сложеног пораста степена конверзије од 98%. Повећање температуре на којој се врши процес доводи до линеарног опадања степена конверзије. Пораст броја пролаза реакционе смеше кроз кавитатор доводи до линеарног пораста вредности степена конверзије триглицерида.

Након што су утврђени ефекти појединачних операционих параметара, објашњено је на који начин они утичу на број кавитација које настају у реакционој смеши током процеса, на динамику настајања, експанзије и имплозије кавитационих шупљина као и на енергију колапса насталих кавитационих шупљина. Добијене вредности кавитационог приноса много су више него пријављиване у литератури што доводи до закључка да је метода једноставна, веома брза и енергетски ефикасна.

Приликом испитивања ефеката оперативних параметара Вентуријевог кавитатора уз присуство корастварача АСТCV/С (улазног притиска, моларног односа уља према метанолу, концентрације катализатора, температуре на којој се процес врши, моларног односа корастварача тетрахидрофурана према метанолу и броја пролаза реакционе смеше кроз кавитатор), утврђено је да трансестерификација почиње на одређеним дефинисаним вредностима улазног притиска, моларног односа метанола према уљу и концентрације катализатора. При порасту вредности улазног притиска, моларног односа метанола према уљу и броја пролаза реакционе смеше кроз Вентуријев кавитатор долази до пораста конверзије триглицерида. Пораст концентрације катализатора и моларног односа корастварачаа терахидрофурана према метанолу доводи до појаве максимума конверзије триглицерида после којег даљи пораст доводи до опадања вредности конверзије. Пораст температуре на којој се изводи процес доводи до опадања вредности конверзије триглицерида. Као и у случају просеца изведеног без присуства корастварача, утврђени ефекти појединачних операционих параметара су објашњени начином на који утичу на параметре динамике кавитационих

пукотина насталих у реакционој смеси током процеса као и пропагацијом ударних таласа насталих имплозијом шупљина у једнофазном медијуму реакционе смеше. Добијене вредности кавитационог приноса и у овом случају много су више него пријављиване у литератури што доводи до закључка да је и ова метода једноставна, брза и врло енергетски ефикасна.

Приликом испитивања ефеката оперативних параметара на процес трансестерификације у ротационо пулсном кавитатору АСТСР (контактног времена, моларног односа уља према метанолу, концентрације катализатора, температуре на којој се процес врши и броја пролаза реакционе кавитатор) утврђено је да у екстремно кратком времену контакта $t_c=1s$ при стехиометријском односу $M_1=3$ долази до губљења дифузионих ограничења при чему се добија изузетно висока конверзија триглицерида од 98%. При оптималној вредности концентрације катализатора долази до практично максималне конверзије триглицерида која се даљим повећањем концентрације катализатора не мења. Повећање температуре на којој се изводи процес доводи до линеарног опадања конверзије триглицерида. Кавитациони принос расте са повећањем броја пролаза реакционе смеше кроз ротор пулсни кавитатор. Висока ефикасност овако изведеног процеса потврђена је високим вредностима кавитационог приноса који многоструко премашују вредности дате литературно.

Израчунате вредности кавитационих приноса неколико су стотина до неколико хиљада пута више од пријављених у литератури за трансестерификацију триглицерида метанолом потпомогнуту ултразвуком и од хиљаду до неколико хиљада пута више од пријављених у литератури за трансестерификацију триглицерида метанолом конвенционалном методом мешања уз загревање.

Од највеће је важности утврђена чињеница да ефекат повећања температуре извођења процеса зависи од конструкционих карактеристика кавитатора и да њиховим правилним одабиром процес може да се изводи на собној температури без загревања, што би индустријски начин производње учинио много повољнијим него што је тренутно.

Поређењем сва три извођена процеса трансестерификације, њихових кавитационих приноса, дужине трајања процеса, конструкцијских захтева и захтева за реагенсима и материјалима, закључено је да је за скалирање и оптимизацију за

потенцијалну индустријску употребу најбољи кандидат *ACTCR* процес потпомогнут ротор пулсним кавитатором.

Б. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Трансестерификација је хемијска реакција у којој се врши замена постојеће алкохолне компоненте естара другом алкохолном компонентом. Биљне и животињске масти, по хемијској структури естри глицерола и дугих масних киселина трансестерификацијом помоћу алкил алкохола дају смеше алкил естара масних киселина и глицерол. Настале смеше алкил естара масних киселина нашле су примену као обновљиви извор горива за моторе са унутрашњим сагоревањем дизеловог типа – биодизел.

Трансестерификација триглицерида алкохолом може се интензификовати помоћу посебно дизајнираних реактора који доводе до повећања површине контакта између иначе немешљивих реактаната реакције. Једну групу тих реактора чине и кавитациони реактори (1).

Мали број научника се бавио потпомагањем алкално катализоване трансестерификације триглицерида метанолом помоћу хидродинамичке кавитације Вентуријевим реакторима. При испитивању интензификације добијања биодизела из отпадног уља путем класичне синтезе, ултразвука и хидродинамичке кавитације генерисане плочама са отворима и Вентуријевим реакторима, *Bargole et al.* утврдили су да хидродинамичка кавитација као метода трансестерификације отпадног уља показује јасну предност над методама класичне синтезе и интензификације реакције ултразвуком, посматрајући као параметре дужину трајања извођења процеса, температуру на којој се врши процес, потрошњу реагенаса и принос производа (2). Сличне закључке донели су и *Maddikeri et al.* током испитивања интерестерификације отпадног уља помоћу хидродинамичке кавитације генерисане плочама са отворима и Вентуријевим реакторима различитих геометријских облика попречног пресека отвора, сужења кавитационог реактора (вене контракте) и поређењем са резултатима пређашњих сопствених радова у којима су испитивали трансестерификацију отпадног уља метанолом конвенционалном методом или ултразвуком. Аутори су такође

утврдили да геометријске карактеристике реактора знатно утичу на добијене резултате те да су се као најбољи показали Вентуријеви кавитатори (3). Chitsaz et al. су користили су РСМ методу моделовања да би оптимизовали вредности четири операциона параметра – улазног притиска, моларног односа метанола према уљу, трајања извођења процеса и концентрације катализатора, при трансестерификацији отпадног сунцокретовог уља помоћу Вентуријевог кавитатора. Добијени математички модел показао је добро поклапање са експериментално добијеним резултатима и вредностима добијеног приноса биодизела (4). Испитивања вршена током израде ове дисертације потврдила су већину ових налаза али су и утврдила да се процес трансестерификације триглицерида може вршити за знатно краће време од наведених трајања процеса, при условима собне температуре и нижим вредностима моларног односа метанола према уљу, што све утиче на енергетску ефикасност процеса и евентуалну цену производње на индустријском нивоу, уколико се користи Вентуријев кавитатор са повољнијим геометријским карактеристикама од оних које су аутори користили у својим радовима.

У литератури нема нађених радова који се баве испитивањем алкално катализоване трансестерификације триглицерида метанолом уз присуство корастварача која је потпомогнута хидродинамчком кавитацијом генерисаном било којом врстом реактора. Рад представљен у овој тези први је такве врсте у свету и као такав је основа за даља истраживања. Од интереса је потврдити да утицај додавања корастварача, у овом случају тетрахидрофурана, показује исте ефекте као што је то приказано радовима у литератури који су се бавили испитивањем утицаја корастварача на класичну синтезу биодизела (5,6).

И алкално катализована трансестерификација триглицерида метанолом ротор пулсним кавитатором испитивана је у малом броју радова. Crudo et al. испитивали су ефекте дужине трајања процеса, температуре реакционог система и брзине протока у реакцији трансестерификације рафинисаног и отпадног палминог уља потпомогнутом хидродинамчком кавитацијом генерисаном ротор пулсним кавитатором и добијали више од 99 % конверзије триглицерида у биодизел за 10 s, на температури од 55 °C и потрошњом од 0,030 kWh/L добијеног биодизела (7). Знатно дуже трајање процеса од 2 сата, високом моларном односу метанола према уљу $M_1=12$ и високој концентрацији катализатора од 3 % wt, на температури процеса од 50 °C Mohod et al. остварили су 92,3 % конверзије за рафинисано сунцокретово уље и 97 % конверзије за отпадно уље

трансестерификације триглицерида метанолом ротор пулсним кавитатором (8). Hsiao et al. највиши степен конверзије од 97,1 % отпадног уља путем трансестерификације метанолом ротор пулсним кавитатором добијали су при 0,75 %wt натријум метоксида, моларног односа метанола према уљу $M_1=9$, температури извођења процеса од 65 °C, ротацијом од 8000 rpm у трајању од 8 минута (9). Резултати истраживања у овој дисертацији показали су да се добија веома велик принос конверзије триглицерида од 98% при алкално катализованом трансестерификацији триглицерида метанолом са коришћеним ротор пулсним кавитатором при чему је трајање процеса било само 1s. Процес се изводио на собној температури при само једном пролазу смеше кроз ротор пулсни кавитатор. Тако ова експериментална поставка представља оптималну конфигурацију за скалирање процеса у индустријске сврхе производње биодизела.

Референце:

- (1) 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.pecs.2019.06.001>
- (2) 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>
- (3) 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>
- (4) 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>
- (5) 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>
- (6) 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>
- (7) 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>

- (8) 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>
- (9) 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>

Г. Научни радови публиковани из резултата дисертације

Кандидат је коаутор два научна рад објављена у међународним часописима који су публиковани из резултата дисертације.

Радови у истакнутом међународном часопису (M22):

Ivan Nikolić, Jelena Jovanović, Biljana Koturević, Borivoj Adnadjević - 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>

Радови у међународном часопису (M23):

Borivoj K. Adnadjević, **Ivan R. Nikolić**, Svetozar A. Milenković, Jelena D. Jovanović - 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>

Д. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата Ивана Р. Николића представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у ужој научној области физичке хемије агрегатних стања. Део резултата докторске дисертације кандидата публикован је у научним часописима и то један у истакнутом међународном часопису (M22) и један у међународном часопису (M23). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидат испуњава све услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду.

Узимајући све наведено у обзир, Комисија позитивно оцењује дисертацију мастер инжењера технологије Ивана Р. Николића под називом: „Трансестерификација триглицерида

потпомогнута хидродинамичким кавитационим поступком“ и предлаже Наставно – научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати ову оцену Комисије, чиме би били испуњени сви услови за одобрење јавне одбране докторске дисертације и стицања звања кандидата доктор физичкохемијских наука.

Због тренутних проблема са применом софтвера за проверу оригиналности тезе а према званичном савету Ректората Београдског универзитета од 28. Јуна 2023, резултати провере биће достављени накнадно, при чему се увид јавности у текст дисертације и Извештај комисије одвија несметано. Резултати провере биће достављени пре тражења сагласности одговарајућег Већа научних области за усвајање извештаја Комисије за оцену докторске дисертације и одлуке о именевању комисије за одбрану докторске дисертације.

У Београду, 26.07.2023. године

Чланови комисије

др Драгомир Станисављев, редовни професор

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Др Бојана Недић Васиљевић, ванредни професор

Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Александар Поповић, редовни професор

Универзитет у Београду – Хемијски факултет