

UNIVERSITATEA PETROL - GAZE DIN PLOIEȘTI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIA PETROLULUI ȘI PETROCHIMIE
DOMENIUL DE DOCTORAT: INGINERIE CHIMICĂ

Rezumatul tezei de doctorat

Optimizarea rețetelor de formulare a combustibililor de tip Diesel ecologici

Conducător științific:

Prof. Univ. Dr. Ing. Ion ONUȚU

Doctorand:

Ing. Ștefan ȘANDRU

Ploiești 2019

MULȚUMIRI

Pentru sprijinul acordat în elaborarea tezei de doctorat, doresc să îmi exprim recunoștința domnului **prof. dr. ing. Ion Onuțu**.

Pentru studierea atentă a lucrării și pentru observațiile interesante doresc să aduc mulțumirile mele domnilor profesori: **prof. dr. ing. Grigore Bozga**, **prof. dr. ing. Ioan Călinescu** și **prof. dr. ing. Dorin Stănică Ezeanu**.

Mulțumiri deosebite doresc să aduc: domnului **prof. dr. Gabriel Eduard Vâlcu**, doamnei **prof. dr. ing. Diana Cursaru**, doamnei **conf. dr. Simona Nicoară** și doamnei **șef lucrări dr. ing. Dănuța Matei**, de la Universitatea Petrol Gaze din Ploiești, pentru sugestiile și observațiile făcute pe parcursul elaborării acestei teze de doctorat.

Mulțumiri domnului tehnician **Răzvan Stan** pentru întreținerea în bune condiții a echipamentului pe care s-a realizat partea experimentală a tezei.

De asemenea doresc să mulțumesc **mamei mele** pentru tot sprijinul moral oferit și dedic această teză în amintirea **bunicilor mei**.

Optimizarea rețetelor de formulare a combustibililor de tip Diesel ecologici

Abstract

Cuvinte cheie: algoritmi de optimizare, algoritmi genetici, algoritmul simplex, rețele neuronale artificiale, biodiesel sintetizat prin intermediul ultrasunetelor;

Lucrarea de doctorat intitulată „**Optimizarea rețetelor de formulare a combustibililor de tip diesel ecologici**” a avut ca scop principal obținerea unui amestec motorină-biodiesel, optim din punct de vedere economic, cu respectarea restricțiilor impuse asupra proprietăților fizice. Pentru îndeplinirea scopului au fost propuse următoarele obiective:

- *primul obiectiv* a vizat realizarea unui studiu comparativ dintre două moduri diferite de amestecare folosite pentru sintetizarea biodieselului: amestecarea clasică mecanică și un nou tip de amestecare, amestecarea folosind ultrasunetele:
 - acest studiu a presupus sintetizarea a 3 tipuri de biodiesel: 1 tip de biodiesel ce a folosit amestecarea mecanică și 2 tipuri ce au folosit amestecarea prin intermediul ultrasunetelor la două frecvențe diferite. Au fost evidențiate diferențele și asemănările atât din punct de vedere al proprietăților fizice al biodieselului obținut, cât și din punctul de vedere al procesului de amestecare.
- *al doilea obiectiv* a vizat analiza influenței adaosului probelor de biodiesel asupra proprietăților amestecului motorină-biodiesel:
 - scopul acestui obiectiv a fost acela de a evidenția diferențele și asemănările dintre modul de influențare al celor trei tipuri de biodiesel asupra proprietăților fizice ale amestecului motorină-biodiesel. În acest scop au fost obținute 77 amestecuri de tip motorină-biodiesel, folosind cele 3 tipuri de biodiesel sintetizate și 2 tipuri de motorină hidrofinată. Motorina hidrofinată folosită în studiile tezei de doctorat a fost preluată de la o rafinărie locală.
 - folosind cele 77 de amestecuri motorină-biodiesel, au fost elaborate 24 de ecuații de regresie liniară și 14 de ecuații de regresie polinomială, cu scopul de a studia corelarea dintre proprietăți și adaosul de biodiesel;
- *al treilea obiectiv* a constat în elaborarea a două programe de optimizare a rețetei de formulare a combustibililor de tip Diesel ecologici precum și o comparație a rezultatelor returnate de acestea:
 - primul program de optimizare, bazat pe algoritmul *Simplex*, reprezintă metoda clasică de optimizare, o metodă ce se bazează pe ecuații matematice;
 - al doilea program de optimizare folosește *algoritmii genetici*, fiind o metodă recent dezvoltată. Acest algoritm face parte din domeniul inteligenței artificiale.
- *al patrulea obiectiv* a vizat elaborarea unor rețele neuronale artificiale cu scopul de a estima proprietățile amestecurilor studiate:
 - pentru fiecare proprietate studiată a fost elaborată o rețea neuronală, ce a folosit 96 de amestecuri binare pentru a estima proprietățile fizice a 18 amestecuri ternare.

Din punct de vedere experimental lucrarea a fost împărțită în două părți:

- **studiile asupra biodieselului**
 - *studiul asupra tipurilor diferite de amestecare folosite în sintetizarea biodieselului;*
 - *modul de influențare al tipurilor de amestecare asupra proprietăților fizice ale biodieselului sintetizat;*
 - *studii asupra influenței procentului adăugat de biodiesel asupra proprietăților fizice ale amestecului motorină-biodiesel;*
 - *elaborarea de corelații între adaosul de biodiesel și proprietățile amestecului motorină-biodiesel;*
- **elaborarea programelor**
 - *elaborarea programului de optimizare ce a folosit algoritmul Simplex;*
 - *elaborarea programului de optimizare ce a folosit algoritmul genetic;*
 - *elaborarea programului de estimări ce a folosit rețelele neuronale artificiale.*

În urma studiilor efectuate în cadrul acestei teze au fost constatate următoarele:

- amestecarea mecanică rămâne în continuare cea mai potrivită metodă pentru sintetizarea biodieselului;
- ultrasunetele nu au influențat în mod semnificativ proprietățile biodieselului;
- algoritmi genetici evaluează multiple soluțiile posibile la fiecare iterație, lucru ce mărește probabilitatea găsirii unui rezultat care să respecte toate restricțiile impuse;
- rețelele neuronale artificiale reprezintă o alternativă viabilă la modelele matematice clasice de predicție, cu condiția ca baza de date de antrenament să conțină cât mai multe date relevante.

Din punctul de vedere al direcțiilor viitoare de studiu putem enumera:

- optimizarea parametrilor procesului de sintetizare al biodieselului;
- optimizarea sintetizării unui catalizator, pentru fabricarea biodieselului;
- testarea de noi materii prime pentru sintetizarea biodieselului

Optimizing formulation recipes for ecological Diesel fuel

Abstract

Keywords: optimization algorithms, genetic algorithm, simplex algorithm, artificial neural networks, ultrasound assisted biodiesel;

The main purpose of the PhD thesis entitled “***Optimizing formulation recipes for ecological Diesel fuel***” was the formulation of a diesel-biodiesel blend, optimal from the economical point of view, by respecting the restrictions imposed upon physical properties. In order to achieve this goal, the following objectives were suggested:

- *the first objective* aimed at making a comparative study between two different blending methods used in biodiesel production: the classical mechanical stirring and the ultrasound blending
 - this study involved the synthesis of 3 types of biodiesel: the first type of biodiesel which used mechanical stirring and two types which used ultrasound blending at two different frequencies. Differences and similarities have been emphasized both in terms of the physical properties of the biodiesel obtained, as well as in terms of the blending process.
- *the second objective* aimed at analyzing the influence of the added biodiesel samples have on the properties of diesel-biodiesel blends:
 - the purpose of this objective was to highlight the differences and similarities that the influences of the three biodiesel samples had upon the diesel-biodiesel physical properties. For this purpose 77 diesel-biodiesel blends were obtained, using the three types of biodiesel and two kinds of hydro-fined diesel. The hydro-fined diesel used in the PhD thesis was obtained from a local refinery.
 - using the 77 diesel-biodiesel blends, 24 linear regression equations were elaborated along with 14 polynomial regression equations, in order to study the correlation between properties and biodiesel addition.
- *the third objective* consisted in the development of two optimization programs used for the formulation of the ecological Diesel fuel and a comparison of the returned results:
 - the first optimization program, based on the *Simplex* algorithm, represents the classical optimization method, a method based on mathematical equations;
 - the second optimization program uses *the genetic algorithms*, being a recently developed method. This algorithm is part of the artificial intelligence field.
- *the fourth objective* aimed at developing artificial neural networks, with the purpose of predicting the properties of the studied blends:
 - for each property, a separate neural network was developed, which used 96 binary blends, in order to predict the physical properties of 18 new ternary blends.

From an experimental point of view, the thesis was divided into two parts:

- **biodiesel studies**
 - *the study of the different types of blending* used in the production of biodiesel;
 - *the influence of the types of blending* on the physical properties;
 - *studies regarding the influence of biodiesel addition* on the physical properties of diesel-biodiesel blends;
 - *elaboration of correlation* between biodiesel addition and the physical properties of diesel-biodiesel blends;
- **developing the programs**
 - *developing the optimization* program which used the *Simplex algorithm*;
 - *developing the optimization* program which used the *genetic algorithm*;
 - *developing the prediction* program which used the *artificial neural networks*.

The studies conducted in this PhD thesis have shown the following:

- mechanical stirring still remains the most suitable method for biodiesel production;
- the ultrasounds did not influence in a significant way the biodiesel properties;
- the genetic algorithm evaluates multiple possible solutions with each iteration, thus the probability of finding a result that fulfills all the restrictions increases;
- the artificial neural networks represent a viable alternative to classical mathematical prediction models, on condition that the training database has as much relevant data as possible.

From the point of view regarding future studies the following can be enumerated:

- optimizing biodiesel production parameters;
- optimizing catalyst synthesis, to be used in biodiesel production;
- testing new raw materials to be used in biodiesel production.

Cuprins rezumat

1. Obiectivele propuse și structura tezei de doctorat	3
2. Stadiul actual al cercetărilor asupra Dieselului-parte teoretică	4
2.1 Dieselgate	-
2.2 Sintetizarea biodieselului	-
2.3 Optimizarea proceselor tehnologice din domeniul petrolier	-
2.4 Utilizarea rețelelor neuronale artificiale în domeniul petrolier	-
3. Sintetizarea tipurilor de biodiesel-parte experimentală	4
3.1 Sintetizarea biodieselului cu amestecare mecanică.....	4
3.2 Sintetizarea biodieselului folosind amestecarea cu ultrasunete	8
3.3 Comparație între metodele de sintetizare	8
4. Caracterizarea amestecurilor formulate motorină-biodiesel- parte experimentală.....	10
4.1 Densitatea relativă la 20°C	-
4.2 Viscositatea cinematică la 40°C.....	-
4.3 Punctul de inflamabilitate.....	-
4.4 Determinarea punctului de anilină	-
4.5 Puterea de lubrifiere-diametrul corectat al petei de uzură.....	-
5. Influența concentrațiilor de biodiesel asupra proprietăților amestecului motorină-biodiesel-parte experimentală.....	10
5.1 Managementul calității- Evaluarea probelor	11
5.2 Densitatea relativă la 20°C-interpretarea rezultatelor	12
5.3 Viscositatea cinematică la 40 °C- interpretarea rezultatelor	14
5.4 Punctul de inflamabilitate - interpretarea rezultatelor	16
5.5 Punctul de anilină-interpretarea rezultatelor	18
5.6 Puterea de lubrifiere-interpretarea rezultatelor	20
6. Corelarea proprietăților amestecului motorină-biodiesel cu adaosul de biodiesel	22
6.1 Regresia liniară.....	-
6.1.1 Corelare valori densitate-procent biodiesel	-
6.1.2 Corelare valori viscositate-procent biodiesel	-
6.2 Regresie polinomială.....	-
6.2.1 Corelare valori punct de inflamabilitate-procent biodiesel.....	-
6.2.2 Corelare valori punct de anilină-procent biodiesel	-
6.2.3 Corelare valori putere lubrifiere-procent biodiesel.....	-
6.3 Discuție rezultate.....	22
7. Optimizarea obținerii amestecurilor- Metoda Simplex	25

8. Optimizarea obținerii amestecurilor- Algoritmul genetic	27
8.1 Noțiuni introductive	27
8.2 Pseudocodul algoritmului genetic	-
8.3 Studiu de caz	27
9. Estimarea valorilor proprietăților- Rețele neuronale artificiale.....	30
9.1 Algoritm rețele neuronale.....	-
9.2 Evaluarea performanței rețelei neuronale	-
9.3 Studiu de caz- Estimări folosind rețelele neuronale.....	30
9.3.1 Estimarea densităților.....	31
9.3.2 Estimarea viscozităților.....	32
9.3.3 Estimare punct anilină	32
9.3.4 Estimare punct inflamabilitate	33
9.4 Estimarea valorilor proprietăților amestecului optimizat.....	33
10. Concluzii.....	35
10.1 Planificarea activității tezei	35
10.2 Cercetări asupra probelor de biodiesel și a influenței adaosului acestora asupra proprietăților amestecului motorină-biodiesel	35
10.3 Elaborarea programelor.....	38
10.3.1 Optimizarea amestecului.....	38
10.3.2 Estimarea valorilor proprietăților amestecului	39
10.4 Contribuții proprii	40
10.5 Direcții viitoare de studiu.....	42
10.6 Activitatea științifică întreprinsă în perioada 2015-2019.....	42

Nomenclatură

În prezenta lucrare au fost folosite următoarele notații:

M1= primul tip de motorină hidrofinată;

M2= al doilea tip de motorină hidrofinată;

B-AM/Biodiesel AM= biodieselul sintetizat folosind amestecarea mecanică;

B-US37/Biodiesel 37= biodieselul sintetizat folosind ultrasunete la frecvența de 37kHz;

B-US80/Biodiesel 80= biodieselul sintetizat folosind ultrasunete la frecvența de 80kHz.

Numerotarea capitolelor, subcapitolelor, imaginilor, tabelelor și al formulelor corespunde cu numerotarea din teză.

1. Obiectivele propuse și structura tezei de doctorat

Lucrarea de doctorat intitulată *Optimizarea rețetelor de formulare a combustibililor de tip Diesel ecologici* a avut ca scop principal obținerea unui amestec motorină-biodiesel optim din punct de vedere economic, cu respectarea restricțiilor impuse asupra proprietăților fizice.

Teza este structurată în 10 capitole, după cum urmează:

- Primul capitol, *Obiectivele propuse și structura tezei de doctorat*, prezintă obiectivele propuse, planificarea activităților precum și structura tezei elaborate.
- *Stadiul actual al cercetărilor asupra Dieselului*, capitolul 2, analizează progresele științifice efectuate în domeniul biodieselului sintetizat cu ajutorul ultrasunetelor, a progreselor în domeniul optimizării, precum și fezabilitatea rețetelor neuronale artificiale în domeniu. De asemenea un subcapitol este dedicat evenimentelor recente și anume scandalul Dieseltgate. În urma acestor studii, au fost elaborate obiectivele tezei de doctorat.
- Capitolul 3, *Sintetizarea tipurilor de biodiesel*, prezintă modul în care au fost preparate cele 3 tipuri de biodiesel în laborator. Sunt prezentate echipamentele folosite și anume cele două reactoare discontinue, cu amestecare mecanică și cu amestecare prin intermediul ultrasunetelor, precum și fiecare pas necesar obținerii biodieselului.
- În capitolul 4, *Caracterizarea amestecurilor formulate motorină-biodiesel*, au fost prezentate analizele efectuate pentru caracterizarea amestecurilor. Prezentarea analizelor a cuprins modul de lucru, eventualele formule de calcul, precum și aparatura folosită în cadrul acestei teze de doctorat. Pentru caracterizarea amestecurilor au fost alese 5 proprietăți:
 - Densitatea relativă la 20°C;
 - Viscositatea cinematică la 40°C;
 - Punctul de inflamabilitate;
 - Punctul de anilină;
 - Puterea de lubrifiere, metoda HFRR.
- Capitolul 5, *Influența concentrațiilor de biodiesel asupra proprietăților amestecului motorină-biodiesel*, a studiat modul în care cele 3 tipuri de biodiesel sintetizate în laborator au influențat proprietățile fizico-chimice ale amestecurilor motorină-biodiesel. În acest scop, au fost preparate și caracterizate 77 de amestecuri motorină-biodiesel.
- În capitolul 6, *Corelarea proprietăților amestecului motorină-biodiesel cu adaosul de biodiesel*, au fost elaborate 24 de ecuații de regresie liniară și 14 de ecuații de regresie polinomială. Scopul acestui capitol a fost de a studia corelarea proprietăților amestecului motorină-biodiesel în raport cu adaosul de biodiesel.
- În capitolul 7, *Optimizarea obținerii amestecurilor-Metoda Simplex*, a fost prezentată o metodă clasică de optimizare. Modelul matematic a fost scris luând în vedere studiile efectuate la capitolele 5 și 6, dar și literatura de specialitate.
- *Optimizarea obținerii amestecurilor - Algoritmi genetici*, este titlul capitolului 8 și a avut ca studiu o metodă de optimizare recent dezvoltată. Algoritmii genetici fac parte din ramura de știință numită *Inteligență Artificială*, ei fiind un tip de algoritm evolutiv, care începe de la o mulțime de soluții valide și progresează continuu până când este obținută și selectată cea mai bună soluție posibilă.

- În capitolul 9, *Estimarea valorilor proprietăților amestecurilor - Rețele neuronale artificiale*, au fost folosite rețelele neuronale pentru estimarea proprietăților amestecurilor. Folosind o bază de date cu 96 de amestecuri din cele 114, a fost creată o bază de antrenare pentru rețelele neuronale. Folosind amestecurile din baza de antrenare, amestecuri ce au avut 2 componenți, rețelele neuronale au fost testate pe alte 18 amestecuri, amestecuri ce au fost preparate din 3 componenți. De asemenea, toate cele 114 amestecuri, cu doi și trei componenți, au fost folosite drept bază de date pentru antrenarea RNA cu scopul de a estima proprietățile rezultatelor returnate de algoritmi de optimizare.
- Capitolul 10, *Concluzii*, prezintă o sinteză a rezultatelor obținute în cadrul acestei lucrări precum și a contribuțiilor proprii și a activității științifice (articole, conferințe) desfășurate în cadrul studiilor de doctorat.

Teza are un total de:

- 94 figuri;
- 35 tabele;
- 81 formule.

2. Stadiul actual al cercetărilor asupra Dieselului-parte teoretică

În acest capitol au fost tratate, pe subcapitole, cele mai recente și relevante subiecte ce au avut legătură directă cu subiectul tezei. În urma acestui studiu s-au elaborat obiectivele tezei.

Cele 4 subcapitole sunt:

2.1 Dieselgate

2.2 Sintetizarea biodieselului

2.3 Optimizarea proceselor tehnologice din domeniul petrolier

2.4 Utilizarea rețelelor neuronale artificiale în domeniul petrolier

3. Sintetizarea tipurilor de biodiesel-parte experimentală

În această teză a fost utilizată cea mai folosită și cea mai ieftină metodă de a obține biodieselul: transesterificarea [75].

În cele ce urmează vor fi prezentate modurile în care au fost preparate cele 3 tipuri de biodiesel, prin transesterificare și anume:

- primul tip de biodiesel a fost sintetizat folosind amestecarea mecanică;
- celelalte două tipuri de biodiesel au fost sintetizate folosind amestecarea prin intermediul ultrasunetelor, la două frecvențe diferite: 37 kHz și 80 kHz.

3.1 Sintetizarea biodieselului cu amestecare mecanică

Primul tip de biodiesel a fost sintetizat folosind amestecarea mecanică, obținerea acestuia efectuându-se în laboratorul de Tehnologia Uleiurilor aparținând departamentului IPPPM, din cadrul Universității Petrol-Gaze. Materia primă pentru toate cele 3 tipuri de biodiesel a fost uleiul de rapiță. România este unul dintre cei mai mari producători de rapiță, aceasta fiind cultivată cu scopul de a fi folosită pentru biodiesel [76]. Evident, pentru a se putea efectua comparații între tipurile de biodiesel preparate s-au păstrat aceleași cantități, aceeași temperatură și același tip de ulei, proveniența acestuia fiind aceeași, lotul 86, produs de Argus S.A.

Din punctul de vedere al proprietăților uleiul de rapiță a avut următoarele valori:

- densitatea relativă la 20°C: 0,924;
- viscozitatea cinematică la 40°C: 34,9 cSt;
- aciditate: 0,1 %;
- apa și substanțe volatile: 0,06%;
- impurități: 0,05%;
- săpun: 0,02%;
- indice de peroxid: 10 meq/kg.

Pentru sintetizarea biodieselului au fost parcurși următorii pași, ei fiind prezentați în ordinea lor cronologică. Au fost adăugate 2 de grame de catalizator bazic, KOH, la 80 grame de metanol. Amestecul a fost agitat până la dizolvarea catalizatorului, acest lucru fiind posibil atât la cald cât și la rece. Amestecarea la rece durează mai mult, dar pierderile de metanol sunt minimizate. Amestecarea la cald, va dizolva mai repede catalizatorul, dar vor fi pierderi mai mari de metanol. Peste amestecul obținut s-au adăugat 200 grame de ulei. Amestecul final a fost pus în reactorul discontinuu cu agitare mecanică, (vezi figura 3.2), la amestecare, timp de 2 ore, la temperatura de 50°C. Raportul molar metanol: ulei a fost de 11:1.

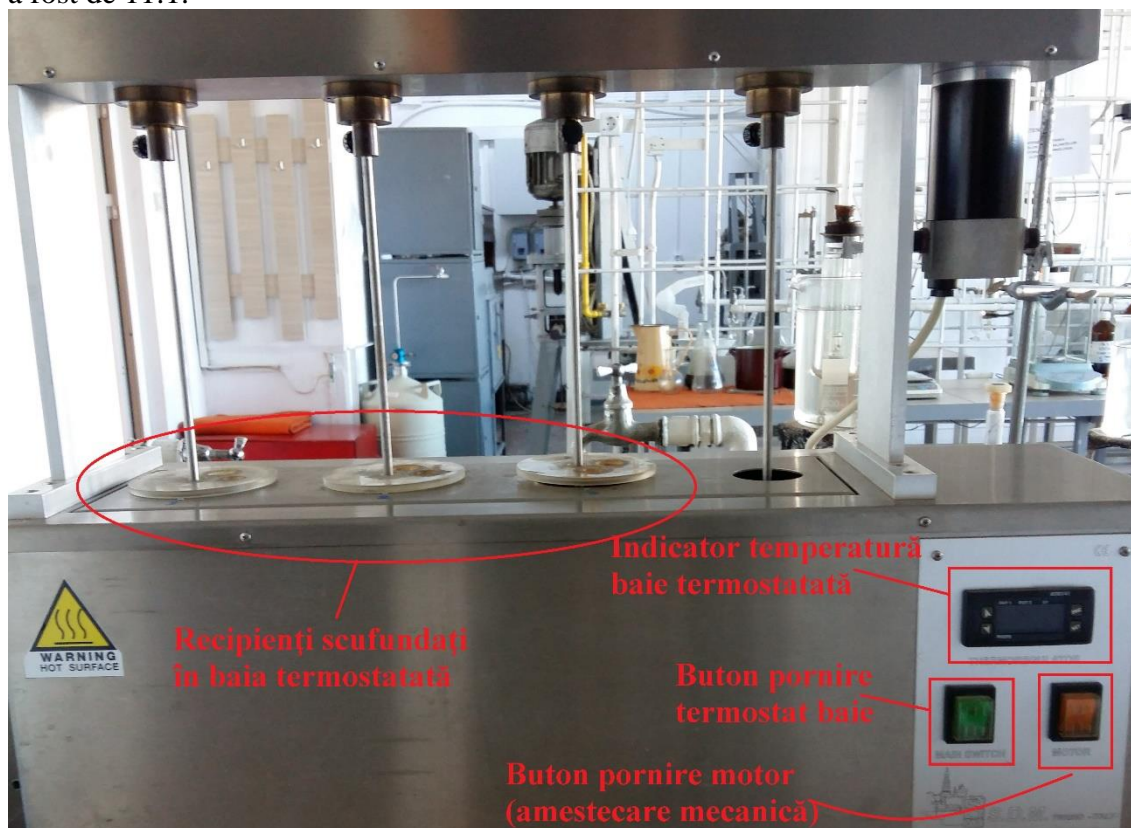
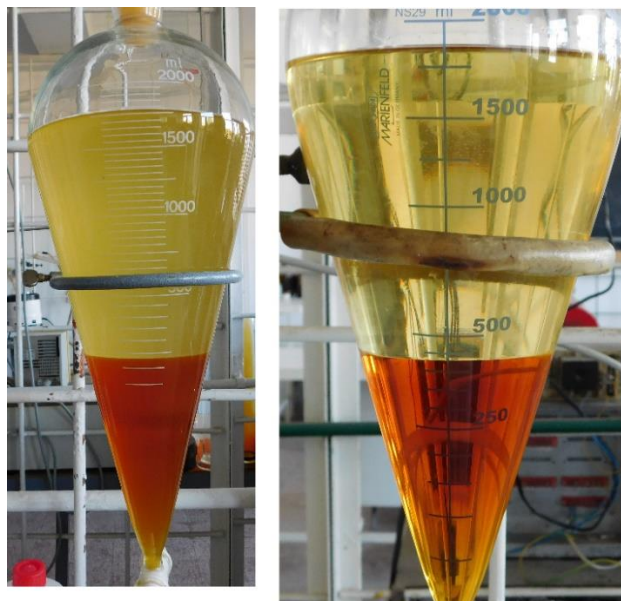


Figura 3.2 Reactor discontinuu cu termostat și amestecare mecanică

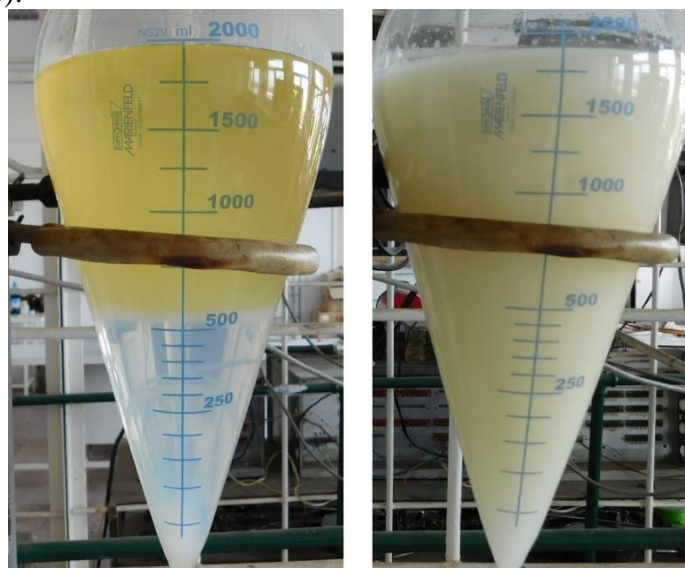
Amestecul obținut este format din două faze: biodiesel, în faza superioară și glicerină, faza inferioară. Separarea completă a celor două faze a fost efectuată prin intermediul decantării și a durat 24 de ore. În figura 3.3 sunt ilustrate cele două faze: în prima figură, 3.3 a, imediat după turnarea amestecului în pâlnie, iar în a doua figura, 3.3 b, după cele 24 de ore.



a- înainte de decantare b- după decantare

Figura 3.3 Separarea biodieselului de glicerină

În urma golirii glicerinei din pâlnie, a rămas numai faza superioară: biodieselul. Resturile de glicerină din biodiesel au fost eliminate prin intermediul spălărilor cu apă caldă. Pâlnia a fost agitată foarte bine după adăugarea apei calde, pentru a efectua o spălare eficientă. În figura 3.4 este reprezentată diferența dintre o pâlnie cu apă caldă și biodiesel care nu a fost agitată (figura 3.4 a) și aceeași pâlnie după amestecarea celor două faze (figura 3.4 b).



a- înainte de agitare

b- după agitare

Figura 3.4 Spălarea biodieselului

După agitare, pâlnia a fost lăsată la decantat până când s-a făcut distincția dintre cele două faze, biodiesel și apa cu glicerină. Au fost efectuate aproximativ 2-4 spălări, până când apa a devenit limpede, ca în figura 3.5. După ce a fost scursă apa, biodieselul a fost uscat pe silicagel, pentru a elimina resturile de apă (figura 3.6). Uscarea pe silicagel a durat 2-3 zile, moment în care biodieselul a devenit limpede (figura 3.7). Biodieselul a fost filtrat cu ajutorul hârtiei de filtru, acesta fiind ultimul pas.



Figura 3.5 Ultima spălare



Figura 3.6 Uscare pe silicagel



Figura 3.7 Biodieselul final, gata de filtrat

3.2 Sintetizarea biodieselului folosind amestecarea cu ultrasunete

Ultrasunetele sunt vibrații mecanice ale aerului ce nu pot fi auzite de oameni, de peste 20 kHz. Ele sunt clasificate din punctul de vedere al frecvenței în ultrasunete de mare frecvență (2-10 MHz) și de joasă frecvență (20-100 kHz).

Metoda de sintetizare a biodieselului ce folosește amestecarea prin intermediul ultrasunetelor este similară, în acest caz, cu metoda clasică, cea care utilizează amestecarea mecanică. Amestecarea ce a folosit ultrasunetele a avut loc într-un reactor discontinuu cu termostatare. Aparatul folosit a fost Elmasonic P30H, ilustrat în figura 3.13 [84].



Figura 3.13 Prezentare baie cu ultrasunete, Elmasonic P30H

Sintetizarea biodieselului folosind metoda de amestecare cu ultrasunete a avut loc în laboratorul doctoranzilor, sala I III 13, din cadrul Universității Petrol-Gaze. Din punctul de vedere al caracteristicilor, aparatul permite amestecarea la două frecvențe diferite: 37 kHz și 80 kHz.

Modul de lucru a fost aproape identic cu cel prezentat în subcapitolul 3.1. Singurele diferențe au fost timpii de amestecare, precum și modalitatea de amestecare.

Parametrii care au fost schimbați sunt timpii de amestecare și frecvența la care are loc mixarea: 15 minute pentru amestecarea la frecvența de 37 kHz și 30 de minute pentru amestecarea la frecvența de 80 kHz.

Acești timpi de amestecare au fost stabiliți experimental în laborator, după mai multe încercări, deoarece nu s-a putut obține biodieselul folosind datele din literatură [11-45], unde timpii necesari amestecării erau considerabili mai reduși.

Timpii au fost selectați astfel încât să se obțină un biodiesel ale cărui proprietăți fizice se încadrează în standardul EN 14214, în același timp având grijă ca timpul de amestecare să fie minim și randamentul să fie maxim.

După cum se poate observa, folosirea ultrasunetelor a însemnat și un timp de amestecare mult mai mic, maxim 30 de minute, comparativ cu amestecarea mecanică, unde au fost necesare 2 ore pentru amestecare.

3.3 Comparație între metodele de sintetizare

În urma sintezei biodieselului, prin cele două metode diferite, s-au constatat următoarele:

- amestecarea cu ultrasunete a fost mai energică decât amestecarea mecanică;
- amestecarea la frecvența de 37 kHz a fost mai energică decât cea de la 80 kHz, care a fost ceva mai pasivă;

- datorită amestecării energice cu ultrasunete, separarea fazelor a durat cu mult peste 24 de ore, fiind ocazional necesare și 48 de ore pentru o separare completă. Diferența dintre cele două tipuri de biodiesel, cu amestecare mecanică și amestecare cu ultrasunete, prin decantare, este ilustrată în figura 3.14. În stânga (figura 3.14 a) este biodieselul amestecat la frecvența de 80 kHz și în dreapta este cel cu amestecare mecanică (figura 3.14 b). Poza a fost făcută la 24 de ore după turnarea în pâlnii a biodieselului;



a- biodiesel ultrasunete b- biodiesel amestecare mecanică

Figura 3.14 Diferența decantare biodiesel

- nu s-au constatat diferențe majore între randamentele calculate în cele două procese: biodieselul sintetizat folosind amestecarea mecanică prezentând un randament de 51% și cel cu amestecarea prin ultrasunete la frecvența de 80 kHz având un randament de 40%. Biodieselul sintetizat prin intermediul ultrasunetelor la frecvența de 37 kHz a avut un randament de 47,8%. Randamentul a fost calculat având în vedere totalul de materii folosite, atât ulei cât și metanol, după formula (3.2):

$$\eta = \frac{\text{biodiesel}}{\text{ulei} + \text{metanol}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

unde η reprezintă randamentul practic al biodieselului.

Comparativ cu literatura [11-45], singurul lucru care a putut fi demonstrat, în cazul înlocuirii amestecării mecanice cu amestecarea prin intermediul ultrasunetelor, a fost timpul scăzut necesar amestecării. Creșterea randamentului, aspect prezentat în literatură, nu a fost obținută. Timpul necesar decantării, comparativ cu literatura unde era precizat că este redus semnificativ de la 24 de ore la 4-5 ore, a fost dimpotrivă, cu mult mai mare. Evident, aceste diferențe pot apărea datorită unor factori experimentali care influențează procesul, cum ar fi: materia primă folosită, cantitățile folosite, aparatura folosită, etc.

4. Caracterizarea amestecurilor formulate motorină-biodiesel- parte experimentală

În acest capitol au fost descrise standardele după care s-a lucrat, aparatura utilizată, precum și eventualele formule necesare.

Capitolul este împărțit în 5 subcapitole după cum urmează:

4.1 Densitatea relativă la 20°C

4.2 Viscositatea cinematică la 40°C

4.3 Punctul de inflamabilitate

4.4 Determinarea punctului de anilină

4.5 Puterea de lubrifiere-diametrul corectat al petei de uzură

5. Influența concentrațiilor de biodiesel asupra proprietăților amestecului motorină-biodiesel-parte experimentală

Pentru a studia influența concentrațiilor de biodiesel asupra proprietăților amestecului motorină-biodiesel au fost preparate 77 de amestecuri, din cele trei tipuri de biodiesel și cele 2 tipuri de motorină hidrofinată. Au fost determinate și calculate următoarele proprietăți fizice pentru amestecuri și probe pure: *densitatea*, *viscositatea*, *punctul de inflamabilitate* și *punctul de anilină*. Pentru cele două motorine hidrofinite a fost trasată și curba de distilare STAS. Pentru un număr mic de amestecuri a fost determinată și puterea de lubrifiere (HFRR). În urma determinării proprietăților fizice pentru cele două motorine hidrofinite și cele 3 tipuri de biodiesel sintetizate, s-au obținut următoarele rezultate, prezentate în tabelul 5.1:

Tabel 5.1 Caracterizare probe

Probă Analiză	Metodă	M1	M2	B-AM	B-US37	B-US80
Densitatea relativă la 20°C	ISO 3507:1999/ ISO 4787:2010 STAS 35-73	0,838	0,837	0,882	0,885	0,883
Viscositatea cinematică la 40°C (cSt)	EN ISO 3104	2,8	2,5	4,5	4,6	4,6
Punct inflamabilitate (°C)	SR 5489:2008 ISO 2719:2016	78	84	176	174	174
Punct anilină (°C)	ASTM D 611	65,25	63	-13	-13	-13
Diametrul corectat al urmei de uzură (μm)	SR EN ISO 12156-2:2017	200	190,5	95,5	99,5	118

După cum se poate observa, valorile proprietăților analizate pentru cele trei probe de biodiesel sunt foarte apropiate și se încadrează în standardul pentru biodiesel, EN 14214.

La fel și valorile proprietăților motorinei hidrofinatate, se află în standardul EN 590. Curbele de distilare STAS corespunzătoare celor două motorine sunt prezentate în figura 5.1.

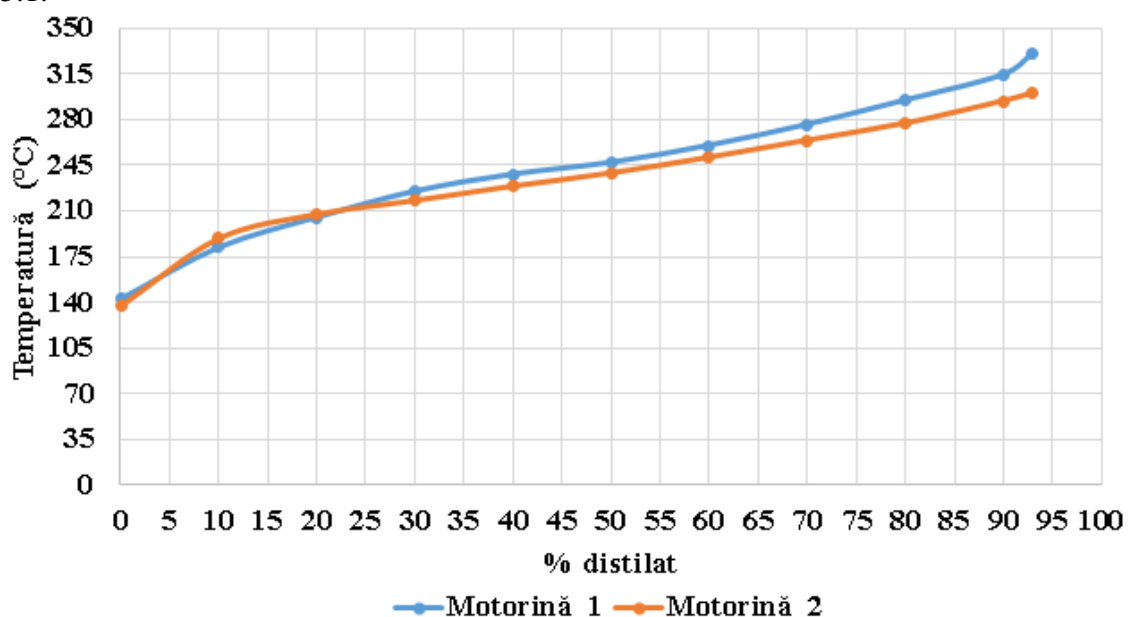


Figura 5.1 Curbe distilare STAS

În cele ce urmează vor fi prezentate rezultatele celor 77 de amestecuri preparate, în mod grafic, pentru a simplifica citirea și interpretarea acestora. Amestecurile pentru care s-au determinat proprietățile menționate mai sus au biodiesel în proporțiile de: 0%(motorină pură), 1%, 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 18%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 100% (biodiesel pur).

5.1 Managementul calității- Evaluarea probelor

În acest subcapitol a fost validat, folosind standardul pentru calitate ISO 2859-1, setul de 114 probe ce au fost caracterizate în această teză de doctorat. Acest standard folosește tabelele AQL, pentru a selecta și a decide câte probe vor fi reevaluate și care este limita de acceptare.

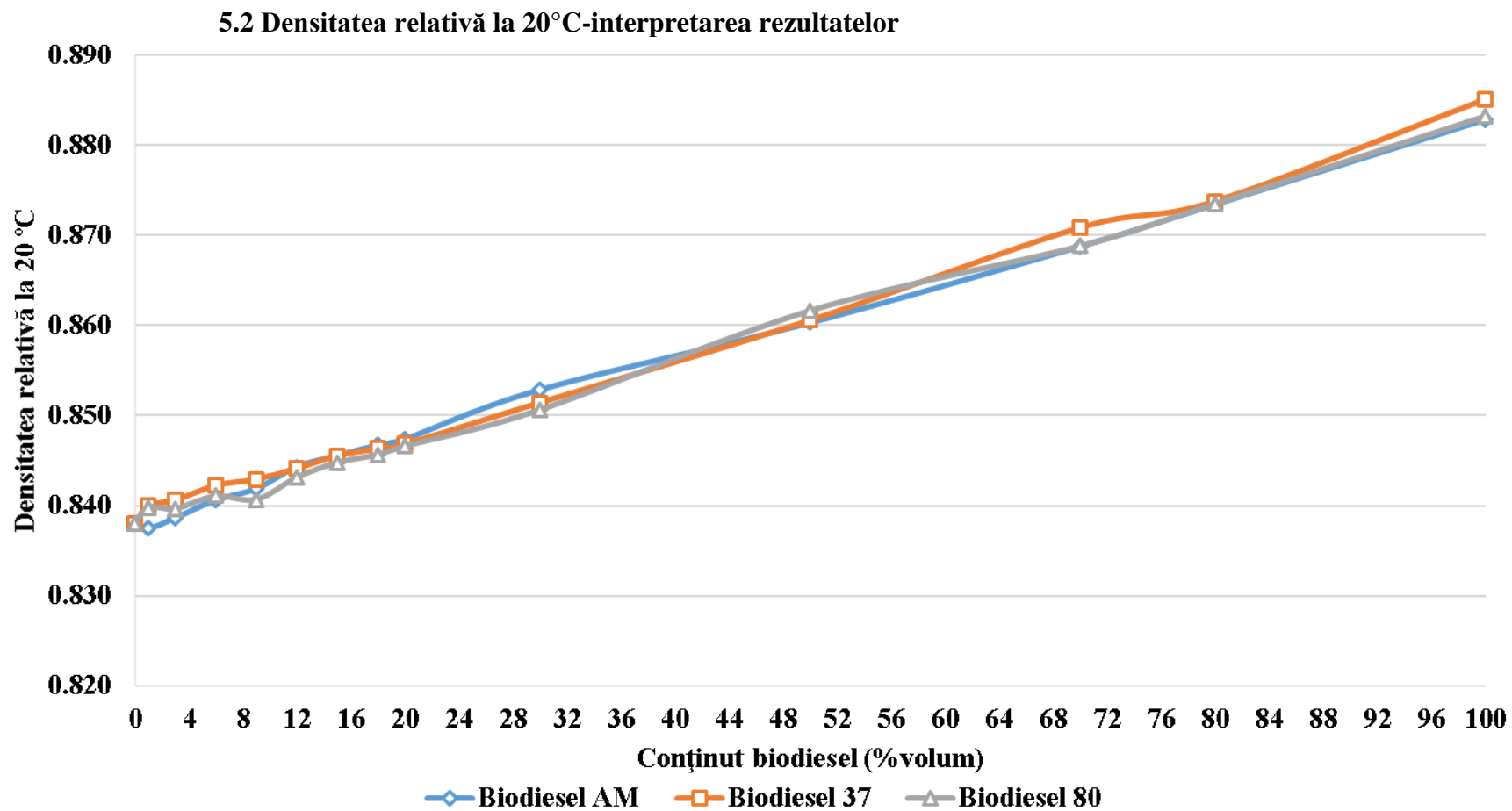


Figura 5.2 Variația densității relative la 20°C- prima motorină

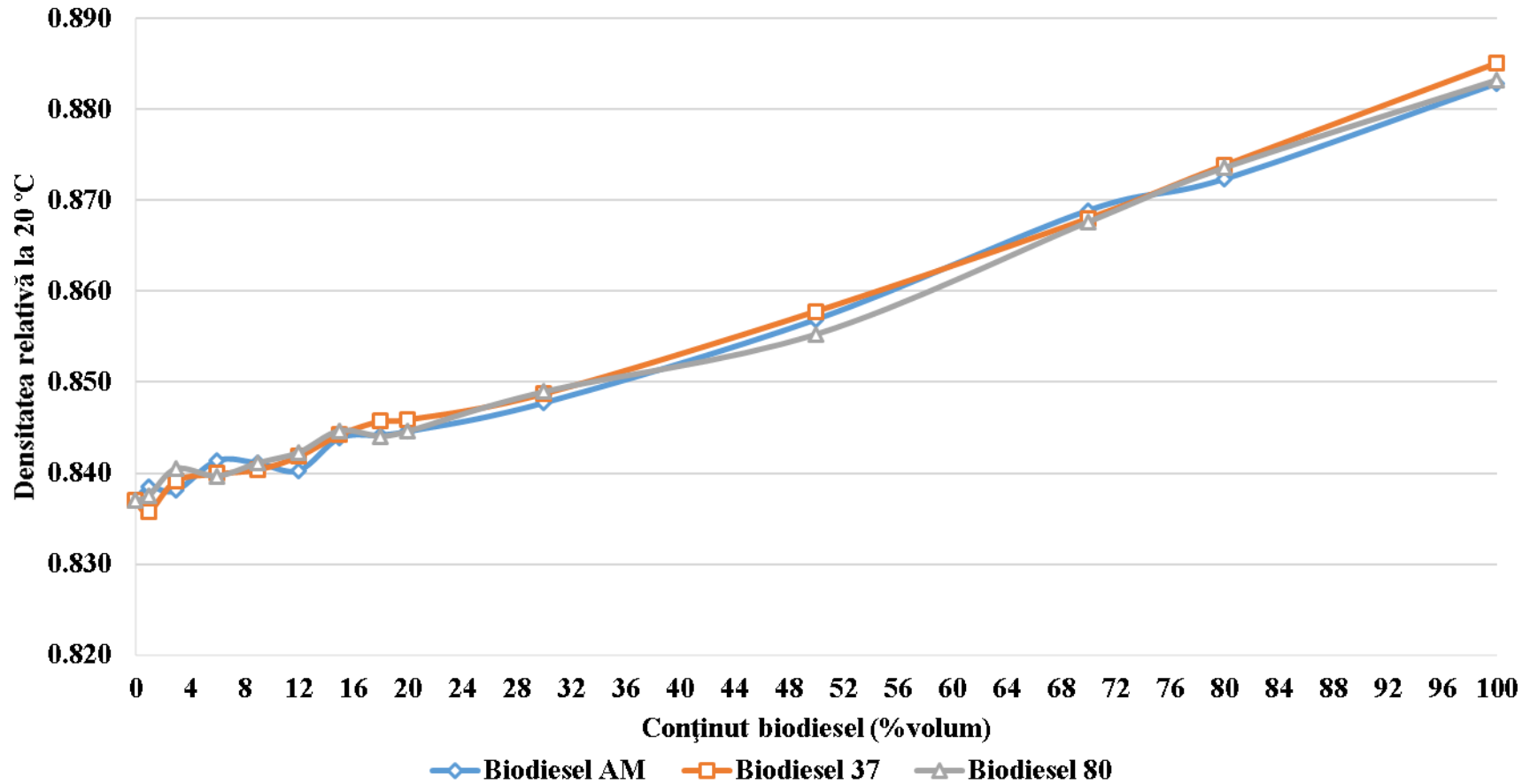


Figura 5.3 Variația densității relative la 20°C- a doua motorină

După cum se poate observa în figurile 5.2 și 5.3, majoritatea densităților sunt apropiate, biodieselul la frecvența de 37 kHz afectând într-un mod mai vizibil amestecul motorină-biodiesel. De asemenea se poate observa faptul că adaosul de biodiesel a cauzat o creștere a densității amestecului.

5.3 Viscositatea cinematică la 40 °C- interpretarea rezultatelor

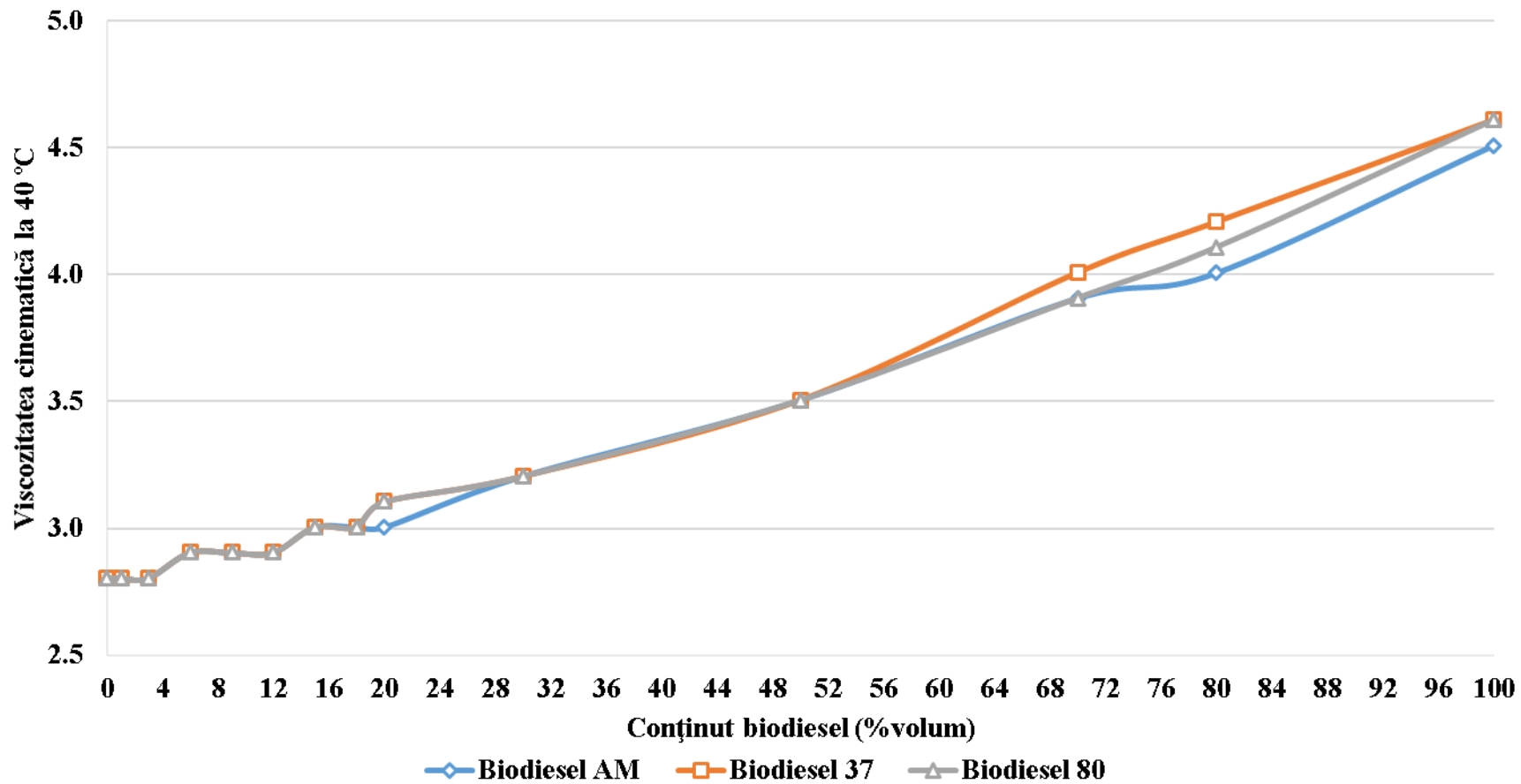


Figura 5.4 Variația viscozității cinematice la 40°C-prima motorină

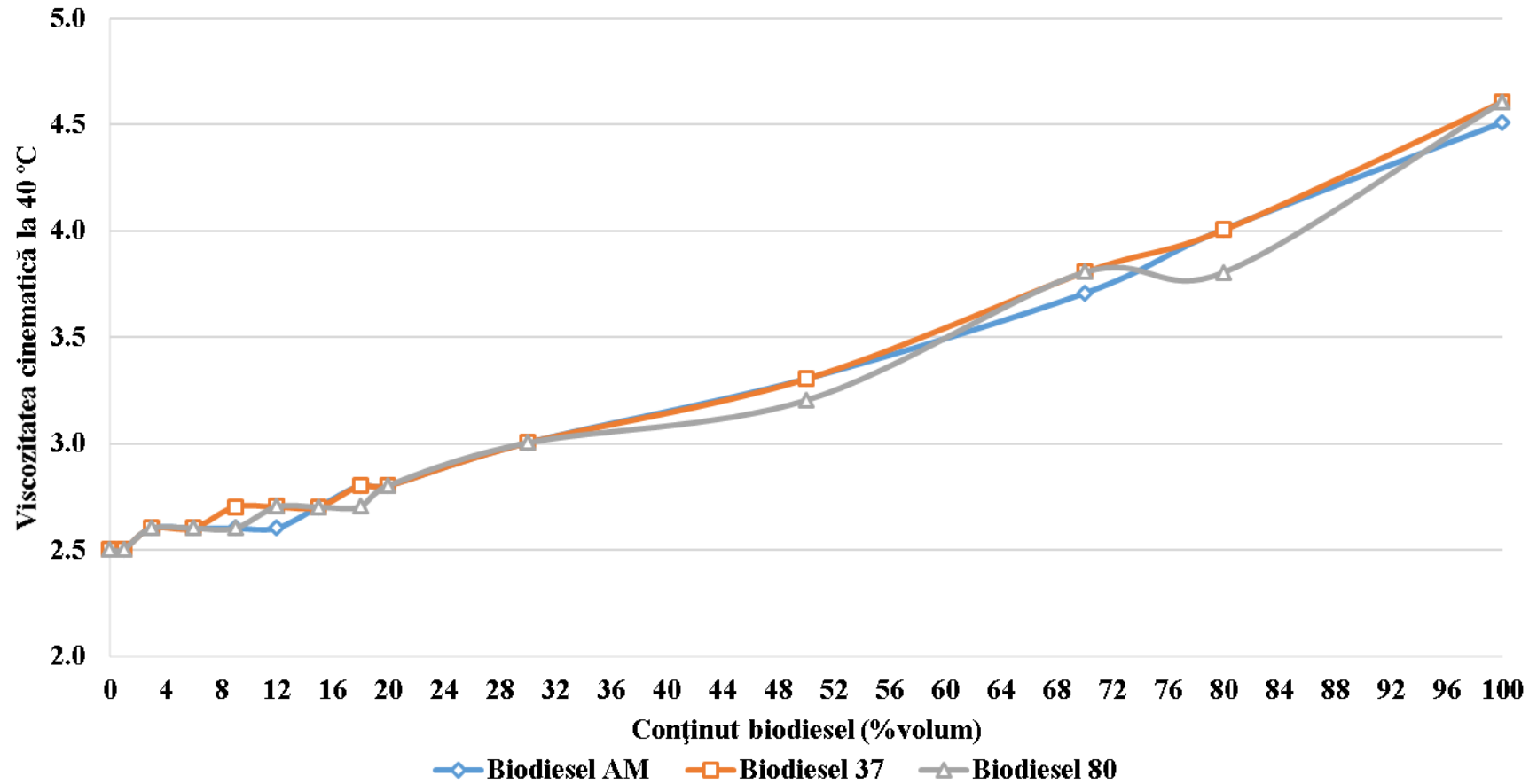


Figura 5.5 Variația viscozității cinematice la 40°C-a doua motorină

Deși biodieselul 37 are viscozitatea identică cu biodieselul 80, lucru prezentat în tabelul 5.1, viscozitatea a fost influențată diferit, după cum se poate observa în figurile 5.4 și 5.5.

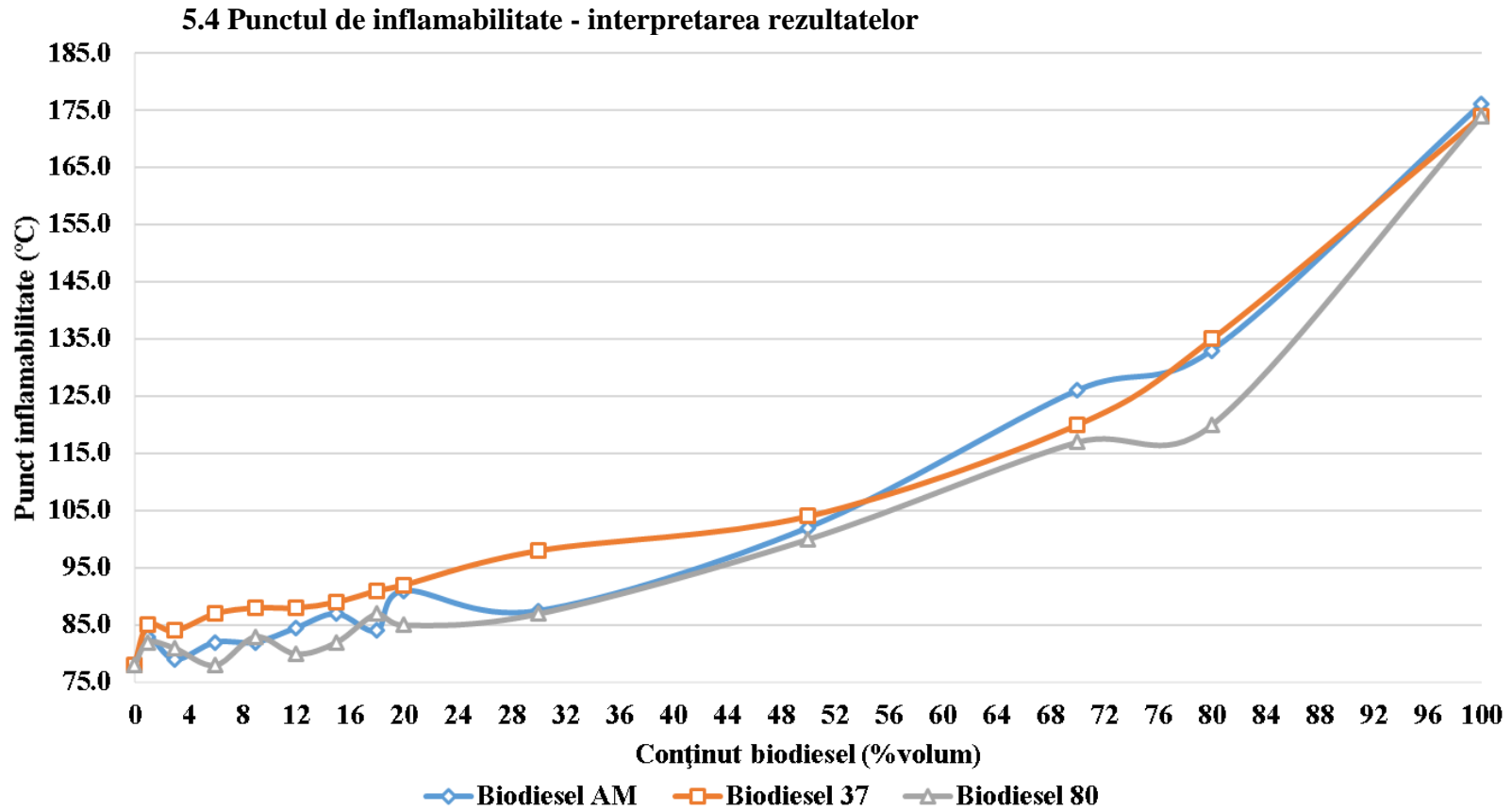


Figura 5.6 Variația punctului de inflamabilitate-prima motorină

La fel ca în cazul viscozității, deși valorile proprietăților probelor de biodiesel sunt foarte apropiate, biodieselul 37 a afectat cel mai mult punctul de inflamabilitate, prezentând un punct de inflamabilitate mult mai ridicat, mai ales în proporții mici, lucru vizibil în figura 5.6. Acesta este un lucru bun, deoarece se urmărește un punct de inflamabilitate cât mai mare posibil.

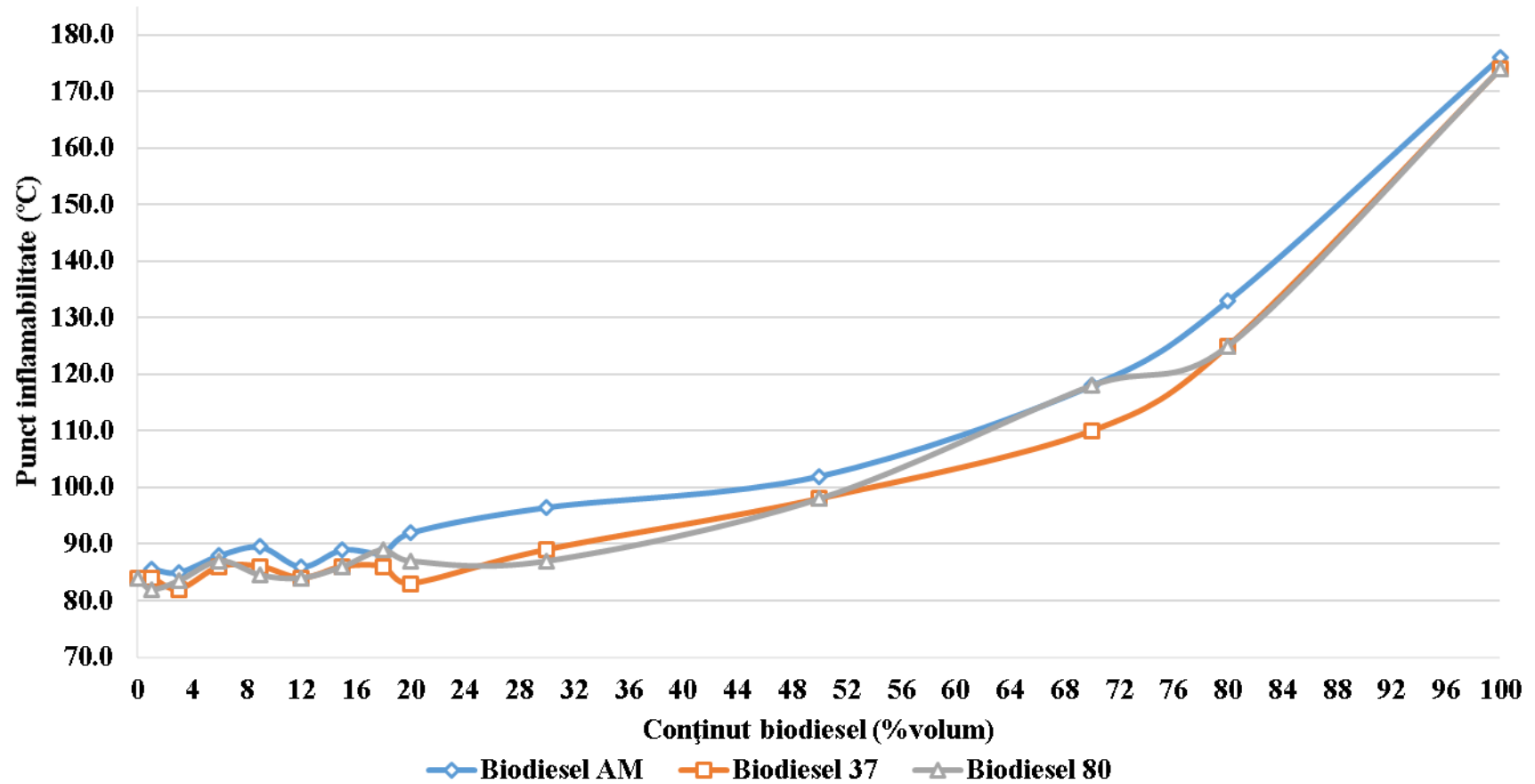


Figura 5.7 Variația punctului de inflamabilitate-a doua motorină

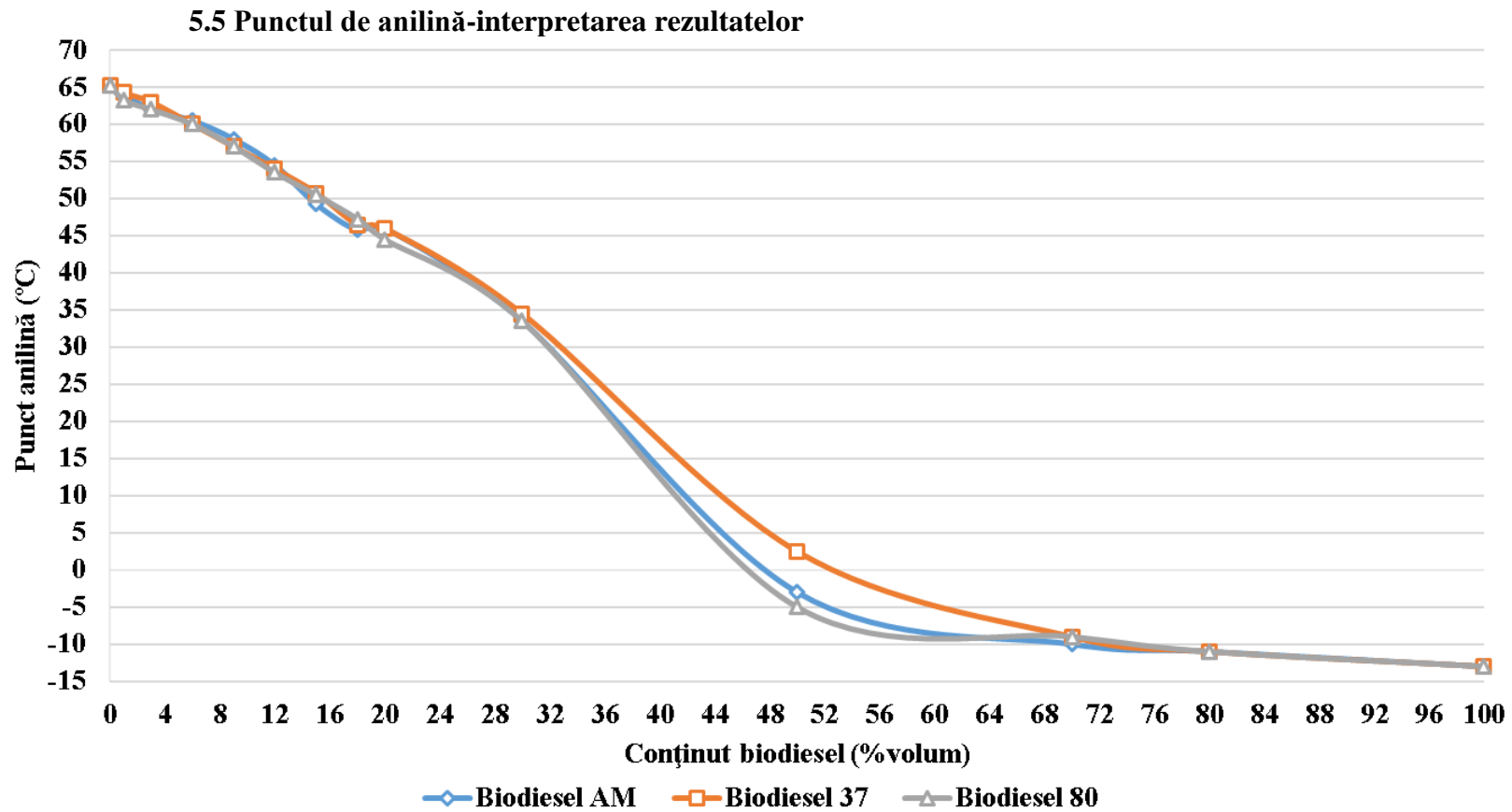


Figura 5.8 Variația punctului de anilină-prima motorină

Punctul de anilină este un indicator al hidrocarburilor aromatice prezente în probă. Un punct de anilină ridicat indică un procent ridicat de hidrocarburi aromatice. Biodieselul fiind complet lipsit de hidrocarburi aromatice, prin adăugarea sa la amestec, a “diluat ”amestecul motorină-biodiesel, punctul de anilină cunoscând o scădere.

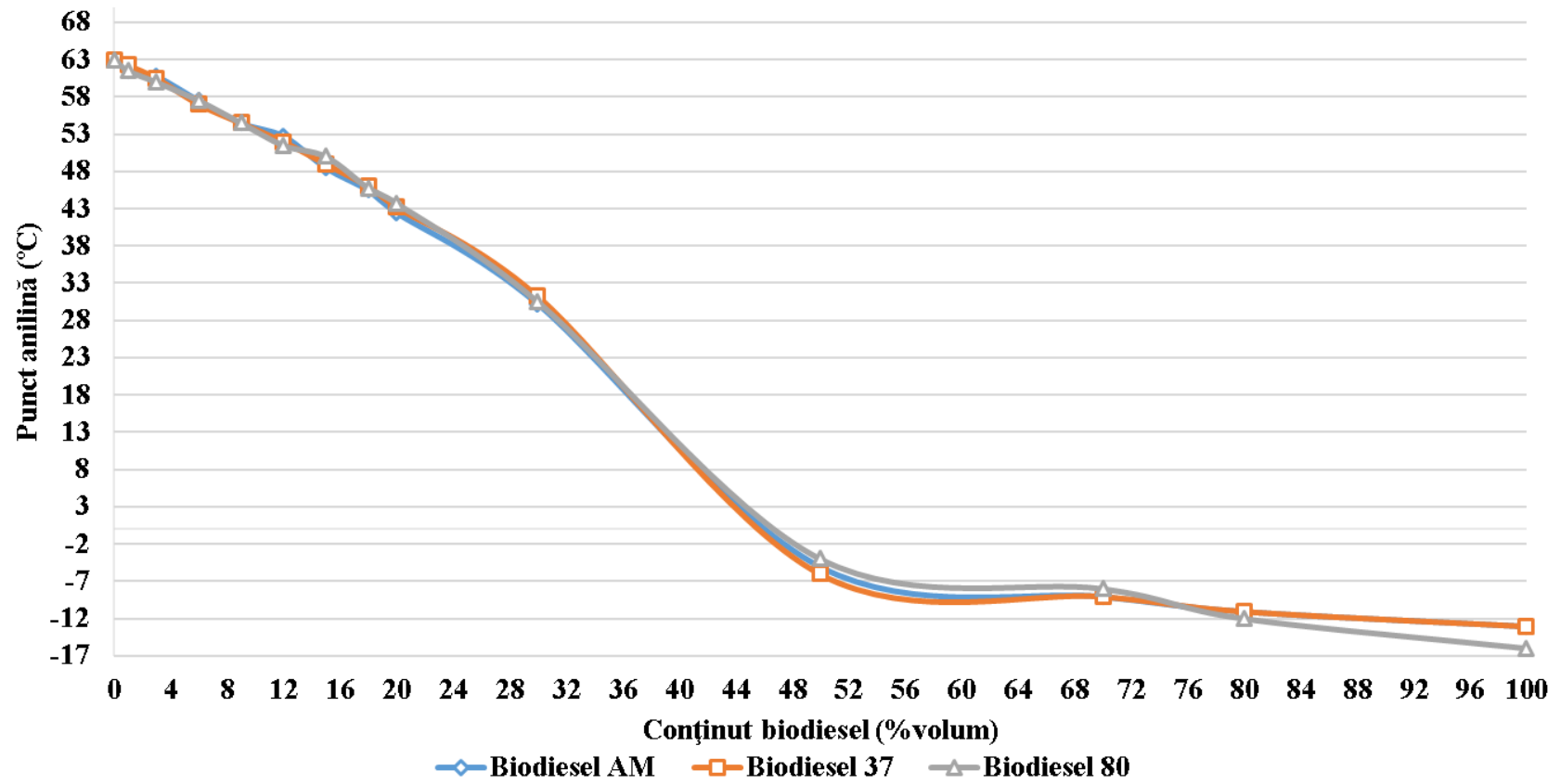


Figura 5.9 Variația punctului de anilină-a doua motorină

Adaosul de biodiesel asupra amestecului a condus la o scădere a punctului de anilină, vizibilă în figurile 5.8 și 5.9.

5.6 Puterea de lubrifiere-interpretarea rezultatelor

Au fost selectate câteva probe pentru testarea puterii de lubrifiere: B0, B6, B12, B20, B50, B100. Au fost testate amestecurile cu cea de a doua motorină hidrofinată și două tipuri de biodiesel: cel cu amestecare mecanică și cel obținut prin ultrasunete la frecvența de 37 kHz. Rezultatele finale sunt expuse în figura 5.10.

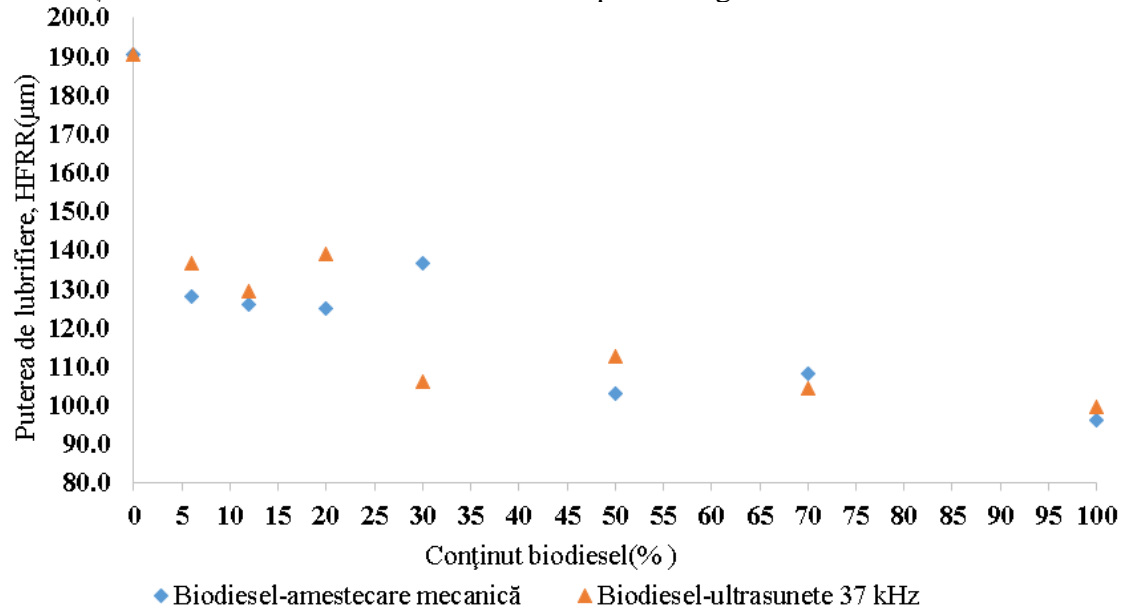


Figura 5.10 Variația puterii de lubrifiere (HFRR)

Puterea de lubrifiere este caracteristica specifică acestui tip de test. Aceasta este reprezentată de diametrul corectat al urmei de uzură.

În figura 5.11 sunt ilustrate petele de uzură ale probelor: B0, B6, B12, B20, B50. După cum se poate observa acestea se diminuează, atât în rază cât și în accentuare, lucru datorat puterii de lubrifiere crescute a biodieselului.

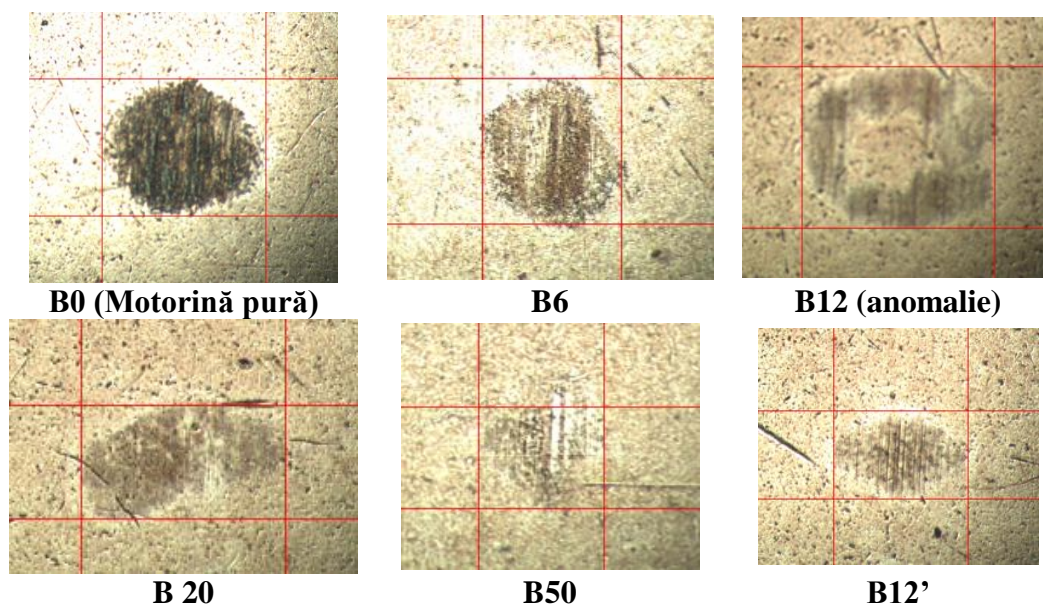


Figura 5.11 Evoluția petelor de uzură

Anomalia, B12, deși prezintă o suprafață a petei de uzură cu mult mai mare decât ar fi normal, este mai ștearsă decât predecesoarea sa, B6. De asemenea se observă faptul că centrul petei nu pare a fi atins absolut deloc de bilă.

Un alt factor ce ar trebui să ne ajute să înțelegem mai bine rezultatele, este coeficientul de frecare, ilustrat în figura 5.12.

Raportul dintre forța de frecare de alunecare și forța de apăsare normală este constant și se numește coeficient de frecare de alunecare, formula (5.1).

$$\mu = \frac{F_f}{N} \quad (5.1)$$

Unde μ reprezintă coeficientul de frecare de alunecare (constanta de material);

F_f reprezintă forța de frecare de alunecare;

N reprezintă forța de apăsare normală.

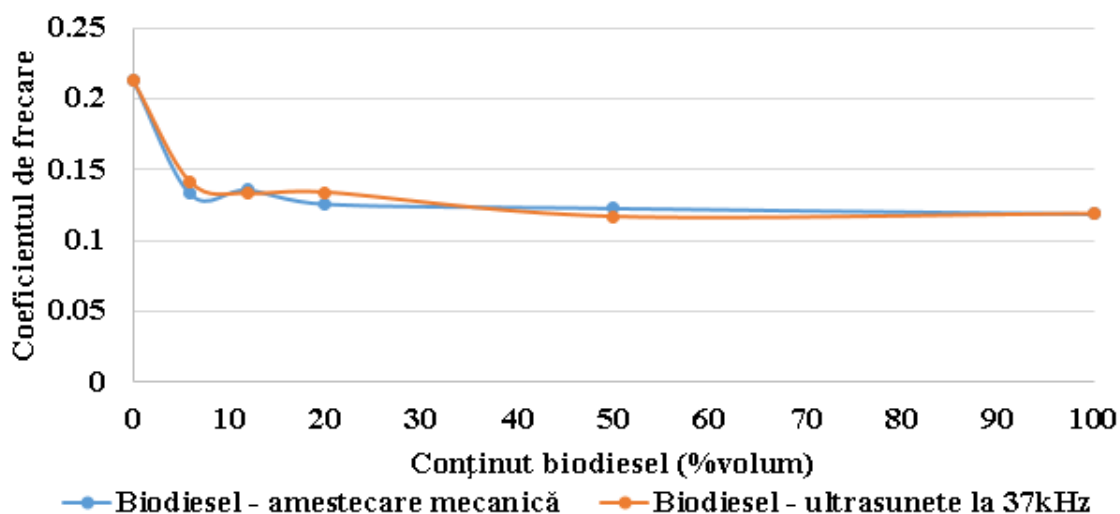


Figura 5.12 *Reprezentare coeficient de frecare - test putere lubrifiere (HFRR)*

În urma analizării graficului ilustrat în figura 5.12, se observă influența conținutului de biodiesel asupra reducerii coeficientului de frecare, dar cu toate acestea tot nu a fost explicată anomalia amestecului B12. Testul a fost refăcut, rezultatul nou fiind unul conform, ilustrat în figura 5.11 → B 12'.

În urma analizării graficelor de mai sus este vizibilă corelarea proprietăților cu adaosul de biodiesel din amestecul motorină-biodiesel. În capitolul următor a fost analizată din punct de vedere matematic această corelare.

6. Corelarea proprietăților amestecului motorină-biodiesel cu adaosul de biodiesel

În urma studiilor prezentate în capitolul 5, a fost vizibilă o corelare între valorile proprietăților amestecului motorină-biodiesel și adaosul de biodiesel. Prin urmare, folosind cele 77 de amestecuri, au fost trasate 24 de drepte de regresie liniară și 14 curbe de regresie polinomială. Cele 14 regresii polinomiale au fost necesare pentru punctul de inflamabilitate, punctul de anilină și puterea de lubrifiere (HFRR) deoarece la trasarea dreptei de regresie liniară s-a observat din dispunerea punctelor experimentale în raport cu dreapta de regresie prezența unei corelări neliniare dintre proprietăți și procentul de biodiesel adăugat. Pentru densitate și viscozitate, proprietăți unde a fost o corelare liniară, a fost trasată numai dreapta de regresie liniară.

Rezultatele obținute sunt prezentate pe larg în subcapitolele:

6.1 Regresia liniară

6.1.1 Corelare valori densitate-procent biodiesel

6.1.2 Corelare valori viscozitate-procent biodiesel

6.2 Regresie polinomială

6.2.1 Corelare valori punct de inflamabilitate-procent biodiesel

6.2.2 Corelare valori punct de anilină-procent biodiesel

6.2.3 Corelare valori putere lubrifiere-procent biodiesel

6.3 Discuție rezultate

Pentru a evidenția influența adaosului de biodiesel asupra valorilor proprietăților amestecului motorină-biodiesel și pentru a fi posibilă o comparație a coeficienților de corelație R^2 , toți coeficienții au fost prezentați în tabelul 6.4:

Tabel 6.4 Coeficienți R^2

	Prima motorină			A doua motorină		
	B-AM	B-US37	B-US80	B-AM	B-US37	B-US80
Densitatea relativă la 20°C (regresie liniară)	0,9975	0,9967	0,9972	0,9916	0,9939	0,9892
Viscozitatea cinematică la 40°C (regresie liniară)	0,9897	0,9902	0,9888	0,9884	0,9867	0,9703
Punctul de inflamabilitate (regresie liniară)	0,9136	0,9121	0,8619	0,8765	0,8175	0,8469
Punctul de inflamabilitate (regresie polinomială)	0,9869	0,9775	0,9854	0,9969	0,9949	0,9939
Punctul de anilină (regresie liniară)	0,9373	0,9534	0,9417	0,9327	0,9302	0,946
Punctul de anilină (regresie polinomială)	0,9781	0,9849	0,9764	0,9775	0,9743	0,9791
Puterea de lubrifiere (regresie polinomială)				0,7183	0,8359	

O reprezentare grafică a tabelului 6.4 este ilustrată în figura 6.27.

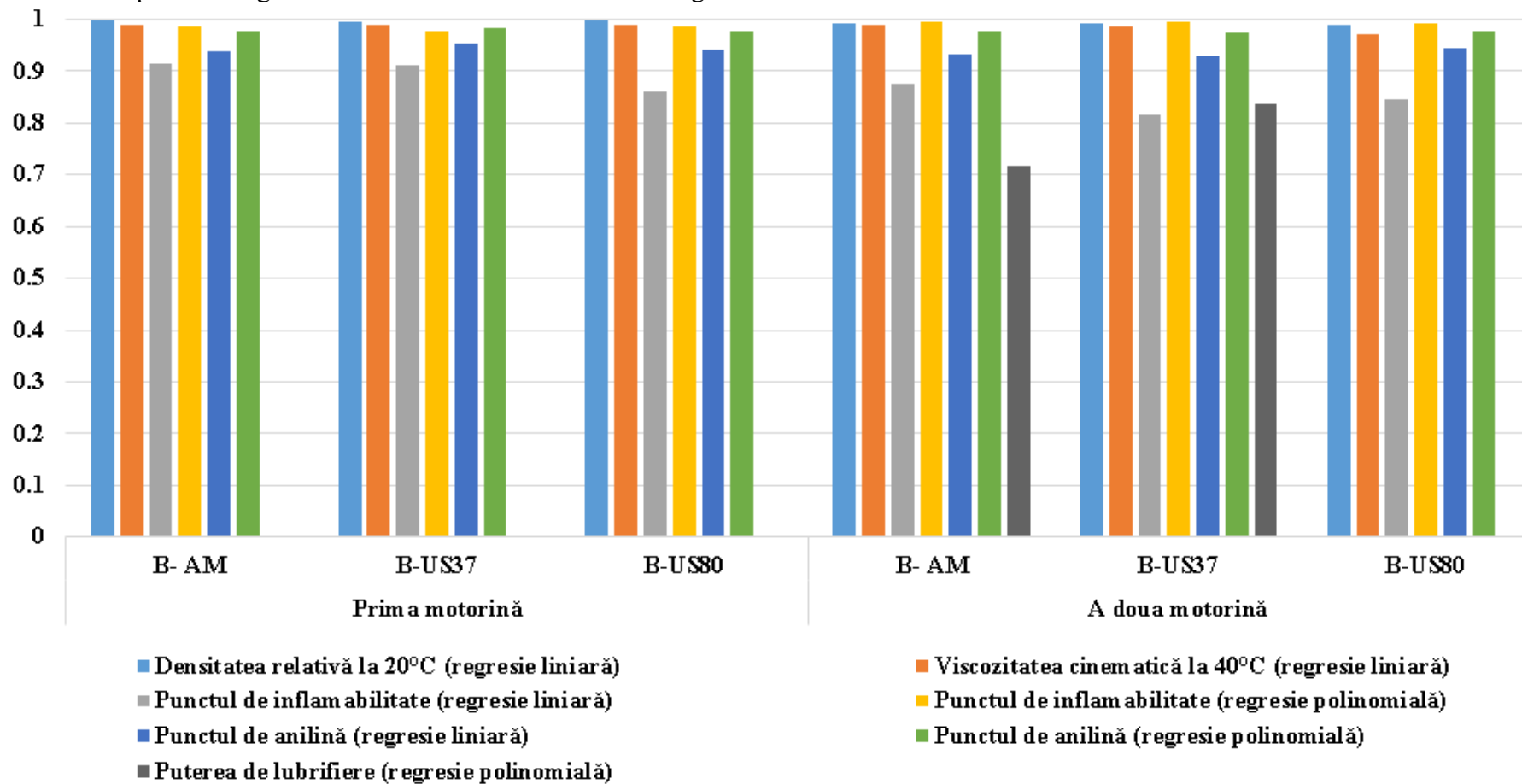


Figura 6.27 Evaluare coeficienți R²

Coeficientul de corelare R^2 poate lua valori în intervalul $[0,1]$. Dacă $R^2 > 0,8$ avem de a face cu o corelație bună. Dacă $R^2 > 0,9$ atunci avem de a face cu o corelație foarte bună. Cu cât tinde mai mult spre 1 cu atât corelația e mai puternică, fiind valabilă și viceversa: cu cât tinde mai mult spre 0, cu atât corelația e mai slabă, un $R^2 = 0$ însemnând că nu există nici un fel de corelație între cele două variabile.

În urma studierii corelațiilor dintre cele 5 proprietăți, putem enunța observațiile:

- există o strânsă și puternică corelație între adaosul de biodiesel și valorile tuturor proprietăților amestecului motorină-biodiesel;
- pentru proprietățile unde s-a observat o influență aproape liniară (cum s-a întâmplat în cazul densității și viscozității), s-a folosit regresia liniară; pentru proprietățile unde au fost abateri de la liniaritate a fost folosită regresia polinomială (cum a fost în cazul punctului de inflamabilitate, punctului de anilină și a puterii de lubrifiere);
- după cum se poate observa și în figura 6.27, regresia polinomială a avut coeficienți de corelație mai buni decât regresia liniară în cazul a două proprietăți: punctul de inflamabilitate, punctul de anilină.

Pentru determinarea regresii liniare și polinomiale, precum și pentru trasarea liniilor și a curbelor de regresie a fost folosit Microsoft Excel 2019.

7. Optimizarea obținerii amestecurilor- Metoda Simplex

O problemă de optimizare este, în general, alcătuită din trei componente:

- un set de necunoscute ce trebuie determinate;
- o funcție obiectiv, care va fi optimizată;
- un set de constrângeri ce trebuie îndeplinite.

Pentru a rezolva o problemă de optimizare este necesară rescrierea acesteia sub forma unui model matematic, model ce va reprezenta relațiile dintre variabile, precum și scopul problemei folosind ecuații matematice. Conform laureatului premiului Nobel și al premiului Turing, *Herbert Alexander Simon*, modelele matematice folosite în problemele de optimizare reprezintă o abstractizare simplificată a realității, fiind necesar un compromis între descrierea precisă a fenomenelor și complexitatea acestora [99-101]. Având în vedere acest lucru și studiile efectuate în capitolele 5 și 6, proprietățile ce au fost incluse în modelul matematic pentru optimizare, au fost considerate a fi aditive, valorile acestora fiind apropiate de dreapta de regresie liniară. Pentru a studia algoritmi de optimizare, s-a propus un studiu de caz.

Studiu de caz

S-a urmărit obținerea cu costuri minime a 100 de litri de amestec motorină-biodiesel având la dispoziție: 50 de litri din fiecare tip de motorină și 20 de litri din fiecare tip de biodiesel. Restricțiile amestecului sunt următoarele:

- densitatea maximă: 0,845;
- viscozitatea maximă: 3,5 cSt;
- punctul de inflamabilitate minim: 85°C.

Restricțiile au fost stabilite astfel încât să fie testat algoritmul și capacitatea acestuia de a returna un rezultat optim atunci când cerințele sunt stricte. De exemplu în acest caz densitatea și viscozitatea impun indirect un procent mic de biodiesel, pe când punctul de inflamabilitate necesită un procent ridicat de biodiesel. Restricțiile se mai pot considera ca fiind cerințele date de un client, care dorește un amestec cu anumite proprietăți. Proprietățile celor 5 combustibili sunt prezentate în tabelul 7.1.

Tabel 7.1 Caracterizare combustibili

Test \ Combustibil	Unitate	M1	M2	B-AM	B-US37	B-US80
Densitatea relativă la 20°C	-	0,838	0,837	0,883	0,885	0,883
Viscozitatea cinematică la 40°C	cSt	2,8	2,5	4,5	4,6	4,6
Punct inflamabilitate	°C	78	84	176	174	174

Tabel 7.2 Prețuri combustibili

Combustibil	Preț/litru (U.M)
Motorină hidrofinată 1	3,5
Motorină hidrofinată 2	4,0
Biodiesel- amestecare mecanică	4,5
Biodiesel-amestecare ultrasunete 37kHz	5,0
Biodiesel- amestecare ultrasunete 80kHz	5,5

În tabelul 7.2, sunt prezentate prețurile, pe litru, ale celor 5 combustibili. Prețurile au fost stabilite în funcție de proprietățile fizice, randament și costurile de producție. Din cerința problemei s-a dedus faptul că este o problemă de optimizare, a cărei funcție obiectiv este minimizarea costurilor.

În urma implementării modelului matematic, sub forma matriceală impusă de programul Matlab s-au obținut următoarele rezultate, prezentate în ecuația (7.12):

$$x[1] = 50; x[2] = 45,6522; x[3] = 4,3478; x[4] = 0; x[5] = 0 \quad (7.12)$$

Valorile au fost rotunjite la cele prezentate în ecuația (7.13):

$$x[1] = 50; x[2] = 46; x[3] = 4; x[4] = 0; x[5] = 0 \quad (7.13)$$

Valoarea funcției obiectiv este prezentată în formula (7.14):

$$\begin{aligned} f &= x[1] \cdot 3,5 + x[2] \cdot 4 + x[3] \cdot 4,5 + x[4] \cdot 5 + x[5] \cdot 5,5 = \\ &= 50 \cdot 3,5 + 46 \cdot 4 + 4 \cdot 4,5 + 0 \cdot 5 + 0 \cdot 5,5 = 377 \text{ U. M.} \end{aligned} \quad (7.14)$$

Amestecul obținut în urma rezultatului returnat de algoritmul Simplex, a fost testat în laborator. Amestecul a respectat doar două din restricțiile impuse. Comparăția între restricțiile impuse și valorile experimentale este prezentată în tabelul 7.3.

Tabel 7.3 Validare rezultat

Amestec Proprietate	Restricții	Date experimentale	Validare
Densitate relativă	$\leq 0,845$	0,840	✓
Viscozitatea cinematică la 40 °C (cSt)	$\leq 3,5$	2,7	✓
Punct inflamabilitate (°C)	≥ 85	83	✗

Algoritmul Simplex este un algoritm restrictiv ce nu consideră toate soluțiile posibile. Acest lucru a condus, în acest caz, la o soluție ce nu îndeplinește toate restricțiile impuse de utilizator.

8. Optimizarea obținerii amestecurilor- Algoritmul genetic

8.1 Noțiuni introductive

Algoritmii evolutivi sunt algoritmi de optimizare metaeuristici ce folosesc mecanisme inspirate de biologie precum mutații, încrucișări, selecție naturală și supraviețuirea celui mai bun pentru a rafina un set de soluții candidat. La baza acestor tipuri de algoritmi a stat teoria evoluției a lui Darwin, publicată în cartea sa intitulată “Originile speciilor”.

Algoritmul genetic modifică în mod repetat o populație formată din soluții individuale. La fiecare pas, AG selectează indivizi din populația curentă, pentru a fi părinți și a da naștere noilor soluții, copiii, pentru următoarea generație. De-a lungul mai multor generații succesive, populația evoluează către soluția optimă. Schema logică a AG, este ilustrată în figura 8.2 [103]:

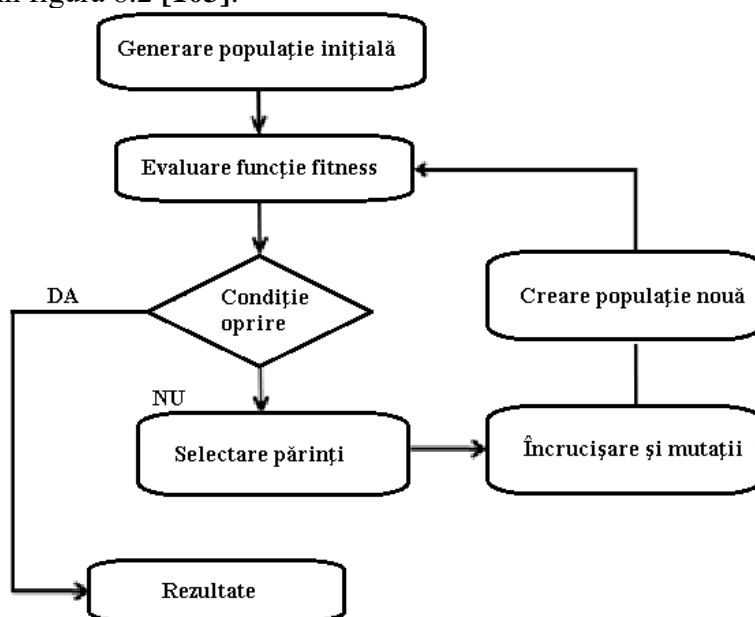


Figura 8.2 Schemă grafică algoritm genetic

Pseudocodul algoritmului genetic este prezentat în subcapitolul:

8.2 Pseudocodul algoritmului genetic

8.3 Studiu de caz

Se va lua drept studiu de caz, problema prezentată anterior în capitolul 7. Deoarece s-a lucrat cu același program, Matlab, nu au fost necesare modificări semnificative asupra datelor de intrare. Algoritmii genetici fiind non-deterministici, au necesitat multiple rulări, pentru a obține un rezultat optim. În cazul de față s-a urmărit obținerea unui rezultat mai bun decât cel returnat de algoritmul Simplex. O parte din cazurile studiate sunt prezentate sub forma tabelară. Unul din cazurile studiate, prezentat în tabelul 8.4, a presupus o populație inițială de 50 de indivizi, fiind aleasă selecția de tip stocastic uniformă.

Tabel 8.4 Cazul 1-Selecția de tip stocastic uniformă; populație: 50 indivizi

Caz	Prima rulare		A doua rulare		A treia rulare	
	Număr iterații	Performanță	Număr iterații	Performanță	Număr iterații	Performanță
1	51	392,041	129	391,246	51	392,041
	Valorile obținute		Valorile obținute		Valorile obținute	
	32,95; 49,99; 17,05; 0; 0;		32,21; 49,12; 16,58; 0,06; 0;		32,95; 50; 17,04; 0; 0;	

Deoarece nu s-au observat schimbări majore la modificarea populației inițiale, de la 50 la 100 și respectiv 150 de indivizi, s-a decis trecerea la următorul tip de selecție, cel de tip ruletă, rezultatele fiind prezentate în tabelul 8.5.

Tabel 8.5 Cazul 2- Selecția de tip ruletă

Caz	Prima rulare-100 indivizi		A doua rulare-150 indivizi		A treia rulare-200 de indivizi	
	Număr iterații	Performanță	Număr iterații	Performanță	Număr iterații	Performanță
2	287	389,774	51	392,045	51	392,045
	Valorile obținute		Valorile obținute		Valorile obținute	
	35,45; 49,55; 14,97; 0,01; 0;		32,95; 50; 17,04; 0; 0;		32,95; 50; 17,04; 0; 0;	

Cazul 3, este orientat pe selecția de tip turneu, tabelul 8.6, cea mai potrivită alegere atunci când se urmărește minimizarea unei funcții.

Tabel 8.6 Cazul 3- Selecția de tip turneu

Caz	Prima rulare-100 indivizi; mărime turneu: 4 indivizi		A doua rulare-150 indivizi; mărime turneu: 50 indivizi		A treia rulare-300 de indivizi; mărime turneu: 150 indivizi	
	Număr iterații	Performanță	Număr iterații	Performanță	Număr iterații	Performanță
3	264	389,269	51	392,041	210	377,173
	Valorile obținute		Valorile obținute		Valorile obținute	
	36,41; 48,63; 14,95; 0; 0;		32,95; 50; 17,04; 0; 0;		50; 45,64; 4,34; 0; 0;	

În urma multiplelor rulări, necesare pentru a explora cât mai multe cazuri posibile au fost obținute mai multe soluții, prezentate în tabelul 8.7

Tabel 8.7 Soluții algoritmul genetic

Soluția	Valori	Performanță
1	49,999; 45,648; 4,349; 0,002; 0;	377,173
2	36,412; 48,63; 14,954; 0,002; 0,001	389,269
3	35,451; 49,559; 14,97; 0,019; 0;	389,774
4	32,955; 49,999; 17,045; 0; 0;	392,041

După cum se poate observa, soluția 1, este identică cu cea returnată de algoritmul Simplex, prin urmare se cunoaște deja faptul că nu respectă toate restricțiile. Cea mai des întâlnită soluție este soluția 4, soluțiile 2 și 3 putând fi reobținute, dar necesitând mai

multe rulări. Prin urmare a fost acceptată ca soluție optimă amestecul dat de soluția 4, prezentat în formula 8.1, cu valorile rotunjite:

$$x[1] = 33; x[2] = 50; x[3] = 17; x[4] = 0; x[5] = 0 \quad (8.1)$$

Valoarea funcției obiectiv este prezentată în formula (8.2):

$$\begin{aligned} f &= x[1] \cdot 3,5 + x[2] \cdot 4 + x[3] \cdot 4,5 + x[4] \cdot 5 + x[5] \cdot 5,5 = \\ &= 33 \cdot 3,5 + 50 \cdot 4 + 17 \cdot 4,5 + 0 \cdot 5 + 0 \cdot 5,5 = 392 \text{ U. M.} \end{aligned} \quad (8.2)$$

Restricțiile impuse au fost respectate, după cum se poate observa și în tabelul 8.8:

Tabel 8.8 Validare rezultat

Amestec Proprietate	Restricții	Date experimentale	Validare
Densitate relativă	$\leq 0,845$	0,844	✓
Viscozitatea cinematică la 40 °C (cSt)	$\leq 3,5$	2,8	✓
Punct inflamabilitate (°C)	≥ 85	86,5	✓

9. Estimarea valorilor proprietăților- Rețele neuronale artificiale

Rețelele neuronale artificiale au fost folosite cu scopul de a estima valorile proprietăților, folosind ca date de intrare tipurile și concentrațiile amestecurilor. Ca majoritatea algoritmilor de inteligență artificială, modul de lucru al rețelelor neuronale este inspirat din realitate.

Algoritmul rețelelor neuronale precum și modurile de evaluare ale acestora au fost prezentate în subcapitolele:

9.1 Algoritm rețele neuronale

9.2 Evaluarea performanței rețelei neuronale

9.3 Studiu de caz- Estimări folosind rețelele neuronale

Rețelele neuronale au fost create, antrenate și testate cu ajutorul programului Matlab 2017b, folosind componenta Neural Network Fitting Tool. S-au folosit cele 2 motorine hidrofinatate și cele 3 tipuri de biodiesel prezentate în capitolele anterioare și au fost preparate 96 de amestecuri, după cum urmează:

- fiecare tip de motorină cu fiecare tip de biodiesel în concentrațiile: 0%(ceea ce înseamnă motorină pură), 1%, 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 18%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 100% (ceea ce înseamnă biodiesel pur).
- amestecuri dintre cele 2 motorine în procente: 1%, 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 18%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 82%, 85%, 88%, 91%, 94%, 97%, 99%.

Folosind cele 96 de amestecuri a câte doi componenți pentru rețeaua neuronală dorim să aflăm dacă este posibilă estimarea pentru amestecurile cu 3 componenți: 2 motorine și 1 tip de biodiesel. Prin urmare au fost stabilite 18 amestecuri pentru test, după cum sunt prezentate în tabelul 9.5.

Au fost alese 4 proprietăți fizice pentru testele de estimare: *densitatea relativă la 20°C*, *viscozitatea cinematică la 40°C*, *punctul de inflamabilitate* și *punctul de anilină*. Scopul a fost acela de a testa capacitățile de învățare și estimare ale unei rețele neuronale, atunci când este testată pe valori al căror tipar nu se încadrează în datele de intrare ale acesteia. Pentru a folosi rețeaua neuronală, cu scopul de a obține estimările dorite, s-a tastat comanda: *numevariabilă= numerețeaneuronală(procenteTest)*; Programul va trece rezultatele estimate de *numerețeaneuronală* (nume dat de utilizator) folosind *procenteTest* (prezentate în tabelul 9.5.) în *numevariabilă*.

Tabel 9.5 Procente componenți test rețea neuronală

Nr. probă	Motorină 1	Motorină 2	Biodiesel-AM	Biodiesel-US37	Biodiesel-US80
1	20	79	1		
2	30	67	3		
3	40	54	6		
4	50	41	9		
5	60	28	12		
6	70	15	15		
7	20	79		1	
8	30	67		3	
9	40	54		6	
10	50	41		9	

Nr. probă	Motorină 1	Motorină 2	Biodiesel-AM	Biodiesel-US37	Biodiesel-US80
11	60	28		12	
12	70	15		15	
13	20	79			1
14	30	67			3
15	40	54			6
16	50	41			9
17	60	28			12
18	70	15			15

Cu ajutorul aplicației Neural Fitting, a fost creată, folosind cele 96 de amestecuri, o rețea neuronală de tip feed forward cu strat ascuns de neuroni activați prin funcție sigmoidă și un strat de output cu neuroni activați prin funcție liniară.

9.3.1 Estimarea densităților

În urma estimării valorilor densității s-au obținut rezultatele ce sunt prezentate grafic, în figura 9.12. S-a observat că toate valorile se încadrează în eroarea de 0,002 impusă de standardul după care s-a efectuat determinarea.

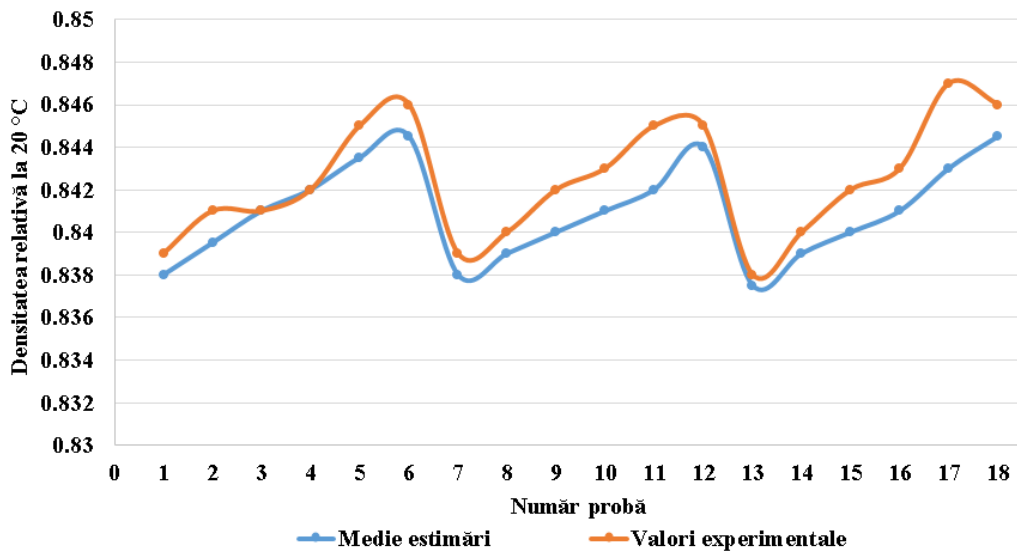


Figura 9.12 Grafic estimare densitate

9.3.2 Estimarea viscozităților

În urma estimării valorilor viscozităților s-au obținut următoarele rezultate, prezentate în figura 9.15.

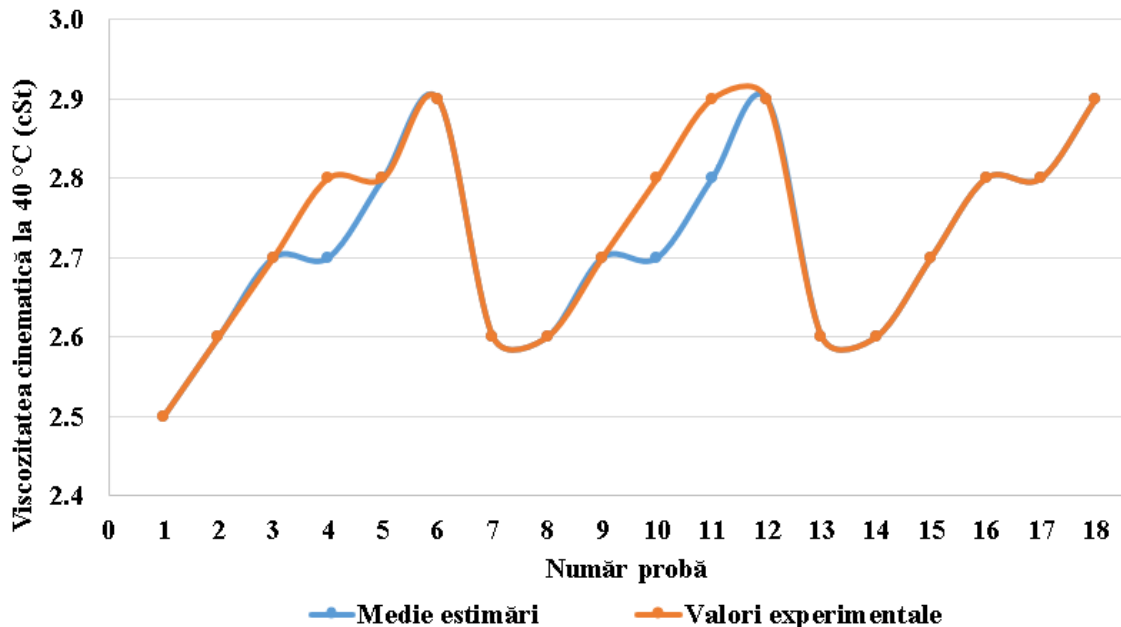


Figura 9.15 Grafic estimare viscozitate

După cum se poate observa și în grafic, în 15 din cele 18 cazuri, valorile returnate de rețeaua neuronală sunt egale cu valorile experimentale.

9.3.3 Estimare punct anilină

Rezultatele estimărilor efectuate pentru punctul de anilină sunt reprezentate grafic în figura 9.18. 8 din cele 18 valori s-au încadrat în eroarea de o unitate. Aceasta este o rețea bună, dar cu o performanță mai scăzută decât cea a densității și viscozității.

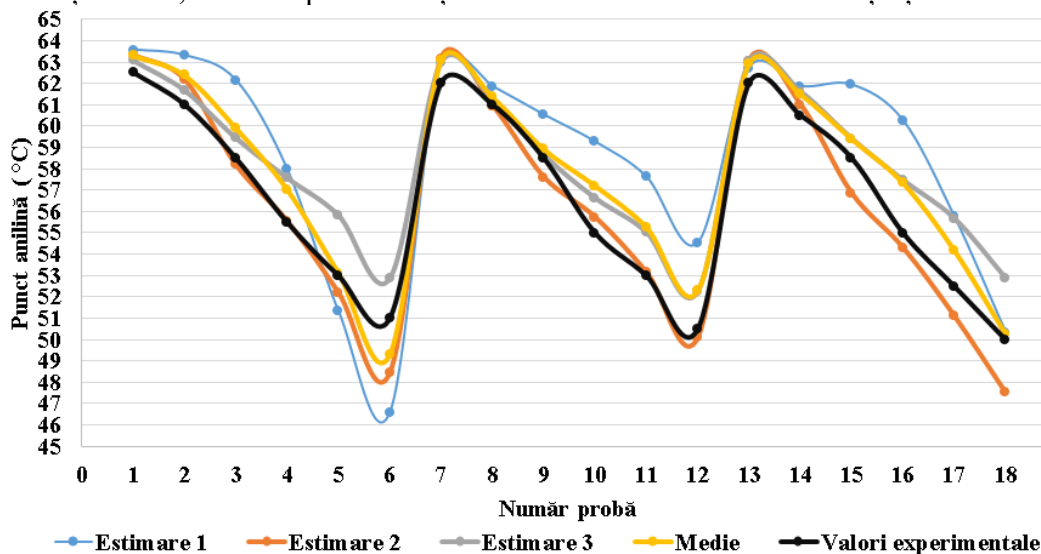


Figura 9.18 Grafic estimare punct anilină

9.3.4 Estimare punct inflamabilitate

Rezultatele estimărilor punctului de inflamabilitate sunt prezentate în figura 9.21. În urma verificării rezultatelor s-a ajuns la concluzia că numai o treime din estimări au respectat limita impusă de standard, de o unitate.

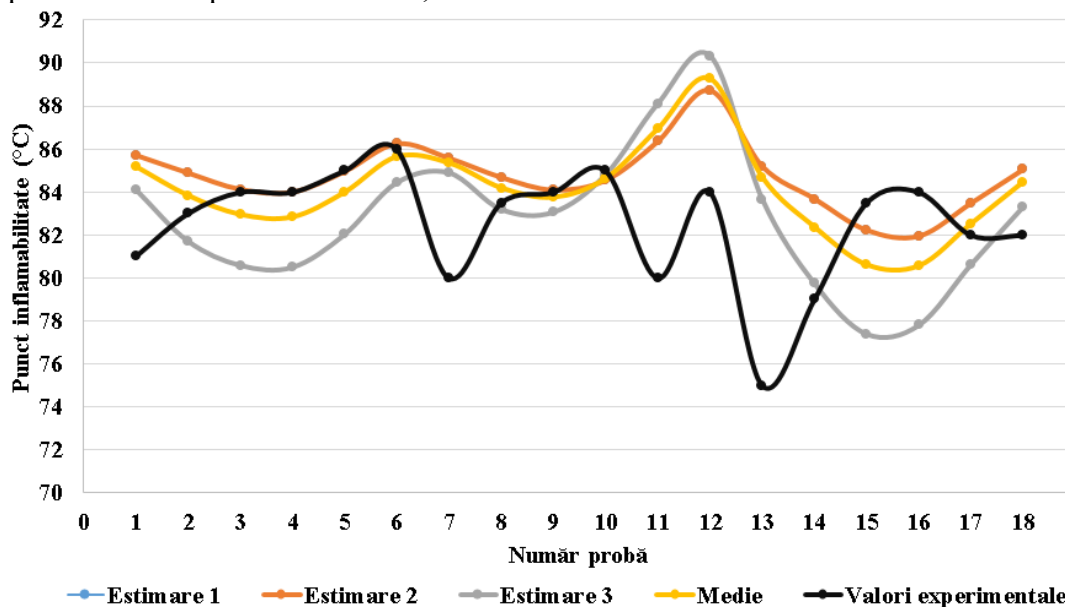


Figura 9.21 Estimare punct inflamabilitate

9.4 Estimarea valorilor proprietăților amestecului optimizat

Pentru acest studiu de caz, a fost folosită baza de date completă, de 114 amestecuri, pentru antrenamentul rețelei neuronale artificiale, bază ce a inclus și amestecurile cu 3 componente. S-au estimat proprietățile amestecurilor rezultate în urma optimizării. Rezultatele sunt prezentate în tabelele 9.10 și 9.11:

Tabel 9.10 Estimarea valorilor proprietăților rezultat optimizare- Simplex

Proprietăți	Est. 1	Est. 2	Est. 3	Medie	Valoarea experimentală	Validare
Densitatea relativă la 20 °C	0,839	0,840	0,839	0,839	0,840	✓
Viscozitatea cinematică la 40°C (cSt)	2,9	2,8	2,8	2,8	2,7	✓
Punct inflamabilitate (°C)	76,59	92,30	83,54	84,14	83	✗

Tabel 9.11 Estimarea valorilor proprietăților rezultat optimizare-metoda AG

Proprietăți	Est. 1	Est. 2	Est. 3	Medie	Valoarea experimentală	Validare
Densitatea relativă la 20 °C	0,846	0,842	0,845	0,844	0,844	✓
Viscozitatea cinematică la 40°C (cSt)	2,9	2,7	2,6	2,7	2,8	✓
Punct inflamabilitate (°C)	98,87	80,50	75,30	84,89	86,5	✗

Unde Est. 1 reprezintă prima estimare efectuată;

Est. 2 reprezintă cea de a doua estimare efectuată;

Est. 3 reprezintă cea de a treia estimare efectuată.

În urma estimărilor de la începutul capitolului era de așteptat ca valorile pentru densitate și viscozitate să fie în parametri 100%, pe când valorile punctului de inflamabilitate, să nu fie estimate în limita erorii permise. În concluzie, atunci când există un spațiu mare de căutare, sunt necesare mult mai multe date pentru a returna un rezultat corect.

10. Concluzii

10.1 Planificarea activității tezei

Teza de doctorat a avut ca scop principal studiul problemei optimizării amestecurilor de motorină astfel încât să se obțină un amestec cu proprietățile impuse, minimizând costul. Pentru a atinge acest scop au fost elaborate două programe cu scopul de a optimiza rețeta de formulare a combustibililor de tip Diesel ecologici și un program ce folosește RNA pentru efectuarea estimărilor valorilor proprietăților amestecului, după cum urmează:

- un program ce folosește un algoritm clasic matematică pentru optimizare și anume: algoritmul Simplex;
- un program ce folosește o metodă mai nouă, un algoritm evolutiv, ce poate fi încadrat în algoritmi de tip AI (*artificial intelligence*): algoritmi genetici;
- elaborarea unui program al cărui scop este estimarea valorilor proprietăților, un program de inteligență artificială ce folosește rețelele neuronale.

De asemenea în cadrul tezei au mai fost studiate următoarele aspecte:

- efectul ultrasunetelor asupra sintetizării biodieselului
 - diferențele și asemănările dintre cele două tipuri de amestecare folosite pentru sintetizarea biodieselului: amestecarea mecanică și amestecarea prin intermediul ultrasunetelor;
 - diferențele și asemănările dintre valorile proprietăților celor trei tipuri de biodiesel rezultate în urma amestecărilor diferite;
- influența procentului de biodiesel adăugat în amestecul motorină-biodiesel, asupra valorilor proprietăților fizico-chimice;

Din punctul de vedere al părții teoretice, au fost efectuate cercetări asupra: combustibililor Diesel, formulării acestora, asupra programelor de optimizare folosite în formularea amestecului motorină-biodiesel, precum și asupra programelor folosite pentru estimarea proprietăților amestecurilor. În urma acestor cercetări au fost stabilite obiectivele tezei de doctorat.

Partea experimentală a tezei a constatat în sintetizarea probelor de biodiesel, caracterizarea fizico-chimică a acestora precum și studiul influenței adaosului de biodiesel asupra proprietăților fizice ale amestecurilor motorină-biodiesel formulate în vederea optimizării. Pe baza acestor studii, precum și a literaturii de specialitate, au fost scrise modelele matematice ce au fost folosite în elaborarea programelor desemnate formulării amestecurilor motorină-biodiesel. Partea experimentală s-a încheiat prin elaborarea unui al treilea program, al cărui scop a fost estimarea proprietăților amestecului, având ca date de intrare numai componenții acestuia.

10.2 Cercetări asupra probelor de biodiesel și a influenței adaosului acestora asupra proprietăților amestecului motorină-biodiesel

În cadrul acestor cercetări au fost folosite două motoare hidrofinite cu scopul de a studia influența adaosului de biodiesel asupra proprietăților amestecului motorină-biodiesel. Biodieselul a fost sintetizat pentru aceste studii după cum urmează:

- primul tip de biodiesel a fost sintetizat folosind amestecarea mecanică;
- al doilea tip de biodiesel a fost sintetizat folosind amestecarea prin intermediul ultrasunetelor la frecvența de **37 kHz** și puterea de 100W;

- al treilea tip de biodiesel a fost sintetizat folosind amestecarea prin intermediul ultrasunetelor la frecvența de **80 kHz** și puterea de 100W.

Din punctul de vedere al proprietăților biodieselului și al comparației celor două metode diferite de amestecare folosite în amestecarea biodieselului au fost constatate următoarele:

- amestecarea cu ultrasunete este mai energică decât amestecarea mecanică;
- amestecarea la frecvența de 37 kHz este mai energică decât cea de la 80 kHz, care este mai pasivă;
- datorită amestecării energice cu ajutorul ultrasunetelor, separarea fazelor durează cu mult peste 24 de ore, fiind ocazional necesare și 48 de ore pentru o separare completă;
- din punct de vedere al randamentului, biodieselul ce a folosit amestecarea mecanică a avut un randament practic de 51%, în timp ce biodieselul sintetizat la frecvența de 37 kHz a obținut un randament mai mic: 47,8%. Biodieselul sintetizat la frecvența de 80 kHz a avut un randament de 40%. Randamentul a fost calculat având în vedere totalul de materii folosite, atât ulei cât și metanol, după formula (10.1):

$$\eta = \frac{\text{biodiesel}}{\text{ulei+metanol}} \cdot 100 \quad (10.1)$$

- din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice cele 3 tipuri de biodiesel au avut mici diferențe, acestea fiind ilustrate în tabelul 10.1:

Tabel 10.1 Caracterizarea probelor preparate

Probă / Analiză	Metodă	B-AM	B-US37	B-US80
Densitatea relativă la 20°C	ISO 3507:1999/ STAS 35-73	0,882	0,885	0,883
Viscozitatea cinematică la 40°C (cSt)	EN ISO 3104	4,5	4,6	4,6
Punct inflamabilitate (°C)	SR 5489:2008 ISO 2719:2016	176	174	174
Punct anilină (°C)	ASTM D 611	-13	-13	-13
Diametrul corectat al urmei de uzură (μm)	SR EN ISO 12156-2:2017	95,5	99,5	118

Din punct de vedere al influenței biodieselului asupra proprietăților amestecurilor de tip motorină-biodiesel, au fost preparate 77 de amestecuri și selectate 4 proprietăți precum și puterea de lubrifiere pentru un număr redus de amestecuri. Rezultatele acestor studii au fost publicate în [115-119].

Densitatea relativă la 20°C. Cele trei tipuri de biodiesel au influențat într-un mod aproape liniar densitatea amestecului motorină-biodiesel, lucru ce a făcut posibilă determinarea ecuațiilor de regresie liniară.

Viscozitatea cinematică la 40°C. În mod similar densității, cele trei probe de biodiesel, au influențat aproape liniar viscozitatea amestecului motorină-biodiesel. Acest lucru a făcut posibilă determinarea de ecuații de regresie liniară.

Punctul de inflamabilitate. Deoarece nu a fost prezentă o influență liniară a celor trei probe de biodiesel asupra punctului de inflamabilitate al amestecului motorină-biodiesel s-a decis determinarea unei regresii polinomiale, pentru a descrie relația dintre adaosul de biodiesel și punctul de inflamabilitate al amestecului. Dreapta de regresie liniară a fost totuși păstrată deoarece a servit ca reper în analiza corelației. Coeficientul R^2 a fost cu mult mai bun în cazul curbelor de regresie polinomială, lucru ce indică faptul că relația dată de curba polinomială este cu mult mai potrivită.

Punctul de anilină. Procentul ridicat de biodiesel, a condus la un punct de anilină din ce în ce mai scăzut, până când a fost necesară determinarea acestuia la rece. Nu au fost prezente anomalii, fiind prezentă o scădere. Biodieselul fiind complet lipsit de hidrocarburi aromatice, prin adăugarea sa, a “dilat” amestecul motorină-biodiesel. Nu a fost prezentă o corelare liniară între punctul de anilină al amestecului și conținutul de biodiesel din amestec, prin urmare s-a decis determinarea ecuațiilor de regresie polinomială.

Puterea de lubrifiere. Având la dispoziție un număr redus de eșantioane, această proprietate nu a fost determinată pentru toate amestecurile, ci doar pentru câteva probe selectate.

În urma determinărilor s-a constatat o îmbunătățire a puterii de lubrifiere, așa cum era de așteptat. Fiind o proprietate ce nu a fost influențată liniar de adaosul de biodiesel din amestec, au fost determinate ecuațiile regresiei polinomiale.

De asemenea, folosind cele 77 de amestecuri motorină-biodiesel, au fost trasate:

- 24 de drepte de regresie liniară pentru cele 4 proprietăți: densitate, viscozitate, punct inflamabilitate și punct anilină;
- 14 de curbe de regresie polinomială pentru: punctul inflamabilitate, punctul de anilină și puterea de lubrifiere (HFRR).

Dreptele de regresie liniară au fost folosite pentru evaluarea corelației acolo unde a fost vizibilă o tendință liniară, curbele de regresie polinomială fiind folosite acolo unde a fost vizibilă o corelare neliniară. În urma evaluării coeficientului R^2 au fost elaborate următoarele observații:

- densitatea și viscozitatea au fost în strânsă corelație în raport cu adaosul de biodiesel, având un coeficient R^2 de peste 0,9;
- punctul de inflamabilitate a prezentat o corelație bună în raport cu adaosul de biodiesel, având un coeficient R^2 de peste 0,8;
- punctul de anilină a fost în strânsă corelație în raport cu adaosul de biodiesel, având un coeficient R^2 de peste 0,9;
- puterea de lubrifiere a avut un coeficient R^2 bun, în ciuda faptului că numărul probelor a fost mic.

În urma studiilor efectuate în această primă parte a tezei de doctorat se pot enunța următoarele:

- biodieselul sintetizat folosind amestecarea mecanică rămâne în continuare cea mai bună metodă de amestecare, datorită costurilor reduse în comparație cu alternativa oferită de amestecarea prin intermediul ultrasunetelor;
- din punct de vedere al randamentului biodieselul amestecat mecanic a avut cel mai mare randament, 51%, în comparație cu randamentul de 47,8% obținut pentru biodieselul sintetizat prin intermediul ultrasunetelor la frecvența de 37 kHz și

randamentul de 40% obținut pentru biodieselul sintetizat prin intermediul ultrasunetelor la frecvența de 80 kHz;

- ultrasunetele nu au influențat semnificativ proprietățile biodieselului;
- ultrasunetele au redus considerabil timpul de reacție/amestecare, de la 2 ore la 15 minute în cazul ultrasunetelor la frecvența de 37 kHz, respectiv la 30 de minute în cazul ultrasunetelor la frecvența de 80 kHz. Se recomandă folosirea ultrasunetelor atunci când timpul necesar amestecării/reacției este foarte mare;
- în ciuda faptului că ultrasunetele au redus considerabil timpul de amestecare, timpul de decantare a cunoscut o creștere foarte mare, de la 24 de ore, cât e necesar în cazul amestecării mecanice, la 48 de ore. Acest lucru se datorează amestecării energice al ultrasunetelor;
- influența celor trei tipuri de biodiesel asupra proprietăților amestecului motorină-biodiesel este nesemnificativă, biodieselul sintetizat prin amestecarea mecanică dovedindu-se a fi cel mai stabil din punct de vedere al influenței;
- toate cele 5 proprietăți sunt puternic corelate în raport cu adaosul de biodiesel;
 - au fost elaborate 24 de ecuații de regresie liniară și 14 ecuații de regresie polinomială.

În urma studiilor efectuate rezultă că amestecarea mecanică rămâne în continuare cea mai ieftină și potrivită metodă atunci când se dorește sinteza la nivel industrial al biodieselului din ulei de rapiță ce folosește catalizator bazic.

10.3 Elaborarea programelor

10.3.1 Optimizarea amestecului

În urma studiului asupra biodieselului și influenței acestuia asupra proprietăților amestecurilor motorină-biodiesel au fost elaborate ecuațiile matematice ce au fost utilizate în optimizarea amestecului motorină-biodiesel. Au fost selectate două metode de optimizare:

- metoda clasică matematică: Simplex;
- o metodă dezvoltată recent ce face parte din inteligența artificială: algoritmi genetici.

A fost propus un studiu de caz, prezentat în capitolul 7, aplicabil pentru cei doi algoritmi. A fost ales programul Matlab deoarece este un mediu de lucru cunoscut inginerilor chimiști, fiind efectuate diverse studii cu ajutorul acestuia. În urma rulării programelor de optimizare s-au observat următoarele:

- algoritmul Simplex returnează cea mai economică soluție, în condițiile impunerii corespunzătoare a restricțiilor tehnice calitative ale amestecului studiat;
- algoritmul genetic returnează o soluție puțin mai slabă decât Simplex în ceea ce privește îndeplinirea criteriului economic, dar care nu riscă încălcarea restricțiilor date de utilizator;
- algoritmul Simplex, returnează mereu aceeași soluție, lucru ce poate fi problematic, dacă în urma testării în laborator se descoperă că soluția nu îndeplinește restricțiile;
- algoritmul genetic, returnează soluții destul de apropiate, nu mereu identice; alegerea soluției optime fiind lăsată la latitudinea utilizatorului;

- atâta timp cât există o soluție optimă, algoritmul genetic, o va găsi, spre deosebire de algoritmul Simplex.

În tabelul 10.2, este prezentată o comparație a celor doi algoritmi, comparație rezultată în urma studiului de caz expus în capitolele 7 și 8.

Tabel 10.2 Algoritm Simplex VS algoritm genetic

Algoritm	Simplex	Algoritm Genetic
Criteriu de evaluare		
Valoarea funcției de minimizat	377	392
Timp necesar execuție algoritm	≤1 secundă	≈10 secunde
Iterații necesare	2	≈52
Rulări necesare obținere rezultat	1	≈2
Modificări necesare obținere rezultat	0	≈2
Valori obținute	50,46,4,0,0	33,50,17,0,0
Validare soluții returnate	2 restricții ✓; 1 restricție ✗	3 restricții ✓
Grad de dificultate	simplicu	complex

Prin urmare, dacă se urmărește obținerea celui mai ieftin amestec, cu riscul de a nu îndeplini restricțiile, algoritmul Simplex este suficient. Dacă dorim o cale mai sigură, sau o eventuală explorare a altor posibile soluții, atunci va fi ales algoritmul genetic pentru optimizare

10.3.2 Estimarea valorilor proprietăților amestecului

Scopul rețelelor neuronale a fost acela de a estima valorile proprietăților pentru un amestec format din 3 componente, atunci când baza de date a avut exclusiv amestecuri cu 2 componente. Pentru a avea o bază de date corespunzătoare au fost preparate 96 amestecuri după cum urmează:

- fiecare tip de motorină cu fiecare tip de biodiesel în concentrațiile: 0%(ceea ce înseamnă motorina pură), 1%, 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 18%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 100% (ceea ce înseamnă biodiesel pur).
- amestecuri dintre cele 2 motorine în procente: 1%, 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 18%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 82%, 85%, 88%, 91%, 94%, 97%, 99%.

S-a urmărit estimarea valorilor proprietăților amestecurilor motorină-biodiesel studiate în capitolul 5 și anume:

- densitatea relativă la 20°C;
- viscozitatea cinematică la 40°C;
- punctul de inflamabilitate;
- punctul de anilină.

După cum s-a enunțat în capitolele 5 și 6, procentul de biodiesel a influențat după cum urmează proprietățile amestecurilor motorină-biodiesel:

- în cazul: densității, viscozității și punctului de inflamabilitate a fost observată o creștere a valorilor proprietăților;
- în cazul punctului de anilină a fost observată o scădere a valorilor proprietăților;

Rețelele neuronale create au fost testate pe 18 noi amestecuri, fiecare amestec având în alcătuire 2 motorine și 1 tip de biodiesel.

Deoarece o rețea neuronală permite multiple date de intrare, în cazul acesta datele de intrare fiind reprezentate de procentul în care a fost adăugat fiecare componentă în amestecul motorină-biodiesel și un singur output, pentru fiecare proprietate fiind creată o rețea separată.

Probabilitatea estimării rezultatului corect a fost calculată cu formula (10.2):

$$p = \frac{\text{Valori estimate corect}}{\text{Valori experimentale}} \cdot 100 \quad (10.2)$$

unde p reprezintă probabilitatea.

În tabelul 10.3, este prezentat un raport al fiecărei rețele neuronale folosite pentru estimarea valorilor proprietăților amestecurilor motorină-biodiesel.

Tabel 10.3 Evaluare rețele neuronale

Proprietate	Algoritm de antrenare	Număr de neuroni	Iterații	Probabilitate estimare rezultat corect
Densitatea relativă la 20°C	Levenberg-Marquardt	10	≈15	100%
Viscozitatea cinematică la 40°C	Levenberg-Marquardt	10	≈15	100%
Punct de anilină	Levenberg-Marquardt	15	≈15	44,4%
Punct de inflamabilitate	Levenberg-Marquardt	15	≈15	33%

De asemenea rețelele neuronale au mai fost folosite pentru a estima valorile proprietăților amestecurilor returnate de algoritmi de optimizare. Pentru a obține un rezultat cât mai bun, au fost folosite toate cele 114 amestecuri.

După cum era de așteptat, estimarea valorilor densităților și a viscozităților s-a derulat fără probleme, dar estimarea valorii punctului de inflamabilitate nu a oferit un rezultat fiabil

10.4 Contribuții proprii

În cadrul acestei teze de doctorat, din punctul de vedere al contribuțiilor proprii și originale pot fi enumerate următoarele:

- au fost sintetizate 3 tipuri de biodiesel folosind uleiul de rapiță ca materie primă:
 - un tip de biodiesel a fost sintetizat folosind metoda clasică de amestecare, amestecarea mecanică;
 - **doi tipuri de biodiesel** au fost sintetizate folosind amestecarea cu ultrasunete la două frecvențe diferite **ce nu au mai fost folosite până în prezent: 37 kHz și 80 kHz;**
- au fost efectuate studii comparative asupra metodelor de amestecare și asupra celor 3 tipuri de biodiesel rezultate în urma sintetizării;
- au fost preparate **114 amestecuri** folosind cele două motorine hidrofinatate și cele 3 probe de biodiesel după cum urmează:
 - fiecare tip de motorină cu fiecare tip de biodiesel în concentrațiile: 0%(ceea ce înseamnă motorina pură), 1%, 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 18%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 100% (ceea ce înseamnă biodiesel pur).

- amestecuri dintre cele 2 motorine în procente: 1%, 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 18%, 20%, 30%, 50%, 70%, 80%, 82%, 85%, 88%, 91%, 94%, 97%, 99%.
- amestecuri dintre 2 motorine și fiecare tip de biodiesel, însumând un total de 18 amestecuri a câte 3 componente;
- toate cele 114 probe de motorină, precum și toate probele rezultate în urma optimizării, au fost caracterizate din punctul de vedere al proprietăților:
 - densitatea relativă la 20°C;
 - viscozitatea cinematică la 40°C;
 - punctul de inflamabilitate;
 - punctul de anilină.
- din cele **114 amestecuri**, **77 de amestecuri** (dintre fiecare motorină și fiecare tip de biodiesel) au fost selectate pentru a studia influența procentului de biodiesel adăugat în amestecul motorină-biodiesel asupra proprietăților;
 - au fost trasate **24 drepte de regresie liniară**, **14 curbe de regresie polinomială** și elaborate **38 de ecuații de corelare**, pentru a studia influența adaosului de biodiesel asupra proprietăților fizice ale amestecului.
- au fost elaborate două proceduri de optimizare:
 - primul program a folosit metoda Simplex;
 - al doilea program a folosit Algoritmii genetici
- din cele 114 amestecuri, **96 de amestecuri** (toate amestecurile cu două componente) au fost folosite ca bază de date pentru antrenamentul rețelelor neuronale cu scopul de a efectua estimări pentru amestecurile cu 3 componente;
- toate cele 114 amestecuri au servit drept baza de date pentru antrenarea rețelelor neuronale cu scopul de a estima valorile proprietăților amestecurilor rezultate în urma optimizării;
- au fost elaborate un total de **7 rețele neuronale**:
 - **4 rețele neuronale** ce au avut ca baza de date amestecurile cu doi componente, pentru a estima valorile proprietăților amestecurilor cu 3 componente;
 - **3 rețele neuronale** ce au avut ca bază de date toate amestecurile cu scopul de a estima valorile proprietăților amestecurilor returnate de algoritmii de optimizare.

Din punctul de vedere al concluziilor putem enumera următoarele:

- Amestecarea mecanică rămâne în continuare cea mai bună variantă atât din punct de vedere economic cât și din punct de vedere tehnic, mai ales pentru sintetizarea la scară industrială a biodieselului;
- Alternativa oferită de ultrasunete este justificată numai atunci când avem de a face cu un catalizator sau cu o materie primă ce necesită un timp de amestecare foarte mare, folosind amestecarea mecanică;
 - Amestecarea cu ajutorul ultrasunetelor a redus considerabil timpul necesar amestecării/reacției dar a mărit timpul de decantare de la 24 de ore la 48 de ore;

- Randamentul biodieselului sintetizat folosind iradierea cu ultrasunete a fost egal și chiar mai mic în comparație cu randamentul biodieselului rezultat în urma amestecării mecanice;
- Diferențele dintre proprietățile fizico-chimice ale celor trei tipuri de biodiesel sunt ne semnificative;
- Algoritmul Simplex returnează cea mai ieftină soluție, soluție care în funcție de restricțiile impuse de utilizator, riscă să nu le satisfacă;
- Algoritmul genetic returnează o soluție mai puțin economică, în comparație cu algoritmul Simplex, dar care îndeplinește restricțiile impuse de utilizator;
- Probabilitatea ca rețelele neuronale să returneze rezultatele bune este de:
 - 100% pentru densitate și viscozitate;
 - 44,4% pentru punctul de anilină;
 - 33% pentru punctul de inflamabilitate.

10.5 Direcții viitoare de studiu

Din punct de vedere al direcțiilor viitoare de studiu putem enumera:

- optimizarea parametrilor procesului de sintetizare a biodieselului;
- optimizarea sintetizării unui catalizator pentru fabricarea biodieselului;
- testarea de noi materii prime pentru sintetizarea biodieselului.

10.6 Activitatea științifică întreprinsă în perioada 2015-2019

Din punctul de vedere al *conferințelor științifice* pot fi enumerate:

- participarea la conferința SICHEM 2016, cu poster, având lucrarea publicată în extenso: Șandru, Șt., Cursaru, D., Onuțu, I., Stănică, D., **Correlations between biodiesel percentage and diesel fuel properties**, *Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society*, Vol. 3, No. 1&2, 2016, pg. 68-73;
- participarea la conferința internațională Energy And Environmental Protection 2016, ca speaker, având lucrarea publicată în extenso: Șandru, Șt., Onuțu, I., **Density-Viscosity Correlations in Diesel-Biodiesel Blends**, *Buletin UPG*, Nr. 3/2017, Vol. LXIX, pg. 10-14;
- participarea la conferința internațională Energy And Environmental Protection 2018, ca speaker, având lucrarea: Șandru, Șt., Onuțu, I., **Biodiesel production: ultrasound blending VS mechanical stirring**.

Din punctul de vedere al *articolelor ISI*, trei articole sunt în curs de apariție, articole ce cuprind rezultate prezentate în teza de doctorat:

- Șandru, Șt., Onuțu, I., **Comparative Study of Different Blending Methods Used for Biodiesel Synthesis by Transesterification**, urmând să apară în Revista de Chimie, București, vol. 70, nr. 5/2019;
- Șandru, Șt., Onuțu, I., **Comparative Study of Different Optimization Algorithms Used for Obtaining Diesel-Biodiesel Blends**, urmând să apară în Revista de Chimie, București, vol. 70, nr. 6/2019;
- Șandru, Șt., Onuțu, I., **Estimating Ternary Blends Properties using ANNs Trained with Binary Blends**, urmând să apară în Revista de Chimie, București, vol. 70, nr. 7/2019.

Bibliografie (selecție)

1. Jiaqiang, E., Pham, M., Zhao, D., Deng, Y., Le, D., Zuo, W., Zhu, H., Liu, T., Peng, Q., Zhang, Z., *Effect of different technologies on combustion and emissions of the diesel engine fueled with biodiesel: A review*, 2017, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **80**, pg. 620
2. Chuah, L.F., Klemeš, J.J., Yusup, S., Bokhari, A., Akbar, M.M., *A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production*, 2017, *Journal of Cleaner Production*, **146**, pg. 181
3. Saluja, R.K., Kumar, V., Sham, R., *Stability of biodiesel—A review*, 2016, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **62**, pg. 886
4. Hajjari, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Ghanavati, H., *A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization*, 2017, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **72**, pg. 445
5. Onuțu, I., Jugănar, T., *Merceologia Produselor Petroliere*, Editura Universității Petrol-Gaze din Ploiești, 2018, pg. 394
6. Badday, A.S., Abdullah, A.Z., Lee, K.T., Khayoon, M.S., *Intensification of biodiesel production via ultrasonic-assisted process: A critical review on fundamentals and recent development*, 2012, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, nr. 7, pg. 4574
7. Talebian-Kiakalaieh, A., Amin, N.A.S., Zarei, A., Noshadi, I., *Transesterification of waste cooking oil by heteropoly acid (HPA) catalyst: Optimization and kinetic model*, 2013, *Applied Energy*, **102**, pg. 283
8. Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., Maeda, Y., *Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy*, 2005, *Ultrasonics Sonochemistry*, **12**, nr. 5, pg. 367
9. Badday, A.S., Abdullah, A.Z., Lee, K.-T., *Optimization of biodiesel production process from Jatropha oil using supported heteropolyacid catalyst and assisted by ultrasonic energy*, 2013, *Renewable Energy*, **50**, pg. 427
10. Van Manh, D., Chen, Y.-H., Chang, C.-C., Chang, M.-C., Chang, C.-Y., *Biodiesel production from Tung oil and blended oil via ultrasonic transesterification process*, 2011, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42**, nr. 4, pg. 640
11. Chen, G., Shan, R., Shi, J., Yan, B., *Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts*, 2014, *Bioresource Technology*, **171**, pg. 428
12. Maghami, M., Sadrameli, S.M., Ghobadian, B., *Production of biodiesel from fishmeal plant waste oil using ultrasonic and conventional methods*, 2015, *Applied Thermal Engineering*, **75**, pg. 575
13. Ji, J., Wang, J., Li, Y., Yu, Y., Xu, Z., *Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation*, 2006, *Ultrasonics*, **44**, nr. SUPPL., pg. e411
14. Sajjadi, B., Abdul Aziz, A.R., Ibrahim, S., *Mechanistic analysis of cavitation assisted transesterification on biodiesel characteristics*, 2015, *Ultrasonics Sonochemistry*, **22**, pg. 463
15. Pukale, D.D., Maddikeri, G.L., Gogate, P.R., Pandit, A.B., Pratap, A.P., *Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil using heterogeneous solid catalyst*, 2015, *Ultrasonics Sonochemistry*, **22**, pg. 278

16. Maddikeri, G.L., Pandit, A.B., Gogate, P.R., *Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production*, 2013, *Fuel Processing Technology*, **116**, pg. 241
17. Mootabadi, H., Salamatinia, B., Bhatia, S., Abdullah, A.Z., *Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts*, 2010, *Fuel*, **89**, nr. 8, pg. 1818
18. Deng, X., Fang, Z., Liu, Y.-H., *Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process*, 2010, *Energy Conversion and Management*, **51**, nr. 12, pg. 2802
19. Salamatinia, B., Mootabadi, H., Bhatia, S., Abdullah, A.Z., *Optimization of ultrasonic-assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: A response surface methodology approach*, 2010, *Fuel Processing Technology*, **91**, nr. 5, pg. 441
20. Salamatinia, B., Mootabadi, H., Hashemizadeh, I., Abdullah, A.Z., *Intensification of biodiesel production from vegetable oils using ultrasonic-assisted process: Optimization and kinetic*, 2013 *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **73**, pg. 135
21. Anuar, M.R., Abdullah, A.Z., *Ultrasound-assisted biodiesel production from waste cooking oil using hydrotalcite prepared by combustion method as catalyst*, 2016, *Applied Catalysis A: General*, **514**, pg. 214
22. Samani, B.H., Zareiforush, H., Lorigooini, Z., Ghobadian, B., Rostami, S., Fayyazi, E., *Ultrasonic-assisted production of biodiesel from *Pistacia atlantica* Desf. oil*, 2016, *Fuel*, **168**, pg. 22
23. Adewale, P., Dumont, M.-J., Ngadi, M., *Enzyme-catalyzed synthesis and kinetics of ultrasonic-assisted biodiesel production from waste tallow*, 2015, *Ultrasonics Sonochemistry*, **27**, pg. 1
24. Subhedar, P.B., Botelho, C., Ribeiro, A., Castro, R., Pereira, M.A., Gogate, P.R., *Ultrasound intensification suppresses the need of methanol excess during the biodiesel production with Lipozyme TL-IM*, 2015, *Ultrasonics Sonochemistry*, **27**, pg. 530
25. Șandru, Șt., Onuțu, I., *Comparative Study of Different Blending Methods Used for Biodiesel Synthesis by Transesterification*, 2019, *Rev.Chem.*, **70**, nr 5, (în curs de apariție)
26. Șandru, Șt., Onuțu, I., *Density-Viscosity Correlations in Diesel-Biodiesel Blends*, *Buletin UPG*, Nr. 3/2017, Vol. LXIX, pg. 10-14
27. Șandru, Șt., Cursaru, D., Onuțu, I., Stănică, D., *Correlations between biodiesel percentage and diesel fuel properties*, 2016, *Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society*, **3**, nr. 1&2, pg. 68
28. Șandru, Șt., Onuțu, I., *Comparative Study of Different Optimization Algorithms Used for Obtaining Diesel-Biodiesel Blends*, 2019, *Rev. Chem.*, **70**, nr 6, (în curs de apariție)
29. Șandru, Șt., Onuțu, I., *Estimating Ternary Blends Properties using ANNs trained with Binary Blends*, 2019, *Rev. Chem.*, **70**, nr. 7, (în curs de apariție)