

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Predmet: Podobnost teme i kandidata Ivana Stojkovića, diplomiranog inženjera tehnologije, za izradu doktorske disertacije

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, održanoj **04.06.2015.** godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu naučne zasnovanosti teme doktorske disertacije, koju je, pod nazivom: „**Sinteza metil estara masnih kiselina otpadne svinjske masti primenom homogeno i heterogeno katalizovane metanolize**”, predložio Ivan Stojković, dipl. inženjer tehnologije.

Na osnovu pregleda dokumentacije koju je dostavio kandidat, Komisija za ocenu naučne zasnovanosti predložene teme podnosi sledeći

I Z V E Š T A J

1. PODACI O KANDIDATU

1.1. Opšti biografski podaci

Ivan Stojković je rođen 19.06.1982. godine u Leskovcu, gde je završio osnovnu i srednju školu. Tehnološki fakultet u Leskovcu, smer Prehrambeno inženjerstvo, upisao je šk. 2002./2003. godine, a završio 2010. godine, sa prosečnom ocenom 7,03 i ocenom 10 na diplomskom radu sa temom “Ekstrakcija ukupnih fenola i flavonoida iz lista duvana (*Nicotiana tabacum* L.) potpomognuta ultrazvukom”. Godine 2012. Upisao je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na Katedri za inženjerstvo zaštite životne sredine i položio sve ispite predviđene planom i programom:

Predmet	ESPB	Ocena
Hemijska kinetika	5	6
Odabrana poglavlja matematičke analize	5	6
Analogije fenomena prenosa	5	6
Industrijska ekologija	5	9
Ekonomija životne sredine i održivi razvoj	4	8
Viši kurs pripreme vode za piće	4	10
Industrijske vode	4	10
Prečišćavanje otpadnih voda	5	10
Organske zagađujuće supstance	4	10
Principi bioprocenog inženjerstva u prečišćavanju otpadnih voda	6	10
Upravljanje čvrstim i opasnim otpadom	5	9
Završni ispit na doktorskim studijama	30	10

Od 02.03.2015. godine, Ivan Stojković je zasnovao radni odnos sa Inovacionim centrom TMF-a u Beogradu, kao saradnik na projektu III 45001 "Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima", koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

Ivan Stojković je rezultate svojih dosadšnjih istraživanja objavio u dva rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21 = 2), tri rada saopštena na međunarodnim naučnim skupovima od kojih su dva štampana u celini (M33 = 2; M34 = 1) i četiri rada saopštena na nacionalnim naučnim skupovima od kojih je jedan štampan u celini (M63 = 1; M64 = 3).

1.2. Spisak objavljenih naučnih radova:

M21 – Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. **I.J. Stojković**, O.S. Stamenković, D.S. Povrenović, V.B. Veljković, Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, Renewable and Sustainable Energy Reviews 32 (2014) 1–15.
2. I.B. Banković-Ilić, **I.J. Stojković**, O.S. Stamenković, V.B. Veljković, Y.-T. Hung, Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production, Renewable and Sustainable Energy Reviews 32 (2014) 238–254.

M33 – Saopštenja samedunarodnogskupa štampanau celini

1. V. Pavićević, M. Stamenović, **I. Stojković**, "Veliki Bački kanal Project", XX international Scientific and Professional Meeting "Ecological Truth" (Eco-Ist '12), Zaječar (2012), pp. 335-342.
2. D. Radosavljević, **I. Stojković**, V. Pavićević, "The role of the permanent education in the protection of the environment", XX International Scientific and Professional Meeting "Ecological Truth"(Eco-Ist '12), Zaječar (2012), pp. 535-539.

M34 – Saopštenja samedunarodnogskupa štampanau izvodu

1. **I. Stojković**, A. Veličković, O. Stamenković, D. Povrenović, V. Veljković, Quicklime-catalyzed methanolysis of lard, International Scientific Conference „10th Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Book of Abstracts p. 65, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, 14.-16.11.2013.

M63 – Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampana u celini

1. D.Radosavljević, V. Pavićević, M. Stamenović, **I. Stojković**, "Finansiranje infrastrukturnih projekata upravljanja otpadom – uslov za održivi razvoj", VII Simpozijum sa međunarodnim učešćem "Reciklažne tehnologije i održivi razvoj (SRTOR)", Soko Banja, (2012), 146-152.

M64 – Saopštenja saskupanacionalnogznačajaštampana uizvodu

1. **I. Stojković**, Optimizacija debljine i vremena trajanja pečenja čajnih kolutića, IX Simpozijum „Savremene tehnologije i privredni razvoj“, Zbornik izvoda radova, BPT-27, Leskovac, 21. i 22. oktobar 2011.
2. **I. Stojković**, Ana Veličković, Olivera Stamenković, V. Veljković, Kinetika metanolize svinjske masti katalizovane kalcijum oksidom, IX Simpozijum „Savremene tehnologije i privredni razvoj“, Zbornik izvoda radova, HI-5, Leskovac, 21. i 22. oktobar 2011.
3. **I. Stojković**, A. Marjanović, I. Banković-Ilić, O. Stamenković, D. Povrenović, V. Veljković, The kinetics of lard methanolysis catalyzed by potassium hydroxide, XXIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Paper FE006, October 8-11, 2014, Ohrid, FYR Macedonia,

1.3. Ocena podobnosti kandidata za rad na predloženoj temi

Na osnovu rezultata dosadašnjeg istraživačkog rada i postignutih rezultata tokom doktorskih studija IvanStojković je pokazao sklonost i sposobnost za bavljenje naučno-istraživačkim radom, čime je ispunio potrebne uslove za rad na predloženoj temi doktorske disertacije.

2. Predmet i cilj istraživanja

2.1. Predmet istraživanja

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je dobijanje metil estara masnih kiselina (MEMK),tj. Biodizela iz otpadne svinjske masti iz procesa pečenja svinjskog mesa homogeno i heterogeno katalizovanom metanolizom na temperaturama ispod tačke ključanja metanola i atmosferskom pritisku. Pored otpadne svinjske masti, u istraživanjima će, radi poređenja i boljeg razumevanja procesa, biti korišćenei „čista“ svinjska masti „čista“ svinjska mast koja je termički tretirana pod uslovima procesa pečenja svinjskog mesa. U istraživanjima će biti korišćeni homogeni (KOH) i heterogeni (CaO kao hemijski čisto jedinjenje i u obliku negašenog kreča) katalizatori. Uslovi metanolize, i to: početna količina katalizatora i početni molski odnos metanol/ulje, biće izabrani na osnovu dosadašnjih istraživanja homogeno i heterogeno katalizovane metanolize biljnih ulja i životinjskih masti. Dobijeni proizvod sinteze biće prečišćavan prema najboljim postupcima opisanim u literaturi. Finalnom proizvodu biće određena svojstva od značaja za njegovu primenu kao dizel goriva. Takođe, biće razmotreni ekološki aspekti procesa sinteze MEMK iz otpadne svinjske masti.

Problematika predložene teme je u skladu sa savremenim trendovima vezanim za održivi razvoj u smislu zamene fosilnih goriva gorivima baziranim na bioobnovljivim sirovinama i zaštitu životne sredine. Direktna posledica korišćenja velikih količina fosilnih goriva je ne samo njihovo iscrpljivanje nego i narušavanje prirodne ravnoteže. Sa ekspanzijom ljudskog društva i tehnološkim razvojem, rezerve fosilnih goriva, obnovljivog izvora energije, sve se više smanjuju. Posledica nekontrolisane potrošnje fosilnih goriva je emisija štetnih gasova u atmosferu i globalno zagrevanje. Sve ovo ukazuje na potrebu za korišćenje obnovljivih izvora energije, među kojima je i biodizel. Hemijski, biodizel se sastoji od smeše MEMK, jer se dobija alkoholizom triglicerida (TAG) biljnog ili životinjskog porekla sa metanolom u prisustvu ili bez prisustva katalizatora. U industrijskim procesima najčešće se koriste homogeni bazni katalizatori (alkalni hidroksid i metoksidi), mada postoji i komercijalan postupak sa heterogenim katalizatorom. Heterogeni katalizatori su ekološki

prihvatljiviji od homogenih katalizatora, jer se mogu ponovo koristiti sa ili bez prethodne regeneracije. Međutim, za korišćenje heterogenih katalizatora potrebni su veći molski odnos alkohol/mast, viša temperatura reakcije i intenzivnije mešanje. Nedostatak biodizela je visoka cena njegove proizvodnje. Ovaj problem se rešava korišćenjem jeftinih sirovina i optimizacijom procesa proizvodnje. U proizvodnji bi trebalo koristiti otpadna jestiva ulja, nejestiva ulja i otpadne životinjske masti, kao izvore TAG, i heterogene katalizatore, po mogućstvu iz prirodnih izvora, koji su jeftiniji sa kojima se smanjuje utrošak energije. Njihovim korišćenjem kao sirovine rešava se i problem njihovog odlaganja, čiji se troškovi smanjuju ili potpuno eliminišu.

2.2. Ciljevi istraživanja

Glavni ciljevi ovog rada su:

- utvrđivanje uticaja reakcionih uslova (vrsta katalizatora i reakciona temperatura) na prinos i brzinu sinteze MEMK iz otpadne, „čiste“ i termički tretirane svinjske masti,
- optimizacija reakcija sinteze katalizovane homogenim i heterogenim katalizatorom u odnosu na temperaturu,
- poređenje efikasnosti homogeno i heterogeno katalizovane metanolize,
- definisanje kinetičkih modela homogene i heterogene metanolize,
- provera poznatih najboljih postupaka prečišćavanja sirovog biodizela i
- razvoj tehnološkog postupka za dobijanje biodizela iz otpadne svinjske masti, koji će biti baziran na optimalnim reakcionim uslovima metanolize.

2.3. Relevantni bibliografski izvori

- Alptekin E., Canakci M., Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat, Fuel 90 (2011) 2630–2638.
- Banković–Ilić I.B., Stojković I.J., Stamenković O.S., Veljković V.B., Hung Y.-T., Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production, Renew. Sust. Energ. Rev. 32 (2014) 238–254.
- Bhatti H.N., Hanif M.A., Qasim M., Rehman A., Biodiesel production from waste tallow. Fuel 87 (2008) 2961–2966.
- Bianchi C.L., Boffito D.C., Pirola C., Ragaini V., Low temperature de-acidification process of animal fat as a pre-step to biodiesel production, Catal. Lett. 134 (2010) 179–183.
- Canakci M., The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks, Bioresource Technol. 98 (2007) 183–190.
- Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Díaz J.D.M., Polo M.S., Utrilla J.R., Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. Fuel 94: (2012) 418–425.
- Encinar J.M., Sánchez N., Martínez G., García L., Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content, Bioresource Technol 102 (2011) 10907–10914.
- Hoque M.E., Singh A., Chuan Y.L., Biodiesel from low cost feedstocks: The effects of process parameters on the biodiesel yield. Biomass Bioenerg. 35 (2011) 1582-1587.

- Huaping Z., Zongbin W., Yuanxiong C., Ping Z., Shijie D., Xiaohua L., Zongqiang M., Preparation of biodiesel by solid super base of calcium oxide and its refining process, *Chin. J. Catal.* 27 (2006) 391-396.
- Kouzu M., Hidaka J., Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review, *Fuel* 93 (2012) 1-12.
- Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., Hidaka J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel* 87 (2008) 2798–2806.
- Mata T.M., Cardoso N., Ornelas M., Neves S., Caetano N.S., Evaluation of two purification methods of biodiesel from beef tallow, pork lard and chicken fat. *Chem. Eng. Trans.* 9 (2011) 13–8.
- Miladinović M.R., Krstić J.B., Tasić M.B., Stamenković O.S., Veljković V.B., A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 1740–1752.
- Miladinović M.R., Stamenković O.S., Veljković V.B., Skala D.U., Continuous sunflower oil methanolysis over quicklime in a packed-bed tubular reactor, *Fuel* 154 (2015) 301–307.
- Mutreja V., Singh S., Ali A., Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts, *Renew. Energ.* 36 (2011) 2253-2258.
- Öner C., Altun S., Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine, *Appl. Energ.* 86: (2008) 2114-2120.
- Reddy C.R.V., Oshel R., Verkade J.G., Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides, *Energ. Fuels* 20 (2006) 1310–1314.
- Shin H.Y., Lee S.H., Ryu J.H., Bae S.Y., Biodiesel production from waste lard using supercritical methanol, *J. Supercrit. Fluid.* 61 (2012) 134–138.
- Stamenković O.S., Veljković V.B., Todorović Z.B., Lazić M.L., Banković –Ilić I.B., Skala D.U., Modeling the kinetics of calcium hydroxide catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Biores. Technol.* 101 (2010) 4423–4430.
- Stojković I.J., Stamenković O.S., Povrenović D. S., Veljković V.B., Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32 (2014) 1–15.
- Tasić M.B., Miladinović M.R., Stamenković O.S., Veljković V.B., Skala D.U., Kinetic modeling of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium-based catalysts, *Chem. Eng. Technol.* 38 (2015)
- Veljković V.B., Stamenković O.S., Tasić M.B., The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32 (2014) 40–60.
- Veljković V.B., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Skala D.U., Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide, *Fuel* 88 (2009) 1554–1562.
- Veljković V.B., Banković-Ilić I.B., Stamenković O.S., Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 49 (2015) 500-516.

3. Polazne hipoteze

Predložena istraživanja polaze od osnovne hipoteze da je otpadna svinjska mast iz procesa pečenja svinjskog mesa pogodan izvor TGA za sintezu MEMK ureakciji metanolize katalizovane homogenim (KOH) i heterogenim (CaO) katalizatorom u oblasti temperature ispod tačke ključanja metanola i na atmosferskom pritisku, uz refluks metanola. Na osnovu ove opšte hipoteze, postavljena je posebna hipoteza da se reakcije metanolize čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti odigravaju mehanizmima ovih reakcija u slučaju homogeno i heterogeno katalizovane metanolize biljnih ulja, pa se mogu koristiti postojeći kinetički modeli koji su već potvrđeni u slučaju biljnih ulja.

4. Naučne metode istraživanja

Kao sirovine izvori TGA, biće korišćene: otpadna svinjska mast dobijena iz procesa pečenja svinjskog mesa, komercijalna „čista“ svinjska mast i termički tretirana „čista“ svinjska mast pod uslovima pečenja svinjskog mesa. Iz otpadne svinjske masti će prethodno biti odvojene mehaničke nečistoće filtracijom i voda otparavanjem. Termičko tretiranje „čiste“ masti vršiće se na temperaturi peći od 200-220 °C, u trajanju od 5 h, što je identično uslovima pečenja svinjskog mesa. U metanolizi će biti korišćeni metanol (čistoće 99,5 %), KOH (čistoće 98% u obliku peleta) i CaO (hemijski čist 97% i negašeni kreč). Homogena i heterogena metanoliza izvodice se na istoj aparaturi, koja se sastoji od trogrlog balona (zapremine 250 ml), opremljenim kondenzatorom i magnetnom mešalicom, koji je postavljen u termostatoranu staklenu komoru napunjenu vodom. Sve reakcije će biti izvedene na temperaturama od 40, 50 i 60 °C i u duplikatu. U toku reakcije uzimaće se uzorci reakcione smeše radi analize sastava metodama tankoslojne i tačne hromatografije.

Gustina masti na 40, 50 i 60 °C će biti određivana piknometrijski. Sadržaj vlage u mastima će biti određivan Karl-Fišerovom volumetrijskom titracijom. Kiselinski, jodni i saponifikacioni brojevi masti biće određeni standardnim metodama za ulja i masti. Masno-kiselinski sastav masti biće određen GC analizom. Metilovanje masti će biti izvršeno prema standardnoj procedure ISO 12966-2:2011.

Koncentracije kalijuma i kalcijuma u biodizelu I otpadnoj vodi posle ispiranja biodizela biće određivani optičkom emisionom spektroskopijom sa induktivno kuplovanom plazmom. Fizičko-hemijska svojstva biodizela proizvedenog iz masti biće ispitivane odgovarajućim standardnim metodama za biodizel.

Ocena adekvatnosti razvijenih kinetičkih modela homogene i heterogene metanolize svinjske masti biće izvršena na osnovu koeficijenta determinacije i srednjeg relativnog procentualnog odstupanja eksperimentalnih od aktuelnih vrednosti.

5. Očekivani naučni doprinos

Najvažniji rezultati planiranih istraživanja, prema očekivanju, biće:

- izbor optimalnog katalizatora i temperature metanolize otpadne svinjske masti,
- razvoj kinetičkih modela homogene i heterogene metanolize otpadne svinjske masti i
- razvoj tehnološkog postupka dobijanja biodizela iz otpadne svinjske masti.

Očekivani rezultati će imati i fundamentalni i aplikativni značaj. Razvijeni kinetički modeli popuniće prazno mesto u literaturi u oblasti kinetike homogene i heterogene metanolize otpadnih životinjskih masti na primeru otpadne svinjske masti. Ovi modeli će biti upoređeni sa modelima koji se primenjuju za modelovanje kinetike homogene i heterogene

metanolize biljnih ulja. Razvijeni tehnološki postupak dobijanja biodizela iz otpadne svinjske masti će biti proveren u laboratorijskim uslovima i upoređen sa postupcima opisanim u literaturi.

6. Plan istraživanja i struktura rada

6.1. Plan istraživanja

Kao što je već rečeno, sirovine izvori TGA biće otpadna svinjska mast dobijena iz procesa pečenja svinjskog mesa, komercijalna „čista“ svinjska mast i termički tretirana „čista“ svinjska mast pod uslovima pečenja svinjskog mesa. Planom istraživanja je predviđeno da se ove sirovine tretiraju metanolom u prisustvu i homogenog (KOH) i heterogenog (CaO) katalizatora na temperaturama 40, 50 i 60 °C. Tok reakcije metanolize biće praćen određivanjem sastava estarsko-uljne faze reakcione smeše, što će dovesti do potrebnih podataka za optimizaciju procesa i određivanje kinetike reakcije metanolize. Takođe, planira se provera poznatih metoda prečišćavanja estarske faze radi razvoja tehnološkog postupka dobijanja biodizela iz otpadne svinjske masti. Kvalitet dobijenog biodizela biće ispitivan i upoređen sa propisanim standardom.

6.2. Struktura rada

Predviđa se da će doktorska disertacijabiti sačinjena od sledećih poglavlja: *Uvod*, *Teorijski deo*, *Eksperimentalni deo*, *Rezultati i diskusija*, *Zaključak* i *Literatura*.

U poglavlju *Uvod* biće prikazan kratak osvrt na područje ispitivanja naglaskom na probleme i značaj istraživanja primeneotpadne svinjske masti za dobijanje biodizela metanolizom u prisustvu homogenog i heterogenog katalizatora.

Poglavlje *Teorijski deo* razmotriće podatke objavljenih relevantnih istraživanja koji se odnose na:

- biodizel i njegovo dobijanje metanolizom
- životinjske masti kao sirovine u proizvodnji biodizela
- osnovni načini izvođenja reakcije metanolize: nekatalizovana i katalizovana metanoliza
- Homogeno katalizovana metanoliza: opšte odlike, reakcioni uslovi i KOH kao katalizator
- Hetrogeno katalizovana metanoliza: opšte odlike, reakcioni uslovi, jedno- i dvostepeni procesi i CaO kao katalizator

U poglavlju *Eksperimentalni deo* očekuje se da budu predstavljene metode koje će se koristiti u eksperimentalnom radu, prema redosledu eksperimentalnog istraživačkog rada:

- Polazne sirovine i hemikalije;
- Priprema katalizatora;
- Aparatura;
- Sinteza MEMK: homogenoi heterogeno katalizovana metanoliza
- Analitičke metode: fizičko-hemijskasvojstvamasti, analizasastavareakcionesmeše, određivanjezaostalogkatalizatoraubiodizeluifizičko-hemijskasvojstvabiodizela;
- Statističke metode.

U poglavlju *Rezultati i diskusija* biće prikazani i diskutovani rezultat sprovedenih istraživanja homogeno i heterogeno katalizovane metanolize otpadne, „čiste“ itermičkitretirane „čiste“ svinjskemasti.Poglavlje će uključivati rezultate optimizacije i kinetičkih istraživanja. Biće prikazani, takođe, rezultati primene poznatih metoda

prečišćavanja estarske faze, kao i rezultati analize fizičko-hemijskih svojstava finalnog proizvoda.

U *Zaključku* će biti sumirani dobijeni rezultati i izvedeni relevantni zaključci na osnovu izvršenih ispitivanja, s posebnim osvrtom na ekološke aspekte dobijanja biodizela iz otpadne svinjske masti.

U odeljku *Literatura* biće navedena literatura korišćena za izradu disertacije, uključujući i naučne publikacije proistekle iz eksperimentalnog rada u okviru predložene teme.

7. Zaključak i predlog

Na osnovu iznetog Komisija smatra da je tema predložene doktorske disertacije Ivana Stojkovića, „**Sinteza metil estara masnih kiselina otpadne svinjske masti primenom homogeno i heterogeno katalizovane metanolize**” naučno zasnovana i predlaže Nastavno-naučnom veću da je prihvati. Za mentora se predlaže dr Dragan Povrenović, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Inženejerstvo zaštite životne sredine za koju je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu matična ustanova.

U Beogradu, 23.06.2015.

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Dragan Povrenović, van.prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Ljiljana Mojović, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Vlada Veljković, red.prof,
Tehnološki fakultet Leskovac, Univerzitet u Nišu