

UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO–METALURŠKI FAKULTET

Ivan J. Stojković

**Sinteza metil estara masnih kiselina otpadne
svinjske masti primenom homogeno i heterogeno
katalizovane metanolize**

Doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ivan J. Stojković

**The synthesis of fatty acid methyl esters from
waste lard by homegeneously and
heterogeneously catalyzed methanolysis**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Mentor:

dr Dragan Povrenović, vanred. Prof.
Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

*Članovi
komisije:*

dr Ljiljana Mojović, red. prof.
Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Vlada Veljković, red. prof.
Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

Datum odbrane: _____

Ova doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za hemijsko inženjerstvo Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, u okviru projekta "Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima" (ev. br. III 45001), potprojekat „Sinteza novog tipa katalizatora optimizacijom aktivne vrste, promotora i nosača, kao funkcionalnog nanomaterijala u industrijskoj proizvodnji biodizela iz nejestivih/jestivih biljnih ulja - supstitucija uvoza fosilnih goriva i iskorišćenje obnovljivih izvora energije“, koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Mnogo je ljudi doprinelo da ova doktorska disertacija dobije svoj epilog. Zato ću pomenuti samo neke najdirektnije učesnike u koncipiranju, izradi, oceni ili kritici materijala koji sledi. To su najpre saradnici na projektu: dr Marija Miladinović, dr Ana Veličković, dr Jelena Avramović i Milan Kostić dipl.inž.tehn., inače meni drage kolege, koji su mi pomagali u izradi dela ove doktorske disertacije, o čemu svedoče zajednički radovi u vrhunskim naučnim časopisima. Zahvalnost dugujem prof. dr Oliveri Stamenković i prof. dr Ivani Banković-Ilić na korisnim savetima kod pisanja disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem mr Vladimiru Pavićeviću za svu pomoć kod odabira smera na doktorskim studijama i pruženu podršku. Zahvaljujem se svojim dragim prijateljima dr Miodragu Trajkoviću i Saši Miljkoviću, koji su se našli da pomognu uvek kad je trebalo.

Veliko razumevanje i pomoć dobio sam od svog mentora prof.dr Dragana Povrenovića. Ukazano poverenje od strane takvog profesora i čoveka, za mene je velika čast.

Najveću zahvalnost, ne samo za ovu disertaciju, već i za mnoge životne uspehe, dugujem prof.dr Vladi Veljkoviću, koji je uvek bio tu da mi, kao profesor i prijatelj, pruži savete i moralnu podršku u svemu što radim.

IZVOD

U okviru ove doktorske disertacije istraživana je metanoliza otpadne svinjske masti u prisustvu KOH, CaO ili negašenog kreča na umerenim temperaturama (ispod tačke ključanja metanola) i molskom odnosu metanol:masna sirovina, 6:1. Radi poređenja i doprinosa boljem razumevanju samog procesa, pored otpadne svinjske masti, kao izvori TAG korišćene su još i komercijalna „čista“ svinjska mast i „čista“ svinjska mast koja je termički tretirana pod uslovima procesa pečenja svinjskog mesa. Metanoliza je izvođena u šaržnom reaktoru sa mešanjem u prisustvu homogenog (KOH) i čvrstog katalizatora u obliku praška (komercijalni CaO i negašeni kreč) i protočnom reaktoru sa nepokretnim slojem čestica negašenog kreča. Dobijeni proizvodi sinteze su prečišćavani poznatim postupcima: „pranje“ vodom i tretman sa natrijum–karbonatom i metanolom. Finalnom proizvodu su određena svojstva od značaja za njegovu primenu kao dizel goriva. Realizovanim istraživanjima ostvareni su svi postavljeni ciljevi doktorske disertacije u pogledu mehanizma i kinetike sinteze MEMK u prisustvu različitih katalizatora, karakterizacije finalnih proizvoda i razvoja tehnološkog postupka za dobijanje biodizela iz otpadne svinjske masti.

Kinetika reakcije metanolize zavisi od vrste masne sirovine, vrste katalizatora i temperature. Reakcija metanolize u prisustvu KOH je kontrolisana samo hemijskom reakcijom, dok je u prisustvu čvrstog katalizatora limitirana prenosom mase TAG u njenom početku, a zatim hemijskom reakcijom. Kinetika metanolize otpadne svinjske masti u prisustvu KOH najbolje se opisuje jedno–parametarskim modelom nepovratne reakcije pseudo–prvog reda, dok se kinetika heterogeno katalizovane reakcije dobro opisuje tro–parametarskim modelom koji uključuje promenljivi red reakcije u odnosu na TAG i prvi red u odnosu na MEMK. Konstanta brzine nepovratne reakcije pseudo–prvog reda u prisustvu KOH se povećava sa povećanjem stepena nezasićenosti masnih sirovina sledećim redom: termički tretirana svinjska mast, čista svinjska mast i otpadna svinjska mast. Brzina metanolize masnih sirovina je ista u prisustvu „čistog“ CaO i CaO u obliku negašenog kreča, nezavisno od reakcione temperature. Vrednosti konstante brzine reakcije metanolize u prisustvu CaO ili negašenog kreča povećavaju se u sledećem redu: čista svinjska mast < termički tretirana svinjska mast < otpadna svinjska mast, koji se razlikuje od uočenog za metanolizu istih sirovina u prisustvu KOH. Uočeno odstupanje ukazuje da neki dodatni faktor, pored stepena nezasićenosti, utiče na brzinu metanolize masnih sirovina u prisustvu čvrstog katalizatora. Homogeno katalizovana metanoliza je znatno brža od heterogeno katalizovane

metanolize, što potvrđuje veća vrednost energije aktivacije reakcije metanolize u prisustvu CaO ili negašenog kreča (59,1 kJ/mol) od njene vrednosti za reakcije metanolize u prisustvu KOH (21–35 kJ/mol). Primenom KOH i negašenog kreča kao katalizatora postiže se vrlo visok stepen konverzije TAG (> 97,5 %) i koncentracije MEMK u finalnom proizvodu (>96,5 %). Negašeni kreč se može koristiti bez ikakvog tretmana u samo dve uzastopne šarže bez smanjenja katalitičke aktivnosti, pri čemu je srednji sadržaj MEMK u dve uzastopne šarže $97,5 \pm 0,1$ %.

Kontinualna heterogeno katalizovana metanoliza izvedena je u reaktoru sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča, veličine 2–3,15 mm, pri molskom odnosu metanol:mast, 6:1, temperaturi 60 °C i vremenu zadržavanja reakcione smeše 1 h. Potvrđeno je da tro-parametarski kinetički model važi i za reaktor sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča. Aktivnost katalizatora se ne smanjuje značajno u toku 19 h kontinualnog rada, pri čemu su sadržaj i prinos MEMK iznosili 96,0 % i 97,6 %, redom.

U slučaju sirovog biodizela dobijenog metanolizom otpadne svinjske masti u prisustvu KOH, nivo kalijuma se smanjuje ispod propisane granice (5 ppm) posle jednog pranja destilovanom vodom (20 % od mase biodizela) na sobnoj temperaturi. Luženje kalcijuma iz negašenog kreča tokom reakcije metanolize otpadne svinjske masti je uočeno i u šaržnom i u protočnom reaktoru. Postupkom Alba–Rubio i sar. (2012) ne može se ukloniti kalcijum iz sirovog biodizela dobijenog iz otpadne svinjske masti. Prečišćeni proizvodi dobijeni metanolizom otpadne svinjske masti u prisustvu KOH i negašenog kreča imaju fizičko–hemijska svojstva u skladu sa standardom kvaliteta za biodizel EN 14214, s tim što biodizel dobijen heterogeno katalizovanom metanolizom ne ispunjava standard koji se tiče metala II grupe (Ca+Mg).

Rezultati ove doktorske disertacije su i fundamentalni i aplikativni. Razvijeni kinetički modeli popuniće prazno mesto u literaturi u oblasti kinetike homogene i heterogene metanolize otpadnih masti na primeru otpadne svinjske masti, dok će razvijeni tehnološki postupak dobijanja biodizela iz otpadne svinjske masti, posle provere u laboratorijskim uslovima, moći da posluži za razvoj poluindustrijskog procesa. Ovaj postupak je društveno opravdan, jer omogućava primenu otpadne svinjske masti sakupljene iz lokalnih pečenjara i relativno jeftinog katalizatora. Korišćenjem otpadne svinjske masti rešava se i pitanje njenog daljeg odlaganja, ali se pojavljuje problem organizovanog prikupljanja ove otpadne masne sirovine.

Ključne reči: biodizel, CaO, KOH, metanoliza, negašeni kreč, odpadna mast, reaktor sa pakovanim slojem.

Naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK broj: 662.756.2:66.097:665.2

ABSTRACT

In this doctoral dissertation the methanolysis of waste lard from piglet roasting in the presence of KOH, CaO or quicklime at moderate temperatures (below the boiling point of methanol) and the molar ratio of methanol:fatty feedstock of 6:1. For comparison and contribution to a better understanding of the process, in addition to the waste lard, TGA used as sources are also commercial "clean" pork lard and "clean" pork lard that is thermally treated under the piglet roasting. The methanolysis was carried out in a batch stirred reactor in the presence of homogeneous (KOH) and solid powdered catalysts (commercial CaO and quicklime) and a flow packed-bed tubular reactor filled with bits (2.0–3.15 mm). The products were purified by the known methods: washing with water and the treatment with sodium carbonate and methanol. Certain properties of the final products, important for their use as an alternative fuel, were determined. All goals of the doctoral dissertation regarding the mechanism and kinetics of the synthesis of fatty acid methyl esters (FAMES) in the presence of various catalysts, characterization of final products and the development of the technological process for obtaining biodiesel from waste lard were achieved.

The kinetics of waste lard methanolysis depends on the type of fatty feedstock, the type of catalyst and temperature. The methanolysis reaction in the presence of KOH is controlled only by the chemical reaction while it in the presence of the solid catalyst is limited by the mass transfer of triacylglycerols (TAGs) at its beginning, and then by the chemical reaction. The kinetics of waste lard methanolysis in the presence of KOH is describes by the one-parameter model of an irreversible pseudo-first order reaction, while the kinetics of heterogeneously catalyzed reaction is well described by a three-parameter model that includes the variable reaction order with respect to TAG, and the first order with respect to FAMES. The rate constant of irreversible pseudo-first-order reaction in the presence of KOH increases with the degree of unsaturation of fatty feedstocks in the following order: thermally treated pork lard, pork lard and waste lard. The rate of methanolysis is the same in the presence of neat CaO and quicklime, regardless of the reaction temperature. The reaction rate constant for the methanolysis in the presence of neat CaO or quicklime increases in the following order: pork lard < thermally treated pork lard < waste lard, which is different from that observed for methanolysis of the same fatty feedstocks in the presence of KOH. The observed discrepancy indicates that some additional factor, in addition to the degree

of unsaturation, affects the rate of methanolysis of the fatty feedstocks in the presence of a solid catalyst. Homogeneously-catalyzed methanolysis is significantly faster than the heterogeneously catalyzed methanolysis, as evidenced by the higher value of the activation energy of methanolysis reaction in the presence of CaO or quicklime (59.1 kJ/mol) than its value for the methanolysis reaction in the presence of KOH (21–35 kJ/mol). By applying of KOH and quicklime as a catalyst, a very high conversion degree of TAG (> 97.5%) and the concentration of FAME in the final product (> 96.5%). Quicklime can be used without any treatment in just two consecutive batches without reducing catalytic activity, where the average content of FAMEs in two consecutive batches was $97.5 \pm 0.1\%$.

The continuous heterogeneously-catalyzed methanolysis was carried out in a packed-bed tubular reactor filled quicklime bits (the size of 2 to 3.15 mm) at the methanol to waste lard molar ratio of 6:1, the temperature of 60 °C and the retention time of the reaction mixture of 1 h. It was confirmed that the three-parameter kinetic model applies to the packed-bed reactor filled quicklime bits. The catalytic activity was not reduced significantly during the 19 h continuous operation, whereby the content and yield of FAMEs were 96.0% and 97.6%, respectively.

In the case of the crude biodiesel obtained by the methanolysis of waste lard in the presence of KOH, the potassium level is reduced below the prescribed limit (5 ppm) after only one wash with distilled water (20% by weight of the biodiesel) at room temperature. Calcium leaching during the waste lard methanolysis over quicklime bits was observed in both the batch stirred and packed-bed reactors. The method of Alba-Rubio *et al.* (2012) did not reduce the calcium level in the crude biodiesel obtained from waste lard below the prescribed limit. The purified products obtained by the methanolysis of waste in the presence of KOH or quicklime have the physicochemical properties in accordance with the quality standard EN 14214 for biodiesel, except the biodiesel produced by the heterogeneously-catalyzed methanolysis that did not meet the standard of the group II metals (Ca + Mg).

The results of this doctoral dissertation are both fundamental and applicable. The developed kinetic models will contribute to the kinetics of homogeneous and heterogeneous methanolysis of waste fatty feedstocks on the case of waste lard, while the developed technological process of obtaining biodiesel from waste lard, after checking in the laboratory, can serve for the development

of a pilot process. This process is socially justified because it uses waste lard collected from roasted piglet shops and a relatively inexpensive catalyst.

Keywords: biodiesel, CaO, KOH, methanolysis, packed-bed tubular reactor, quicklime, waste lard.

Scientific field: Environmental engineering

Specific scientific field: Environmental engineering

LISTA SIMBOLA

A	[min ⁻¹]	predeksponencijalni faktor
c_A	[mol dm ⁻³]	koncentracija TAG
c_{A0}	[mol dm ⁻³]	početna koncentracija TAG
c_{B0}	[mol dm ⁻³]	početna koncentracija metanola
c_{cat}	[mol dm ⁻³]	početna koncentracija katalizatora
c_R	[mol dm ⁻³]	koncentracija MEMK
c_{R0}	[mol dm ⁻³]	hipotetičkapočetna koncentracija MEMK
c_S	[mol dm ⁻³]	koncentracije metanola
E_a	[J mol ⁻¹]	energija aktivacije
k	[mol ⁻¹ dm ³ min ⁻¹]	konstanta brzine reakcije
k_1	[min ⁻¹]	konstanta brzine ireverzibilne reakcije pseudo-prvog reda
k_2	[mol ⁻¹ dm ³ min ⁻¹]	konstante brzine ireverzibilne reakcije pseudo–drugog reda
\bar{k}_2	[mol ⁻¹ dm ³ min ⁻¹]	konstanta brzine upravne reakcije drugog reda
\tilde{k}_2	[mol ⁻¹ dm ³ min ⁻¹]	konstanta brzine reversne reakcije drugog reda
k_m	[min ⁻¹]	prividna konstanta brzine reakcije
K	[mol dm ⁻³]	parameter modela koji definiše afinitet TAG prema aktivnim mestima katalizatora
K'	[mol ⁻¹ dm ³ min ⁻¹]	korigovani parameter modela koji definiše afinitet TAG prema aktivnim mestima katalizatora
$K_e = \bar{k}_2 / \tilde{k}_2$	[1]	recipročna vrednost konstante ravnoteže za ukupnu reakciju metanolize
$M = c_{A0} / c_{B0}$	[1]	inicijalni molski odnos metanol:mast (=1/6)
$MRPD$	[%]	srednje relativno procentno odstupanje
n	[1]	broj eksperimenata
$(-r_A)$	[mol dm ⁻³ min ⁻¹]	brzina reagovanja TAG
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	gasna konstanta
R^2	[1]	koeficijent determinacije
T	[K]	temperatura

t	[min]	vreme
TAG	[%]	sadržaj TAG u estarskoj fazi u bilo kom trenutku reakcije
TAG_0	[%]	sadržaj TAG u estarskoj fazi na početku reakcije
x_A	[1]	stepen konverzije TAG
x_{Ae}	[1]	ravnotežni stepen konverzije TAG
$x_{A,p}$	[%]	izračunati stepen konverzije TAG
$x_{A,a}$	[%]	eksperimentalni stepen konverzije TAG
$x_{A,m}$	[%]	srednji stepen konverzije TAG

Grčki simboli

τ	[min]	vreme zadržavanja
--------	-------	-------------------

Skraćenice

DAG	diacilgliceroli
MAG	monoacilgliceroli
MEMK	metil estri masnih kiselina
OŽM	otpadne životinjske masti
SMK	slobodne masne kiseline
TAG	triacilgliceroli

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1. Biodizel	5
2.2. Dobijanje biodizela reakcijom transesterifikacije	5
2.3. Načini izvođenja reakcije metanolize	8
2.3.1. Katalizovana metanoliza.....	8
2.3.1.1. Hemijski katalizovana metanoliza	8
2.3.1.2. Enzimski katalizovana metanoliza.....	12
2.3.2. Nekatalizovana metanoliza	12
2.3.3. Poređenje različitih postupaka dobijanja biodizela.....	13
2.4. Proizvodnja biodizela iz životinjskih masti	14
2.4.1. Opšte odlike i procesi homogeno katalizovane metanolize životinjskih masti	15
2.4.1.1. Jednostepeni procesi	16
2.4.1.2. Dvostepeni (kiselo–bazni) procesi.....	24
2.4.2. Opšte odlike i procesi heterogeno katalizovane metanolize	25
2.4.2.1. Jednostepeni procesi heterogeno katalizovane transesterifikacije otpadnih masti ..	28
2.4.2.2. Dvostepeni (kiselo/bazni) procesi heterogene katalize.....	33
2.4.3. Enzimski katalizovan proces.....	33
2.4.4. Transesterifikacija otpadnih masti u natkritičnim uslovima.....	36
2.4.5. Kinetika transesterifikacije otpadnih životinjskih masti	39
2.4.6. Reaktori korišćeni u proizvodnji biodizela iz otpadnih masti	40
2.4.7. Ograničenja, poboljšanja i ekonomika proizvodnje biodizela iz otpadnih masti	40
2.4.7.1. Ograničenja otpadnih masti kao sirovine za proizvodnju biodizela	40
2.4.7.2. Mogućnosti za unapređenje transesterifikacije otpadnih masti	41
2.4.7.3. Ekonomika proizvodnje biodizela iz otpadnih masti.....	41
3. EKSPERIMENTALNI DEO	43
3.1. Polazne sirovine i hemikalije	43
3.2. Priprema katalizatora	43
3.3. Aparatura	44
3.4. Sinteza MEMK	46
3.4.1. Homogeno katalizovana metanoliza u šaržnom reaktoru	46
3.4.2. Heterogeno katalizovana metanoliza u šaržnom reaktoru	46
3.4.3. Heterogeno katalizovana metanoliza u kontinualnom reaktoru sa pakovanim slojem...	47

3.4.3.1. Postupak metanolize u kontinualnom reaktoru sa pakovanim slojem	47
3.4.3.2. Analiza uticaja eksterne difuzije	47
3.4.3.3. Analiza uticaja unutrašnje difuzije.....	48
3.5 Prečišćavanje sirovog biodizela	48
3.5.1. Prečišćavanje sirovog biodizela dobijenog homogeno katalizovanom metanolizom.....	48
3.5.2. Prečišćavanje sirovog biodizela dobijenog heterogeno katalizovanom metanolizom...	49
3.6. Analitičke metode.....	49
3.6.1. Fizičko–hemijska svojstva masti	49
3.6.2. Analiza sastava reakcione smeše	49
3.6.2.1. Kvalitativni sastav.....	50
3.6.2.2. Kvantitativni sastav.....	50
3.6.3. Određivanje zaostalog katalizatora u biodizelu	51
3.6.4 Fizičko–hemijska svojstva biodizela	51
3.7. Statističke metode	51
4. REZULTATI I DISKUSIJA	52
4.1. Karakterizacija svinjske, termički tretirane i otpadne svinjske masti	52
4.2. Homogeno katalizovana metanoliza.....	53
4.2.1. Analiza homogeno katalizovane reakcije metanolize.....	53
4.2.2 Modelovanje kinetike homogene bazno katalizovane metanolize.....	57
4.2.3. Simulacija toka homogeno katalizovanih reakcija metanolize	67
4.2.4. Uklanjanje zaostalog katalizatora iz sirovog biodizela.....	70
4.3. Heterogeno katalizovana metanoliza u šaržnom reaktoru	70
4.3.1. Analiza heterogeno katalizovanih reakcija metanolize u šaržnom reaktoru.....	70
4.3.1.1. Reakcija metanolize masnih sirovina katalizovana CaO	70
4.3.1.2 Reakcija metanolize masnih sirovina katalizovana negašenim krečom	74
4.3.2 Modelovanje kinetike heterogeno katalizovanih reakcija metanolize	79
4.3.3. Simulacija toka heterogeno katalizovanih reakcija metanolize	87
4.3.4. Aktivnost katalizatora u uzastopnim šaržama.....	87
4.4. Heterogena katalizovana metanoliza u kontinualnom reaktoru	89
4.4.1. Analiza reakcije metanolize u kontinualnom reaktoru	89
4.4.2. Analiza uticaja eksterne difuzije	90
4.4.3. Analiza uticaja unutrašnje difuzije.....	91
4.4.4 Modelovanje kinetike reakcija metanolize u kontinualnom reaktoru	91
4.4.5. Simulacija kontinualne heterogeno katalizovane metanolize	93
4.4.6. Ponašanje katalizatora pri dužem radu	94
4.5. Luženje kalcijuma.....	95
4.6. Poređenje homogeno i heterogeno katalizovanih reakcija metanolize masti i ulja	96

4.6.1. Poređenje homogeno i heterogeno katalizovanih reakcija metanolize masti	96
4.6.2. Poređenje homogeno katalizovanih reakcija metanolize masti i ulja	96
4.6.3. Poređenje heterogeno katalizovanih reakcija metanolize masti i ulja	98
4.7. Fizičko–hemijška svojstva biodizela dobijenog iz otpadne svinjske masti.....	99
4.7.1. Fizičko–hemijška svojstva biodizela iz homogeno katalizovanog procesa	99
4.7.2. Fizičko–hemijška svojstva biodizela iz heterogeno katalizovanog procesa	100
4.8. Tehnološki postupak dobijanja biodizela iz otpadne svinjske masti	102
4.8.1. Dobijanje biodizela iz otpadne svinjske masti metanolizom katalizovanom KOH.....	102
4.8.2. Dobijanje biodizela iz otpadne svinjske masti metanolizom u reaktoru sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča	103
ZAKLJUČAK	105
LITERATURA	109
PRILOG	121
BIOGRAFIJA	122

1. UVOD

Direktna posledica korišćenja velikih količina fosilnih goriva je ne samo njihovo iscrpljivanje nego i narušavanje prirodne ravnoteže. Na jednoj strani, sa ekspanzijom ljudskog društva i tehnološkim razvojem, rezerve fosilnih goriva, neobnovljivog izvora energije, sve više se smanjuju. Na drugoj strani, 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 alkil estara masnih kiselina (metilestri masnih kiselina, MEMK u daljem tekstu). Dobija se alkoholizom triacilglicerola (TAG) biljnog ili životinjskog porekla u prisustvu ili bez prisustva (pod superkritičnim uslovima) katalizatora. Za alkoholizu se najčešće koristi metanol zbog pogodnih fizičko–hemijskih svojstava i niske cene. U industrijskim procesima dobijanja biodizela najčešće se koriste homogeni bazni katalizatori (alkalni hidroksidi i metoksidi), mada postoji i komercijalan postupak sa heterogenim katalizatorom. Heterogeni katalizatori su ekološki prihvatljiviji od homogenih katalizatora. Takođe, za razliku od homogenih, heterogeni katalizatori se mogu ponovo koristiti sa ili bez prethodne regeneracije. Međutim, za korišćenje heterogenih katalizatora potrebni su veći molski odnosi alkohol/mast, viša temperatura reakcije i intenzivnije mešanje (kada se reakcija odigrava u šaržnom reaktoru). Pored toga, ograničavajući faktor za korišćenje heterogenih katalizatora je njihova generalno slabija katalitička aktivnost.

Heterogeni katalizatori mogu biti baze ili kiseline. Reakcija bazno katalizovane alkoholize je znatno brža od kiselo katalizovane. Sadržaj slobodnih masnih kiselina (SMK) je glavni faktor koji određuje korišćenje baznih ili kiselih katalizatora u reakciji heterogene alkoholize. Nedostatak baznih katalizatora je osetljivost na prisustvo vode i većeg sadržaja SMK u sirovini. Zbog ovog nedostatka bazni katalizatori se češće koriste kod alkoholize masti sa malim sadržajem SMK, jer se u suprotnom formiraju sapuni koji umanjuju katalitičku aktivnost katalizatora i prinos biodizela. Bazni katalizatori su manje korozivni od kiselih, zbog čega je potrebno manje ulaganje u opremu za industrijsko dobijanje biodizela. Kiseli katalizatori imaju prednost kod alkoholize masti sa

visokim sadržajem SMK zato što katalizuju esterifikaciju SMK. Prinos metil estara kod kiselo katalizovane alkoholize je visok, ali reakcija traje dugo i potrebna je viša temperatura.

Prednosti biodizela nad fosilnim gorivima su: obnovljivost, dostupnost, manji sadržaj štetnih jedinjenja i manja emisija štetnih gasova, efikasnost i skoro potpuno sagorevanje zbog prisustva kiseonika (Balat, 2011). Nedostatak biodizela je visoka cena njegove proizvodnje. Ovaj nedostatak se može rešiti korišćenjem jeftinih sirovina i optimizacijom procesa proizvodnje. U proizvodnji treba koristiti otpadna jestiva ulja, nejestiva ulja i otpadne životinjske masti, kao izvore TAG, i heterogene katalizatore, po mogućstvu iz prirodnih izvora, koji su jeftiniji i sa kojima se smanjuje utrošak energije (Gui i sar., 2008; Miladinović i sar., 2010). Upotreba otpadnih sirovina za dobijanje biodizela je značajna ne samo zbog smanjenja njegove proizvodne cene nego i zbog rešavanja problema njihovog odlaganja i izbegavanja tržišne kompeticije koja postoji kod sirovina koje se koriste u ljudskoj ishrani.

U literaturi se mogu naći istraživačke studije dobijanja biodizela iz otpadnih životinjskih masti, a Banković i sar. (2014) su nedavno dali prikaz metoda dobijanja biodizela iz različitih otpadnih materijala životinjskog porekla. Za dobijanje biodizela korišćene su otpadna svinjska mast, govedí loj i živinska mast. Otpadna svinjska mast je sporedni proizvod klanične obrade i pečenja svinjskog mesa, kao i upotrebe svinjske masti u pripremi hrane. Ova otpadna sirovina je, do sada, korišćena za dobijanje biodizela sama (Dias i sar., 2009, 2013; Ejikeme i sar., 2013; Gutiérrez i sar., 2010; Janchiv i sar., 2012; Jeong i sar., 2009; Mata i sar., 2010; Math i sar., 2010; Skala i sar., 2004) ili pomešana sa biljnim uljima (Dias i sar., 2008; Hong i sar., 2015). U procesima dobijanja biodizela iz svinjske masti korišćeni su homogeni i heterogeni katalizatori i enzimi, dok su neki izvedeni u natkritičnim uslovima metanola kao nekatalizovane. Homogeno katalizovani procesi dobijanja biodizela iz svinjske masti se obično izvode kao jednostepeni (Dias i sar., 2008, 2013; Ejikeme i sar., 2013; Hong i sar., 2015; Janchiv i sar., 2012; Jeong i sar., 2009; Mata i sar., 2010) ili dvostepeni (Dias i sar., 2009; Gutiérrez i sar., 2010; Math i sar., 2010). U jednostepenim procesima se obično, kao katalizatori, koriste kiseline ili baze, dok se dvostepeni procesi sastoje od kiselinom katalizovane esterifikacije slobodnih masnih kiselina i bazom katalizovane transesterifikacije TAG esterifikovane svinjske masti. U homogeno katalizovanim transesterifikacijama TAG svinjske masti obično se koriste metanol i KOH (Janchiv i sar., 2012; Jeong i sar., 2009; Mata i sar., 2010) ili NaOH (Dias i sar., 2008, 2013; Ejikeme i sar., 2013;) pri molskom odnosu

alkohol:ulje 6:1, količini katalizatora oko 1 % (na bazi mase ulja) i temperaturi 60 °C. Do sada su u heterogenoj bazno katalizovanoj transesterifikaciji TAG svinjske masti korišćeni samo mešani oksid CaMnO_x i metanol pri molskom odnosu alkohol:ulje 18:1, količini katalizatora 3 % (na bazi mase ulja) i temperaturi 50 °C (Dias i sar., 2013). Radi poređenja, pored mešanog oksida, korišćen je i CaO pripremljen kalcinacijom kalcijum karbonata (Dias i sar., 2012). Prema raspoloživoj literaturi, metanoliza otpadne svinjske masti u Srbiji je istraživana jedino pri natkritičnim uslovima (Skala i sar., 2004).

Ova doktorska disertacija razmatra mogućnosti unapređenja postupaka dobijanja MEMK (tj. biodizela) primenom otpadne životinjske masti i metanola kao reaktanata. Predmet istraživanja je dobijanje MEMK iz TAG otpadne svinjske masti iz procesa pečenja svinjskog mesa primenom hemijski katalizovane metanolize na umerenim temperaturama (ispod tačke ključanja metanola). Radi poređenja, pored otpadne svinjske masti, korišćene su još i komercijalna „čista“ svinjska mast i „čista“ svinjska mast koja je termički tretirana pod uslovima procesa pečenja svinjskog mesa. Primena „čiste“ i termički tretirane svinjske masti treba da pomogne boljem razumevanju procesa sinteze MEMK iz otpadne svinjske masti. Metanoliza je izvedena kao homogeno ili heterogeno bazno katalizovani postupak u kojima su, kao katalizator, korišćeni KOH ili CaO (kao hemijski čisto jedinjenje i u obliku negašenog kreča), respektivno. Korišćenje različitih katalizatora omogućilo je poređenje prednosti i nedostataka homogenog (KOH) i heterogenog (CaO) katalizatora u metanolizi TAG otpadne svinjske masti. Negašeni kreč je korišćen kao jeftini katalizator koji je dobijen pečenjem krečnjaka radi ocene mogućnosti njegove primene umesto skupljeg komercijalnog CaO. Metanoliza je izvedena u šaržnom reaktoru sa mešanjem u prisustvu KOH i čvrstog katalizatora u obliku praška (komercijalni CaO i negašeni kreč), kao i u protočnom reaktoru sa nepokretnim slojem čestica negašenog kreča. Početna količina katalizatora (1 % KOH) i početni molski odnos metanol:mast su izabrani na osnovu dosadašnjih istraživanja homogene i heterogene metanolize. Dobijeni proizvod sinteze je prečišćavan prema najboljim postupcima za sirovi biodizel dobijen metanolizom u prisustvu KOH i CaO koji su opisani u literaturi (višestruko „pranje“ vodom i tretman sa natrijum–karbonatom i metanolom) (Stojković i sar., 2014; Veljković i sar., 2015). Finalnom proizvodu su određena svojstva od značaja za njegovu primenu kao dizel goriva. Takođe, posebna pažnja je posvećena ekološkim aspektima procesa dobijanja MEMK iz otpadne svinjske masti.

Glavni ciljevi doktorske disertacije su bili sledeći:

- 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 MEMK katalizovanih homogenim i heterogenim katalizatorima u odnosu na temperaturu,
- izbor optimalnog katalizatora i optimalne temperature metanolize TAG otpadne svinjske masti,
- poređenje efikasnosti homogeno i heterogeno katalizovane metanolize u pogledu konverzije TGA otpadne svinjske masti,
- definisanje kinetičkih modela homogene i heterogene metanolize TAG otpadne svinjske masti,
- provera poznatih najboljih postupaka prečišćavanja sirovog biodizela dobijenog iz TAG otpadne svinjske masti u prisustvu KOH ili CaO kao katalizatora,
- utvrđivanje osobina finalnih proizvoda kao alternative za dizel gorivo i
- razvoj tehnološkog postupka za dobijanje biodizela iz otpadne svinjske masti, koji će biti baziran na optimalnim reakcionim uslovima metanolize.

Pošto se ova doktorska disertacija bavi postupcima dobijanja biodizela primenom otpadne svinjske masti i metanola kao reaktanata, u njoj se najpre daje presek stanja u oblasti dobijanja biodizela iz životinskih masti, s posebnim osvrtom na otpadne životinjske masti (teorijski deo), zatim se opisuju masne sirovine, hemikalije, oprema, procedure i analitičke metode koje su bile korišćene u eksperimentalnoj realizaciji planiranih istraživanja, kao i statističke metode kojima su obrađeni dobijeni eksperimentalni podaci (eksperimentalni deo), dok se na kraju, u posebnim delovima (rezultati, diskusija i zaključak), analiziraju rezultati sprovedenih istraživanja, uz poređenje sa rezultatima dosadašnjih istraživanja metanolize TAG iz različitih sirovina, i izvode odgovarajući zaključci.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Biodizel

Biodizel je mešavina alkil estara masnih kiselina, dobijenih od obnovljivih sirovina koje sadrže TAG i/ili SMK, poput biljnih ulja i životinjskih masti, koja zadovoljava svojstva propisana standardom za biodizel (na primer, EN 14214 ili ASTM D6751). Metanol ili etanol se obično koriste u reakciji transesterifikacije (alkoholize) TAG. Reakcija transesterifikacije može biti katalizovana korišćenjem homogenih ili heterogenih katalizatora sa svojstvima kiseline ili baze ili enzima iz grupe lipaza. U odsustvu katalizatora, ova reakcija se mora odigrati na visokoj temperaturi i visokom pritisku koji odgovaraju natkritičnim uslovima alkohola. Brzina i efikasnost (tj. prinos estara) transesterifikacije zavise od nekoliko faktora, kao što su: sastav sirovine, sadržaji SMK i vode u sirovini, vrste i količine alkohola i katalizatora, intenzitet mešanja, temperatura i pritisak.

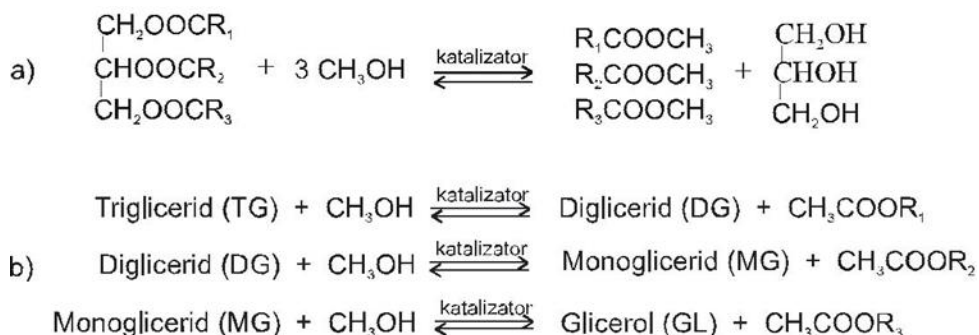
2.2. Dobijanje biodizela reakcijom transesterifikacije

Transesterifikacija je najkorišćenija reakcija za sintezu alkil estara masnih kiselina. Transesterifikacija je sinonim za alkoholizu, odnosno reakciju alkohola i estera u kojoj dolazi do zamene jedne alkil grupe drugom. Ako se kao alkohol koriste metanol ili etanol, onda se ravnopravno koriste termini metanoliza i etanoliza.

U reakciji transesterifikacije jedan mol TAG reaguje sa tri mola metanola, pri čemu nastaju tri mola metil estara masnih kiselina i jedan mol glicerola. Transesterifikacija se, u stvari, sastoji od tri uzastopne, povratne reakcije u kojima se TAG prevode najpre u diacilglicerol (DAG), zatim u monoacilglicerol (MAG) i na kraju u glicerol, dok u svakom stupnju nastaju MEMK, kao što je prikazano na shemi 1.

Sve tri reakcije su povratne i odigravaju se u višku metanola radi favorizovanja reakcije udesno. U svakom stupnju troši se po jedan mol metanola. Reakcija metanolize je višefazna jer su na početku metanol i masti dve nemešljive komponente, kao i proizvodi, glicerol i MEMK, na kraju reakcije. U toku reakcije nastali glicerol prelazi u metanolnu fazu, a nastali metil estri u uljnu fazu. Na kraju reakcije, u reakcionoj smeši se formiraju dva sloja. U gornjem sloju su nastali metil estri

i mali procenat neizreagovanih TAG, kao i DAG i MAG. U donjem sloju je alkoholna faza sa neutrošenim metanolom i glicerolom.



Shema 1. Metanoliza TAG: a) ukupna reakcija i b) tri uzastopne i reverzibilne reakcije (R₁, R₂ i R₃ – alkil grupe masnih kiselina)

Biodizelom se smatraju samo smeše MEMK koje imaju svojstva propisana standardom za biodizel, kao što su, na primer, EN 14214 u Evropi ili ASTM D6751 u Sjedinjenim Američkim Državama, dok ostale spadaju u biogoriva. Standard kvaliteta biodizela EN 14214 i metode analize svojstava biodizela su prikazani u tabeli 2.1.

Alkoholi koji se najčešće koriste u ovim reakcijama jesu metanol i etanol zbog visoke reaktivnosti i pogodnih osobina. Reakcija etanolize ima niz prednosti (etanol je rastvorljiviji u uljima od metanola, etil estri masnih kiselina imaju veći cetanski broj i veći toplotni sadržaj), ali je teže razdvajanje faza (glicerola i etil estara masnih kiselina), tako da za dobijanje biodizela reakcija metanolize ima prednost u odnosu na etanolizu. Na češću primenu metanola utiče i njegova manja cena.

Sirovine za proizvodnju biodizela mogu se svrstati u četiri grupe: sirova biljna ulja (jestiva i nejestiva), životinjske masti, otpadna jestiva ulja i masti i alge. Deset zemalja u svetu, počev od Malezije, Indonezije i Argentine, preko SAD, Brazila, Holandije, Nemačke i Filipina do Belgije i Španije, kolektivno čine više od 80 % ukupnog potencijala za proizvodnju biodizela (Balat, 2011). Osnovne sirovine za proizvodnju biodizela u ovim zemljama su životinjske masti (20 %), sojino ulje (28 %), palmino ulje (22 %)(Banković–Ilić i sar., 2014).

Tabela 2.1 EN 14214 standard kvaliteta biodizela i metode analize (<http://biodiesel.nu>)

Karakteristika	Jedinica	Minimum	Maksimum	Metod analize
Udeo estara	%	96,5		prEN 14103
Gustina (15°C)	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozitet (40°C)	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 310
Temperatura paljenja	°C	>101		ISO / CD 3679
Sadržaj sumpora	mg/kg		10	
Koksnostatak (iz 10 % ostatka destilacije)	%		0,3	EN ISO 10370
Cetanski broj	–	51,0		EN ISO 5165
Sulfatni pepeo	%		0,02	ISO 3987
Sadržaj vode	mg/kg		500	EN ISO 12937
Nečistoće	mg/kg		24	EN 12662
Korozija prema bakru 3h/50°C	stepen korozije	1	1	EN ISO 2160
Oksidaciona stabilnost, 110°C	Čas	6		pr EN 14112
Kiselinski broj	mg KOH/g		0,5	pr EN 14104
Jodni broj	–		120	pr EN 14111
Udeo metil linoleata	%		12	pr EN 14103
Polinezasićeni metil estri (≥ 4 dvostrukih veza)	%		1	
Udeo metanola	%		0,2	pr EN 14110
Udeo monoglicerida	%		0,8	pr EN 14105
Udeo diglicerida	%		0,2	pr EN 14105
Udeo triglicerida	%		0,2	pr EN 14105
Slobodni glicerol	%		0,02	pr EN 14105 pr EN 14106
Ukupni glicerol	%		0,25	pr EN 14105
Grupa metala I (Na + K)	mg/kg		5	pr EN 14108 pr EN 14109
Grupa metala II (Mg+Ca)	mg/kg		5	pr EN14538
Sadržaj fosfora	mg/kg		10	pr EN 14107

Biljna ulja i životinjske masti sadrže uglavnom TAG, a manje DAG i MAG. Neke od ovih sirovina sadrže i SMK. Masne kiseline koje ulaze u sastav uobičajenih biljnih ulja i životinjskih masti mogu biti zasićene (najčešće, miristinska, palmitinska i stearinska kiselina) i nezasićene (obično oleinska, linolna i linoleinska kiselina). Zasićene masne kiseline imaju veći cetanski broj i manje su sklona oksidaciji od nezasićenih jedinjenja, ali imaju tendenciju da kristališu na visokim

temperaturama (Canakci, 2007). Ulja i masti imaju slične hemijske strukture i fizičke osobine, kao što su: hidrofobnost, nepolarnost i rastvorljivost u organskim rastvaračima. Sadržaj zasićenih masnih kiselina određuje glavnu razliku između njih (Karmakar i sar., 2010). Ulja su uglavnom tečna na sobnoj temperaturi, a mnoge životinjske masti, među njima i svinjska mast, su čvrste zbog visokog sadržaja zasićenih masnih kiselina (Öner i Altun, 2008). Zbog ove razlike životinjske masti nisu pogodne za proizvodnju biodizela u istoj meri kao biljna ulja.

2.3. Načini izvođenja reakcije metanolize

Na osnovu prisustva, odnosno odsustva katalizatora metanoliza može biti katalizovana ili nekatalizovana. Katalizovana metanoliza se izvodi uz prisustvo hemijskih (baznih ili kiselih) katalizatora ili enzima. Na osnovu rastvorljivosti katalizatora u reakcionoj smeši metanoliza može biti homogena ili heterogena.

2.3.1. Katalizovana metanoliza

Na osnovu korišćenog katalizatora metanoliza može biti hemijski (bazno ili kiselo) i enzimski katalizovana metanoliza.

2.3.1.1. Hemijski katalizovana metanoliza

Homogeni hemijski katalizatori su najčešće alkalni hidroksidi i metoksidi. Različite grupe heterogenih katalizatora, kao što su: metali, čvrste baze i kiseline, mogu se, takođe, koristiti za efikasno konvertovanje ulja i masti do estara (Salvi i Panwar, 2008). Bazno katalizovana metanoliza je najviše korišćeni način za dobijanje biodizela. Prednosti baznih katalizatora u odnosu na kisele je u tome što je bazno katalizovana reakcija brža od kiselo katalizovane na istoj temperaturi, veći je stepen konverzije TAG za kraće vreme i koristi se manja količina alkohola, kao i jeftinija oprema (Stamenković, 2008). Nedostatak bazne katalize je u tome što su bazni katalizatori osetljivi na prisustvo vode i SMK, zbog toga što može doći do saponifikacije i smanjenja aktivnosti katalizatora. Kako bi se izbegla saponifikacija ili smanjio njen negativan efekat, poželjno je izvršiti anhidrovanje reaktanata ili dodati katalizator u višku. Sadržaj vode više utiče na smanjenje brzine reakcije jer se voda izdvaja kod rastvaranja baznog katalizatora u alkoholu (Ma i Hanna 1999). Kalijum–hidroksid je jako pogodan kao katalizator u reakciji metanolize jestivih ulja sa malim sadržajem vode i SMK zbog niza specifičnosti (Stamenković, 2008):

- visok prinos metil estara,
- brzo razdvajanje faza nakon završetka reakcije,
- smanjena tendencija nastajanja sapuna i
- prečišćavanjem glicerola fosfornom kiselinom, dobija se kalijum dihidrogen fosfat koji se može koristiti kao đubrivo.

Kiselo katalizovana metanoliza je sporija i odigrava se na višoj temperaturi. Zbog visoke temperature reakcije, moguće je nastajanje sporednih neželjenih proizvoda, kao što su dialkil etri i etri glicerola. Prednost kiselih katalizatora je u tome što katalizuju esterifikaciju SMK, što je prednost kod sirovina sa većim sadržajem SMK. Kao i kod bazno katalizovane metanolize, prisustvo vode negativno utiče na kiselo katalizovanu metanolizu. U reakciji kiselo katalizovane metanolize masti sa visokim sadržajem SMK oslobađa se voda zbog esterifikacije SMK, koja utiče na smanjenje prinosa metil estara.

Najčešće istraživana heterogena bazno katalizovana metanoliza je sa oksidima zemnoalkalnih metala kao katalizatorima. Njihova aktivnost raste sa povećanjem baznosti ($MgO < CaO < SrO < BaO$). Od oksida zemnoalkalnih metala, najviše je ispitivan CaO, čija aktivnost zavisi od temperature kalcinacije (Lopez Granados i sar., 2007). $Ca(OH)_2$ je manje katalitički aktivan. Takođe, može da se koristi i kalcijum–metoksid. Korišćeni su još $CaCO_3$ (slaba aktivnost) koji praktično ne poseduje katalitičku aktivnost na umerenim uslovima. U reakcijama heterogene bazno katalizovane metanolize mogu se koristiti jonoizmenjivačke smole, koje su interesantne zbog niske cene i mogućnosti ponovnog korišćenja, kao i zeoliti i zeoliti modifikovani jonskom razmenom alkalnih katjona. Brzina heterogeno katalizovane metanolize je u početku mala zbog masenoprenosnih ograničenja, pošto se sistem sastoji od tri faze (čvrsta–katalizator i dve tečne: metanol i ulje). Poboljšanja heterogeno katalizovane metanolize podrazumevaju povećanje brzine reakcije i povećanje prinosa metil estara. To se postiže stvaranjem visoko aktivnih katalizatora koji ne gube aktivnost u reakcionoj smeši. Povećanje katalitičke aktivnosti postiže se korišćenjem katalizatora na nosaču kojim se povećava aktivna površina. Nosači katalizatora moraju biti termički stabilni, da imaju odgovarajuću poroznost i specifičnu površinu, kao i da spreče izluživanje katalizatora (Miladinović i sar., 2010). Za dobijanje katalizatora na nosaču najčešće se primenjuju dva postupka: metoda vlažne impregnacije prekursora aktivnog katalizatora na nosaču

i sol–gel postupak, a kao katalizatori u ovom slučaju se koriste oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala. Kao nosači, do sada su istraživani alumina (Al_2O_3), silika (SiO_2), ZnO i MgO.

Novi pravac u razvoju heterogeno katalizovane metanolize obuhvata istraživanja bifunkcionalnih i jako kiselih katalizatora koji istovremeno katalizuju i reakciju esterifikacije SMK i metanolize TAG. Primenom ovih katalizatora moguća je sinteza biodizela iz jeftinih uljnih sirovina, kao što su korišćena i otpadna ulja (sa visokim sadržajem SMK) (MacLeod i sar., 2008).

Novijim istraživanjima se pokušava da se poveća katalitička aktivnost CaO, radi otvaranja mogućnosti razvoja kontinuiranih postupaka heterogeno katalizovane metanolize. CaO je pogodan zbog njegove relativno velike baznosti, male rastvorljivosti u metanolu, mogućnosti dobijanja iz jeftinih, prirodnih sirovina i lakog rukovanja. Ipak, primena CaO u komercijalnim postupcima sinteze biodizela je ograničena zbog relativno male brzine reakcije, pa se istraživanja usmeravaju ka prevazilaženju ovog nedostatka. Otkriveno je da se impregnacijom CaO na nosaču mogu poboljšati njegove katalitičke karakteristike. Time se sprečava luženje katalizatora koje predstavlja problem u reakcijama sa čistim CaO. Sa ciljem da se unapredi reakcija metanolize istraživani su i mešoviti oksidi CaO i dugih metalnih oksida (Miladinović i sar., 2010).

Kao i kod homogene, na heterogenu metanolizu utiče više faktora: molski odnos metanol–ulje, temperatura reakcije, kosolventi, čistoća reaktanata, intenzitet mešanja i vrsta, količina i priprema katalizatora.

Heterogeno katalizovana metanoliza izvodi se pri većem molskom odnosu metanola i ulja od stehiometrijski potrebnog, kako bi se ravnoteža povratne reakcije pomerila ka nastajanju metil estara. Opseg molskih odnosa istraživanih u reakcijama heterogene metanolize iznosi od 4,5:1 do 275:1 (Stamenković, 2008). Reakcija se odvija između molekula metanola (metoksidnog jona) adsorbovanih na aktivnim centrima katalizatora i molekula TAG prisutnih u tečnoj fazi po Eley–Rideal mehanizmu (Dossin i sar., 2004). Povećanjem molskog odnosa metanol–ulje povećava se pogonska sila adsorpcije, a pritom i brzina reakcije. Međutim, povećanje molskog odnosa metanol–ulje utiče na brzinu reakcije do određene vrednosti, iznad koje nema više uticaja na prinos metil estara (Xie i sar., 2006).

Količina katalizatora ima veliki uticaj na brzinu reakcije i prinos metil estara. Heterogeno katalizovana metanoliza se odvija u prisustvu veće količine katalizatora u odnosu na homogeno katalizovanu. Veća koncentracija katalizatora uglavnom povećava prinos metil estara, ali i znatno poskupljuje sam proces, dok mala količina ne omogućava da se reakcija odigra do kraja. Stoga je potrebno pronaći optimalnu količinu katalizatora.

Heterogeno katalizovana metanoliza je istraživana u širokom opsegu temperatura od sobne do 300°C (Reddy i sar., 2006). Sa porastom temperature raste i brzina reakcije. Međutim, najveći broj istraživanja je izvršen na temperaturi ključanja metanola. Od vrste katalizatora zavisi optimalna temperatura reakcije. Vreme trajanja reakcije zavisi od primenjene metode i operativnih uslova. Na temperaturi ključanja metanola prinos metil estara u metanolizi katalizovanoj sa CaO od 93 % se postiže za 1 h (Kouzu i sar., 2008a), dok se u natkritičnim uslovima ova reakcija završava za samo 6 min, a konverzija je potpuna (Demirbas, 2007).

Pošto se ulje i metanol ne mešaju, reakciona smeša u reakciji heterogeno katalizovane alkoholize predstavlja trofazni sistem. Kako bi se poboljšalo mešanje reaktanata i ubrzala reakcija kao rezultat povećane kontaktne površine između reaktanata, a i između reaktanata i čvrstog katalizatora, reakcionoj smeši se dodaje odgovarajući kosolvent, a najčešće tetrahidrofuran (Miladinović i sar., 2010).

CaO se, kao katalizator, koristi već dugi niz godina, jer CaO, za razliku od mnogih drugih čvrstih katalizatora, može biti pripremljen na jednostavan način. Tri faktora utiču na pripremu aktivnog CaO kao katalizatora (Kouzu i Hidaka, 2012):

- temperatura kalcinacije,
- atmosfera u kojoj se vrši kalcinacija (vazduh, N₂) i
- polazno jedinjenje (prekursor) iz kojeg se dobija CaO.

Obično CaO zahteva toplotnu aktivaciju (kalcinaciju) da bi se uklonili adsorbovani CO₂ i vlaga. Katalitička aktivnost CaO veoma zavisi od temperature kalcinacije (Lopez Granados i sar., 2007; Veljković i sar., 2009). Uobičajena temperatura kalcinacije je 550 °C (Veljković i sar., 2009) do 700 °C (Lopez Granados i sar., 2007). Negativna strana CaO je izluživanje kalcijuma u reakcionu smešu. Da bi se spečilo izluživanje katalizatora, predloženo je nanošenje katalizatora na odgovarajući nosač. Najčešće korišćeni nosači su alumina, silika, silika–alumina, zeolit itd.

Nanošenjem CaO na nosač se može povećati i njegova aktivnost, kao i baznost, a tako se smanjuju masenoprenosna ograničenja (Miladinović i sar., 2010). Potvrđeno je i da se katalizator CaO može ponovo koristiti bez smanjenja aktivnosti. Reakcija je ponovljena tri puta sa ponovnim korišćenjem katalizatora, pri čemu je postignut stepen konverzije od 92 % (Huaping i sar., 2006).

U poređenju sa homogenim baznim katalizatorima, reakcija katalizovana CaO daje mnogo veći prinos biodizela (oko 90 %) kada se koriste otpadna ulja (sa 6,6–6,8 % SMK) u poređenju sa samo 46% i 61 % prinosa korišćenjem NaOH, odnosno KOH (Boey i sar., 2009). To dokazuje tolerantnost CaO kao katalizatora prema uljima sa niskim sadržajem SMK. Pored toga, CaO ima prednosti u odnosu na tradicionalne alkalne katalizatore u nižoj ceni, lakšem manipulisanju i jednostavnijem procesu dobijanja biodizela. Među načinima za poboljšanje katalitičke aktivnosti čistog CaO je metoda hidratacije i dehidratacije (Yoosuk i sar., 2010). CaO dobijen na ovaj način ima mnogo veću specifičnu površinu i količinu baznih aktivnih centara i može dati prinos MEMK do 94 % za manje od 1 h pri molskom odnosu metanola i ulja od 15:1 i 7 % katalizatora.

2.3.1.2. Enzimski katalizovana metanoliza

Enzimski katalizatori, lipaze, imaju visoku katalitičku aktivnost u medijumima sa malim sadržajem vode, mogu istovremeno da katalizuju alkoholizu TAG i esterifikaciju SMK i često se koriste u reakciji transesterifikacije otpadnih životinjskih masti. Za upotrebu enzima nije potrebna komplikovana aparatura, nema dodavanja viška metanola i temperatura reakcije je niska. Prisustvo vode i SMK ne utiče u velikoj meri na reakciju, a nema ni otpadnih voda. Prečišćavanje biodizela i glicerola nakon reakcije nije potrebno. Imobilizacija enzima, omogućava ponovnu upotrebu enzima. Nedostatak ovog procesa je visoka cena enzima, kao i spora alkoholiza, zbog čega je uvođenje ovog procesa u industrijske razmere još uvek neprofitabilno (Watanabe i sar., 2000). Mana je i nestabilnost enzima u prisustvu metanola, ali se to rešava imobilizacijom, čime se, pored ponovne upotrebe, dobija na stabilnosti i aktivnosti enzima (Iso i sar., 2001; Soumanou i Bornscheuer, 2003).

2.3.2. Nekatalizovana metanoliza

Nekatalizovana metanoliza se izvodi u natkritičnim uslovima za metanol, tj. pri visokom pritisku i temperaturi. Kritična temperatura i pritisak za metanol iznose 239 °C i 8,09 MPa (Warabi i sar., 2004). U dosadašnjim istraživanjima istraživan je uticaj pritiska, temperature i početnog odnosa

reaktanata (molski odnos metanol:ulje) na prinos MEMK. Visok molski odnos obezbeđuje veliku kontaktnu površinu između metanola i TAG, što dovodi do brže konverzije. Na višim temperaturama moguća je kompletna konverzija TAG, ali je prinos metil estara manji zbog termičke razgradnje proizvoda metanolize. Prisustvo SMK i vode u reakcionoj smeši nema negativan uticaj na prinos metil estara (Warabi i sar., 2004). U postupku natkritične alkoholize SMK se brzo prevode u odgovarajuće estre i time doprinose ostvarenju većeg stepena konverzije TAG i većeg prinosa MEMK. Prisustvo vode ima, takođe, pozitivan efekat na nastajanje MEMK u natkritičnom metanolu, pre svega zbog činjenice da se pod uticajem vode ubrzava hidroliza TAG, pri čemu nastaju SMK koje zatim znatno brže reaguju u reakciji esterifikacije, dajući odgovarajuće MEMK (Kusdiana i Saka, 2004).

2.3.3. Poređenje različitih postupaka dobijanja biodizela

Podaci dati u tabeli 2.2 omogućuju poređenje hemijski i enzimski katalizovanog i nekatalizovanog postupka dobijanja biodizela. Mada bazno katalizovana metanoliza daje visok stepen konverzije TGA za kratko reakciono vreme, enzimski katalizovana metanoliza je energetski manje zahtevan proces u kome se prisutne SMK efikasno konvertuju u metil estre, bez negativnog efekta na tok reakcije. Kratko vreme trajanja reakcije nekatalizovane metanolize posledica je njene velike brzine zbog potpunog rastvaranja metanola u ulju i nastajanja homogene smeše u natkritičnim uslovima za metanol. Ukupna brzina reakcije hemijski katalizovane metanolize je manja, zbog male rastvorljivosti metanola u ulju: 11–13 % na temperaturama 65–80 °C. Veliki prinosi metilestara u nekatalizovanoj metanolizi posledica su istovremenog odigravanja i reakcije metanolize TAG i esterifikacije SMK, koje u slučaju bazno katalizovane metanolize podležu reakciji saponifikacije (Ma i Hanna, 1999).

U industrijskim uslovima najviše se koristi bazno katalizovana metanoliza. Ovaj postupak ima značajne prednosti, ali i nedostatke koji se odnose prvenstveno na proces izdvajanja i prečišćavanja proizvoda. Biodizel dobijen ovim procesom se mora prečistiti višestrukim ispiranjem toplom vodom radi uklanjanja metanola, katalizatora i proizvoda saponifikacije, čime se stvara problem otpadnih voda.

Tabela 2.2 Poređenje hemijski i enzimski katalizovane i nekatalizovane metanolize (Ma i Hanna, 1999)

Parametar	Hemijski katalizovana		Enzimski katalizovana	Nekatalizovana
	Bazno	Kiselo		
Reakcioni uslovi	0,1 Mpa 60–70 °C	0,1 MPa 55–80 °C	0,1 MPa 30–50 °C	>8,09 MPa >239,4 °C
SMK u sirovinama	Proizvodi saponifikacije	MEMK	MEMK	MEMK
Voda u sirovinama	Ometa reakciju	Ometa reakciju	Zavisi od vrste i oblika lipaze i prisustva rastvarača	Nema uticaja na prinos
Količina metanola	U višku	U višku	U stehiometrijskoj količini	U velikom višku
Prinos MEMK	Normalan	Normalan	Viši	Visok
Izdvajanje glicerola	Teško	Teško	Lako	Lako
Prečišćavanje MEMK	Višestruko ispiranje	Višestruko ispiranje	Nepotrebno	Nepotrebno
Cena katalizatora	Niska	Niska	Relativno visoka	–
Vreme trajanja reakcije	1–4 h	1–8 h	>10 h	120–240 s

2.4. Proizvodnja biodizela iz životinjskih masti

Različite masti, prerađene ili otpadne, mogu se koristiti kao sirovine za proizvodnju biodizela, i to: loj od domaćih goveda i ovaca, svinjska mast i salo, pileća mast i riblje ulje u sirovom stanju. Otpadne masti koje nastaju u mesoprerađivačkoj i prehrambeno–uslužnoj delatnosti mogu biti odlična sirovina za dobijanje biodizela zbog njihove male cene (Janaun i Ellis, 2010).

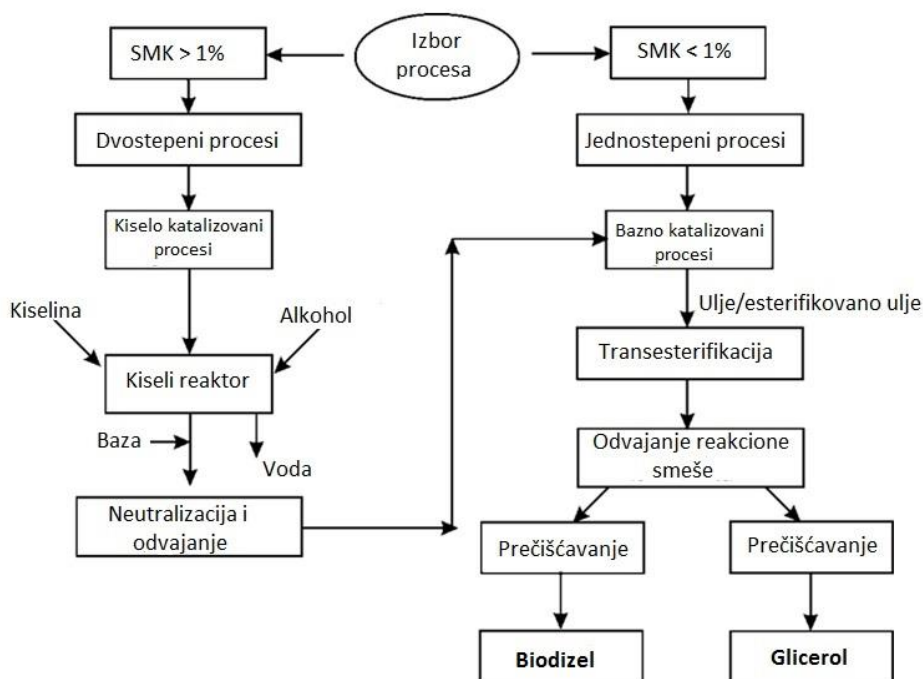
U poslednjoj deceniji, proizvodnja biodizela u svetu je naglo porasla, tako da je ona dostigla nivo od čak $2,34 \cdot 10^7 \text{ m}^3$ u 2011. godini. Proizvodnja biodizela u svetu je najveća u SAD ($3,7 \cdot 10^6 \text{ m}^3$), dok je u Evropi, Nemačka najveći proizvođač sa proizvodnjom od $3,0 \cdot 10^6 \text{ m}^3$. U 2008. godini, širom sveta, oko jedan milion tona biodizela je proizvedeno od otpadnih proizvoda, što je skoro 10 % od ukupne proizvodnje biodizela u istoj godini (<http://www.worldrenderers.org>). Jedan kilogram otpadne masti može biti konvertovan u kilogram biodizela. Međutim, količine otpadnih masti su ograničene, tako da ove sirovine nikada neće zadovoljiti svetske potrebe goriva.

Danas je visoka proizvodna cena biodizela glavna prepreka za njegovu komercijalnu proizvodnju. Glavni ekonomski parametar formiranja proizvodne cene biodizela je cena sirovine. Zbog

povoljnijih cena životinjskih masti u poređenju sa biljnim uljima, one nude ekonomsku prednost. Kada se uporede troškovi tradicionalne transesterifikacije biljnih ulja (oko 0,6–0,8 US \$ po litru) i otpadnih životinjskih masti (0,4–0,5US \$ po litru), trenutno najjeftinija opcija je proizvodnja biodizela iz otpadnih masnoća (Balat, 2011). Upotreba otpadnih životinjskih masti za proizvodnju biodizela može pomoći da se cena biodizela smanji, ali su potrebna dalja istraživanja i ulaganja u ovakav tehnološki razvoj.

2.4.1. Opšte odlike i procesi homogeno katalizovane metanolize životinjskih masti

Osnovna odlika homogeno katalizovane metanolize je u tome da je katalizator rastvoren u reakcionoj smeši. Homogeni katalizatori mogu biti kiseline i baze. U zavisnosti od sadržaja SMK u sirovini, homogena kataliza može biti jednostepena, kada se koristi kiselina ili baza kao katalizator, a može biti i dvostepena kada se oba katalizatora uključuju u reakciji. Opšta šema procesnih koraka homogene katalizovane alkoholize je prikazana na slici 2.1.



Slika 2.1 Opšta šema procesnih koraka homogene katalizovane alkoholize otpadnih masti

Različiti jednostepeni i dvostepeni procesi homogeno katalizovane alkoholize otpadnih životinjskih masti su istraživani s ciljem postizanja visokog prinosa biodizela. Reakcioni uslovi

obično uključuju molski odnos alkohol:ulje 6:1, količinu katalizatora oko 1 % (od mase otpadne masti) i temperaturu od 60 °C. Uobičajeno vreme trajanja procesa je do 1 h (Banković–Ilić i sar., 2014). Pregled dosadašnjih istraživanja jedno– i dvostepenih procesa homogeno katalizovane transesterifikacije životinjskih masti je dat u tabelama 2.3, 2,4 i 2.5. Ove tabele uključuju podatke o vrsti masti, reaktoru, tipu katalizatora, reakcionim uslovima i efikasnosti procesa izražen preko stepena konverzije TAG ili prinosa MEMK.

2.4.1.1. Jednostepeni procesi

Obično, otpadne masti sadrže visok sadržaj SMK, što je glavni faktor koji određuje upotrebu baznog ili kiselog katalizatora u procesu sinteze biodizela preko reakcije transesterifikacije. Prisustvo baznih katalizatora u reakcionoj smeši utiče na formiranje sapuna, gubitak katalizatora i smanjenje prinosa. Bazni katalizatori imaju negativan uticaj na ekonomiju, tako što iznuđuju komplikovan proces odvajanja finalnih proizvoda (biodizel i glicerol). Dakle, korišćenje baznih katalizatora je poželjno kada otpadne životinjske masti imaju niži sadržaj SMK. S druge strane, kiseli katalizatori imaju sposobnost da katalizuju reakcije esterifikacije SMK i transesterifikacije TAG u isto vreme. Upotreba kiselih katalizatora u reakciji transesterifikacije ima prednosti zbog manje osetljivosti na veliki sadržaj SMK u jeftinim sirovinama (> 6 %) (Vyas i sar., 2010). Međutim, u odnosu na bazno katalizovane procese, kiselo–katalizovani procesi zahtevaju duže vreme reakcije, veću reakcionu temperaturu i veći molski odnos alkohola i sirovine (Bhatti i sar., 2008; Encinar i sar., 2011). Sadržaj vode je još jedan važan faktor koji utiče na konverziju TAG. Štaviše, voda ima veći negativan efekat na reakciju transesterifikacije od prisustva SMK. Obično, sadržaj vode u otpadnim životinjskim mastima je relativno nizak, ali u slučaju baznih katalizatora, konverzija se neznatno smanjuje kada je prisutno više vode. Kada se koristi kiseli katalizator, dodatak samo 0,1 % vode može da izazove smanjenje prinosa.

Tabela 2.3 Pregled dosadašnjih istraživanja jednostepenih procesa homogene bazno katalizovane transesterifikacije životinjskih masti (Banković–Ilić i sar., 2014)

Vrsta masti	Vrsta, zapremina reaktora, cm ³ / vrsta mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Vrsta alkohola	Alkohol: mast, mol/mol	Katalizator / količina, % u odnosu na mast	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi		Referenca
						Reakcioni uslovi	Prinos (konverzija), % / vreme, h	
Goveđa mast	Cevni ^a	Metanol		KOH / 2	65		(95) / 1,5	Moraes i sar. (2008)
Goveđi loj	Poluindustrijski ^a / mehanička, 400	Metanol	6:1	KOH/ 1,5	65		(96,4) / 3	Da Cunha i sar. (2009)
Goveđi loj	Sud, 2000 / mehanička, 600	Metanol	6:1	KOH/ 0,5	60		(91) / 1 (92) ^b / 0,02	Teixeira i sar. (2009)
Goveđi loj	Balon / 150	Metanol	3:1 – 12:1	KOH/ 0,75–1,75	55–65	6:1, 1,25 %, 65 °C	87,4 / 2	Hoque i sar. (2011)
Goveđi loj	Balon / magnetna	Metanol	9:1	NaOH/ 0,6	20		(96,3) ^c / 0,083	Liu i sar. (2011)
Loj	Balon, 1000 / magnetna	Metanol	6:1	NaOH/ 0,5	60		–/ 3	Öner i Altun (2009)
Loj	Balon/ magnetna	Metanol	6:1	KOH/ 1,5	50–55		55,6 / 1	Fröhlich i sar. (2010)
Pačji loj	Balon, 500 / mehanička, 600	Metanol	3:1–18:1	KOH/ 0,5–3	55–85	6:1, 1 %, 65 °C	97,1 / 3	Chung i sar. (2009)
Goveđi loj Svinjska mast Živinska mast	Balon, 1000 / tresilica, 60	Metanol	6:1	KOH/ 0,8	60		90,8 / 2 91,4 / 2 76,8 / 2	Mata i sar. (2010, 2011)
Živinska mast	Balon, 250 / mehanička, 900		3:1–7:1	KOH/ 0,34–0,41	60	6:1, 0,38 %	95,2 / 1,5	Panneerselvam i sar. (2011)

Nastavak tabele

Živinska mast	Balon / 150	Metanol	3:1–12:1	KOH/ 0,75–1,75	55–65	6:1, 1,25 %, 65 °C	89,2 / 2	Hoque i sar. (2011)
Živinska mast Ovčja mast	Balon, 250 / magnetna, 130	Metanol	33,5 cm ³ : 120 g	KOH/ 1,5	30		88,4 / 1 78,3 / 1	Bhatti i sar. (2008)
Svinjska mast	Balon, 1000/ propelerska	Metanol	3,48:1– 8,52:1	KOH/ 0,16–1,84	24,8– 75,2	7,5:1, 1,26 %, 65 °C	97,8 / 0,33	Jeong i sar. (2009)
Smeša sojinog ulja i svinjske masti (1:4 w/w)	Balon, 1000 / magnetna	Metanol	6:1	NaOH/ 0,8	60		88,6 / 1	Dias i sar. (2008)
Somova mast	–	Metanol	6:1 12:1	KOH/ 0,8 KOH/ 0,8	50 47		92,7/ 0,75 92,7 ^d / 0,33	Huong i sar. (2011)

^a Kapacitet, 800 kg/day. ^b Ultrazvučni zagrevanje (400 W, 24 kHz). ^c Radio frekventno zagrevanje (0.7 kW, 27.12 MHz). ^d Ultrazvučni zagrevanje (20 kHz).

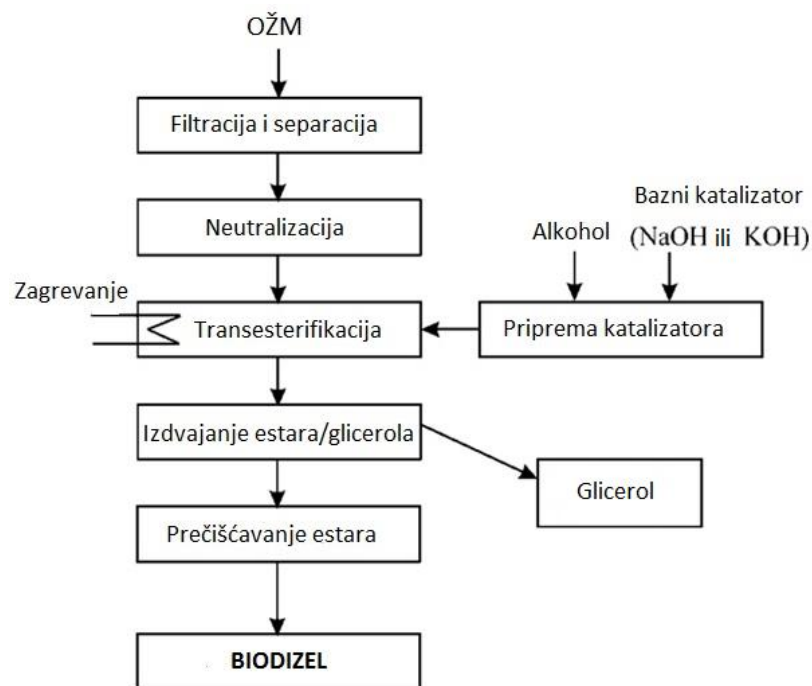
Tabela 2.4 Pregled dosadašnjih istraživanja jednostepenih procesa homogene kiselo katalizovane transesterifikacije životinjskih masti (Banković–Ilić i sar., 2014)

Vrsta masti	Vrsta, zapremina reaktora, cm ³ / vrsta mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Vrsta alkohola	Alkohol: mast, mol/mol	Katalizator / količina, % u odnosu na mast	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi		Referenca
						Reakcioni uslovi	Prinos (konverzija), % / vreme, h	
Živinska mast	Balon, 250 / magnetna, 130	Metanol	30:1	konc. H ₂ SO ₄ / 25–100	30–60	50 °C, 25 %	99 / 24	Bhatti i sar. (2008)
Ovčja mast						60 °C, 50 %	93,2 / 24	
Mast (10,7% SMK)	Reaktor, 1000 / mehanička	Metanol	6:1–18:1	H ₂ SO ₄ / 5–9	35–65	6:1, 9 %, 60 °C	89 / 48	Encinar i sar. (2011)
Mast (10–15% SMK)	–	Etanol	– ^a	H ₂ SO ₄ / 10	50–90	50 °C, 100 %	(78) / 2	Tashtoush i sar. (2004)
Masti i ulja	Boca, 250 / tresilica, 200	Metanol	10:1–26:1	H ₂ SO ₄ / 1–10	30	20:1, 10 %	93,8 ^b / 24	Montefrio i sar.. (2010)
			10:1–26:1	Fe ₂ (SO ₄) ₃ / 1–10	30	26:1, 10 %	45 ^b / 24	

^a Višak alkohola 100 %–200 %. ^b Smanjenje sadržaja SMK (%).

a) Jednostepena homogena bazno katalizovana transesterifikacija otpadnih masti

Opšta šema bazno katalizovane homogene transesterifikacije otpadnih masti prikazana je na slici 2.2. Masna sirovina se najpre podvrgava predtretmanu koji najčešće uključuje separaciju čvrstih nečistoća filtracijom i vode zagrevanjem iznad 100 °C. Ostali deo procesa se ne razlikuje od procesa koji koriste rafinisana biljna ulja. Posle transesterifikacije, razdvajaju se estarska faza od glicerolne faze gravitaciono ili centrifugisanjem. Sirovi biodizel se, zatim, prečišćava pranjem vodom, mada se u poslednje vreme koristi „suvo“ pranje koje se zasniva na primeni adsorbenata ili jono–izmenjivača (Stojković i sar., 2014).



Slika 2.2 Opšta šema bazno katalizovane homogene alkoholize otpadnih masti

Postoji veliki broj važnih faktora koji utiču na brzinu reakcije transesterifikacije i prinos estara, kao što su: vrsta masnoće, prisustvo vode i SMK u sirovinama, koncentracija katalizatora, molski odnos alkohol/mast, vreme reakcije i temperatura.

Vrsta masnoće utiče na prinos estara (Banković–Ilić i sar., 2014). Tako, na primer, veći prinos MEMK se postiže sa pilećom mašću nego sa ovčijim lojem pri istim uslovima metanolize (Bhatti i sar., 2008). Na drugoj strani, prinos estara veći od 90 % ostvaren je sa goveđim i ovčijim lojem

i svinjskom mašću, dok je sa pilećom mašću ostvaren niži prinos (77 %) (Mata i sar., 2010). Čistoća masnoća značajno utiče na prinos metil estara. Prisustvo vode i SMK može negativno uticati na prinos biodizela. Dosadašnja istraživanja ukazuju da sadržaji vode i SMK u otpadnim mastima – sirovini za dobijanje biodizela treba da budu manji od 0,06 % i 0,5 %, respektivno (Mata i sar., 2011). Tako, na primer, pačja mast (Chung i sar., 2009), goveđi loj (Da Cunha i sar., 2009; Teixeira i sar., 2009) i svinjska mast (Jeong i sar., 2009) sa sadržajem SMK manjim od 1 % su bez predtretmana, uspešno konvertovane u MEMK jednostepenom homogenom bazno katalizovanom metanolizom, dok je goveđi loj sa 3,6 % SMK morao da se prethodno termički tretira (Araújo i sar., 2010).

Hidroksidi i metoksidi kalijuma i natrijuma se najviše koriste kao bazni katalizatori, a od njih najčešće KOH i NaOH. Pod istim uslovima reakcije, najveću aktivnost pokazuje KOH, pošto se sa njim ostvaruje veći prinos MEMK (97 %) nego sa NaOH (81,3 %) ili CH_3ONa (83,6%) (Chung i sar., 2009). Optimalna koncentracija baznih katalizatora je u rasponu od 0,5–1,0 %, pa čak do 2 % u odnosu na masu masti (Moraes i sar., 2008), što zavisi od tipa otpadne životinjske masti. Povećanjem količine katalizatora do neke vrednosti povećava se prinos biodizela na konstantnoj temperaturi (Bhatti i sar., 2008; Chung i sar., 2009; Hoque i sar. 2011; Jeong i sar., 2009). Međutim, povećanjem koncentracije katalizatora iznad granične vrednosti, formiraju se sapuni koji otežavaju odvajanje biodizela od glicerola, povećavaju viskoznost biodizela i smanjuju ukupni prinos estara.

Zbog reverzibilnosti transesterifikacije, potrebno je ili dodati metanol u višku ili izdvajati jedan od proizvoda iz reakcione smeše da bi se ravnoteža pomerila u desno. Sa povećanjem molskog odnosa metanola i masti samo do određene vrednosti prinos estara se povećava, posle koje metanol deaktivira katalizator (Chung i sar., 2009; Hoque i sar., 2011; Liu i sar., 2011; Panneerselvam i sar., 2011). U bazno katalizovanoj metanolizi, obično se koristi molski odnos metanola i masti od 6:1 (Da Cunha i sar., 2009; Mata i sar., 2010, 2011; Öner i Altun, 2009; Panneerselvam i sar., 2011; Teixeira i sar., 2009), mada su korišćeni i nešto veći molski odnosi od 7,5:1 (Jeong i sar., 2009) ili 9:1 (Liu i sar., 2011). Veći molski odnos ubrzava reakciju i povećava stepen konverzije, ali otežava separaciju (Šiler–Marinković i sar., 1996).

Temperatura značajno utiče na metanolizu. Sa većom temperaturom reakcija je brža i obrnuto. Najčešće se reakcija transesterifikacije izvodi oko tačke ključanja metanola. Bez obzira na vrstu baznog katalizatora, optimalna temperatura za metanolizu otpadnih masti je oko 60–65 °C (Banković–Ilić i sar., 2014). U izuzetnim slučajevima, kao što su metanoliza pileće masti i ovčijeg loja, reakcija je izvođena na 30 °C, ali su dobijeni mali prinosi MEMK (Bhatti i sar., 2008).

Intenzitet mešanja je jedan od najznačajnijih faktora koji utiču na brzinu transesterifikacije, jer se mešanjem povećava kontaktna površina između reaktanata, što za posledicu ima povećanje brzine prenosa mase i reakcije. Uticaj mešanja je posebno važan u početnoj fazi kada je značajan otpor prenosu mase TAG iz uljne faze prema međufaznoj površini ulje/metanol. Povećanje brzine mešanja pozitivno utiče do određene granice, posle koje dalje povećanje brzine mešanja ne utiče na brzinu reakcije (Stamenković, 2008).

Vreme trajanja reakcije direktna je funkcija njene brzine. S obzirom na činjenicu da se reakcija metanolize odigrava na granici faza i da su reaktanti vrlo malo rastvorni, brzina reakcije metanolize je relativno mala. U pokušajima optimizacije reakcije metanolize pažnja istraživača je bila usmerena ka smanjenju difuzionih ograničenja, putem razvijanja jednofaznih sistema ili primenom efikasnijih načina emulgovanja reaktanata (Stamenković, 2008). Optimizacija postupaka dobijanja biodizela homogenom katalizom obuhvata sve aktivnosti koje vode ka povećanju prinosa MEMK i skraćanju vremena trajanja reakcije. Postizanje visokih stepena konverzije je važno radi zadovoljavanja standarda kvaliteta MEMK kao goriva, koji strogo ograničavaju prisustvo MAG i DAG, i potpunijeg iskorišćenja sirovina. Proces transesterifikacije traje obično oko 1–3 h (Banković–Ilić i sar., 2014), mada je objavljeno i značajno kraće vreme (20 min) za završetak metanolize svinjske masti (Jeong i sar., 2009). Istraživanja novijeg datuma pokazuju da se prinos metil estara može povećati, a vreme trajanja reakcije metanolize junećeg loja skratiti na 1,2 min (Teixeira i sar., 2009), odnosno 5 min (Liu i sar., 2011) primenom ultrazvuka, odnosno zagrevanjem radio talasima.

Retka su istraživanja transesterifikacije masti u protočnim reaktorima. Samo su Da Chunha i sar. (2009) realizovali proizvodnju biodizela iz junećeg loja u poluindustrijskom postrojenju sa kontinualnim radom, ostvarivši visok prinos estara od 96 %.

b) Jednostepena homogena kiselo katalizovana transesterifikacija otpadnih masti

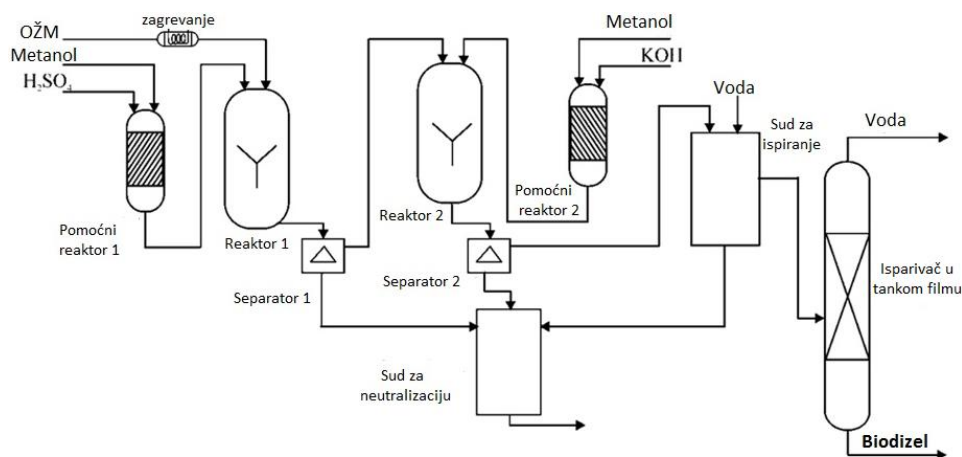
Upotreba kiselih katalizatora u procesima transesterifikacije otpadnih životinjskih masti zahteva duže vreme reakcije i veći molski odnos alkohol/mast nego upotreba baznih katalizatora (Bhatti i sar., 2008; Encinar i sar., 2011; Montefrio i sar., 2010). Međutim, veći prinos estara iz otpadnih masti se postiže kiselim nego baznim katalizatorima (Bhatti i sar., 2008). Najviše korišćeni kiselikatalizator i vrsta alkohola u ovim procesima su sumporna kiselina i metanol (tabela 2.4). Međutim, etanol je bolji od metanola za transesterifikaciju otpadne masti iz restorana (Tashtoush i sar., 2004). Takođe, veća koncentracija alkohola dovodi do veće brzine reakcije (Encinar i sar., 2011). Količina kiselog katalizatora u reakcionoj smeši utiče na prinos biodizela, a optimalna količina je u intervalu od 1 do 5 % računato na masu masti (Canakci i Van Gerpen, 1999; Freedman i sar., 1984). Sa povećanjem koncentracije katalizatora, prinos MEMK se prvo povećava do maksimalne vrednosti, a zatim smanjuje, nezavisno od porekla masti i reakcione temperature (Bhatti i sar., 2008; Encinar i sar., 2011). Veruje se da je reverzibilna priroda reakcije transesterifikacije glavni razlog za ovakvo ponašanje (Bhatti i sar., 2008).

2.4.1.2. Dvostepeni (kiselobazni) procesi

Dvostepeni (kiselobazni) procesi za proizvodnju biodizela se sastoje od kiselokatalizovane esterifikacije (predtretman, prvi korak) za smanjenje količine SMK u otpadnim životinjskim mastima ispod 0,5 % (Mata i sar., 2011), odnosno ispod 2 mg KOH/g (Liu, 1994; Mittelbach i sar., 1992), i baznokatalizovane transesterifikacije TAG esterifikovane sirovine (drugi korak). Opšta šema dvostepenog procesa homogeno katalizovane alkoholize prikazana je na slici 2.3. Ovo je način da se prednosti oba katalizatora iskoriste u sprečavanju formiranja sapuna i dobije veći prinos biodizela, pri blagim reakcionim uslovima, u odnosu na jednostepeni proces. Nedostatak ovog procesa u odnosu na jednostepeni su veći troškovi proizvodnje. Međutim, pokazano je da sa istom sirovinom jednostepena bazno katalizovana alkoholiza rezultuje manjim prinosom estara od dvostepenog procesa (Fröhlich i sar., 2010).

Prikaz radova koji se bave dvostepenim procesima dobijanja biodizela iz otpadnih životinjskih masti je dat u tabeli 2.5. Analiza ovih radova je dovela do zaključka da efikasnost esterifikacije u prvom stupnju i prinos estara u drugom stupnju zavise od vrste masti, tipa i količine katalizatora, molskog odnosa alkohol/ulje, temperature i vremena trajanja reakcija (Banković–Ilić i sar., 2014). Sumporna kiselina, odnosno KOH se najčešće koriste kao katalizatori u prvom, odnosno drugom stupnju dvostepenog procesa, pri čemu njihova količina varira u rasponu 0,5 do 20 %, odnosno 0,4

do 1,0 %. Metanol se uglavnom koristi u oba koraka dvostepenog procesa dobijanja biodizela iz otpadnih životinjskih masti. Optimalni molski odnos metanol/mast je u rasponu od 6:1 do 40:1, dok je optimalna temperatura blizu tačke ključanja metanola, odnosno u rasponu od 60–65 °C.



Slika 2.3 Opšta šema dvostepenog procesa homogeno katalizovane alkoholize otpadnih masti

2.4.2. Opšte odlike i procesi heterogeno katalizovane metanolize

Heterogeno katalizovana metanoliza se smatra novom i boljom tehnologijom dobijanja biodizela zbog njene ekološke i ekonomske prednosti. Heterogeni katalizatori se poslednjih godina sve češće primenjuju u procesima dobijanja biodizela iz otpadnih životinjskih masti umesto homogenih katalizatora. Njihova prednost se ogleda u jednostavnom odvajanju od reakcione smeše, mogućnosti regeneracije i ponovne upotrebe, kao i jednostavnijeg prečišćavanja i boljeg kvaliteta proizvoda reakcije. Pored prednosti, heterogeni katalizatori imaju i nedostatke od kojih su najvažniji problemi vezani za postojanje trofaznog sistema (čvrsto–tečno–tečno) sa izraženim masenoprenosnim ograničenjima koja smanjuju brzinu reakcije. Ovi problemi se prevazilaze velikim molskim odnosom alkohol/mast (mnogo veći od 6:1), velikom količinom katalizatora (2–20 %), višom temperaturom (viša temperatura od sobne) i dugim vremenom trajanja reakcije (čak do 18 h) (Dias i sar., 2012). U nekim slučajevima javljaju se i problemi vezani za njihovu pripremu, zahtev za visoku selektivnost prema dobijanju željenog proizvoda i teškoću u ponovnoj upotrebi (Sharma i sar., 2011).

Tabela 2.5 Pregled dosadašnjih istraživanja dvostepenih procesa homogeno katalizovane konverzije životinjskih masti u biodizel (I – prvi korak: pretretman kiselo katalizovanom esterifikacijom, II – drugi korak: bazno katalizovana transesterifikacija) (Banković–Ilić i sar., 2014)

Vrsta masti	Vrsta, zapremina reaktora, cm ³ / vrsta mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Stepen	Vrsta alkohola	Alkohol: mast, mol/mol	Katalizator / količina, % u odnosu na mast	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi		Referenca
							Reakcioni uslovi	Prinos (konverzija), % / vreme, h	
Loj	Balon, 250 / 900	I	Metanol	3:1–7:1	H ₂ SO ₄ / 1	60	6:1	– / 1	Pannaerse–lvam i Miranda (2011)
		II	Metanol	3:1–7:1	KOH / 0,35–0,4	60	5:1, 0,39 %	94 / 1,5	
Otpadna mast	Vessel, 1000 / magnetna, 700	I	Metanol	20:1	H ₂ SO ₄ / 6–10	40	8 %	– / 1	Görö i sar. (2009)
		II	Metanol	25:1–40:1	NaOH / 0,5–1,5	50–70	35:1, 1 %, 62 °C	89 / 1	
Otpadna mast (10,7% SMK)	Balon, 1000 / mehanička	I	Metanol	3:1–18:1	H ₂ SO ₄ / 0,1–1	35–65	6:1, 0,5 %, 65 °C	94,9 / 4	Encinar i sar. (2011)
		II	Metanol	3:1–12:1	KOH / 0,1–1,5	65	6:1, 0,5 %	97,3 / 2	
Otpadna mast (12,1% SMK)	Balon / magnetna	I	Metanol	20:1–30:1	H ₂ SO ₄ / 1–15	60	30:1, 10 %	93,7 / 1	Alptekin i sar. (2012)
		II	Metanol	4,5:1–7,5:1	KOH / 0,5–1	60	7,5:1, 1 %	92,6 / 1	
Živinska mast	Balon / magnetna	I	Metanol	10:1–40:1	H ₂ SO ₄ / 3–35	60	40:1, 20 %	89,6 / 1,33	Alptekin i Canakci (2010)
		II	Metanol	6:1	KOH / 1	60		87,4 / 4	
Živinska mast	Balon / magnetna	I	Metanol	40:1	H ₂ SO ₄ / 20	60		95 / 1,33	Alptekin i Canakci (2011)
		II	Metanol	6:1	KOH / 1	25 i 60	60 °C	87,5 / 4	
Svinjska mast	Balon, 1000 / magnetna	I	Metanol	6:1	H ₂ SO ₄ / 1–4	4–65	2%, 65 °C	56,5 / 5	Dias i sar. (2009)
		II	Metanol	6:1	NaOH / 1	65		66,2 / –	
Smeša svinjske masti i otpadnog ulja	Balon	I	Metanol		H ₂ SO ₄ / 1,5 ml	55–65			Math i sar. (2010)
		II	Metanol	25–50% vol.	NaOH / 0,3–0,9		40 % vol., 0,3, 65 °C	80 / 1,5	

Nastavak tabele

Loj	Balon/ magnetna	I	Metanol	6:1	KOH/ 1,5	50–55		98,9 / 1	Fröhlich i sar. (2010)
		II	Metanol	70:1	HCl/ 1ml/g	60–65		98,3 / 0,5	
				72:1	BF ₃ / 1ml/g	60–65		97/ 0,5	
				15:1	H ₂ SO ₄ / 1ml/g	60–65		95,3 / 2	
Loj	Balon / magnetna	I	Metanol	63:1	H ₂ SO ₄	60–65		96,9 / 1	Fröhlich i sar. (2010)
		II	Metanol	65:1	KOH/ 1,4–2	50–60	1,5 %	93,1 / 1	
					HCl	60–65		98,5 / 1	
					NaOCH ₃ / 1,4–2	50–60	2 %	94,3 / 1	
Žuta mast	Balon, 1000	I	Metanol	7,4:1–40:1	H ₂ SO ₄ / 5–10	60	20:1, 10 %, 60 °C	–/ 1	Canakci i Van Gerpen (2001)
		II	Metanol	6:1–35:1	NaOCH ₃ / 0,35	Sobna	6:1, 0,35 %	80,5 / 8	
Braon mast	Balon, 1000	I	Metanol	7,4:1–40:1	H ₂ SO ₄ / 5–10	60	20:1, 10 %, 60 °C	–/ 1	Canakci i Van Gerpen (2001)
		II	Metanol	6:1–35:1	NaOCH ₃ / 0,21–0,41	Sobna	6:1, 0,21 %	75,1 / 8	

Katalitička aktivnost heterogenih katalizatora zavisi od prirode katalizatora, veličine i specifične površine čestica, kao i od uslova u kojima se reakcija odvija. Aktivnost se povećava smanjenjem veličine, odnosno povećanjem specifične površine čestica katalizatora. Kao i homogeni, i heterogeni katalizatori se dele na bazne i kisele. Heterogeni katalizovani procesi dobijanja biodizela iz otpadnih životinjskih masti se, takođe, mogu izvoditi kao jedno- i dvostepeni procesi (Banković–Ilić i sar., 2014).

2.4.2.1. Jednostepeni procesi heterogeno katalizovane transesterifikacije otpadnih masti

Pregled dosadašnjih istraživanja jednostepenih procesa heterogeno katalizovane transesterifikacije otpadnih životinjskih masti je dat u tabelama 2.6 i 2.7. Priroda čvrstog katalizatora i masne sirovine najviše utiču na izbor optimalnih reakcionih uslova ovih jednostepenih procesa (Banković–Ilić i sar., 2014). Do sada su korišćeni različiti bazni, kiseli ili mešani čvrsti katalizatori među kojima se ističu hidroksidi, oksidi i kompleksi metala, zeoliti, hidrotalciti i katalizatori naneti na nosače (Semwal i sar., 2011). Izbor katalizatora najviše zavisi od sadržaja SMK u otpadnoj životinjskoj masti, pri čemu se sirovine sa malim sadržajem SMK povrgavaju baznoj katalizi (Dias i sar., 2012; Mutreja i sar., 2011), dok se kiseli čvrsti katalizatori koriste u slučaju sirovina sa sadržajem SMK većim od 5 % (Bianchi i sar. 2010; Kim i sar., 2011; Melero i sar., 2012; Ngo i sar., 2010).

a) Jednostepena heterogena bazno katalizovana transesterifikacija otpadnih masti

Kao što se vidi u tabeli 2.6, svinjska mast, ovčiji loj, mast soma i metanol su do sada korišćeni za dobijanje biodizela heterogenom katalizom u prisustvu baznih katalizatora: CaO, mešani oksid CaMnO_x, KOH/Al₂O₃, KOH/MgO i Mg–Al hidrotalciti. Reakcije su uglavnom izvođene na temperaturi blizu tačke ključanja metanola, mada su primenjene i značajno niže (sobna sa nanokristalnim CaO) i više (do 120 °C na pritisku 680 kPa) temperature. Iako je molski odnos metanol/ulje variran od 6:1 do 60:1, najčešće je on veći od 10:1. Optimalni uslovi transesterifikacije zavise od vrste sirovine i katalizatora, a ostvareni prinosi MEMK su uglavnom veći od 90%.

Tabela 2.6 Pregled dosadašnjih istraživanja jednostepenih procesa heterogene bazno katalizovane transesterifikacije životinjskih masti (Banković–Ilić i sar., 2014)

Vrsta masti	Vrsta, zapremina reaktora, ml / vrsta mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Vrsta alkohola	Alkohol: mast, mol/mol	Katalizator / količina, % u odnosu na mast	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi		Referenca
						Reakcioni uslovi	Prinos (konverzija), % / vreme, h	
Mast soma		Metanol	10:1–14:1	KOH/x–Al ₂ O ₃ / 5–8	60	8:1, 6 %	92,6/ 1,5	Huong i sar. (2011)
			10:1–14:1	KOH/x–Al ₂ O ₃ / 5–8	51	12:1, 6 %	92,3 ^a / 0,33	
Svinjska mast	Balon, 250 / magnetna	Metanol	6:1 – 24:1	CaMnO _x , CaO / 0,6–4	60–70	18:1 CaMnO _x , 3 %, 60 °C	92,4 / 4	Dias i sar. (2012)
Svinjska mast	Balon, 250 / magnetna	Metanol	18:1	CaMnO _x / 3	50		92,5 / 8	Dias i sar. (2013)
Ovčiji loj		Metanol	11:1 – 22:1	KOH/MgO (X=5–20) ^b / 1,5–4	45–65	22:1, MgO–KOH–20, 4 %, 65 °C	98 / 0,33	Mutreja i sar. (2011)
Živinska mast		Metanol	10 ml: 3 g	Nanokristalni CaO / 1mmol	23–25	≈1 %, 70:1	(100) / 6	Reddy i sar. (2006)
Živinska mast	Šražni reaktor / 1417	Metanol	6:1 – 60:1	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ ·4H ₂ O / 10–20	60–120	30:1, 10 %, 120 °C, 6,8 atm	(93) / 8	Liu i sar. (2007)
			6:1 – 60:1	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ ·4H ₂ O / 4 g/ml		30:1, 120 °C, 6,8a tm	(70) ^c / 8	

^a Ultrazvučno zagrevanje (20 kHz). ^b X: mas. % KOH nanetog na MgO. ^c Uprisustvu heksana ka kosolventa. ^d Molski odnos. ^e ml/ml.

Efikasnost heterogene bazno katalizovane transesterifikacije TAG životinjskih masti zavisi od vrste, metode pripreme i količine čvrstog katalizatora. Nanokristalni CaO se pokazao boljim od mešanih oksida dobijanih od hidrotalcita u metanolizi ovčijeg loja. Dok je sa malom koncentracijom prvog katalizatora (1%) postignuta potpuna konverzija TAG za 6 h na sobnoj temperaturi i velikom molskom odnosu metanol:loj (70:1) (Reddy i sar., 2006), dotle je sa drugim katalizatorom ostvarena konverzija od 93 % za 8 h na 120 °C pri molskom odnosu metanol:loj 30:1 i količini katalizatora 10 % (Liu i sar., 2007). Do sada su korišćene različite metode pripreme katalizatora, i to: kombinacija vlažne impregnacije KOH na alumini (Huong i sar., 2011) i MgO (Mutreja i sar., 2011) sa kalcinacijom, kombinacija mlevanja smeše oksida u avanu i kalcinacije (Dias i sar., 2012, 2013), termička kalcinacija hidrotalcita (Liu i sar., 2007) i kalcijum karbonata (Dias i sar., 2012, 2013), dok je nanokristalni CaO dobijen specijalnom tehnikom nanonizacije (Reddy i sar., 2006). Sa povećanjem količine katalizatora povećava se prinos estara (Dias i sar., 2013; Huong i sar., 2011; Mutreja i sar., 2011), s tim što se prinos estara može smanjiti ako se količina katalizatora poveća iznad određene vrednosti (Huong i sar., 2011). Sa povećanjem količine katalizatora KOH/MgO skraćuje se vreme potrebno za završetak reakcije (Mutreja i sar., 2011). Neki od čvrstih katalizatora se mogu ponovo koristiti, na primer, mešani oksid CaMnO_x , (Dias i sar., 2013) i nanokristalni CaO (samo tri puta) (Reddy i sar., 2006). Značajno je da je KOH/MgO bio aktivan u transesterifikaciji ovčijeg loja kome su dodate SMK i voda (po 1 %) (Mutreja i sar., 2011).

U heterogeno katalizovanim transesterifikacijama se koristi veći molski odnos metanol/ulje nego u homogeno katalizovanim, na primer, 18:1 sa svinjskom mašću i mešanim oksidom CaMnO_x (Dias i sar., 2013) ili 30:1 sa ovčijim lojem i mešanim oksidom na bazi hidrotalcita (Liu i sar., 2007). Konverzija ovčijeg loja u prisustvu mešanog oksida na bazi hidrotalcita se povećava od 23 % na 73 % kada se molski odnos metanol/ulje poveća od 6:1 na 60:1 (Liu i sar., 2007). Molski odnos metanol:mast nema uticaj na prinos estara u metanolizi svinjske masti katalizovane mešanim oksidom CaMnO_x na 40 °C i količini katalizatora >5 % (Dias i sar., 2013). Prinos estara u metanolizi ovčijeg loja u prisustvu KOH/MgO se povećava sa povećanjem molskog odnosa metanol/loj do određene vrednosti iznad koje ostaje nepromenjen (Mutreja i sar., 2011).

Sa povećanjem temperature transesterifikacija svinjske masti i ovčijeg loja sa metanolom se značajno ubrzava. U prvom slučaju, ova reakcija u prisustvu mešanog oksida CaMnO_x se odigrava

brže na 60 °C nego na nižim temperaturama uz postizanje visokog prinosa estara (92,4 % za 4 h) (Dias i sar., 2013), dok se u drugom slučaju u prisustvu mešanog oksida na bazi hidrotalcita ostvaruje prinos estara 60 % za 2 h na 120 °C ili za 8 h na 90 °C (Liu i sar., 2007). Međutim, izvođenjem reakcije na višoj temperaturi povećavaju se troškovi procesa zbog veće potrošnje energije i većeg radnog pritiska.

b) Jednostepena heterogena kiselo katalizovana transesterifikacija otpadnih masti

Kao što se vidi u tabeli 2.7, za dobijanje biodizela heterogenom katalizom u prisustvu kiselih katalizatora korišćene su svinjska mast, goveđi loj i otpadne masnoće. Kao katalizator korišćeni su difenilamonijum triflat/silika (MCM-48 i SBA-15), Zr/SBA-15, jonoizmenjivačka smola (Amberlyst 70) i sulfonovani polistiren. Molski odnos metanol/mast je variran od 4:1 do 45,8:1, ali najčešće je veći od 10:1. Etanol je korišćen samo u jednom istraživanju sa molskim odnosom 100:1. Reakcije su izvođene na temperaturi blizu tačke ključanja metanola ili značajno višim (do 209 °C). Optimalni uslovi transesterifikacije zavise od vrste sirovine i katalizatora, pri čemu se postižu konverzije i prinosi MEMK uglavnom veći od 90%.

Za dobijanje biodizela iz masnoća lošeg kvaliteta korišćeni su katalizatori na nosaču, kao što su difenilamonijum triflat nanet na mezoporoznoj siliki (MCM-48 i SBA-15) (NgO i sar., 2010) i ZnO/ZrO₂ (Kim i sar., 2011). Sa jako efikasnim katalizatorom difenilamonijum triflat/silika sadržaj SMK u otpadnoj masnoći smanjuje se od 40 % na manje od 1 % za 2 h na temperaturi esterifikacije 95 °C i pri tome postiže stepen konverzije 98 % (NgO i sar., 2010). Nažalost, ovaj katalizator ima slabu moć katalize transesterifikacije. ZnO/ZrO₂ je manje aktivan u esterifikaciji SMK otpadne masnoće sa vrlo visokim sadržajem SMK (87 %), jer se prinos MEMK od svega 78 % ostvaruje za 2 h na 200 °C (Kim i sar., 2011). Ovaj katalizator je, takođe, uspešno korišćen u reaktoru sa pakovanim slojem za esterifikaciju tehničke oleinske kiseline. Silika sa sadržajem 12,45% Zr (Zr/SBA-15) u odnosu na mast katalizuje ne samo esterifikaciju SMK nego i transesterifikaciju TAG iz masnoća lošeg kvaliteta (Melero i sar., 2012).

Katalitička aktivnost jonoizmenjivačke smole Amberlyst 70 u metanolizi svinjske masti povećava se sa porastom temperature i koncentracije katalizatora (Bianchi i sar., 2010). Visoki stepen konverzije je primećen još na 30°C i sa malom koncentracijom katalizatora (1,25 %).

Tabela 2.7 Pregled dosadašnjih istraživanja jednostepenih procesa heterogene kiselo katalizovane transesterifikacije životinjskih masti (Banković–Ilić i sar., 2014)

Vrsta masti	Vrsta, zapremina reaktora, cm ³ / vrsta mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Vrsta alkohola	Alkohol: mast, mol/mol	Katalizator / količina, % u odnosu na mast	Temperatura, °C	Optimalni reakcioniuslovi		Referenca
						Reakcioniuslovi	Prinos (konverzija), % / vreme, h	
Otpadna masnoća (21 i 40 % SMK)	Vijala, 4	Metanol	15:1	Difenilamonijum triflat/silika MCM-48 / 15 ^a	95	(94) ^b / 2	(98) ^c / 2	Ngo i sar. (2010)
				Difenilamonijum triflat/SBA-15/ 15 ^a		(91) ^b / 2		
Otpadna masnoća	Šaržni reaktor, 45	Metanol	10,5:15 ^c	ZnO/ZrO ₂ / 0,8g	200	78 / 2		Kim i sar. (2011)
Svinjska mast	Šaržni reaktor, 250 / magnetna, 300	Metanol	4:1	Amberlyst 70/ 1,25–10	65	10 %	(≈95) / 6	Bianchi i sar. (2010)
Goveđi loj (53 mg KOH/g)	Balon, 100 / magnetna	Metanol	100:1	Sulfonovani polistiren /20 mol%	64		(70) / 18	Soldi i sar. (2009)
Otpadna masnoća	Autoklav, 25 / mehanička	Metanol	45,8:1	Zr/SBA-15 /12,45	209		90 / 6	Melero i sar. (2012)
Svinjska mast							95 / 6	
Mešana masnoća (pileća, svinjska i goveđa)							92 / 6	

^a Molski odnos. ^b 21 % SMK. ^c 40 % SMK.

Na osnovu poređenja efiksnosti sumporne kiseline i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, u esterifikaciji masti pod istim reakcionim uslovima, Montefrio i sar. (2010) preporučuju sumpornu kiselinu kao efikasniju, uprkos nekim prednostima $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, kao što su nerastvorljivost u metanolu i mastima, lako korišćenje i regeneracija i mogućnost za smanjenje korozije opreme. Takođe, efikasnost esterifikacije se povećava sa porastom intenziteta mešanja, i to mnogo više u prisustvu H_2SO_4 nego u prisustvu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

2.4.2.2. Dvostepeni (kiselo–bazni) procesi heterogene katalize

Do sada je dvostepeni proces sa heterogenim katalizatorom u prvom stepenu primenjen za dobijanje biodizela iz otpadnih masnoća sa metanolom samo u radu Ngo i sar.(2010). Diarilamonijum soli su se pokazale kao veoma efikasan katalizator za esterifikaciju SMK u otpadnim masnoćama, jer je postignut veoma visok stepen konverzije (95–99 %) pri maloj koncentraciji katalizatora (2–3 mol. %). Oni su, takođe, inkorporirali ove čvrste katalizatore u nerastvorne porozne polimere. Katalizator nanet na polimerni matriks (difenilamonijum triflat) su korišćeni u tri ciklusa esterifikacije posle reaktivacije sa triflik kiselinom. Međutim, značajan pad katalitičke aktivnosti se dešava kod četvrte primene reaktiviranog katalizatora. Esterifikovane masnoće se, zatim, u drugom stepenu podvrgavaju transesterifikaciji sa natrijum metoksidom na 50 °C.

2.4.3. Enzimski katalizovan proces

Enzimski katalizatori imaju visoku katalitičku aktivnost u medijumima sa malim sadržajem vode, mogu istovremeno da katalizuju alkoholizu TAG i esterifikaciju SMK i često se koriste u reakciji transesterifikacije otpadnih životinjskih masti. Lipaze su enzimi koje se koriste u reakciji transesterifikacije lipida. Glavni nedostatak procesa katalizovanih lipazama je njihova visoka cena. Imobilizacija enzima, omogućava ponovnu upotrebu i lak oporavak enzima. Da Ros i sar. (2010) su koristili dva različita nekomercijalna nosača za imobilizaciju lipaze iz *Burkholderia cepacia*, kao što su neorganske matrice (niobijum oksid, Nb_2O_5) i hibridna matrica (polisiloksan–polivinil alkohol, SiO_2 –PVA). Veoma različiti prinosi su dobijeni za isto vreme reakcije. Imobilisana lipaza na SiO_2 –PVA je oko 2 puta stabilnija od imobilisanog derivata na Nb_2O_5 i 17 puta stabilnija od slobodne lipaze.

Imobilisane lipaze iz različitog porekla, kao što su *Candida antractica* (Huang i sar., 2010; Lee i sar., 2002), gljive *Mucor miehei* (Aryee i sar., 2011) i *B. cepacia* (Da Rós i sar., 2010), najčešće se koriste u reakcijama transesterifikacije otpadne životinjske masti. Generalno, enzimski katalizovana reakcija se vrši sa velikim procentom lipaze (oko 4–20 %). Prinos estara rapidno raste sa povećanjem količine lipaze do 20 %, a zatim polako iznad ove količine (Liu i sar., 2007). Da bi istražili mogućnosti sinergijskog efekta, Huang i sar. (2010) su koristili dve lipaze u optimalnim količinama za transesterifikaciju svinjske masti. Najveći prinos od 93,5 % je postignut kada je odnos lipaza (nespecifični Novozim 435 i 1,3 specifične Lipozime TLIM) bio 0,6 a taj prinos je bio veći od onih dobijenih sa pojedinačnim lipazama.

Imobilisane lipaze se mogu koristiti više puta tokom dužeg vremenskog perioda. Lu i sar. (2007) su izveli sedam uzastopnih ciklusa metanolize svinjske masti bez evidentnog smanjenja aktivnosti lipaze, a prinos MEMK je bio veći od 80 %. Oštro smanjenje prinosa MEMK u osmom ciklusu pokazuje da lipaza nije pogodna za dalju upotrebu. Takođe, dve imobilisane lipaze (Novozim 435 i Lipozime TLIM) su, posle pranja organskim rastvaračem posle svakog ciklusa, korišćene 20 puta, skoro bez gubitka aktivnosti (Huang i sar., 2010).

Pregled reakcionih uslova alkoholize otpadnih životinjskih masti katalizovane lipazama dat je u tabeli 2.8. Optimalna temperatura za enzimski katalizovanu transesterifikaciju leži u rasponu između 30 i 50 °C. Na temperaturama višim od optimalne, dolazi do denaturacija enzima, gubitka rastvarača isparavanjem i opadanja količine proizvoda (Banković–Ilić i sar., 2014). Katalitička aktivnost i stabilnost lipaza zavise od sadržaja vode. Prinos MEMK naglo opada kada je sadržaj vode veći od 30 % zbog smanjene homogenosti smeše supstrata. Međutim, kada se lipaza prebaci u novi sistem sa sadržajem vode od 20 %, prinos može biti i do 30 %, što pokazuje da lipaza nije izgubila svoju aktivnost. Nekoliko organskih rastvarača pogoduju lipazama u reakcijama alkoholize otpadne životinjske masti. U reakciji metanolize svinjske masti katalizovane *Candida* lipazom, prinos MEMK se povećava dodavanjem *n*-heksana (Liu i sar., 2007), mada imobilisana lipaza *Candida* može katalizovati konverziju svinjske masti u odsustvu rastvarača (Lee i sar., 2002).

Table 2.8 Pregled reakcionih uslova lipazom katalizovanih procesa transesterifikacije različitih otpadnih životinjskih masti

Vrsta masti	Vrsta, zapremina reaktora, ml/ vrsta mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Vrsta alkohola	Alkohol: mast, mol/mol	Poreklo lipaze (komercijalno ime enzima)	Količina enzima, % u odnosu na mast	Tempe -ratura, °C	Rastva- rač	Voda, % u odnosu na mast	Optimalni reakcioni uslovi		Referenca
									Reakcioni uslovi	Prinos (konverzija), % / vreme, h	
Svinjska mast	Vijala/magnetna, 200	Metanol	1:1	<i>C. antractica</i> (Chirazyme L-2)	10	30				(74) / 72	Lee i sar. (2002)
Svinjska mast	Balon/recipročna tresilica, 180	Metanol	3:1	<i>Candida</i> sp. 99-125	20	40-60	<i>n</i> -heksan	0-50	40 °C, 20 %	87,4 / 30	Lu i sar. (2007)
Svinjska mast	Balon /recipročna tresilica	Metanol	3:1-7:1	<i>C. antarctica</i> (Novozym 435) with <i>T. lanuginosus</i> (Lipozyme TLIM)	2-6	50	<i>t</i> -butanol		5,12:1, 4	97,2 / 20	Huang i sar. (2010)
Goveđi loj	Reaktor, 25 /magnetna, 150	Etanol	12:1	<i>B. cepacia</i> (Lipase PS)	20	50				89,7 ^a / 48 40,2 ^b / 48	Da Ros i sar. (2010)
Goveđi loj		Etanol	6:1	<i>B. cepacia</i>		50				(100) ^c / 8	Da Ros i sar. (2012)
Topljena mast	Vijala, 30/ tresilica, 60	Etanol	1:1-6:1	<i>Mucor meihei</i> (Lipozyme-IM)	21,7 U	25-65			4:1, 35 °C	27 / 120	Aryee i sar. (2011)

^a Lipaza imobilisana na Nb₂O₅. ^b Lipaza imobilisana na SiO₂-PVA. ^c Mikrotalasno zagrevanje (8-15 W).

Deaktivacija lipaze koja dovodi do smanjenja prinosa MEMK uglavnom zavisi od koncentracije alkohola. Ovaj problem može da se reši dodavanjem alkohola u nekoliko koraka. Tri koraka omogućavaju dovoljnu realizaciju transesterifikacije svinjske masti sa visokim prinosima MEMK (Lee i sar., 2002; Liu i sar., 2007). U prvom i drugom koraku alkoholize, stepen konverzije nije visok, ali u trećem koraku kontakt enzim–supstrat je uspešniji zbog toga što je metanol nerastvoran u dobijenim MEMK. Takođe, lipaza naneta na silika gel je aktivna u prisustvu viška metanola (Lee i sar., 2002).

Za enzimski katalizovane procese alkoholize masti metanol je češće korišćen od etanola, jer je metanoliza brža od etanolize (Banković–Ilić i sar., 2014). Upoređujući ova dva alkohola u transesterifikaciji svinjske masti, Lee i sar. (2002) su dobili veću konverziju sa metanolom (74 %) nego sa etanolom (43 %).

2.4.4. Transesterifikacija otpadnih masti u natkritičnim uslovima

Biodizel se može dobiti iz otpadnih životinjskih masti transesterifikacijom bez katalizatora u natkritičnim uslovima. Glavne prednosti ovih procesa su veće brzine reakcija, jednostavno prečišćavanje proizvoda, nema potrebe za predtretman sirovine i mogućnost korišćenja jeftinih sirovina (Taher i sar., 2011). Takođe, prisustvo vode i SMK ne utiču na prinos estara jer se TAG transesterifikacija i SMK esterifikacija odigravaju istovremeno. Na primer, rafinisana i otpadna svinjska mast, sa različitim sadržajem SMK i vode, uspešno se konvertuju u MEMK u natkritičnom procesu, bez uticaja prisustva vode i SMK na prinos MEMK (Shin i sar., 2012). Pri tome, MEMK iz otpadne svinjske masti su slični sa onima iz rafinisane masti. Osim toga, biodizel dobijen od otpadne svinjske masti sadrži veoma malu količinu SMK, u skladu sa standardom EN 14214. Pregled reakcionih uslova primenjenih u kontinualnim reaktorima pod superkritičnim uslovima, dat je u tabeli 2.9.

Reakcije u natkritičnim procesima izvode se na mnogo višim temperaturama i pritiscima u poređenju sa konvencionalnim procesima i to višim od kritičnih temperatura i pritiska metanola (240 °C, 8,08 MPa) i etanola (244 °C, 6,38 MPa). Marulanda i sar. (2010a,b) su ispitivali su uticaj temperature, pritiska, molskog odnosa alkohol/mast i vremena trajanja reakcije na konverziju TAG iz pileće masti, kao i kvalitet proizvoda u šaržnom i kontinualnom reaktoru u natkritičnim uslovima. Predgrevanje sirovine na 350 °C nije izazvalo njeno značajno termičko razlaganje.

Takođe, transesterifikacija se odigrava kao nepovratna na 300–400 °C, dok je glicerol termički razgrađen. Kontinualna metanoliza sa umerenim viškom metanola i razgradnjom glicerola može da se koristi za povećanje profitabilnosti u poređenju sa konkurentnim tehnologijama (Marulanda i sar., 2010b).

Reakcioni pritisak ne utiče značajno na efikasnost proizvodnje biodizela na visokim temperaturama, ali menja sastav proizvoda (Marulanda i sar., 2010b). Uobičajeno je da se visok prinos estara dobija na 20–40 MPa (Marulanda i sar., 2010a,b). U cevnom reaktoru je postignuta kompletna konverzija na 30 MPa. Kada se molski odnos metanol/mast poveća, postiže se potpuna konverzija, ali se višak metanola troši u drugim termičkim reakcijama (Marulanda i sar., 2010b). Vreme zadržavanja utiče na prinos biodizela u natkritičnim uslovima. Prinos estara u cevnom reaktoru se povećava sa povećanjem vremena zadržavanja do maksimalne vrednosti, a zatim se smanjuje pri dužem vremenu zadržavanja, što je pripisano termičkom razlaganju MEMK u natkritičnim uslovima (Marulanda i sar., 2010b).

Glavni nedostatak natkritičnih procesa je izuzetno visoka temperatura, koja zahteva veći utrošak energije, ali se on može prevazići primenom enzima u prisustvu natkritičnog ugljenik(IV)–oksida (SC–CO₂) (Al–Zuhair i sar., 2012). Kada se otpadne masti, koje imaju visoku tačku topljenja blisku temperaturi denaturacije lipaze, koriste kao sirovina, onda one moraju biti rastvorene u pogodnom rastvaraču. Pošto organski rastvarači mogu imati štetan uticaj po ljudsko zdravlje, dobra alternativa je SC–CO₂, jer je netoksičan, ima nisku kritičnu temperaturu ispod temperature denaturacije lipaze i dobro rastvara nepolarne TAG. Pored toga, odvajanje proizvoda je lako, a regeneracija rastvarača je izbegnuta. Zbog visoke cene natkritičnog procesa, njegova upotreba može biti opravdana ako je sirovina u čvrstom stanju, kao u slučaju životinjskih masti (Taher i sar., 2011). Prednost natkritičnog procesa je pokazana i u slučaju primene lipaze u transesterifikaciji otpadne jagnjeće masti (Al–Zuhair i sar., 2012; Taher i sar., 2011): niska temperatura, nema potrebe za prečišćavanjem sirovine, a lipaza katalizuje i transesterifikaciju TAG i esterifikaciju SMK. Međutim, nedostatak procesa u prisustvu lipaze Novozim 435 je mali prinos MEMK (oko 50%). Skala i sar. (2004) su pokazali da se metanoliza otpadne svinjske masti podjednako uspešno izvodi pri natkritičnim uslovima kao u slučaju biljnih ulja, pri čemu se dobija smeša koja po svom sastavu odgovara standardima za biodizel.

Tabela 2.9 Pregled reakcionih uslova transesterifikacije odpadnih životinjskih masti u superkritičnim uslovima

Vrsta masti	Vrsta, zapremina reaktora, ml/ vrsta mešalice, brzina mešanja, min ⁻¹	Vrsta alkohola	Alkohol: mast, mol/mol	Katalizator / količina, % u odnosu na mast	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi		Referenca
						Reakcioni uslovi	Prinos (konverzija), % / vreme, h	
Živinska mast	Šaržni, 6,2	Metanol	3:1–6:1	–	300–400	6:1, 400 °C, 41,1 MPa	88/6	Marulanda i sar. (2010a)
Živinska mast	Cevni, 2	Metanol	3:1–12:1	–	350–400	9:1, 400 °C, 30 Mpa	(≈100)/6 ^a	Marulanda i sar. (2010b)
Svinjska mast	Autoklav, 25/ magnetna, 500	Metanol	30:1–60:1	–	320–350	45:1, 335 °C, 20 MPa	89,9/15	Shin i sar. (2012)
Jagnjeća mast	Cevni	Metanol	3:1–6:1	<i>C. antarctica</i> (Novozyme 435) lipaza/30–50	35–60	4:1, 50 %, 50 °C, 20 Mpa	(49,2)/1500 ^a	Taher i sar. (2011)
Jagnjeća mast	Pakovani sloj, 10	Metanol	5:1–20:1	<i>C. antarctica</i> (Novozyme 435) lipaza/3,27 g	50	10:1, 20 MPa	53,5/60 ^a	Al–Zuhair i sar. (2012)

^a Vreme zadržavanja.

Povećanje temperature reakcije dovodi prvo do povećanja prinosa usled povećanja konstante brzine i smanjenja ograničenja prenosa mase. Međutim, dalje povećanje temperature dovodi do smanjenja prinosa zbog denaturacije lipaze. Kritična temperatura na kojoj lipaza počinje da denaturiše je različita i zavisi od vrste lipaze i vrste nosača.

Povećanje molskog odnosa metanol/mast iznad optimalne vrednosti dovodi do povećanja prinosa estara, ali se nakon toga on smanjuje zbog inhibicije lipaze metanolom (Taher i sar., 2011). Al Zuhar i sar.(2012) su proučavali kontinualan natkritični proces istovremene ekstrakcije masti iz mesa i sinteze MEMK. Smanjenje aktivnosti enzima primećeno je u trećem ciklusu u odnosu na prvi, zbog inhibicije enzima povećanjem molskog odnosa metanol/mast.

2.4.5. Kinetika transesterifikacije otpadnih životinjskih masti

Iako je od velikog značaja za projektovanje, povećanje razmere i vođenje procesa dobijanja biodizela, iznenađujuće je da do danas nisu sprovedena istraživanja kinetike reakcije transesterifikacije otpadnih životinjskih masti. Samo su Taher i sar. (2011) za metanolizu jagnječeg loja u prisustvu lipaze i natkritičnog ugljenik(IV) oksida odredili parametre kinetičkog modela ove reakcije, koji uključuje ping-pong Bi-Bi mehanizam i kompetitivnu inhibiciju metanolom. Na drugoj strani, kinetika bazno-katalizovane transesterifikacije biljnih ulja(Avramović i sar., 2012; Berchmans i sar., 2013; Darnoko i Cheryan, 2000; Kumar i sar., 2013; Lukić i sar., 2013; Marjanović i sar., 2010; Narkhede i sar., 2014; Phan i sar., 2012; Stamenković i sar., 2008; Tubino i sar., 2014; Veljković i sar., 2009) je često istraživana uz korišćenje različitih modela, i to: nepovratne reakcije pseudo-prvog (Abd Rabu, 2013; Bokhari i sar., 2014; Georgogianni i sar., 2008a,b; Jamil i Muslim, 2012; Uzun i sar., 2012) ili drugog (Darnoko i Cheryan, 2000; Dias i sar., 2008, Shahla, 2012) reda, kao i kombinacija nepovratne reakcije pseudo-drugog reda i povratne reakcije drugog reda (Avramović i sar., 2012; Clark i sar., 2013; Marjanović i sar., 2010; Mendieta López i sar., 2011; Narkhede i sar., 2014; Sungwornpatansakul i sar., 2013). Nekoliko istraživačkih grupa koriste model koji uključuje dva kinetička režima pseudo-prvog reda u kojima brzinu ukupnog procesa određuju prenos mase i hemijska reakcija (Deshmane i sar., 2013; Lukić i sar., 2013, 2014; Veljković i sar., 2009; Stamenković i sar., 2010). Neki od ovih istraživača koriste dve nezavisne kinetičke jednačine pseudo-prvog reda, po jednu za svaki od režima (Deshmane i sar., 2013; Stamenković i sar., 2010; Veljković i sar., 2009). Drugi istraživači su razvili jedinstvene kinetičke jednačine koje uključuju uticaje i prenosa mase i

hemijske reakcije, koje opisuju promenu stepena konverzije TAG tokom čitavog procesa (Lukić i sar., 2013,2014; Miladinović i sar., 2014). Ovi kompleksniji kinetički modeli su potvrđeni u slučaju metanolize suncokretovog ulja u prisustvu kalcijumovih jedinjenja kao katalizatora (Miladinović i sar., 2015; Tasić i sar., 2015). Izuzetno, kinetički model drugog reda korišćen je za modelovanje kinetike metanolize biljnih ulja katalizovane SrO u ultrazvučnom reaktoru (Salamatina i sar., 2013), kao i složeni modeli zasnovani na Eley–Ridealovom mehanizmu (Dossin i sar., 2006; Ilgen and Akin, 2012).

2.4.6. Reaktori korišćeni u proizvodnji biodizela iz otpadnih masti

U proizvodnji biodizela iz otpadnih životinjskih masti korišćeni su različiti tipovi reaktora, zavisno od nivoa proizvodnje (Banković–Ilić i sar., 2014). U laboratoriji se najčešće koristi šaržni reaktori sa mehaničkom (Chung i sar., 2009; Da Cunha i sar., 2009; Encinar i sar., 2011; Jeong i sar., 2009; Melero i sar., 2012; Ngo i sar., 2008; Panneerselvam i sar., 2011; Teixeira i sar., 2009) ili magnetnom (Alptekin i Canakci, 2010, 2011, 2012; Bhatti i sar., 2008; Dias i sar., 2008, 2009, 2012, 2013; Fröhlich i sar., 2010; Gürü i sar., 2009; Liu i sar., 2011; Öner i Altun, 2009; Soldi i sar., 2009) mešalicom, kao i tresilice (Aryee i sar., 2011; Huang i sar., 2010; Lu i sar., 2007; Mata i sar., 2010, 2011; Montefrioi sar., 2010). Poluindustrijski šaržni (Da Cunha i sar., 2009), kontinualni cevni (Marulanda i sar., 2010a; Moraes i sar., 2008; Taher i sar., 2011) i reaktori sa pakovanim slojem (Al–Zuhair i sar., 2012) se retko primenjuju. U poslednje vreme se koriste ultrazvučni (Huong i sar., 2011; Teixeira i sar., 2009), mikrotalasni (Da Rós i sar., 2012) i radio–frekventni reaktori (Liu i sar., 2011).

2.4.7. Ograničenja, poboljšanja i ekonomika proizvodnje biodizela iz otpadnih masti

2.4.7.1. Ograničenja otpadnih masti kao sirovine za proizvodnju biodizela

Proizvodnja biodizela iz otpadnih životinjskih masti ima određena ograničenja koja se moraju prevazići, kao što je prisustvo proteina, fosfoacilglicerola, vode, SMK, zasićenih masnih kiselina, patogena i tako dalje (Banković–Ilić i sar., 2014). Otpadne životinjske masti sadrže više proteina i fosfoacilglicerola (tzv. gume) koji potiču od ćelijskih membrana. Fosfoacilgliceroli se uklanjaju iz otpadne životinjske masti pre ulaska u proizvodnju biodizela procesom degumiranja, kao što je obrada 60 % fosfornom kiselinom i centrifugisanje (Canoira i sar., 2008). Prisutna voda se uklanja

zagrevanjem na atmosferskom ili sniženom (vakuum) pritisku. Njena količina zavisi od uslova i vremena skladištenja, vrste suda, kao i vlažnosti i temperature u skladišnoj prostoriji. Nivo SMK u otpadnoj životinjskoj masti smanjuje se pretretmanom koji uključuje esterifikaciju u prisustvu kiselog katalizatora. Prisustvo zasićenih masnih kiselina ima za rezultat veće tačke zamućenja i filtrativnosti biodizela dobijenog iz otpadnih životinjskih masti. Ovaj problem se rešava dodatkom aditiva, mešanjem sa biodizelom iz biljnih ulja ili prethodnim uklanjanjem zasićenih masnih kiselina (tzv. vinterizacija) (Lebedevas i sar., 2006). Prisustvo patogenih priona može kontaminirati biodizel i učiniti ga potencijalno rizičnim za ljude i životnu sredinu. Pretretman esterifikacijom u prisustvu sumporne kiseline, naročito na povišenoj temperaturi, efikasno inaktivira patogene (Seidel i sar., 2006).

2.4.7.2. Mogućnosti za unapređenje transesterifikacije otpadnih masti

Unapređenje transesterifikacije otpadnih životinjskih masti se može postići povećanjem brzine reakcije, skraćanjem vremena trajanja reakcije ili uprošćenjem procesa (Banković–Ilić i sar., 2014). Ovi ciljevi se mogu postići primenom ultrazvuka, mikrotalasa, radio–frekventnim zagrevanjem i kosolvenata. Ultrazvučnom iradijacijom se pojačava emulgovanje nemešljivih tečnosti delovanjem kavitacionih mehura i ultrazvučnih mlazeva, što povećava kontaktnu površinu, prenos mase i brzinu procesa. Step konverzije govedeg loja (oko 92 %) i kvalitet dobijenog biodizela su slični u prisustvu i odsustvu ultrazvučne iradijacije, ali je prvi proces vremenski mnogo kraći (Teixeira i sar., 2009). Ultrazvučna iradijacija skraćuje i vreme trajanja procesa u prisustvu heterogenog katalizatora (Huong i sar., 2011). Mikrotalasna iradijacija ubrzava sintezu biodizela iz govedeg loja u prisustvu enzima i smanjuje negativne efekte radnih uslova na enzime (Da Rós i sar., 2012). Radio frekventno zagrevanje je ekonomičnije i pogodnije za primenu u velikim reaktorima od mikrotaslnog zagrevanja (Liu i sar., 2011). Pokazano je da se brzina konverzije govedeg loja povećava sa povećanjem vremena trajanja radio frekventnog zagrevanja. Kosoventi mogu povećati brzinu konverzije samo u prisustvu homogenih katalizatora, ali ne u prisustvu čvrstih katalizatora (Liu i sar., 2007).

2.4.7.3. Ekonomika proizvodnje biodizela iz otpadnih masti

Cena proizvodnje biodizela najviše zavisi od cene sirovine, primenjene tehnologije i kapaciteta postrojenja kao i od cene glicerola, kao što se može zaključiti iz tabele 2.10 (Banković–Ilić i sar.,

2014). Jasno je da se proizvodna cena biodizela smanjuje sa povećanjem kapaciteta postrojenja. Tako, kada se godišnji kapacitet postrojenja poveća od 8.000 t na 125.000 t, cena biodizela se smanji od 0,52 US\$/l na 0,17 US\$/l (Van Kasteren i Nisworo, 2007). Međutim, za dati kapacitet postrojenja, cena biodizela zavisi od tipa katalizatora i manja je kod procesa sa čvrstim katalizatorom (Sakai i sar., 2009; West i sar., 2008). Najveći uticaj na proizvodnu cenu biodizela ima cena sirovine. Prema Benderu (1999), najmanju cenu ima biodizel dobijen iz životinjske masti (0,32–0,37 US\$/l). Na primer, cena biodizela iz goveđeg loja pri kapacitetu postrojenja od 100.000 t/god iznosi 340 US\$/t, što je mnogo niže nego cena biodizela iz drugih sirovina (Nelson i sar., 1994). Slabosti ove proizvodnje vezani su njihovu dostupnost iz prehrambene industrije i njihove količine nisu dovoljne za proizvodnju biodizela (Banković–Ilić i sar., 2014).

Tabela 2.10 Poređenje cena proizvodnje biodizela iz različitih sirovina primenom različitih procesa (Banković–Ilić i sar., 2014).

Sirovina	Vrsta procesa	Katalizator	Kapacitet, t/god.	Ukupna proizvodna cena, US\$/t	Referenca
Sojino ulje	Kontinualni	NaOH	8.000	862	You i sar. (2008)
			30.000	724	
			100.000	678	
Korišćeno jestivo ulje	Kontinualni	H ₂ SO ₄	8.000	650	West i sar. (2008)
		H ₂ SO ₄ /NaOH		595	
		SnO		485	
		Nijedan		570	
Korišćeno jestivo ulje	Kontinualni	Nijedan	8.000	150	Kasteren i Nisworo (2007)
			80.000	214	
			125.000	442	
Korišćeno jestivo ulje	Šaržni	KOH	7.260	598 ^a i 641 ^b	Sakai i sar. (2009)
		CaO		584 ^a i 622 ^b	
Sveže ulje kanole	Kontinualni	NaOH	40.000	1145	Lee i sar. (2011)
Otpadno ulje kanole		H ₂ SO ₄ /NaOH		875	
		Nijedan		725	
Goveđi loj	Kontinualni	Alkalni	100.000	340	Nelson i sar. (1994)

^a Pranje vodom. ^b Vakuum destilacija MEMK.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Polazne sirovine i hemikalije

Kao sirovine za sintezu biodizela, korišćene su: otpadna svinjska mast dobijena iz procesa pečenja svinjskog mesa, komercijalna „čista“ svinjska mast i termički tretirana „čista“ svinjska mast pod uslovima pečenja svinjskog mesa. Pre sinteze, iz otpadne svinjske masti najpre su odvajane mehaničke nečistoće filtracijom kroz tkaninu, a zatim je otpadna mast zagrevana radi otparavanja vode. Termičko tretiranje „čiste“ masti vršeno je na temperaturi peći od 200–220 °C, u trajanju od 5 h, što je identično uslovima pečenja svinjskog mesa. Kod sinteze biodizela iz „čiste“ svinjske masti nije potrebna nikakva priprema sirovine, osim zagrevanja do temperature reakcije.

Metanol, čistoće 99,5 %, je nabavljen kod Zorka Pharne (Šabac). Kalijum–hidroksid čistoće 98% u obliku peleta koji je korišćen za homogeno katalizovanu metanolizu je od proizvođača Lachema (Neratovice, Republika Češka). Za heterogeno katalizovanu metanolizu korišćen je hemijski čist CaO od proizvođača Sigma Aldrich (Sent Luis, SAD), čistoće 97%, kao i negašeni kreč lokalnog proizvođača Vule komerc(Leskovac). Koncentrovana hlorovodonična kiselina je kupljena od Centrochem (Beograd, Serbia), dok su metanol, 2–propanol *in*–heksan, svi stepena čistoće HPLC, nabavljeni su kod LGC Promochem (Wesel, Germany). HPLC standardi u vidu smeše FAME, koja sadrži metil estre palmitinske, stearinske, oleinske, linolne i linolenske kiseline, kao i triolein, diolein i monoolein kupljeni su od Sigma Aldrich. Standardna smeša (AOCS#1 FAME) firme Restek korišćena je u gasno–hromatografskoj analizi masno–kiselinskog sastava masti.

3.2. Priprema katalizatora

Katalizator za homogeno katalizovanu metanolizu, KOH, nije posebno pripreman. Čist CaO je kalcinisan u trajanju od 2 h na temperaturi od 550 °C (Veljković i sar., 2009). Veličina, odnosno specifična površina čestica kalcinisanog CaO su iznosile < 15 μm, odnosno 13,7 m²/g (Todorović i sar., 2013), dok su njegova bazna jačina i baznost bile 15,0 < H₊ < 18,4 (Todorović i sar., 2013) i 2,46 mmol/g (Bazargan i sar., 2015), redom. Veliki komadi negašenog kreča su prethodno drobljeni, sitnjeni i sejani kroz standardna sita. Frakcija koja prolazi kroz sito sa okcima 0,5 mm je korišćena za reakciju u šaržnom reaktoru sa mešanjem, a frakcija 2,0–3,15 mm u reaktoru sa pakovanim slojem čestica katalizatora (Miladinović i sar., 2015). Kalcinacija negašenog kreča je

vršena u trajanju od 4 h na temperaturi od 550 °C (Miladinović i sar., 2014). Specifična površina čestica kalcinisanog negašenog kreča (< 0,5 mm) je iznosila 9,5 m²/g, dok je baznost katalizatora bila 15,0 < H₂ < 18,4 (Miladinović i sar., 2014). Kalcinisani komadići negašenog kreča (2,0–3,15 mm) su imali specifičnu površinu čestica 2,0 m²/g (Miladinović i sar., 2015). Ostale karakteristike korišćenih katalizatora mogu se naći u radovima Miladinović i sar. (2014, 2015). Nakon kalcinacije katalizator je hlađen u eksikatoru i čuvan u zatvorenim tamnim staklenim bočicama, kako ne bi došlo do kontakta s vazduhom.

3.3. Aparatura

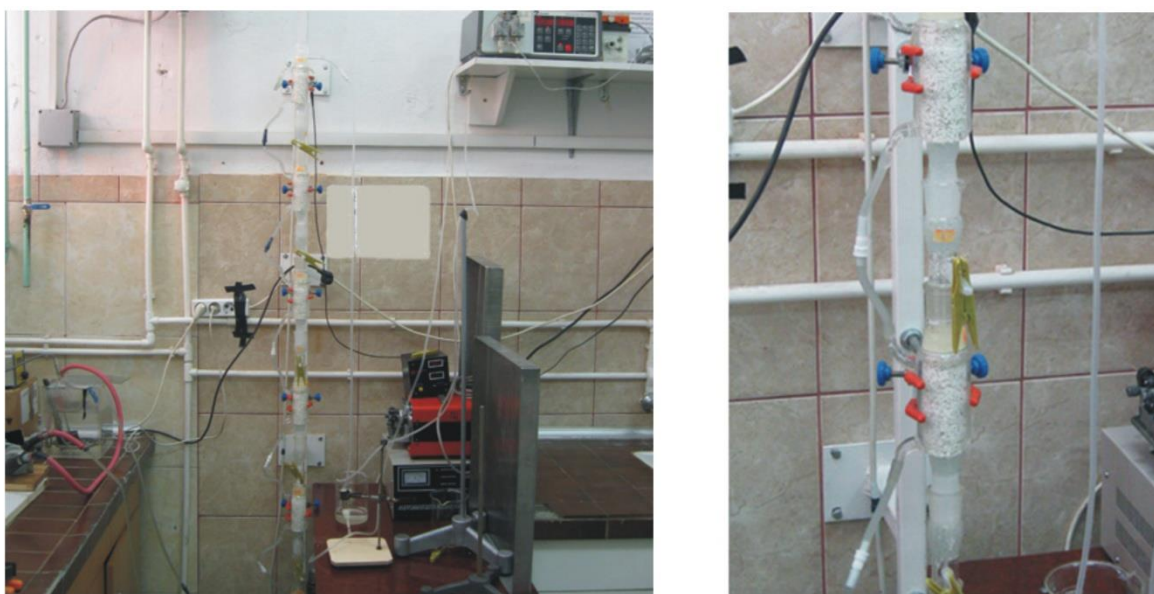
Homogena i heterogena metanoliza u šaržnom reaktoru izvođene su na istoj aparaturi. Aparatura se sastoji od trogrlog balona (zapremine 250 cm³), opremljenim kondenzatorom (slika 4.1). Reakciona smeša je mešana magnetnom mešalicom (model BLH–800, Berghof). Reaktor je postavljen u staklenu komoru napunjenu vodom, a temperatura vode je održavana cirkulacijom tople vode iz vodenog kupatila pomoću potisne pumpe.



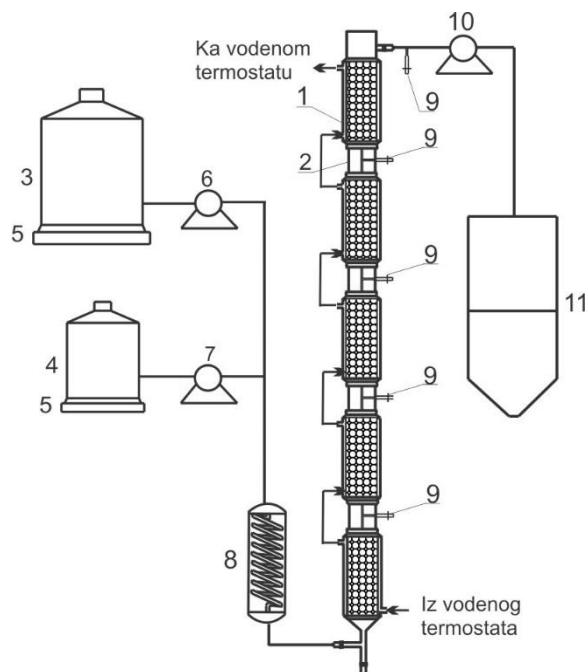
Slika 3.1 Fotografija šaržnog reaktora (Miladinović i sar., 2013)

Kontinualna heterogena katalizovana metanoliza izvođena je u kontinualnom reaktoru sa pakovanim slojem čestica katalizatora. Fotografije i šematski prikaz aparature sa reaktorom sa pakovanim slojem su prikazane na slikama 4.2 i 4.3. Postrojenje se sastoji od reaktora sa 5 reakcionih segmenata sa česticama katalizatora (unutrašnji prečnik 3 cm, visina sloja po segmentu 10 cm i ukupna zapremina sloja 350 cm³) i 4 konektora sa slavinom za uzorkovanje. Reakcioni

segmenti i konektori su napravljeni od stakla. Svaki segment sadrži oko 82 g negašenog kreča, tako da se u reaktoru nalazi oko 410 g čestica katalizatora u nepokretnom sloju visine 50 cm. Reakcioni segment ima omotač kroz koji struji voda zagrejana na oko 60 °C. Suncokretovo ulje i metanol se drže u rezervoarima postavljenim na digitalnim vagama, odakle se transportuju kalibrisanom peristaltičkom pumpom (12000 Varioperpex, LKB, Broma, Švedska) i kalibrisanom klipnom pumpom (HPLC Pump 2248, Pharmacia LKB, Upsala, Švedska), redom. Metanol se uvodi u struju suncokretovog ulja, radi umešavanja, a zatim se smeša reaktanata zagreva na 60 °C u predgrejaču. Zagrejana smeša reaktanata uvodi se pri dnu prvog reakcionog segmenta i struji naviše kroz reaktor. Temperatura u reakcionim segmentima se održava konstantnim cirkulisanjem vode iz termostatisiranog vodenog kupatila (Dema, Ilirska Bistrica, Slovenija) kroz omotače segmenata pomoću centrifugalne pumpe (Echeim, Nemačka). Radi kontrole, kontinualno se meri temperatura vode na ulazu i izlazu iz reaktora. Reakciona smeša je sa vrha reaktora odvođena u separator (9) pomoću peristaltičke pumpe (Verder, Dizeldorf, Nemačka).



Slika 3.2 Fotografija eksperimentalnog postrojenja sa segmentnim reaktorom
(Miladinović i sar., 2013)



Slika 3.3 Šematski prikaz aparature sa reaktorom sa pakovanim slojem čestica katalizatora: reakcioni segment (1), konektor (2), rezervoar za suncokretovo ulje (3), rezervoar za metanol (4), digitalne vage (5), peristaltička pumpa (6), klipna pumpa (7), predgrejač (8), slavine za uzorkovanje (9) peristaltička pumpa za reakcionu smešu (10) i gravitacioni separator (11) (adaptirano prema Miladinović i sar., 2015)

3.4. Sinteza MEMK

3.4.1. Homogeno katalizovana metanoliza u šaržnom reaktoru

Odmerena masa metanola (10,14 g) izmešana je sa KOH (0,4596 g, što odgovara količini katalizatora od 1 % u odnosu na masu masti) u reakcionom balonu uronjenim u komoru sa vodom zagrejanom na temperaturi reakcije. Mešanjem se ubrzava rastvaranje peleta KOH. Zagrejana mast na temperaturi reakcije mase (45,96 g, što odgovara molskom odnosu metanol:mast 6:1) dodata je nakon rastvaranja KOH uz mešanje (600 min^{-1}), čime je reakcija otpočela. Istraživanja su vršena na temperaturama reakcije od $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Sve reakcije sinteze MEMK izvedene su u duplikatu.

3.4.2. Heterogeno katalizovana metanoliza u šaržnom reaktoru

Katalizator (“čist” CaO ili negašeni kreč, 2,298 g, što je 5 % u odnosu na masu masti), termostatiran je sa metanolom (10,14 g) na temperaturi reakcije, pri brzini obrtaja mešalice od

400–500 min⁻¹ u trajanju od 30 min. Zatim je dodata svinjska mast (45,96 g, što odgovara molskom odnosu metanol:mast 6:1) koja je zasebno termostatirana na temperaturi reakcije. Sve reakcije su izvedene na temperaturama od 40 °C, 50 °C i 60 °C. U toku reakcije uzimani su uzorci reakcione smeše koji su se koristili za analizu njenog sastava. Sve reakcije sinteze MEMK izvedene su u duplikatu.

3.4.3. Heterogeno katalizovana metanoliza u kontinualnom reaktoru sa pakovanim slojem

3.4.3.1. Postupak metanolize u kontinualnom reaktoru sa pakovanim slojem

Kontinualna metanoliza suncokretovog ulja u protočnom reaktoru sa pakovanim slojem čestica katalizatora je istraživana pri molskom odnosu metanol:mast 6:1 (zapreminski protok reakcione smeše 2,94 cm³/min, tj. protok metanola 0,62 cm³/min i protok masti 2,32 cm³/min), temperaturi 60 °C, vremenu zadržavanja 1 h, tj. masenom protoku reakcione smeše po jedinici mase katalizatora 0,378 kg/(kg_{kat}·h). Vreme zadržavanja od 1 h je izabrano na osnovu činjenice da metanoliza otpadne masti u šaržnom reaktoru sa mešanjem pri istim reakcionim uslovima dostiže ravnotežu za 1 h. Čestice katalizatora (frakcija 2–3,15 mm) su najpre isprane metanolom u cilju uklanjanja prašina CaO sa površine čestica. Svaki reakcioni segment je posebno napunjen ispranim česticama katalizatora, segmenti su spojeni konektorima i napunjeni metanolom. Nakon toga, sistem je termostatiran 60 min na 60 °C. Reaktanti se pomešaju ispred predgrejača, smeša zagreje na 60 °C prolaskom kroz predgrejač i uvodi na dnu prvog reakcionog segmenta. U toku reakcije, od vrha prema dnu reaktora, uzimani su uzorci (1 cm³), ispuštanjem reakcione smeše kroz slavine za uzorkovanje. Uzorci su centrifugirani (3500 rpm, 15 min) radi izdvajanja uljano–metil estarskog od alkoholnog sloja. Kvalitativni, odnosno kvantitativni sastav uljano–metil estarskog sloja određivani su metodom tankoslojne, odnosno tečne (HPLC) hromatografije.

3.4.3.2. Analiza uticaja eksterne difuzije

Uticaj prenosa mase tečno–čvrsto na sintezu MEMK metanolizom otpadne svinjske masti u reaktoru sa pakovanim slojem čestica katalizatora istražen je pri molskom odnosu metanol:mast 6:1, reakcionoj temperaturi 60 °C i vremenu zadržavanja 1 h, tj. masenom protoku reakcione smeše po jedinici mase katalizatora 0,378 kg/(kg_{kat}·h). Prema postupku Xiao i sar. (2010), masa katalizatora (82, 164 i 246 g) se povećava proporcionalno sa povećanjem protoka reaktanata (0,58,

1,16 i 1,75 cm³/min, tj. 0,53, 1,06 i 1,59 g/min, redom), pri čemu je njihov odnos konstantan (141,4 g min/ml), obezbeđujući na taj način konstantno vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru (1,0 h). Uzorci reakcione smeše su uzeti na izlazu iz reaktora, radi određivanja sadržaja MEMK u estarskoj fazi.

3.4.3.3. Analiza uticaja unutrašnje difuzije

Postupak Xiao i sar. (2010) je korišćen za istraživanje uticaja unutrašnje difuzije na metanolizu suncokretovog ulja u protočnom reaktoru sa dva reakciona segmenta. Reakcioni segmenti su punjeni frakcijama čestica negašenog kreča, i to: 1 do 2 mm, 2 do 3,15 mm i 3,15 do 5 mm, s tim što je u sva tri eksperimenta ukupna zapremina sloja katalizatora bila 140 cm³. Istraživanja su sprovedena pri sledećim reakcionim uslovima: temperatura reakcije 60 °C, molski odnos metanol:mast 6:1 i vreme zadržavanja reakcione smeše 1 h. Uzorci reakcione smeše su uzimani na izlazu iz prvog i drugog segmenta i analizirani na sadržaj MEMK.

3.5 Prečišćavanje sirovog biodizela

3.5.1. Prečišćavanje sirovog biodizela dobijenog homogeno katalizovanom metanolizom

Nakon završetka reakcije metanolize otpadne svinjske masti, reakciona smeša se prebacuje u levak za odvajanje radi separacije gornjeg estarskog (tzv. sirovi biodizel) od donjeg alkoholnog sloja. Izdvojeni estarski sloj se zakišeljiva rastvorom HCl (1 M) radi neutralizacije zaostalog katalizatora, a zatim centrifugira (3,500 rpm, 10 min), da bi se estarski sloj odvojio od vodene faze (neutralisani katalizator). Neutralisani estarski sloj se pomeša sa destilovanom vodom (20 % u odnosu na masu estara) u levku za odvajanje. Smeša se najpre snažno mućka, a zatim ostavi na sobnoj temperaturi radi odvajanja estarskog sloja od vode. Postupak pranja sa destilovanom vodom se ponavlja još dva puta. Oprani biodizel se na kraju suši 4 h na 120 °C. Koncentracija kalijuma se određuje u uzorcima alkoholnog sloja, sirovog biodizela (početnog i posle svakog pranja destilovanom vodom) i otpadne vode (posle svakog pranja).

3.5.2. Prečišćavanje sirovog biodizela dobijenog heterogeno katalizovanom metanolizom

U cilju prečišćavanja sirovog biodizela dobijenog heterogenom katalizom otpadne svinjske masti primenjena je metoda Alba–Rubio i saradnika (Alba–Rubio i sar., 2012).

Nakon završene reakcije metanolize otpadne svinjske masti, reakciona smeša iznad čvrstog katalizatora je dekantovana i centrifugirana (3,500 rpm, 10 min) radi razdvajanja estarskog i alkoholnog sloja. Estarska faza je tretirana smešom natrijum–karbonata i metanola (5 % i 50 % u odnosu na masu estara, redom) uz intenzivno mešanje (1000 rpm) na temperaturi 65 °C i u trajanju od 4 h. Reakciona smeša je zatim profiltrirana kroz filter papir, da bi se odvojio čvrsti karbonat. Filtrat je centrifugiran u cilju odvajanja estarske od metanolne faze. Nakon centrifugiranja, estarska faza je isprana destilovanom vodom (10 % računato na masu estara) uz mešanje magnetnom mešalicom (500 rpm) u trajanju od 1 h. Po završetku ispiranja, centrifugiranjem se odvaja estarska faza od vode. Estarska faza se suši dodatkom bezvodnog natrijum–sulfata (5 % u odnosu na masu estarske faze) uz mešanje. Suspenzija se filtrira kroz filter papir radi odvajanja od taloga, a filtrat predstavlja finalni proizvod (biodizel).

3.6. Analitičke metode

3.6.1. Fizičko–hemijaska svojstva masti

Gustina masti na 40 °C, 50 °C i 60 °C određivana je piknometrijski. Sadržaj vlage u mastima određivan je Karl–Fišerovom volumetrijskom titracijom. Kiselinski, jodni i saponifikacioni brojevi masti određeni su standardnim AOCS metodama za ulja i masti.

Masno–kiselinski sastav masti određen je GC analizom. Metilovanje masti izvršeno je prema standardnoj proceduri ISO 12966–2:2011.

3.6.2. Analiza sastava reakcione smeše

Za praćenje reakcije metanolize korišćene su metode tankoslojne (TLC) i tečne (HPLC) hromatografije. Nakon uzorkovanja i prekida reakcije dodatkom potrebne količine rastvora HCl za neutralisanje katalizatora, uzorci reakcione smeše centrifugirani su radi razdvajanja masno–estarske i alkoholne faze. Iz uzorka je uzeta mala količina masno–estarske faze, koja je razblažena

smešom 2–propanol/*n*–hexane (5/4 v/v). Uzorci masno–estarske faze razblaženja 1:10 korišćeni su za kvalitativnu analizu TLC hromatografijom, dok su se za tečnu hromatografiju koristili uzorci razblaženi u odnosu 1:200. Uzorci pripremljeni za HPLC analizu filtrirani su kroz filter 0,45 μm (Millipore).

3.6.2.1. Kvalitativni sastav

Za preliminarno određivanje kvalitativnog sastava masno–metil estarskog sloja reakcione smeše korišćena je metoda TLC. Svi korišćeni rastvarači i uzorci su filtrirani kroz filter 0,45 μm (Millipore). Rastvori uzoraka masno–metil estarskog sloja nanošeni su na TLC ploče (10 x 10 cm, Silica gel 60 F₂₅₄; Merck, Darmstadt, Nemačka) pomoću automatske mikropipete (10 μl) u količini od 3 μl po mrlji. Hromatogram je razvijan smešom *n*–heksan–etil acetat–sirćetna kiselina (90:10:1, v/v/v), a zatim sušen toplim vazduhom. Za izazivanje mrlja korišćene su pare joda.

3.6.2.2. Kvantitativni sastav

Kvantitativni sastav masno–estarskog sloja reakcione smeše određivan je metodom tečne hromatografije izvedene na hromatografu (Agilent 1100 Series, Agilent Technologies, Waldbronn, Nemačka) opremljenim degaserom, binarnom pumpom, termostatiranom kolonom i UV/VIS detektorom. Zapremina injektiranog uzorka je bila 20 μl. Razdvajanje je izvršeno na koloni Zorbaks Eclipse XDB–C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm) sa protokom binarne smeše rastvarača: metanol (rastvarač A) i smeša 2–propanol/*n*–heksan (rastvarač B) od 1 cm³/min, sa linearnim gradijentom od 100 % A do 40 % A + 60 % B za 15 min. Temperatura kolone je bila 40 °C. Komponente su detektovane na 205 nm. Sadržaj acilglicerola i metil estara (u %) u smeši određivan je kao odnos površine odgovarajućih pikova sa hromatograma i ukupne površine pikova koji odgovaraju svim komponentama u smeši. Koncentracije acilglicerola i metil estara u smeši su izračunate pomoću kalibracionih krivih, koje daju zavisnost mase analita (tri–, di– i monooleata i metil oleata) od površine pikova hromatograma.

Stepen konverzije TAG je izračunat iz sadržaja TAG (u %) u estarskoj fazi na početku (TAG_0) i u svakom trenutku (TAG) reakcije:

$$x_A = 1 - \frac{TAG}{TAG_0} \quad (3.1)$$

3.6.3. Određivanje zaostalog katalizatora u biodizelu

Koncentracije kalijuma u biodizelu i otpadnoj vodi posle ispiranja biodizela određivane su atomskom apsorpcionom spektroskopijom (GBC, Model SavantAA, Dandenong, Australija). Koncentracije kalcijuma u biodizelu određivane su optičkom emisionom spektroskopijom sa induktivno kuplovanom plazmom (Thermo Scientific iCAP-6500 Duo ICP-OES Analyzer, Thermo Fisher Scientific, Waltham, SAD). Uzorci biodizela su pripremljeni mikrotalasnom digestijom (Berghof MSW 3+, Eningen, Nemačka) sa HNO₃.

3.6.4 Fizičko–hemijska svojstva biodizela

Fizičko–hemijska svojstva biodizela proizvedenog iz masti istraživana su odgovarajućim standardnim metodama za biodizel.

3.7. Statističke metode

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

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakterizacija svinjske, termički tretirane i otpadne svinjske masti

Polazne masne sirovine: svinjska mast, termički tretirana svinjska mast i otpadna svinjska mast iz procesa pečenja svinjskog mesa su okarakterisane određivanjem fizičko–hemijskih svojstava (gustine, sadržaja vlage, jodnog, kiselinskog i saponifikacionog broja) i hemijskog sastava (sadržaj masnih kiselina). Rezultati karakterizacije su prikazani u tabeli 4.1. Kao što se i očekivalo, gustina sve tri vrste masti opada sa porastom temperature. Zapaža se, takođe, da je gustina veća kod termički tretirane masti nego kod čiste svinjske masti. S druge strane, termički tretirana svinjska mast sadrži manje vode u odnosu na ostale dve masti, zbog otparavanja vode pri termičkoj obradi čiste svinjske masti. Sve tri masti karakteriše mali kiselinski broj (< 1 mg KOH/g), pa su pogodne kao sirovine za direktnu bazno katalizovanu metanolizu. Termička obrada povećava procenat slobodnih masnih kiselina zbog termičke hidrolize. Jodni broj „čiste“ i termički tretirane svinjske masti je niži u poređenju sa jodnim brojem otpadne svinjske masti, koja ima i veći sadržaj nezasićenih masnih kiselina. Saponifikacioni broj je gotovo isti kod sve tri masti. Nije primećena razlika u kvalitativnom sastavu kod sve tri masti, pošto se sastoje od istih zasićenih (palmitinska i stearinska kiselina) i nezasićenih (oleinska i linolna kiselina) masnih kiselina. Arahidonska, behenijska i linoleinska kiselina nisu otkrivene ili je njihov sadržaj bio vrlo nizak. Međutim, postoji razlika u kvantitativnom sastavu kod sve tri masti, što se pripisuje različitom poreklu i termičkoj obradi. Sadržaj zasićenih masnih kiselina povećan je kod termički tretirane masti, dok je sadržaj nezasićenih masnih kiselina smanjen. Kim i sar. (2011) su zapazili isti rezultat termičkog tretmana svinjske masti na 180°C . Uočava se da se sadržaj linolne kiseline smanjuje više nego sadržaj oleinske kiseline, što je verovatno rezultat veće podložnosti oksidaciji polinezasićenog linoleoilnog lanca. Odnos C18:2/C16:0 se smatra efektivnim kriterijumom za ocenu oksidacije masti pri termičkoj obradi (Augustin i sar., 1987), pri čemu njegova manja vrednost ukazuje na veći stepen oksidacije (Marinova i sar., 2012). Kao što se može videti u tabeli 4.1, ovaj odnos je manji kod termički tretirane svinjske masti (0,137) nego kod čiste svinjske masti (0,371). Isti trend promene pokazuje jodni broj (Augustin i sar., 1987), koji je nešto manji kod termički tretirane svinjske masti (61,8) nego kod čiste svinjske masti (62,3).

Tabela 4.1 Fizičko–hemijška svojstva i masno–kiselinski sastav svinjske masti, termički tretirane svinjske masti i otpadne svinjske masti

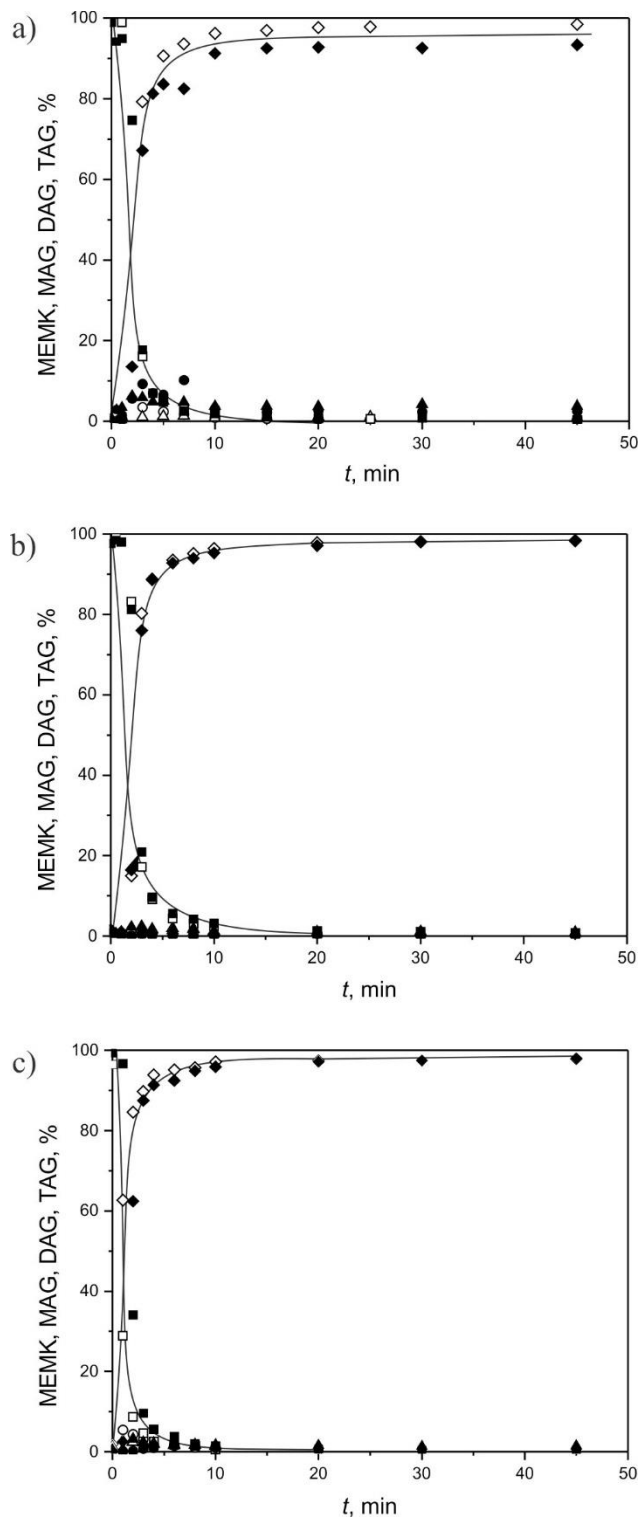
Svojstva	Svinjska mast	Termički tretirana svinjska mast	Otpadna svinjska mast
Gustina (kg/dm ³)			
40 °C	0,9192	0,9289	0,9221
50 °C	0,9131	0,9161	0,9168
60 °C	0,9083	0,9118	0,9119
Sadržaj vode (g/100 g)	0,18	0,02	0,21
Jodni broj (g/100 g)	62,3	61,8	75,5
Kiselinski broj (mg KOH/g)	0,14	0,24	0,70
Saponifikacioni broj (mg KOH/g)	201,0	201,3	199,5
Sastav masnih kiselina (g/100 g):			
Palmitinska (C 16:0)	28,63	33,79	25,23
Stearinska (C 18:0)	16,98	20,91	11,77
Oleinska (C 18:1)	43,52	40,40	48,67
Linolna (C 18:2)	10,63	4,63	12,33
Linoleinska (C 18:3)	0,24	0,00	0,68
Arahidinska (C 20:0)	nd ^a	0,27	0,19
Behenijska (C 22:0)	nd	Nd	1,09
Odnos C18:2/C16:0	0,371	0,137	0,489
Zasićene masne kiseline	45,61	54,97	38,28
Nezasićene masne kiseline	54,39	45,03	61,68
Polinezasićene masne kiseline	10,87	4,63	13,01
Ukupno	100,00	100,00	100,00
Prosečan broj atoma ugljenika	17,4	17,3	17,5

^a nd – nije detektovana.

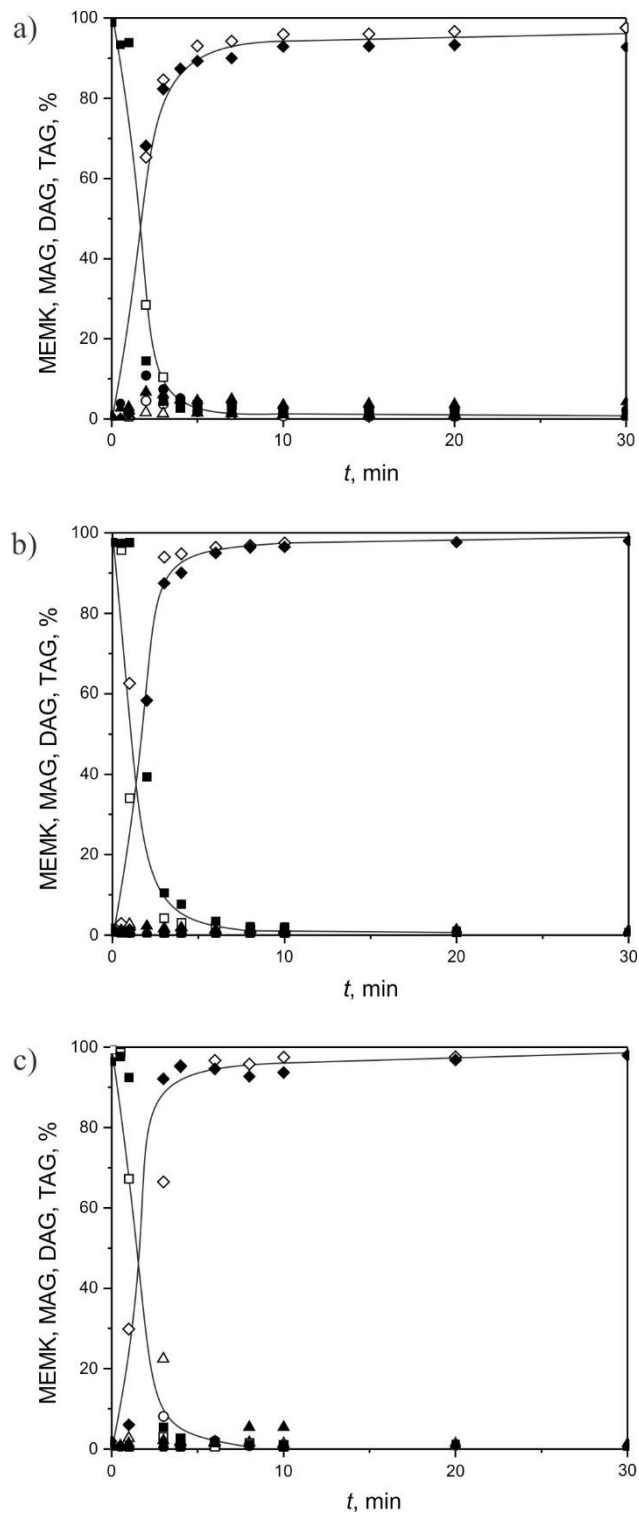
4.2. Homogena katalizovana metanoliza

4.2.1. Analiza homogeno katalizovane reakcije metanolize

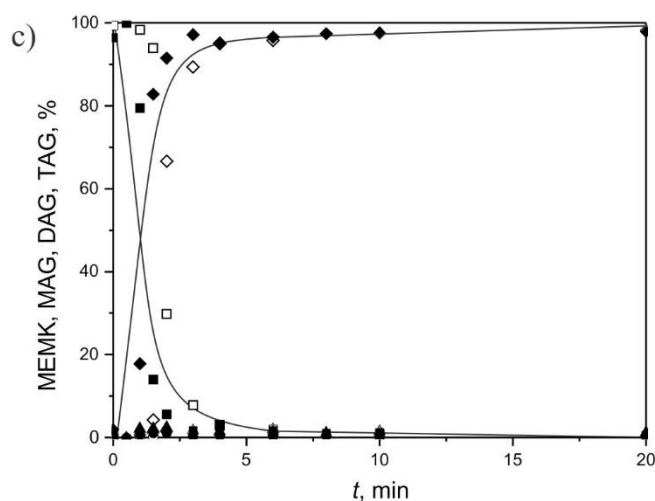
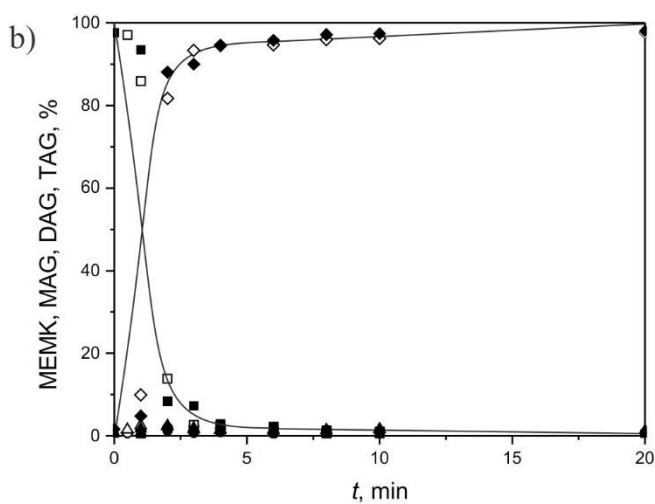
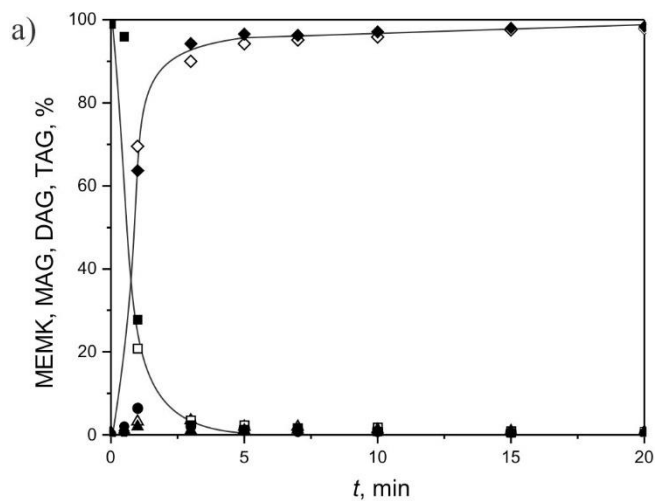
Na slikama 4.1, 4.2 i 4.3 prikazane su promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti na 40 °C, 50 °C i 60 °C pri molskom odnosu metanol:mast 6:1 i količini katalizatora 1 % (u odnosu na masu masti). Krive imaju isti oblik koji je tipičan za homogenu metanolizu masti i biljnih ulja u odsustvu maseno–prenosnih ograničenja u sistemu tečno–tečno. Nezavisno od vrste masne sirovine, uočavaju se dva reakciona perioda. U prvom periodu zapaža se brzo nestajanje TAG, koje prati brzo



Slika 4.1 Promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize a) čiste, b) termički tretirane i c) otpadne svinjske masti na 40 °C (MEMK – \diamond , \blacklozenge ; MAG – \circ , \bullet ; DAG – Δ , \blacktriangle ; TAG – \square , \blacksquare ; prvi eksperiment: otvoreni simboli i drugi eksperiment: crni simboli; 1 % KOH u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)



Slika 4.2 Promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize a) čiste, b) termički tretirane i c) otpadne svinjske masti na 50 °C (MEMK – \diamond , \blacklozenge ; MAG – \circ , \bullet ; DAG – Δ , \blacktriangle ; TAG – \square , \blacksquare ; prvi eksperiment: otvoreni simboli i drugi eksperiment: crni simboli; 1 % KOH u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)



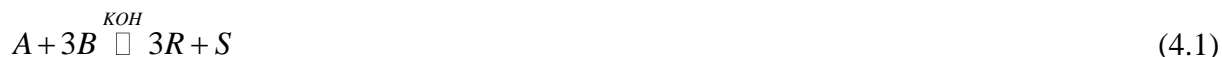
Slika 4.3 Promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize a) čiste, b) termički tretirane i c) otpadne svinjske mast na 60 °C (MEMK – \diamond , \blacklozenge ; MAG – \circ , \bullet ; DAG – Δ , \blacktriangle ; TAG – \square , \blacksquare ; prvi eksperiment: otvoreni simboli i drugi eksperiment: crni simboli; 1 % KOH u odnosu na masu masti; moljski odnos metanol:mast 6:1)

formiranje MEMK. U drugom periodu, formiranje MEMK postaje sve sporije i sporije, kako se metanoliza približava ravnoteži. Na kraju metanolize sve tri masne sirovine ostvaruje se koncentracija MEMK iznad 97 % na sve tri temperature, s tim da se vreme reakcije skraćuje sa povećanjem reakcione temperature. Tabela 4.2 pokazuje da se stepen konverzije od 97 % postiže za mnogo kraće vreme reakcije u odnosu na do sada objavljena istraživanja metanolize masti i otpadnih masti (od 15 do 90 min). Koncentracije međuproizvoda MAG i DAG raste u prvih 2–3 minuta reakcije, a zatim opadaju i na kraju postaju konstantne. Ove koncentracije su veoma male zbog brzog reagovanja međuproizvoda sa metanolom.

Na slici 4.4 prikazana je promena koncentracija TAG i MEMK u toku metanolize čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti iz procesa pečenja svinjskog mesa u prisustvu KOH (1 % u odnosu na masu masti), pri molskom odnosu metanol:mast 6:1, na 40, 50 i 60 °C. Ova slika pokazuje da tri masne sirovine imaju sličnu reaktivnost, kao i da se promene koncentracija TAG i MEMK ubrzavaju sa povećanjem reakcione temperature. Gutiérrez i sar. (2010) su, takođe, uočili povećanje brzine reakcije kada je temperatura reakcije povećana sa 60°C na 80°C.

4.2.2 Modelovanje kinetike homogene bazno katalizovane metanolize

Ukupna reakcija metanolize TAG masti može se prikazati sledećom stehiometrijskom jednačinom:



gde je: A –TAG, B – metanol, R – MEMK i S – glicerol. U stvari, ova ukupna reakcija odigrava se kroz tri uzastopne reverzibilne reakcije, gde se, pored MEMK i glicerola, formiraju i MAG i DAG. Jednačina (4.1) može biti prihvaćena zato što su koncentracije MAG i DAG male usled njihove brže reakcije sa metanolom u odnosu na TAG.

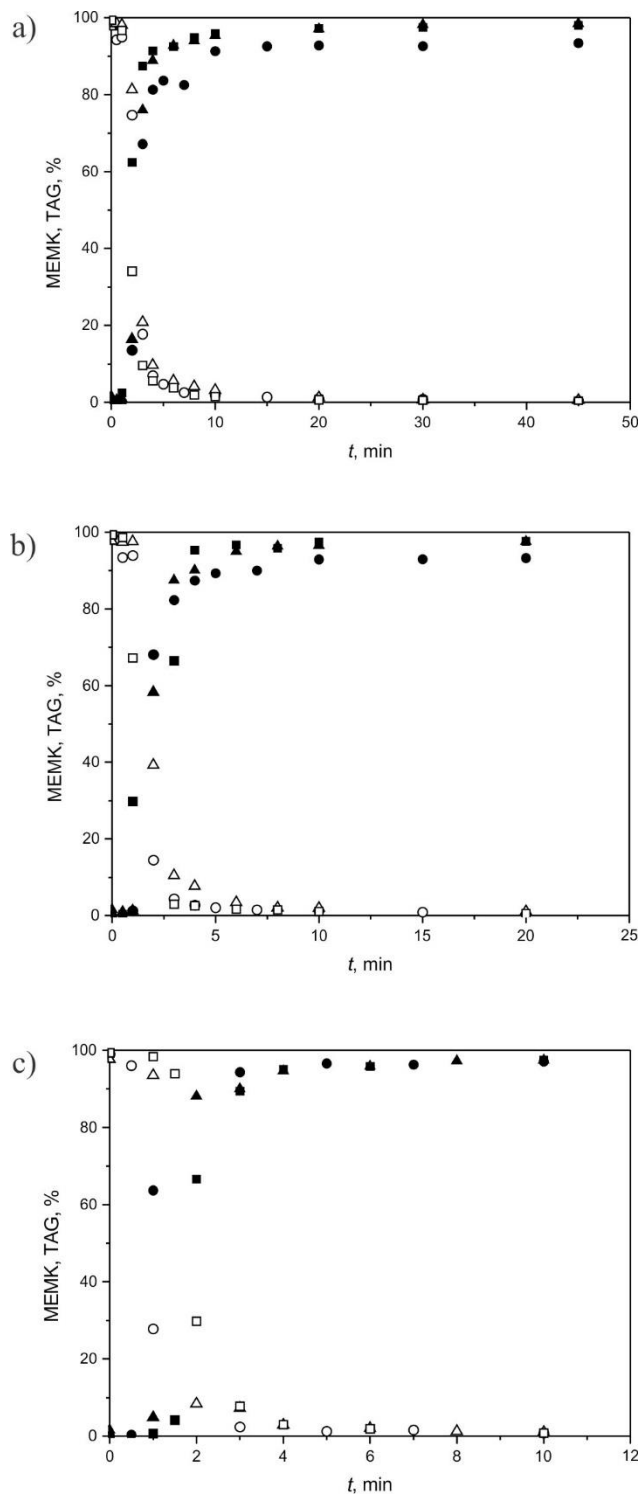
Radi modelovanja kinetike metanolize čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti iz procesa pečenja svinjskog mesa u prisustvu KOH, uvedene su sledeće pretpostavke:

- a) reakcija se odvija u reaktoru sa idealnim mešanjem;
- b) reakcija metanolize odvija se u pseudo–homogenom režimu, gde nema maseno prenosnih ograničenja tečno–tečno;

Tabela 4.2 Pregled uslova i rezultata istraživanja homogene bazno katalizovane transesterifikacije svinjske masti

Sirovina	Tip i zapremina reaktora (cm ³) / Tip mešanja, brzina mešanja (rpm)	Tip alkohola	Alkohol: mast (mol/mol)	Katalizator / količina (% od mase masti)	Temperatura (°C)	Optimalni reakcioni uslovi		Referenca
						Reakcioni uslovi	Prinos (%) / vreme (min)	
Svinjska mast Termički tretirana svinjska mast Otpadna svinjska mast	Balon, 250 / magnetna, 400	Metanol	6:1	KOH/ 1,0	40–60	6:1, 1 %, 60 °C	97 / 3 97 / 3 97 / 3	Stojković i sar.(2016)
Svinjska mast	Balon, 2000 / magnetna, 600	Metanol	6:1–18:1	KOH/ 0,48–3,05	50–60	10:1, 2 %, 60 °C	98,2 ^a / 90	Janchiv i sar. (2012)
Otpadna svinjska mast	Balon, 1000 / tresilica, 60	Metanol	6:1	KOH/ 0,8	60	–	91,4 / 120	Mata i sar., 2010.
Otpadna svinjska mast	Četvorogrli reaktor, 1000 / propelerska	Metanol	3.48:1–8.52:1	KOH/ 0,16–1,84	24,8–75,2	7,5:1, 1,26 %, 65 °C	97,8 / 20	Jeong i sar. (2009)
Otpadna svinjska mast	–	Metanol	–	NaOH/ 0,9	40–70	60 °C	73 / 90	Ejikeme isar. (2013)
Otpadna svinjska mast	Balon, 250 / Magnetna, –	Metanol	6:1	NaOH/ 0,8	60	–	94,4 / 15	Dias i sar. (2013)
Sojino ulje/ otpadna svinjska mast (1:4 w/w)	Balon, 1000 / magnetna, –	Metanol	6:1	NaOH/ 0,8	60	–	88,6 / 60	Dias i sar.(2008)
Kanola ulje/ svinjska mast								Hong i sar. (2014)
7:3 w/w		Metanol	6–15	Baza/1	55	9:1	96,6 / 60	
9:1 w/w		Etanol	6–15	Baza/1	65	9:1	96,8 / 80	

^a U prisustvu *n*-heksana kao rastvarača.



Slika 4.4 Promene koncentracija TAG (otvoreni simboli) i MEMK (crni simboli) sa napredovanjem metanolize čiste (○, ●), termički tretirane (△, ▲) i otpadne (□, ■) svinjske masti na a) 40 °C, b) 50 °C i c) 60 °C (1 % KOH u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)

c) metanoliza se smatra ireverzibilnom reakcijom pseudo–prvog reda, ireverzibilnom reakcijom pseudo–drugog reda ili ireverzibilnom reakcijom pseudo–drugog reda u ranom periodu i reverzibilnom reakcijom drugog reda blizu ravnoteže. Reverzibilne reakcije mogu biti zanemarene zbog velikog viška metanola i malih koncentracija proizvoda u ranoj fazi reakcije i

d) sadržaj SMK u sirovinama je zanemarljiv, pa se i reakcija neutralizacije može zanemariti. Reakcija saponifikacije je, takođe, zanemarljiva pošto je početna količina katalizatora mala.

Prema pretpostavci (c), brzina konverzije TAG može biti izražena modelom ireverzibilne reakcije pseudo–prvog reda:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (4.2)$$

ili ireverzibilne reakcije pseudo–drugog reda:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2 \quad (4.3)$$

gde je: $(-r_A)$ – brzina reagovanja TAG, k_1 i k_2 – konstante brzine ireverzibilne reakcije pseudo–prvog i pseudo–drugog reda, c_A – koncentracija TAG i t – vreme. Ako se koncentracija TAG izrazi preko stepena reagovanja TAG, onda je

$$c_A = c_{A0}(1 - x_A) \quad (4.4)$$

gde je x_A – stepen reagovanja TAG i c_{A0} – početna koncentracija TAG. Otuda se jednačine (4.2) i (4.3) mogu napisati kao

$$\frac{dx_A}{dt} = k_1(1 - x_A) \quad (4.5)$$

i

$$\frac{dx_A}{dt} = k_2 c_{A0} (1 - x_A)^2 \quad (4.6)$$

Uzimajući u obzir početni uslov: $t = 0$, $x_A = 0$, integracija jednačina (4.5) i (4.6) daje sledeće integralne kinetičke jednačine:

$$-\ln(1 - x_A) = k_1 \cdot t \quad (4.7)$$

i

$$\frac{x_A}{1-x_A} = k_2 c_{A_0} \cdot t \quad (4.8)$$

Konstante brzine reakcije k_1 i k_2 mogu biti određene iz nagiba linearnih zavisnosti $-\ln(1-x_A)$ i $x_A/(1-x_A)$ od t , redom.

Prema pretpostavci (c) reakcija metanolize blizu ravnoteže je reverzibilna reakcija drugog reda sa sledećim kinetičkim izrazom (Stamenković i sar., 2008):

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{d\tau} = \bar{k}_2 c_A c_B - \bar{k}_2 c_R c_S \quad (4.9)$$

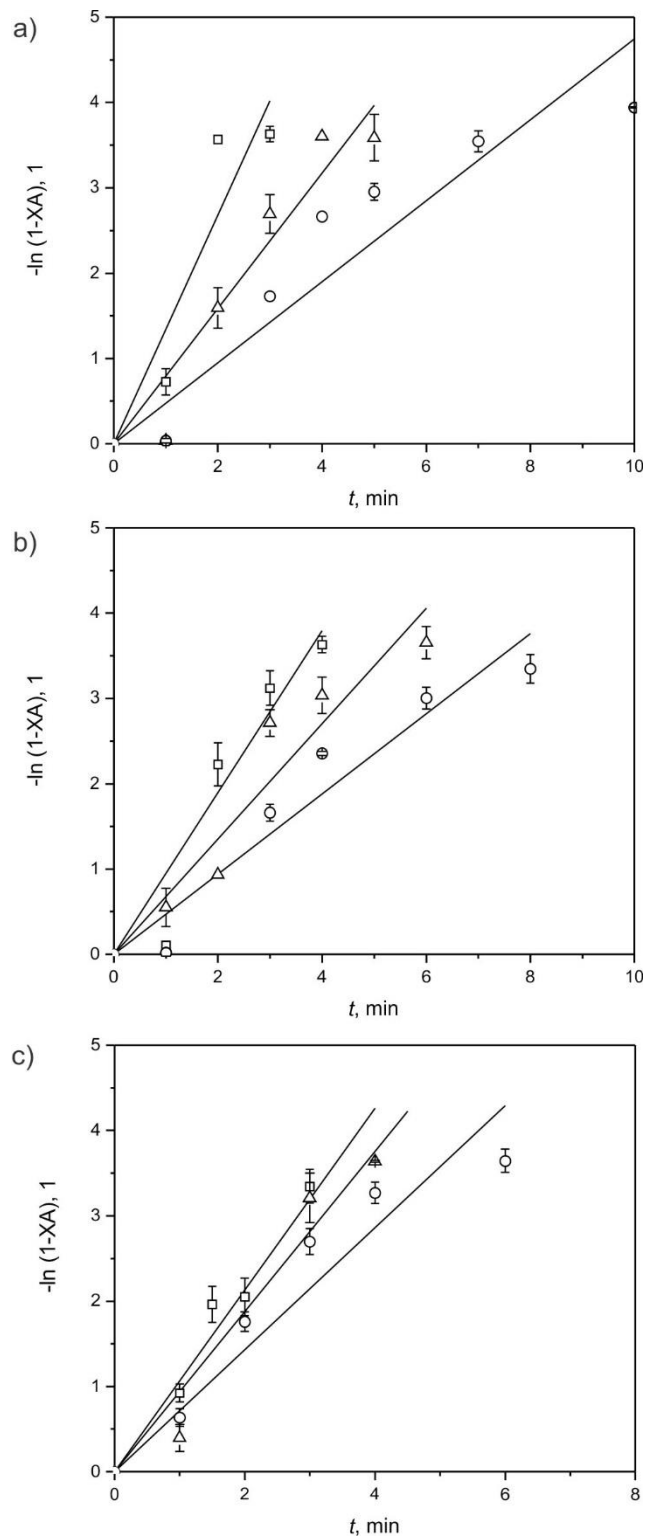
gde su: \bar{k}_2 i \bar{k}_2 – konstante brzine upravne i povratne reakcija, redom i c_B , c_R i c_S – koncentracije metanola, MEMK i glicerola. Integracijom jednačine (4.9), dobija se sledeća jednačina:

$$\ln \left[\frac{6M(1-K_e)x_A - (1+3M) - \sqrt{-\Delta}}{6M(1-K_e)x_A - (1+3M) + \sqrt{-\Delta}} \right] = f(x_A) = \bar{k}_2 c_{B_0} t \sqrt{-\Delta} + C_1 \quad (4.10)$$

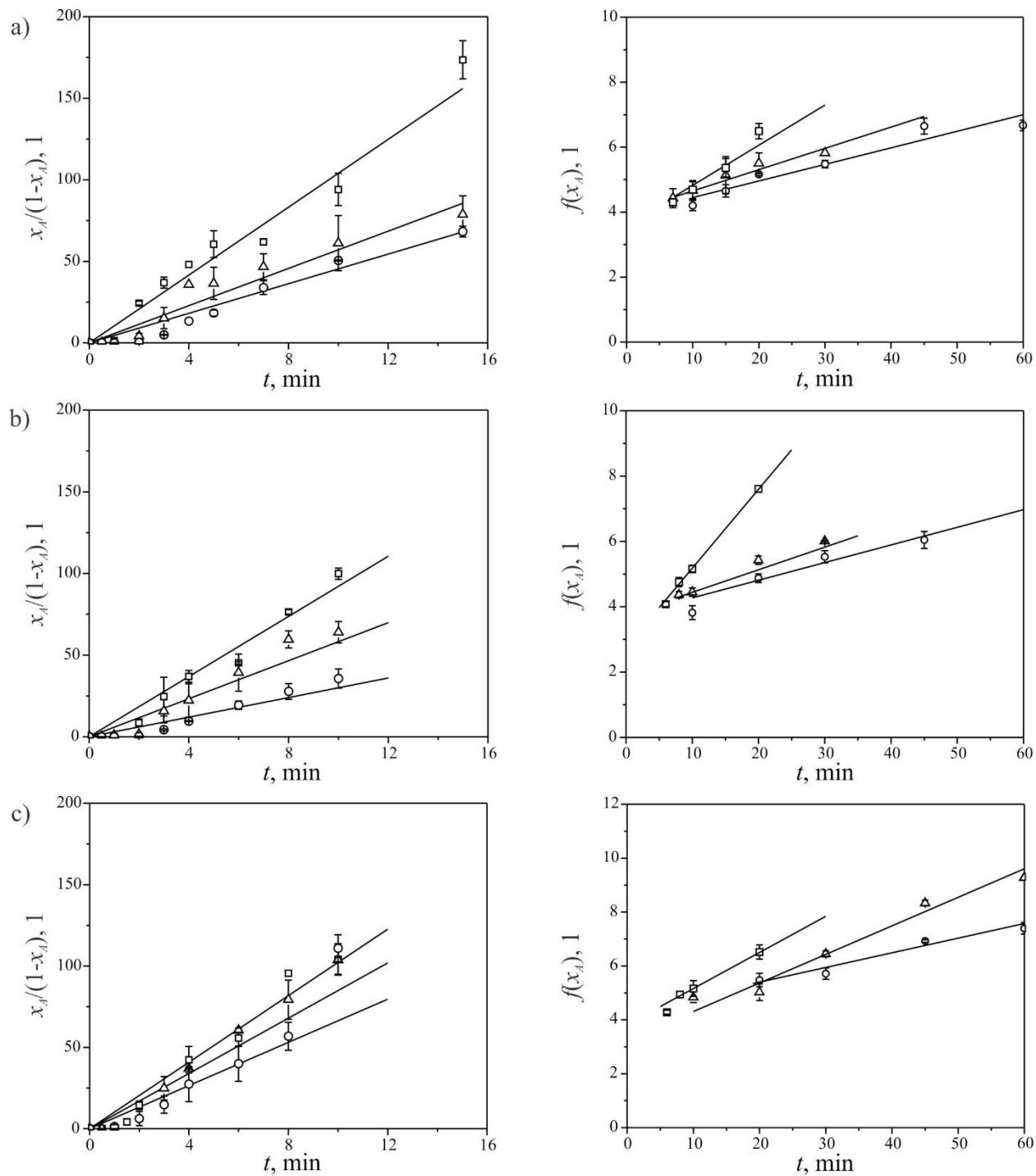
gde je: $K_e = \bar{k}_2 / \bar{k}_2$ – recipročna vrednost konstante ravnoteže za ukupnu reakciju metanolize masti, $M = c_{A_0} / c_{B_0}$ – početni molski odnos metanol:mast (=1/6), c_{A_0} i c_{B_0} – početne koncentracije TAG i metanola, $\Delta = 4 \cdot 3M(1-K) - (1+3M)^2 < 0$ i C_1 – integraciona konstanta. Konstanta K_e može biti izračunata iz eksperimentalno određenog ravnotežnog stepena konverzije TAG, x_{Ae} (Stamenković i sar., 2008):

$$K_e = \frac{3Mx_{Ae}^2 - (1+3M)x_{Ae} + 1}{3Mx_{Ae}^2} \quad (4.11)$$

Na slici 4.5 prikazana je zavisnost $-\ln(1-x_A)$ od vremena, dok su na slici 4.6 prikazane zavisnosti $x_A/(1-x_A)$ i $f(x_A)$ od vremena za čistu, termički tretiranu i otpadnu svinjsku mast na tri temperature (40, 50 i 60 °C). Ove slike pokazuju da su testirane zavisnosti $-\ln(1-x_A)$, $x_A/(1-x_A)$ i $f(x_A)$ od vremena linearne, čime je potvrđena primenjivost kinetičkih jednačina (4.7), (4.8) i (4.10). Vrednosti konstantni brzine reakcije za primenjene kinetičke modele (k_1 , k_2 , \bar{k}_2 i \bar{k}_2) se izračunavaju iz nagiba linearnih kriva i date su u tabeli 4.3 zajedno sa vrednostima koeficijenta determinacije (R^2) i srednjeg relativnog procentnog odstupanja izračunatih od eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TAG ($MRPD$, %). Za sve testirane kinetičke



Slika 4.5 Zavisnosti $-\ln(1-x_A)$ od vremena za a) čistu, b) termički tretiranu i c) otpadnu svinjsku mast (temperatura, °C: 40 – ○, 50 – Δ i 60 – □)



Slika 4.6 Zavisnosti $x_A / (1 - x_A)$ i $f(x_A)$ od vremena za a) čistu, b) termički tretiranu i c) otpadnu svinjsku mast (temperatura, °C: 40 – ○, 50 – Δ i 60 – □)

Tabela 4.3 Konstante brzina za ireverzibilne reakcije pseudo–prvog i pseudo–drugog, kao i za reverzibilnu reakciju drugog reda (koja prati ireverzibilnu reakciju pseudo–drugog reda):

Sirovina	T (°C)	Ireverzibilna pseudo–prvog reda			Ireverzibilna pseudo–drugog reda			Reverzibilna pseudo–drugog reda			
		k_1	R^2	MRPD	k_2	R^2	MRPD	\bar{k}_2	\bar{k}_2	R^2	MRPD
		(1/min)		(%)	(L/mol min)		(%)	(L/mol min)	(L/mol min)		(%)
Čista	40	0,474	0,973	±2,7	5,21	0,972	±2,0	0,013	0,0325	0,842	±2,0
svinjska	50	0,794	0,972	±2,1	6,61	0,823	±2,5	0,018	0,0573	0,655	±2,5
mast	60	1,060	0,965	±1,6	11,35	0,956	±1,2	0,049	0,0996	0,867	±1,5
Termički	40	0,470	0,975	±2,3	3,46	0,819	±1,8	0,021	0,097	0,714	±1,7
tretirana	50	0,676	0,970	±2,8	6,73	0,792	±3,8	0,027	0,110	0,945	±3,6
svinjska	60	0,949	0,967	±1,5	10,70	0,982	±1,3	0,096	0,388	0,984	±1,3
mast											
Otpadna	40	0,715	0,971	±2,9	7,67	0,909	±2,9	0,0214	0,032	0,903	±2,9
svinjska	50	0,939	0,972	±0,8	9,89	0,919	±0,3	0,0420	0,063	0,830	±0,3
mast	60	1,163	0,997	±3,7	12,56	0,979	±3,7	0,0528	0,187	0,830	±3,7

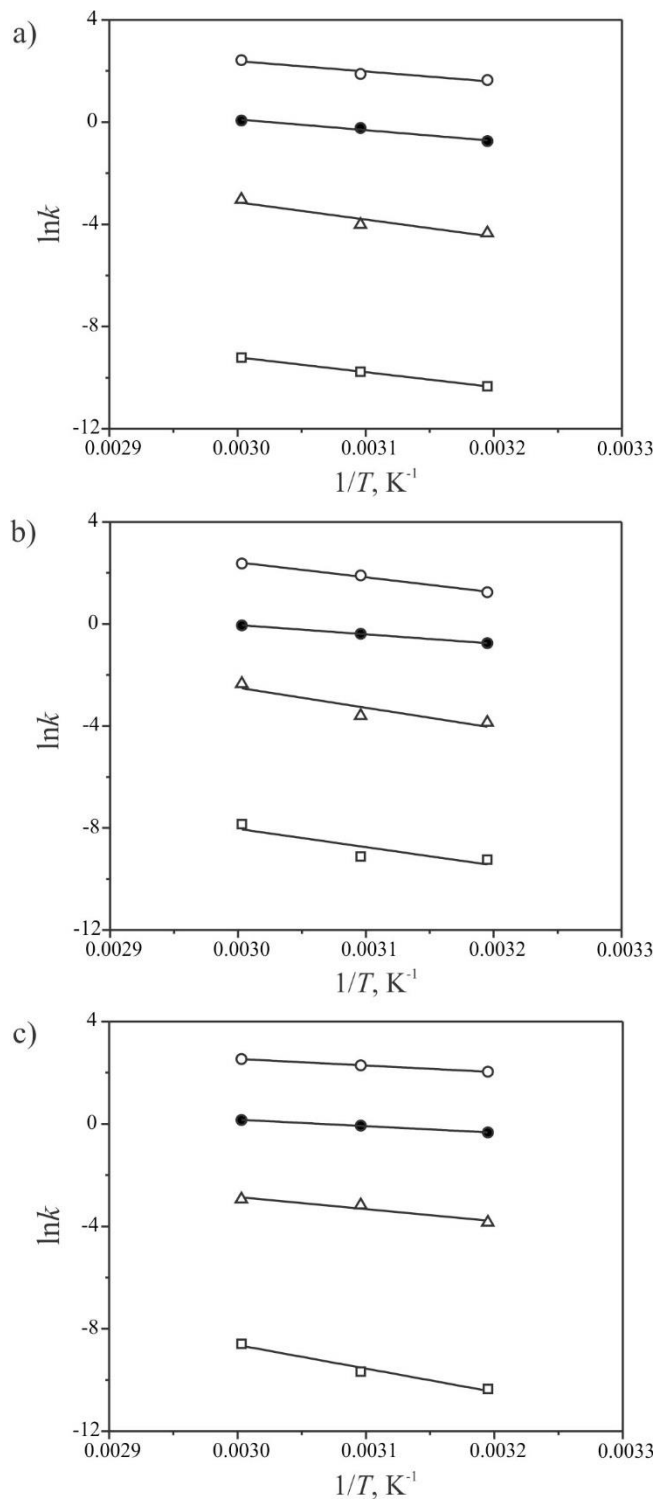
modele, vrednosti R^2 su umerene do visoke, a vrednosti $MRPD$ su male ($< \pm 3,8 \%$). U slučaju najstroženijeg modela, vrednost konstante brzine povratne reakcije je znatno manja od vrednosti konstante brzine upravne reakcije ($\vec{k}_2 \gg \bar{k}_2$), tako da se povratna reakcija može zanemariti, što dovodi do jednostavnijeg kinetičkog modela nepovratne reakcije pseudo–drugog reda. Isto je primećeno kod etanolize suncokretovog ulja katalizovane sa NaOH (Marjanović i sar., 2010). S obzirom da najprostiji model ireverzibilne reakcije pseudo–prvog reda ima veću vrednost R^2 ($> 0,97$) u odnosu na model ireverzibilne reakcije pseudo–drugog reda, on je prihvaćen kao najadekvatniji za opisivanje kinetike metanolize čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti katalizovane KOH.

Vrednosti konstante brzine reakcije pseudo–prvog i pseudo–drugog reda za čistu, termički tretiranu i otpadnu svinjsku mast su istog reda veličine. Međutim, pažljiva analiza otkriva da se vrednosti ovih konstanti brzine reakcije (tabela 4.3) povećavaju sa povećanjem stepena nezasićenosti masnih kiselina (tabela 4.1) sledećim redom: termički tretirana svinjska mast (stepen nezasićenosti: 45,03 %), čista svinjska mast (54,39 %) i otpadna svinjska mast (61,68 %). Već je primećeno da stepen nezasićenosti masnih kiselina i dužina ugljenovodoničnih lanaca utiču na konverziju uljnih sirovina korišćenih u proizvodnji biodizela. Naime, ulja sa višim stepenom nezasićenosti masnih kiselina i dužim ugljenovodoničnim lancima reaguju brže i obezbeđuju veći prinos estera nego ulja sa zasićenim masnim kiselinama i kraćim ugljenovodoničnim lancima (Pinzi i sar., 2011; Sáez–Bastante i sar., 2014). S obzirom da korišćene masne sirovine imaju približno istu dužinu ugljenovodoničnih lanaca (tabela 4.1), zaključeno je da stepen nezasićenosti masnih kiselina ima presudan uticaj na vrednost konstanti brzine reakcije metanolize.

Vrednosti konstanti brzina reakcija za čistu, termički tretiranu i otpadnu svinjsku mast rastu sa povećanjem temperature reakcije (tabela 4.3). Arenijusova jednačina je primenjena za određivanje energije aktivacije KOH–katalizovane metanolize čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (4.12)$$

gde je: A – pre–eksponencijalni faktor, E_a – aktivaciona energija i R – gasna konstanta. Slika 4.7 pokazuje da konstante brzine ireverzibilne reakcije pseudo–prvog reda, ireverzibilne reakcije



Slika 4.7 Zavisnost $\ln k$ od $1/T$ za ireverzibilnu reakciju pseudo-prvog reda, ireverzibilnu reakciju pseudo-drugog reda i reverzibilnu reakciju drugog reda (koja sledi ireverzibilnu reakciju pseudo-drugog reda) za čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti: $k_1 - \bullet$, $k_2 - \circ$, $\bar{k}_2 - \Delta$ i $\bar{k}_2 - \square$

– □

pseudo–drugog reda i reverzibilne reakcije drugog reda (koja sledi ireverzibilnu reakciju pseudo–drugog reda) za sva tri tipa masti zavise od reakcione temperature u skladu sa Arenijusovom jednačinom. Vrednosti aktivacione energije ovih reakcija za sva tri tipa masti izračunate su iz nagiba pravolinijske zavisnosti $\ln k$ od $1/T$ i date su u tabeli 4.4. Vrednosti aktivacione energije za ireverzibilnu reakciju pseudo–prvog reda čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti su u opsegu vrednosti aktivacione energije za metanolizu biljnih i korišćenih jestivih ulja. Vrednost aktivacione energije ireverzibilnih reakcija metanolize pseudo–prvog i pseudo–drugog reda sa otpadnom svinjskom mašću manja je od vrednosti za termički tretiranu i čistu svinjsku mast. Pored toga, vrednosti aktivacione energije ireverzibilne reakcije pseudo–drugog reda u srednjem periodu KOH–katalizovane metanolize masti soma (Huong i sar., 2008) i suncokretovog ulja (Stamenković i sar., 2008) su veće nego one za čistu, termički tretiranu i otpadnu svinjsku mast.

4.2.3. Simulacija toka homogeno katalizovanih reakcija metanolize

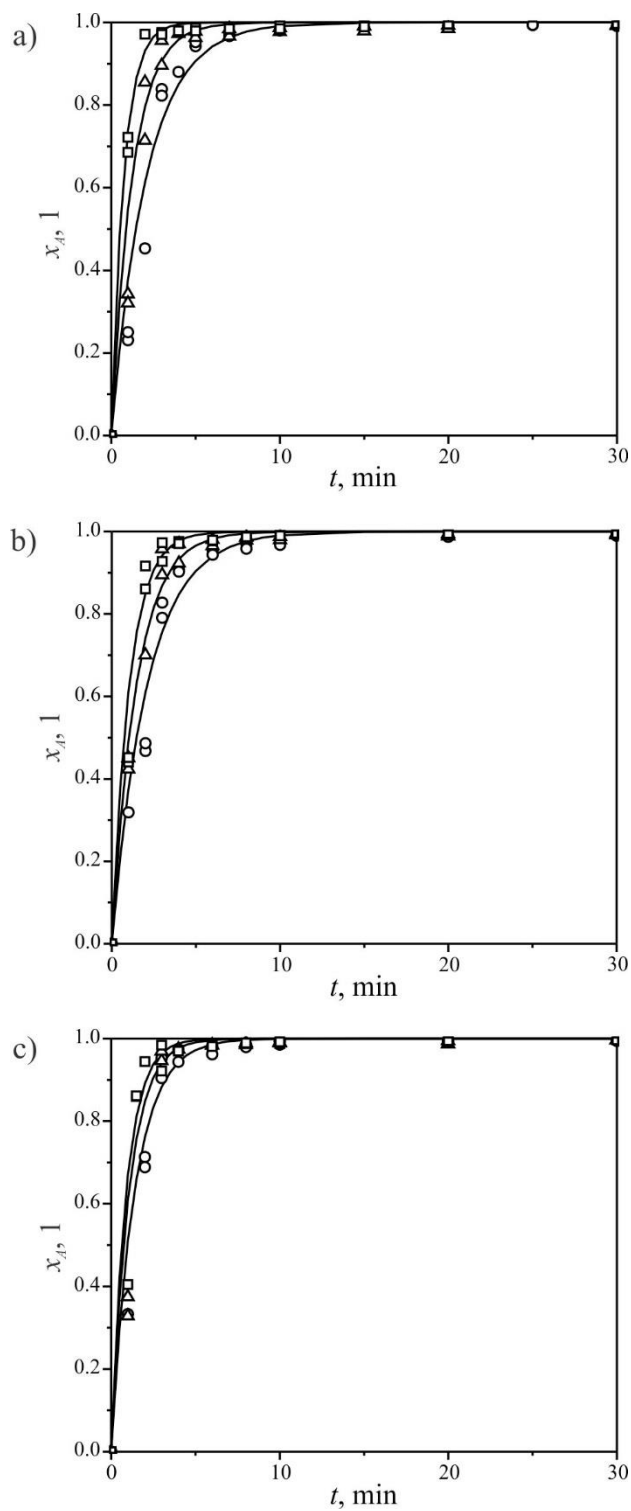
Model ireverzibilne reakcije pseudo–prvog reda, kao najbolji među testiranim kinetičkim modelima, upoređen je sa eksperimentima. Vrednosti stepena konverzije TAG koje predviđa ovaj kinetički model su izračunate sledećom jednačinom:

$$x_A = e^{-k_1 t} \quad (4.13)$$

Male vrednosti srednjeg relativnog procentnog odstupanja predviđenih od stvarnih vrednosti stepena konverzije TAG za čistu, termički tretiranu i otpadnu svinjsku mast ($\pm 2,1\%$, $\pm 2,2\%$ i $\pm 2,5\%$, redom) potvrdile su da se kinetički model ireverzibilne reakcije pseudo–prvog reda zadovoljavajuće slaže sa eksperimentalnim podacima na temperaturama $40\text{ }^\circ\text{C}$, $50\text{ }^\circ\text{C}$ i $60\text{ }^\circ\text{C}$. Dobro slaganje kinetičkog modela i eksperimentalnih podataka može se videti na slici 4.8, gde su prikazane promene stepena konverzije TAG sa vremenom.

Tabela 4.4 Aktivaciona energija ireverzibilnih reakcija pseudo-prvog i drugog reda, kao i reverzibilne reakcije drugog reda (koja sledi ireverzibilnu reakciju pseudo-prvog reda)

Sirovina	Uslovi reakcije			Ireverzibilna reakcija pseudo-prvog reda		Ireverzibilna reakcija pseudo-drugog reda		Reverzibilna reakcija pseudo-prvog reda				Reference
				E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	Upravna reakcija		Povratna reakcija		
	Katalizator/količina (% u odnosu na mast)	MeOH/mast (mol/mol)	Temperatura (°C)	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	
Čista svinjska mast	KOH/1,0	6:1	40–60	34,9	0,980	33,6	0,944	56,3	0,912	48,6	0,999	Ovaj rad
Termički tretirana svinjska mast				30,4	0,999	49,0	0,993	65,4	0,861	59,4	0,803	
Otpadna svinjska mast				21,1	0,997	21,4	0,999	39,3	0,934	76,3	0,977	
Mast soma	KOH/0,8	6:1	35–60			60,2	0,996					Huong i sar. (2008)
Korišćeno jestivo ulje	NaOH/0,5–1,0	6:1–12:1	45–70	25,49								Abd Rabu i sar. (2013)
Korišćeno jestivo ulje	NaOH/0,5	7,5:1	25–75	11,74								Uzun i sar. (2012)
Palmino ulje	KOH/1,5	6:1	45–65	33,2								Tubini i sar. (2014)
Ulje semena kaučuka				43,4								
Ulje jatrofe	KOH/1,5	12:1–16:1	30–60	28,8								Jamil i Muslim (2012)
Suncokretovo ulje	KOH/1,0	6:1	10–30			53,5		33,2		34,2		Stamenković i sar. (2008)



Slika 4.8 Poređenje stepena konverzije TAG izračunatog na osnovu modela ireverzibilne reakcije pseudo-prvog reda (puna linija) sa eksperimentalnim podacima (simboli) za a) čistu, b) termički tretiranu i c) otpadnu svinjsku mast (temperatura, °C: 40 – ○, 50 – △ i 60 – □)

4.2.4. Uklanjanje zaostalog katalizatora iz sirovog biodizela

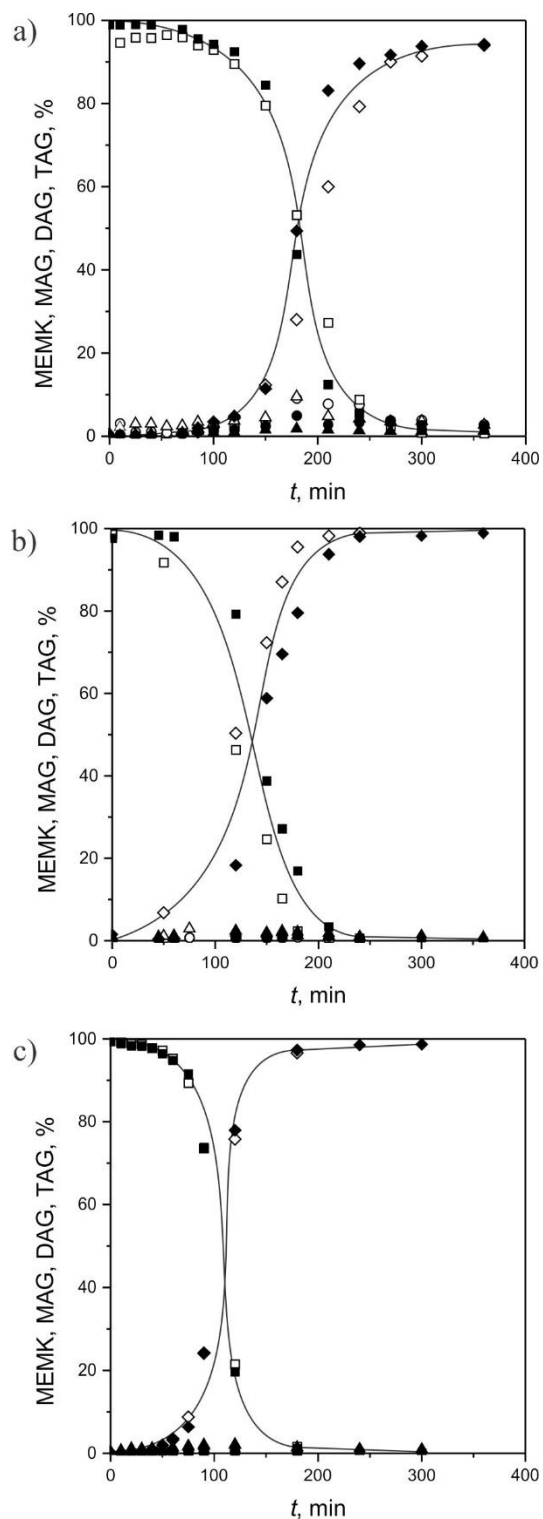
Posle razdvajanja estarske od alkoholne faze reakcione smeše gravitacionom separacijom, manji deo katalizatora (KOH) se nalazi u estarskoj fazi, a veći deo u alkoholnoj fazi. Tako, sirovi biodizel i alkoholna faza (uglavnom smeša metanola i glicerola) iz metanolize otpadne svinjske masti katalizovane KOH sadrže 29,4 ppm i 66,5 ppm kalijuma. Da bi biodizel zadovoljio zahtev standarda EN 14214, on sme da sadrži najviše 5 ppm grupe metala I (kalijum + natrijum). Zaostali katalizator se obično uklanja pranjem sa vodom (tzv. mokro pranje), mada se za istu svrhu mogu koristiti i čvrsti adsorbensi i jonoizmenjivačke smole (tzv. suvo pranje) (Stojković i sar., 2014). Sadržaj kalijuma u biodizelu se smanjuje posle svakog pranja vodom, a najviše posle prvog pranja kada se sadržaj kalijuma smanji na 0,50 ppm. Naredna dva pranja destilovanom vodom su smanjila sadržaj kalijuma u biodizelu na 0,32 ppm. Pri tome, koncentracija kalijuma u otpadnoj vodi posle svakog pranja je iznosila: 34,20 ppm, 16,94 ppm i 0,06 ppm. Prema tome, za uklanjanje kalijuma iz sirovog biodizela dovoljno je samo jedno pranje destilovanom vodom uz mešanje na sobnoj temperaturi.

4.3. Heterogena katalizovana metanoliza u šaržnom reaktoru

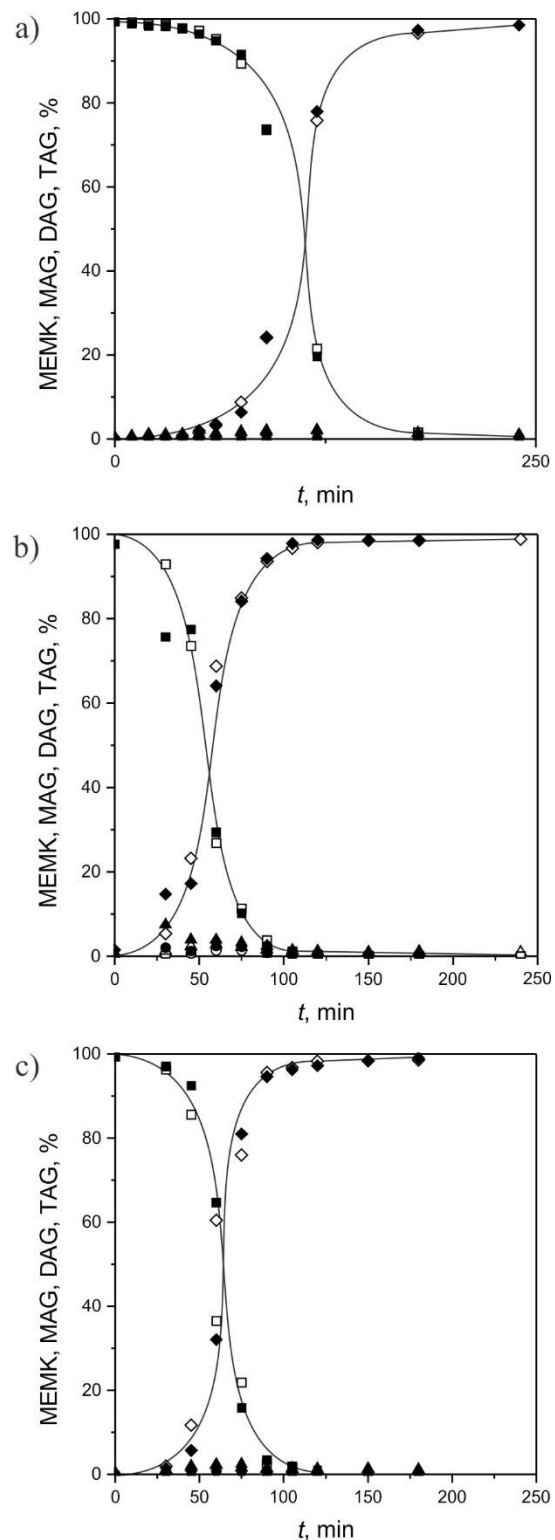
4.3.1. Analiza heterogeno katalizovanih reakcija metanolize u šaržnom reaktoru

4.3.1.1. Reakcija metanolize masnih sirovina katalizovana CaO

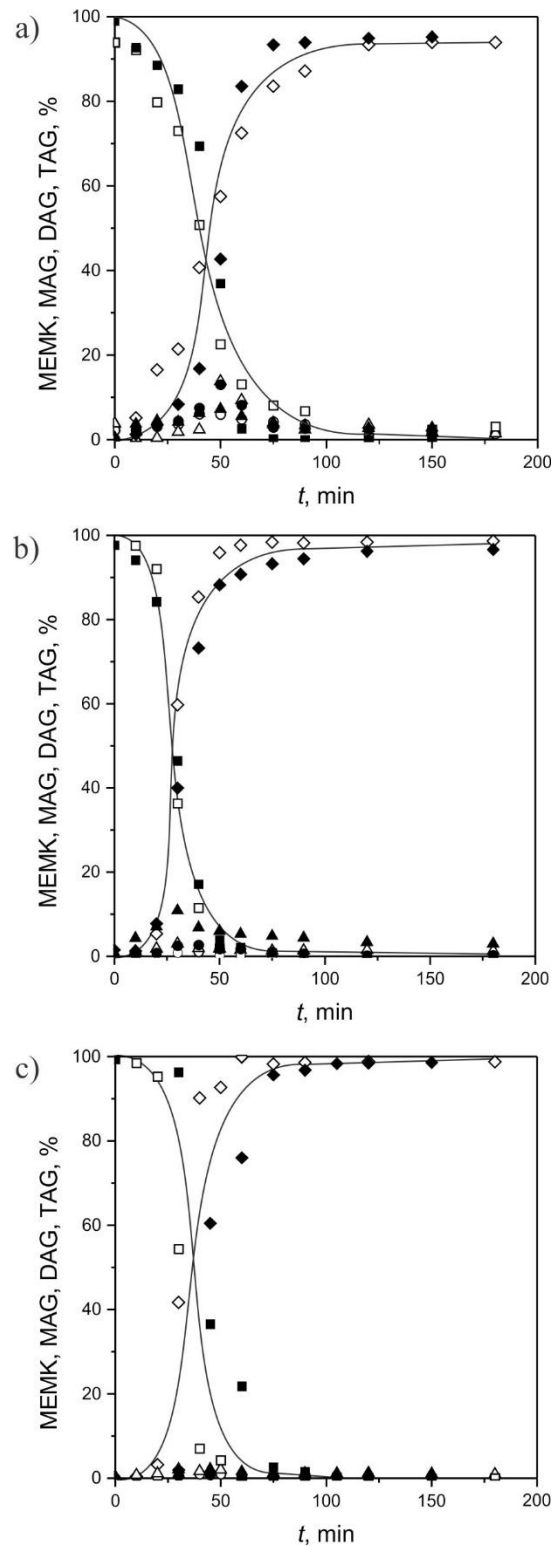
Na slikama 4.9, 4.10 i 4.11 prikazane su promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize čiste, termički tretirane i otpadane svinjske masti na 40 °C, 50 °C i 60 °C, pri molaskom odnosu metanol:mast 6:1 i količini CaO 5 % (u odnosu na masu masti). Krive imaju oblik tipičan za heterogenu metanolizu masti i biljnih ulja čiju brzinu određuju hemijska reakcija i maseno–prenosna ograničenja u trofaznom sistemu tečno–tečno–čvrsto. Sigmoidni oblik krivih koje pokazuju promenu koncentracije TAG i MEMK su posledica maseno–prenosnih ograničenja u višefaznom sistemu tečno–tečno–čvrsto u početnom periodu (Veljković i sar., 2009), koja su rezultat male raspoložive aktivne specifične površine katalizatora (Miladinović i sar.,2014). Međufazna površina tečno–tečno zavisi od stvaranja emulzije metanola u ulju i



Slika 4.9 Promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize a) čiste, b) termički tretirane i c) otpadne svinjske masti na 40 °C (MEMK – \diamond , \blacklozenge , MAG – \circ , \bullet , DAG – Δ , \blacktriangle , TAG – \square , \blacksquare ; prvi eksperiment: otvoreni simboli i drugi eksperiment: crni simboli; 5 % CaO u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)



Slika 4.10 Promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize a) čiste, b) termički tretirane i c) otpadne svinjske masti na 50 °C (MEMK – \diamond , \blacklozenge , MAG – \circ , \bullet , DAG – Δ , \blacktriangle , TAG – \square , \blacksquare ; prvi eksperiment: otvoreni simboli i drugi eksperiment: crni simboli; 5 % CaO u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)



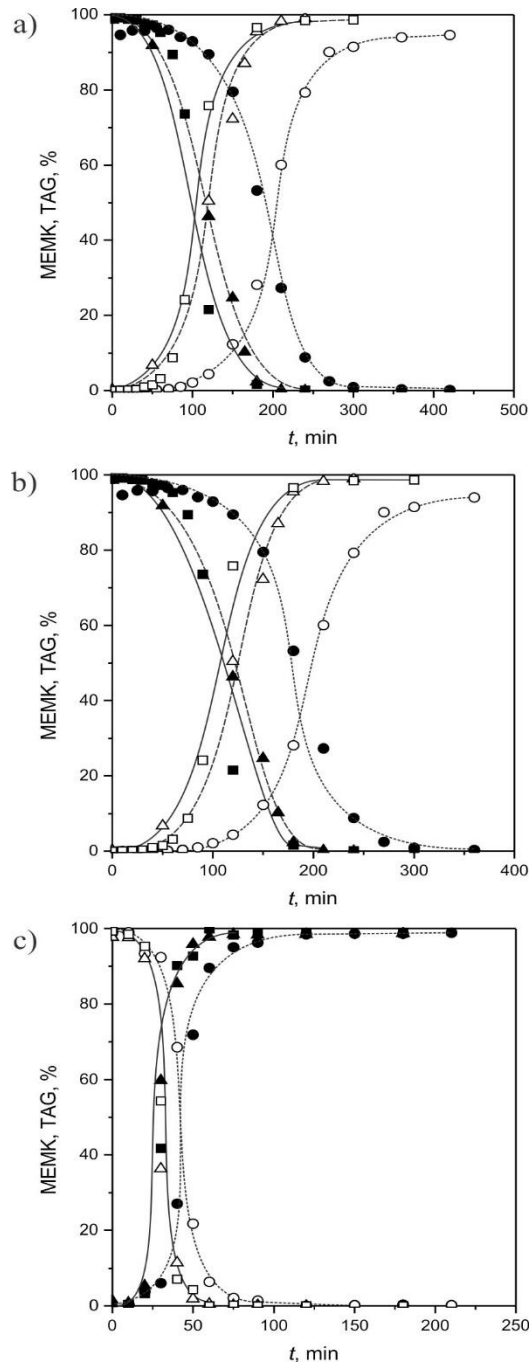
Slika 4.11 Promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize a) čiste, b) termički tretirane i c) otpadne svinjske masti na 60 °C (MEMK – \diamond , \blacklozenge , MAG – \circ , \bullet , DAG – Δ , \blacktriangle , TAG – \square , \blacksquare ; prvi eksperiment: otvoreni simboli i drugi eksperiment: crni simboli; 5 % CaO u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)

sinteze MEMK koji, delujući kao kosolvent, povećavaju mešljivost ulja i metanola (Park i sar., 2009; Tasić i sar., 2015). Povećavajući međufaznu površinu tečno–tečno, oba pomenuta faktora doprinose povećanju učestalosti prolaska čestica katalizatora kroz nju, što povećava raspoloživu aktivnu površinu katalizatora (Kostić i sar., 2016), a time i brzinu prenosa mase TGA i brzinu reakcije metanolize (Tasić i sar., 2015). Nezavisno od vrste sirovine, uočavaju se tri reakciona perioda. U početnom periodu zapaža se sporo nestajanje TAG, koje prati sporo formiranje MEMK. U drugom periodu, nestajanje TAG i formiranje MEMK se ubrzavaju, da bi oba procesa bila sve sporije i sporije, kako se metanoliza približava ravnoteži. U ovom periodu reakcije, prenos mase TAG prestaje da biva limitirajući faktor, tako da hemijska reakcija počinje da kontroliše ukupnu brzinu reakcije. Pošto se koncentracije reaktanata smanjuju sa napredovanjem reakcije, brzina reakcije se postepeno smanjuje dok se ne dostigne reakciona ravnoteža. Na kraju metanolize nešto veća koncentracija MEMK (iznad 98 %) ostvaruje se sa termički tretiranom i otpadnom svinjskom mašću nego sa čistom svinjskom mašću (95–98 %), pri čemu se vreme trajanja reakcije skraćuje sa povećanjem reakcione temperature. Koncentracije MAG i DAG najpre rastu, dostižu maksimum u srednjem delu reakcije, a zatim opadaju ili ostaju konstantne.

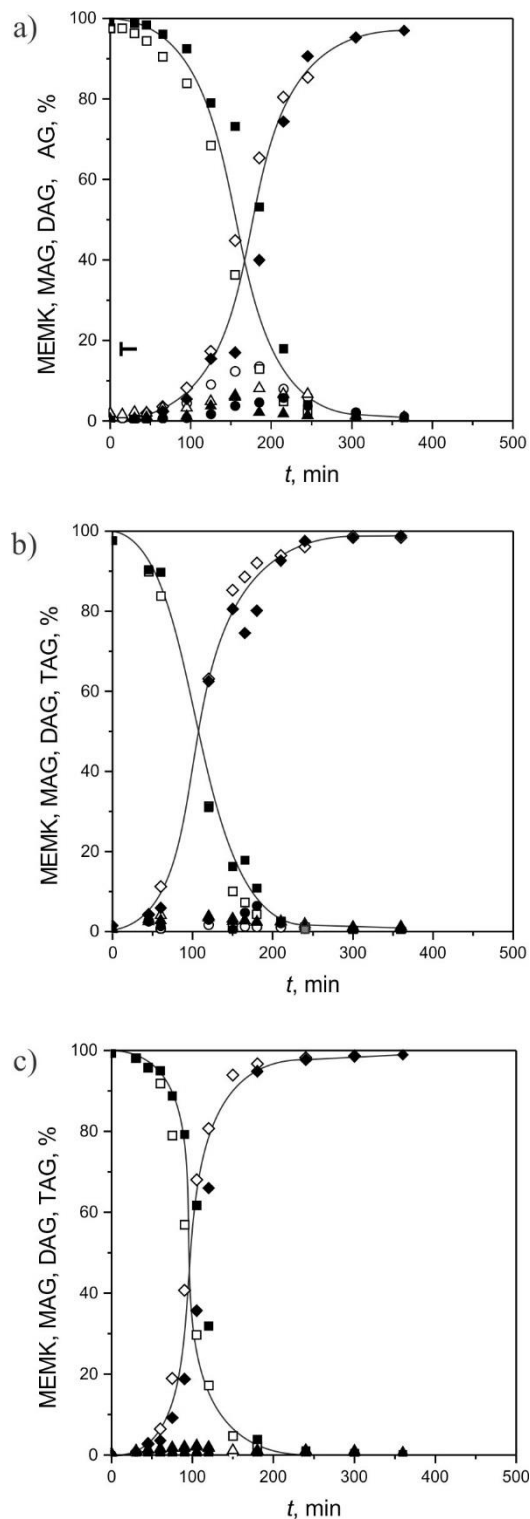
Na slici 4.12 prikazana je promena koncentracija TAG i MEMK u toku metanolize čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti iz procesa pečenja svinjskog mesa u prisustvu CaO (5 % u odnosu na masu masti), pri molaskom odnosu metanol:mast 6:1, na 40 °C, 50 °C i 60 °C. Ova slika pokazuje da čista svinjska mast ima manju reaktivnost sa metanolom od termički tretirane i otpadne svinjske masti, koje imaju međusobno sličnu reaktivnost sa metanolom. Razlika u reaktivnosti istraživanih sirovina je manja na višoj temperaturi, tako da se ona teško uočava na 60 °C. Promene koncentracija TAG i MEMK ubrzavaju se sa povećanjem reakcione temperature u slučajusve tri masne sirovine.

4.3.1.2 Reakcija metanolize masnih sirovina katalizovana negašenim krečom

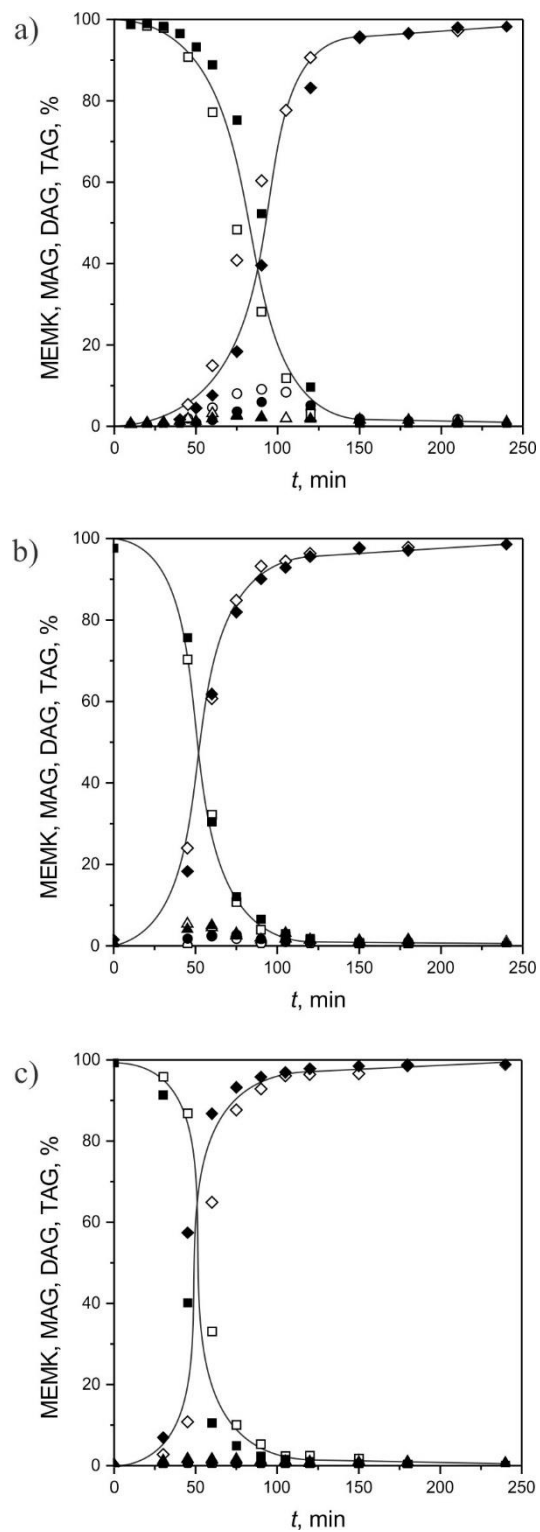
Na slikama 4.13, 4.14 i 4.15 prikazane su promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti u prisustvu negašenog kreča kao katalizatora (5 % u odnosu na masu masti) na 40 °C, 50 °C i 60 °C pri molaskom odnosu metanol:mast 6:1. Generalno, oblici krivih su identični sa onima za metanolizu istih sirovina u



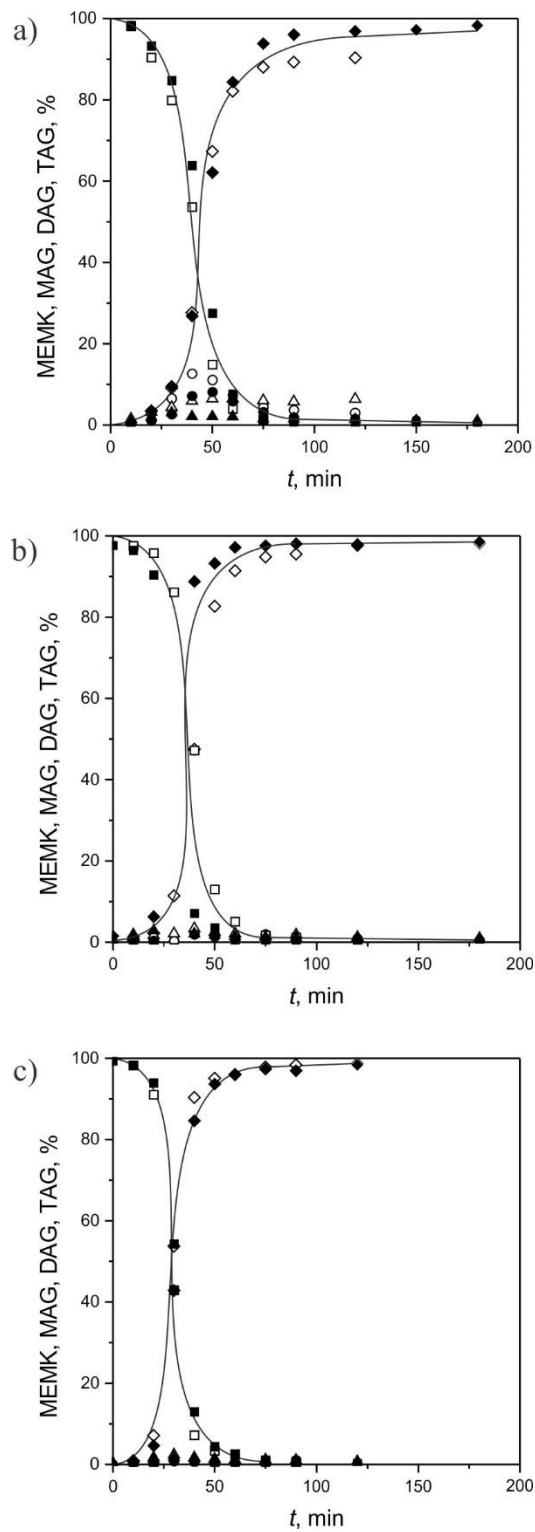
Slika 4.12 Promene koncentracija TAG (otvoreni simboli) i MEMK (crni simboli) sa napredovanjem metanolize čiste (\circ , \bullet), termički tretirane (Δ , \blacktriangle) i otpadne (\square , \blacksquare) svinjske masti (5 % CaO u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1) na a) 40 °C (tačkasta linija), b) 50 °C (isprekidana linija) i c) 60 °C (puna linija)



Slika 4.13 Promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize a) čiste, b) termički tretirane i c) otpadne svinjske masti na 40 °C (MEMK – \diamond , \blacklozenge ; MAG – \circ , \bullet ; DAG – Δ , \blacktriangle ; TAG – \square , \blacksquare ; prvi eksperiment: otvoreni simboli i drugi eksperiment: crni simboli; 5 % negašenog kreča u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)



Slika 4.14 Promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize a) čiste, b) termički tretirane i c) otpadne svinjske masti na 50 °C (MEMK – \diamond , \blacklozenge ; MAG – \circ , \bullet ; DAG – Δ , \blacktriangle ; TAG – \square , \blacksquare ; prvi eksperiment: otvoreni simboli i drugi eksperiment: crni simboli; 5 % negašenog kreča u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)



Slika 4.15 Promene sastava reakcione smeše sa napredovanjem metanolize a) čiste, b) termički tretirane i c) otpadne svinjske masti na 60 °C (MEMK – ◇, ◆; MAG – ○, ●; DAG – △, ▲; TAG – □, ■; prvi eksperiment: otvoreni simboli i drugi eksperiment: crni simboli; 5 % negašenog kreča u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)

prisustvu CaO kao katalizatora. Zbog maseno–prenosnih ograničenja u početnom periodu krive koje pokazuju promenu koncentracije TAG i MEMK sa vremenom su sigmoidnog oblika. Kao i u slučaju metanolize istih sirovina u prisustvu CaO, uočavaju se tri reakciona perioda. U početnom periodu zapaža se sporo nestajanje TAG, koje prati sporo formiranje MEMK. U drugom periodu, nestajanje TAG i formiranje MEMK se ubrzavaju, da bi oba procesa bila sve sporije i sporije, kako se metanoliza približava ravnoteži. Na kraju metanolize, nešto veća koncentracija MEMK ostvaruje se sa termički tretiranom i otpadnom svinjskom mašću (iznad 98 %) nego sa čistom svinjskom mašću (oko 95 %). Vreme trajanja reakcije skraćuje sa povećanjem reakcione temperature u slučaju sve tri istraživane sirovine. Koncentracije MAG i DAG najpre rastu, dostižu maksimum u srednjem delu reakcije, a zatim opadaju ili ostaju konstantne.

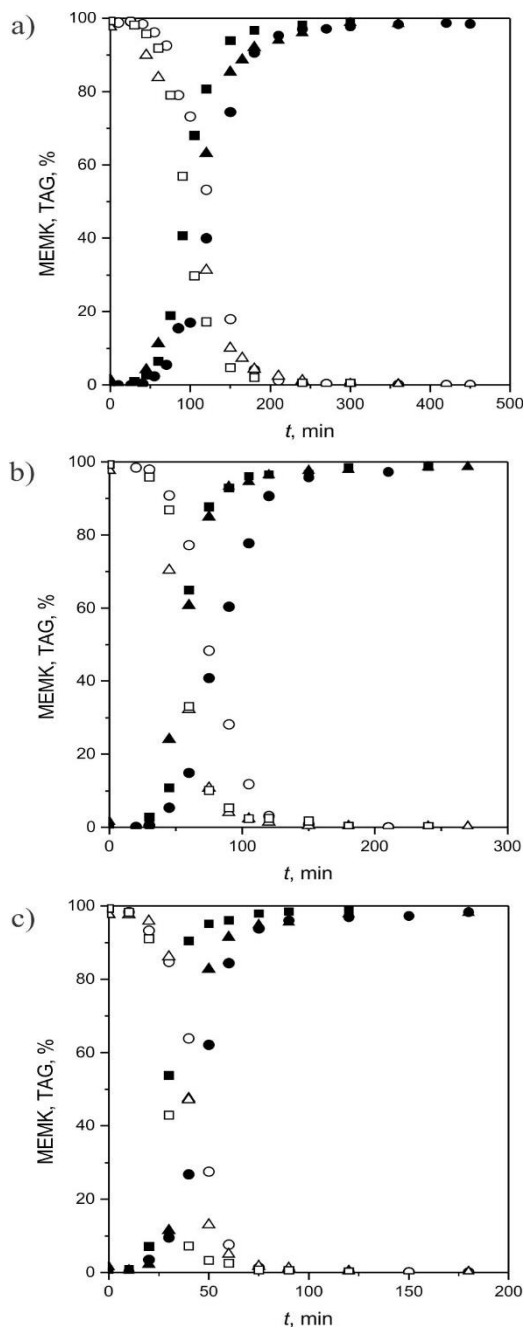
Na slici 4.16 prikazana je promena koncentracija TAG i MEMK u toku metanolize čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti iz procesa pečenja svinjskog mesa u prisustvu negašenog kreča (5 % u odnosu na masu masti), pri molskom odnosu metanol:mast 6:1, na 40, 50 i 60 °C. Kao i u slučaju CaO kao katalizatora, čista svinjska mast ima manju reaktivnost sa metanolom od termički tretirane i otpadne svinjske masti, koje imaju međusobno sličnu reaktivnost sa metanolom, kao i da se promene koncentracija TAG i MEMK ubrzavaju sa povećanjem reakcione temperature u slučaju sve tri masne sirovine.

4.3.2 Modelovanje kinetike heterogeno katalizovanih reakcija metanolize

Kao i u slučaju homogene bazno katalizovane metanolize masti, i kod heterogene bazno katalizovane metanolize masti razmatrana je kinetika ukupne reakcije metanolize, tj. jednačina (4.1), s tim što je korišćen tro–parametarski model (Miladinović i sar., 2014), koji se zasniva na sledećim pretpostavkama:

1. Mešanje reakcione smeše je idealno, zbog čega su sastav reakcione smeše i prostorna raspodela čestica katalizatora u smeši uniformni.
2. Reakcija metanolize se odigrava na površini katalizatora (Lopez Granadosi sar., 2009; Veljković i sar., 2009) između metoksidnih jona adsorbovanih na aktivnim centrima katalizatora i molekula acilglicerola u tečnoj fazi blizu aktivnih centara.

3. Uticaj homogene katalize, koja potiče od izluženih vrsta katalizatora, može se zanemariti kada je koncentracija katalizatora jednaka ili veća od 1 % (računato u odnosu na masu ulja) (Lopez Granados i sar., 2009).



Slika 4.16 Promene koncentracija TAG (otvoreni simboli) i MEMK (crni simboli) sa napredovanjem metanolize čiste (○, ●), termički tretirane (△, ▲) i otpadne (□, ■) svinjske masti na a) 40 °C, b) 50 °C i c) 60 °C (5 % negašenog kreča u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)

4. Brzina prenosa mase metanola prema česticama katalizatora i brzina adsorpcije metanola na aktivnim mestima katalizatora ne limitiraju ukupnu brzinu reakcije.
5. Brzina povratne reakcije je zanemarljiva jer su koncentracije DAG i MAG u reakcionoj smeši male zbog njihove veće brzine reagovanja u odnosu na brzine nestajanja TAG.
6. Promena koncentracija TAG i MEMK u toku reakcije metanolize je sigmoidna zbog maseno–prenosnih ograničenja (Veljković i sar., 2009). Generalno, sigmoidni oblik konverzije krive karakterističan je za reakcije sa promenljivim mehanizmom i autokatalitičke reakcije. Autokatalitičko ponašanje homogene bazno katalizovane metanolize ulja suncokreta je objašnjeno “samopovećanjem” međufazne površine zbog smanjenja veličine kapi metanolne faze u uslovima intenzivnog mešanja i nastajanja DAG i MAG koji, kao emulgatori, stabilizuje nastalu finu emulziju (Stamenković i sar., 2007). Takođe, nastali MEMK imaju ulogu kosolventa (Park i sar., 2009), pa pospešuju mešljivost TGA i metanola i doprinose stvaranju veće međufazne površine i bržem prenosu molekula TAG ka aktivnim centrima katalizatora (Tasić i sar., 2015). Pored toga, prolaz čestica katalizatora kroz međugraničnu površinu tečno–tečno je učestaliji, čime se poboljšava dostupnost aktivnih centara katalizatora (Kostić i sar., 2016). Oba efekta (brži prenos mase TAG ka aktivnim centrima katalizatora i bolja dostupnost aktivne površine katalizatora) povećavaju brzinu reakcije.
7. Kinetički model Miladinović i sar. (2014) kombinuje promenljivi red reakcije u odnosu na TAG i prvi red reakcije u odnosu na MEMK:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_m \cdot \frac{c_A}{K + c_A} \cdot (c_{R0} + c_R) \quad (4.14)$$

gde je: c_A – koncentracija TAG, c_R – koncentracija MEMK, k_m – prividna konstanta brzine reakcije, K – parametar modela kojim se definiše afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora, c_{R0} – hipotetička početna koncentracija MEMK koja odgovara početnoj dostupnoj aktivnoj površini katalizatora i t – vreme trajanja reakcije. Promenljivi red reakcije praktično znači da limitirajući stupanj reakcije metanolize uključuje vezivanje molekula reaktanta (TAG) za aktivna mesta na površini katalizatora, koja su prisutna u ograničanom i konačnom broju (Levenspiel, 1999). Parametar modela c_{R0} je uveden da bi se uvažila činjenica da u trenutku $t = 0$, kada je $c_R = 0$, brzina nestajanja TAG nije jednaka nuli.

Pošto je $c_A = c_{A0} \cdot (1 - x_A)$ i $c_R = 3 \cdot c_{A0} \cdot x_A$, onda je

$$\frac{dx_A}{dt} = k_m \frac{(1-x_A) \cdot (c_{R0} + 3 \cdot c_{A0} \cdot x_A)}{K + c_{A0}(1-x_A)} \quad (4.15)$$

gde je: c_{A0} – početna koncentracija TAG i x_A – stepena konverzije TAG. Prividna konstanta brzine reakcije i uključuje uticaj molskog odnosa metanol:mast, količine katalizatora i temperature, na brzinu ukupnog procesa. Otuda je prividna konstanta brzine reakcije povezana sa pravom konstantom brzine reakcije i početnim koncentracijama metanola i katalizatora:

$$k_m = k \cdot c_{B0} \cdot c_{cat} \quad (4.16)$$

dok parametar modela kojim se definiše afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora zavisi od početnih koncentracija metanola i katalizatora:

$$K = K' \cdot c_{B0} \cdot c_{cat} \quad (4.17)$$

gde je: k – prava konstanta brzine reakcije, K' – korigovani parametar modela koji je vezan za afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora, a c_{B0} i c_{cat} – početne koncentracije metanola i katalizatora.

8. Brzina unutrašnje difuzije nema uticaj na brzinu reakcije metanolize jer korišćeni katalizatori imaju malu specifičnu površinu i malu poroznost.
9. Brzina desorpcije i prenosa mase proizvoda sa površine katalizatora u tečnu fazu ne utiče na ukupnu brzinu procesa.
10. Neutralizacija SMK se zanemaruje s obzirom na to da je njihov sadržaj u masnim sirovinama beznačajan. Takođe, reakcija saponifikacije se zanemaruje, tako da je koncentracija katalizatora u reakcionoj smeši konstantna.

Ovaj kinetički model je potvrđen u slučaju metanolize suncokretovog ulja u prisustvu CaO, negašenog kreča, Ca(OH)₂ i CaO/ZnO (Tasić i sar., 2015), kao i pepela ljuske palminog oraha (Kostić i sar., 2015) u šaržnom reaktoru sa mešanjem, kao i u slučaju metanolize suncokretovog ulja u kontinualnom reaktoru sa nepokretnim česticama negašenog kreča (Miladinović i sar. 2015). Model nije do sada korišćen za opisivanje kinetike metanolize masti u prisustvu čvrstog katalizatora.

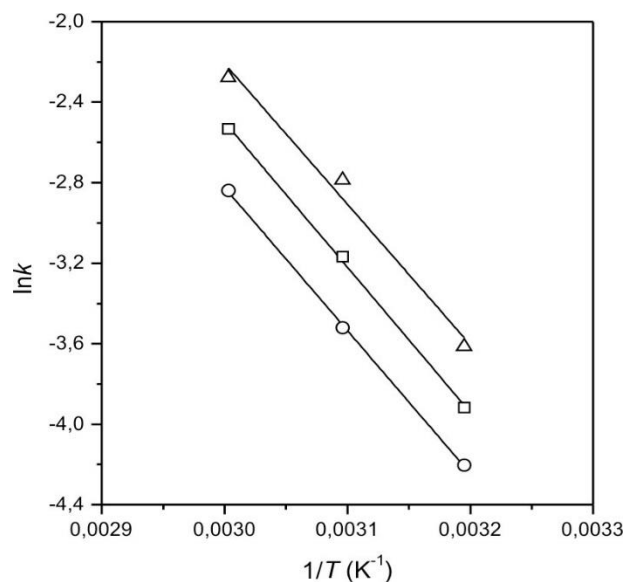
Vrednosti parametara usvojenog kinetičkog modela izračunate su korišćenjem jednačine (4.15) i računarskog programa Polymath. Pokazano je da su vrednosti ovih parametara iste za „čist“ CaO i CaO u obliku negašenog kreča. Takođe, utvrđeno je da K i c_{R0} ne zavise od temperature u opsegu

od 40 do 60 °C i da iznose 3,020 mol/dm³ i 2,98 · 10⁻³ mol/dm³, redom. Parametar K , koji je mera afiniteta TAG prema aktivnim centrima katalizatora, zavisi uglavnom od vrste i količine katalizatora (Tasić i sar., 2015). Vrednost parametra K za sve tri masne sirovine je jednaka za „čist“ CaO i negašeni kreč i odgovara njegovoj vrednosti za negašeni kreč primenjen za metanolizu suncokretovog ulja pri istim reakcionim uslovima (količina katalizatora 5 % u odnosu na masu ulja, molski odnos metanol:ulje 6:1 i temperaturi 60 °C), ali je manja od vrednosti za „čist“ CaO (5,694 mol/dm³) korišćen u metanolizi suncokretovog ulja (Tasić i sar., 2015). Utvrđena vrednost parametra c_{R0} je bliska vrednosti za kombinaciju negašeni kreč i suncokretovo ulje, koja iznosi 2,0 · 10⁻³ mol/dm³ (Tasić i sar., 2015). Vrednosti parametra k_m , koje su date u tabeli 4.5, pokazuju da reakciona temperatura jako utiče na brzinu metanolize: sa povećanjem temperature vrednost ovog parametra se povećava. Vrednosti MRPD ukazuju da je slaganje između eksperimenta i modela, generalno, bolje u slučaju negašenog kreča nego čistog CaO. Saglasno kinetičkom modelu, vrednosti korigovanog parametra modela koji je vezan za afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora, K' , i „prave“ konstante brzine reakcije, k , izračunate su pomoću sledećih jednačina (Miladinović i sar., 2014), redom:

$$K' = \frac{K}{c_{B0} \cdot c_{cat}} \quad (4.18)$$

$$k = \frac{k_m}{c_{B0} \cdot c_{cat}} \quad (4.19)$$

Izračunata vrednost parametra K' 0,965 dm³/mol je bliska vrednosti 0,813 dm³/mol koja je objavljena metanolizu suncokretovog ulja u prisustvu negašenog kreča (Miladinović i sar., 2014). Što se tiče „prave“ konstante brzine reakcije, slika 4.17 potvrđuje da ona zavisi od temperature u skladu sa Arenijusovom jednačinom. Na osnovu zavisnosti $\ln k$ od $1/T$, određena je vrednost nagiba $-E_a/R$, iz koje je, zatim, izračunata vrednost energija aktivacije reakcije metanolize masnih sirovina. Vrednosti energije aktivacije za tri sirovine, koje su date u tabeli 4.6, su približno iste (59,1 ± 0,6 kJ/mol). Vrednosti R^2 bliske jedinici ukazuju na odličnu korelaciju između $\ln k$ i $1/T$. Izračunate vrednosti k prema Arenijusovoj jednačini date su tabeli 4.7. Srednje relativno odstupanje između eksperimentalnih i vrednosti stepena konverzije TAG izračunatih modelom iznosi ±7.6 % (na osnovu 95 podataka), što potvrđuje valjanost modela. Dobro slaganje modela sa eksperimentom potvrđuje slika 4.18, koja prikazuje promenu stepena konverzije sa vremenom.



Slika 4.17 Zavisnosti $\ln k$ od $1/T$ za reakciju metanolize „čiste“ (○), termički tretirane (Δ) i otpadne (□) svinjske masti u prisustvu CaO ili negašenog kreča (5 % katalizatora u odnosu na mast; molni odnos metanol:mast 6:1)

Tabela 4.5 Vrednosti prividne konstante brzine reakcije metanolize masnih sirovina u prisustvu „čistog“ CaO ili negašenog kreča^a

Sirovina	Temperatura (°C)	k_m (min ⁻¹)	$MRPD^b$ (%)	
			Čist CaO	Negašeni kreč
Čista svinjska mast	40	0,048	±18,8	±18,7
	50	0,094	±14,0	±3,3
	60	0,183	±4,9	±4,1
Termički tretirana svinjska mast	40	0,065	±12,9	±7,9
	50	0,134	±6,9	±5,2
	60	0,249	±9,3	±4,8
Otpadna svinjska mast	40	0,087	±10,9	±5,7
	50	0,196	±16,2	±2,2
	60	0,322	±1,2	±13,0

^a 5 % katalizatora u odnosu na mast i molni odnos metanol:mast 6:1. ^b Između eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TAG i vrednosti izračunatih prema usvojenom kinetičkom modelu

Tabela 4.6 Vrednosti energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora^a

Sirovina	A (dm ⁶ /mol ² min)	E_a/R (K)	E_a (KJ/mol)	R^2
----------	---	----------------	-------------------	-------

Čista svinjska masti	$1,08 \cdot 10^8$	7108	59,1	0,999
Termički tretirana svinjska mast	$1,39 \cdot 10^8$	6986	58,1	0,986
Otpadna svinjska mast	$2,09 \cdot 10^8$	7218	60,0	0,999

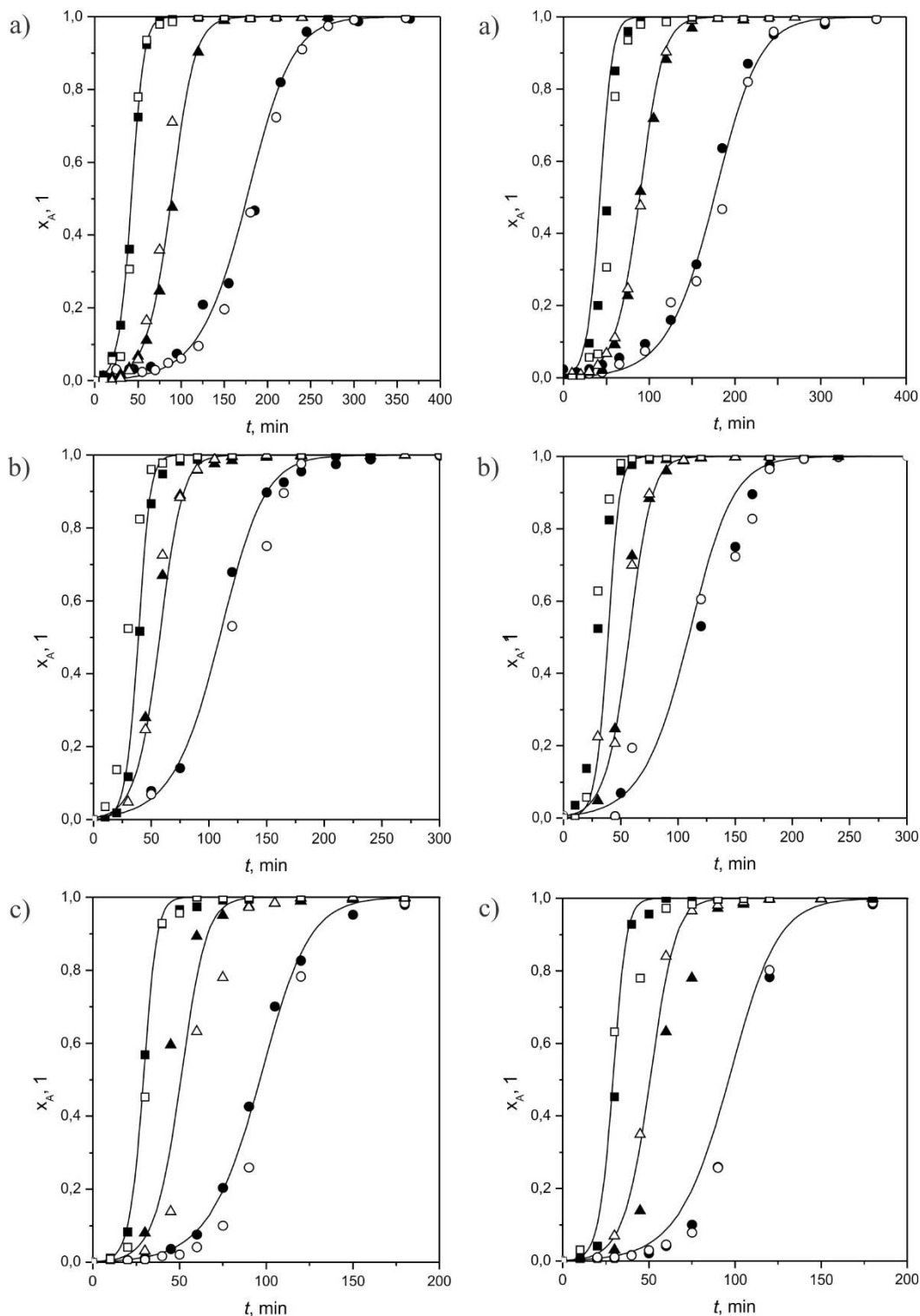
^a 5 % katalizatora u odnosu na mast i molski odnos metanol:mast 6:1.

Tabela 4.7 pokazuje da se vrednosti konstante brzine reakcije za čistu, termički tretiranu i otpadnu svinjsku mast povećavaju u sledećem redu: čista svinjska mast < termički tretirana svinjska mast < otpadna svinjska mast. Ovakav redosled se razlikuje od ranije uočenog za metanolizu istih sirovina u prisustvu KOH, gde se vrednost konstante brzine reakcije povećava sa povećanjem stepena nezasićenosti masnih kiselina. I kod metanolize katalizovane CaO ili negašenim krečom, konstanta brzine reakcije ima najveću vrednost kod otpadne svinjske masti koja ima najveći stepen nezasićenosti (stepen nezasićenosti: 61,68 %) i najduži ugljenovodonični lanac (prosečan broj atoma ugljenika: 17,5), ali je njena vrednost veća kod termički tretirane svinjske masti (45,03 % i 17,3) nego kod čiste svinjske masti (54,39 % i 17,4) koja ima veći stepen nezasićenosti i nešto duži ugljovodonični lanac. Uočeno odstupanje, koje je lako uočljivo, nije se moglo objasniti na osnovu raspoloživih podataka, ali ukazuje da neki dodatni faktor, pored stepena nezasićenosti, utiče na brzinu metanolize masnih sirovina.

Tabela 4.7 Vrednosti konstante brzine reakcije metanolize^a

Temperatura (°C)	<i>k</i> dm ⁶ /(mol ² min)		
	Čista svinjska masti	Termički tretirana svinjska mast	Otpadna svinjska mast
40	0,0149	0,0201	0,0282
50	0,0300	0,0411	0,0562
60	0,0581	0,0805	0,1076

^a 5 % katalizatora u odnosu na mast i molski odnos metanol:mast 6:1.



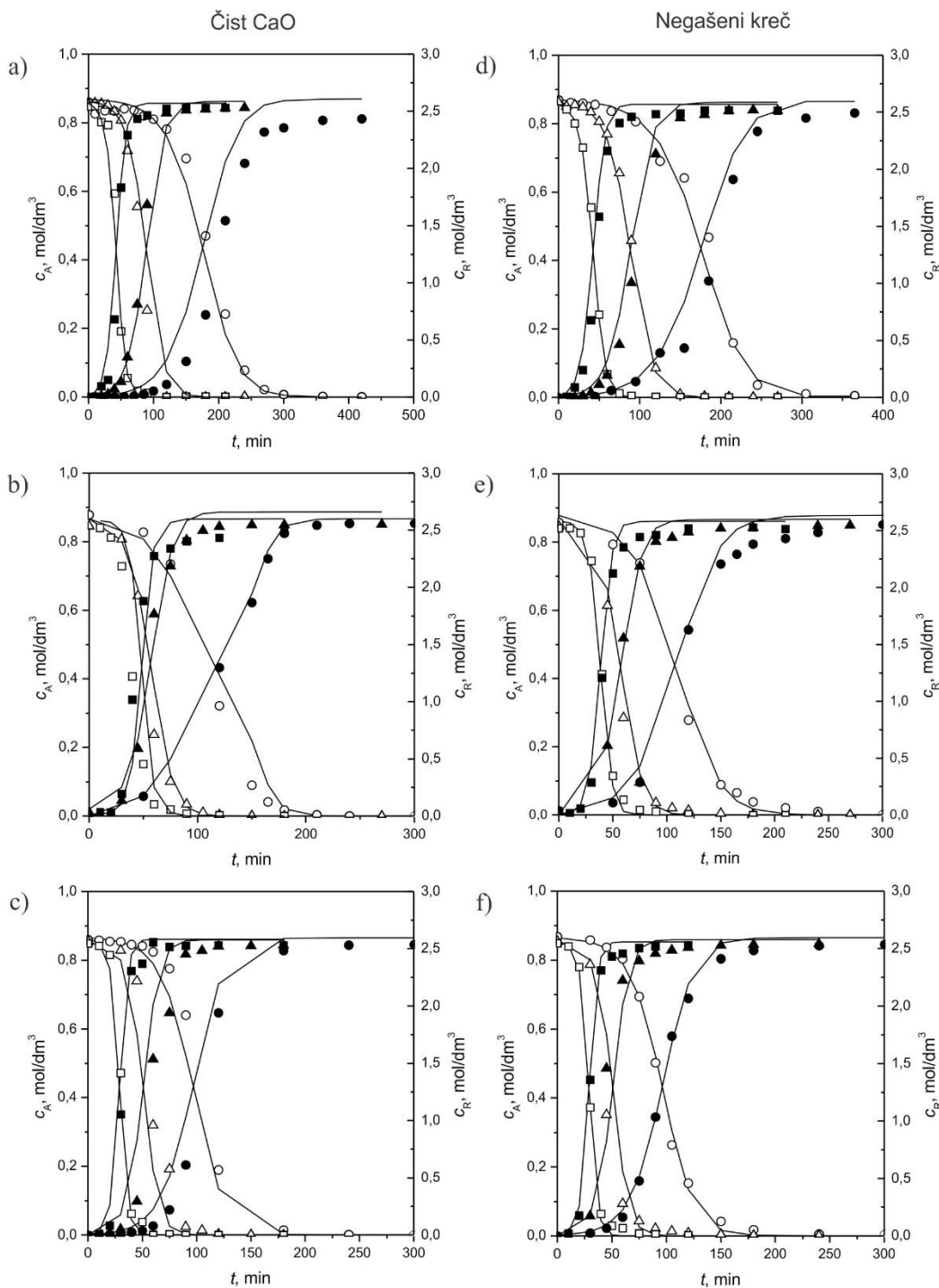
Slika 4.18 Promene stepena konverzije TAG sa napredovanjem metanolize a) čiste, b) termički tretirane i c) otpadne svinjske masti na 40 °C (○, ●), 50 °C (△, ▲) i 60 °C (□, ■) u prisustvu CaO – leva polovina grafika i negašenog kreča – desna polovina (prvi eksperiment: otvoreni simboli i drugi eksperiment: crni simboli; model: puna linija; 5 % negašenog kreča u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)

4.3.3. Simulacija toka heterogeno katalizovanih reakcija metanolize

Slika 4.19 pokazuje promene koncentracije TAG i MEMK (c_A i c_R , redom) u reakcionoj smeši tokom metanolize čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti u prisustvu negašenog kreča ili čistog CaO na: 40 °C, 50 °C i 60 °C pri količini katalizatora 5 % (u odnosu na masu masti) i molском odnosu metanol:mast 6:1. Koncentracije TAG i MEMK su izračunate na osnovu eksperimentalnih i vrednosti stepena konverzije TAG koje predviđa usvojeni kinetički model pomoću zavisnosti $c_A = c_{A0}(1 - x_A)$ i $c_R = 3c_{A0}x_A$. Uočava se relativno dobro slaganje između predviđenih i aktuelnih koncentracija TAG i MEMK.

4.3.4. Aktivnost katalizatora u uzastopnim šaržama

Poznato je da se CaO može koristiti u uzastopnim šaržama sa (Boey i sar., 2009) ili bez (Wei i sar., 2009) obnavljanja njegove katalitičke aktivnosti, s tim što višestruka primena katalizatora bez regenerisanja između dve upotrebe ekonomski povoljnija. Zbog toga je izvršeno testiranje mogućnosti višestruke primene negašenog kreča bez obnavljanja njegove aktivnosti u šaržnom procesu metanolize otpadne masti na temperaturi 60 °C, pri molском odnosu metanol:mast 6:1, količini katalizatora 5 % (u odnosu na masu masti), koji je trajao 3 h. Tabela 4.8 pokazuje sastav estarske faze dobijene u četiri uzastopne šarže. Očigledno je da se negašeni kreč može koristiti bez ikakvog tretmana u samo dve uzastopne šarže bez smanjenja njegove katalitičke aktivnosti. Srednji sadržaj MEMK u dve uzastopne šarže je bila $97,5 \pm 0,1$ %. U trećoj šarži je aktivnost katalizatora počela da se smanjuje, što se manifestovalo u manjem sadržaju MEMK u finalnoj reakcionoj smeši (94,0 %). Smanjenje katalitičke aktivnosti se može pripisati „trovanjem“ sa glicerolom (Liu i sar., 2008), pri čemu nastaje kalcijum–gliceroksid (Kouzu i sar., 2008b). Mogući uzrok smanjenju katalitičke aktivnosti na nivou reaktora je postepeno smanjenje količine katalizatora koja se koristi u narednoj šarži jer nije bilo moguće u potpunosti odvojiti čestice katalizatora od reakcione smeše.



Slika 4.19 Simulacija vremenskih promena koncentracija TAG (otvoreni simboli) i MEMK (crni simboli) u reakcionoj smeši tokom metanolize (a i d) čiste, (b i e) termički tretirane i (c i f) otpadne svinjske masti u prisustvu čistog CaO (a, b i c) i negašenog kreča (d, e i f) na 40 °C (○, ●), 50 °C (△, ▲) i 60 °C (□, ■) (prvi eksperiment: otvoreni simboli i drugi eksperiment: crni simboli; model: puna linija; 5 % katalizatora u odnosu na masu masti; molski odnos metanol:mast 6:1)

Table 4.8 Promena sastava estarske faze u pri uzastopnoj primeni negašenog kreča kao katalizatora u metanolizi otpadne masti^a

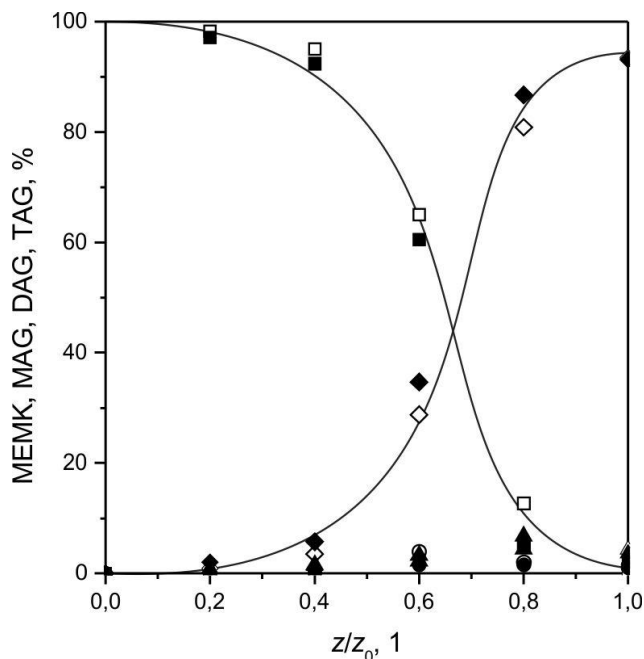
Šarža	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
Početak	0.0	1.9	1.9	96.2
I	97.6	0.4	1.9	0.1
II	97.4	0.5	1.6	0.5
III	94.0	0.4	5.4	0.2
IV	86.7	2.2	7.0	4.1

^aMolski odnos metanol:mast 6:1, količina katalizatora 5 % u odnosu na masu masti, 60 °C i vreme trajanja reakcije 3 h.

4.4. Heterogena katalizovana metanoliza u kontinualnom reaktoru

4.4.1. Analiza reakcije metanolize u kontinualnom reaktoru

Kontinualna heterogena katalizovana metanoliza izvedena je u reaktoru sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča, veličine 2–3,15 mm, pri molskom odnosu metanol:mast 6:1, temperaturi 60 °C i vremenu zadržavanja reakcione smeše 1 h (koje odgovara zapreminskom protoku reakcione smeše 2,94 cm³/min ili masenom protoku reakcione smeše po jedinici mase katalizatora 0.322 kg/kg_{cat}h). Ovo vreme zadržavanja je izabrano na osnovu činjenice da se u šaržnom reaktoru ravnoteža reakcije metanolize otpadne masti, koja se izvodi pri molskom odnosu metanol:mast 6:1 i temperaturi 60 °C, uspostavlja posle 1 h. Promena sastava reakcione smeše duž reaktora prikazana je na slici 4.20. Kao i kod reakcije metanolize u šaržnom reaktoru, uočava se sigmoidna promena sastava reakcione smeše, tj. sadržaja MEMK i TAG. Isti oblik promene je zapažen i kod metanolize suncokretovog ulja u reaktoru sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča (Miladinović i sar., 2015). U početnoj zoni reaktora ne dolazi do značajne promene sastava reakcione smeše, što se može pripisati maseno–prenosnim ograničenjima. U srednjoj zoni reaktora, koncentracija TAG se naglo smanjuje, a koncentracija MEMK brzo raste, što odgovara periodu reakcije u pseudohomogenim uslovima u šaržnom reaktoru, kada brzina reakcije metanolize limitira brzinu ukupnog procesa. U trećem, najvišem delu reaktora, brzina reakcije se usporava i reakcioni sistem približava ravnoteži.



Slika 4.20 Promene sastava reakcione smeše po visini reaktora sa nepokretnim slojem čestica negašenog kreča pri metanolizi otpadne svinjske masti (MEMK – \diamond , \blacklozenge ; MAG – \circ , \bullet ; DAG – Δ , \blacktriangle ; TAG – \square , \blacksquare ; sastav posle 2 h od početka rada: otvoreni simboli i sastav posle 3 h od početka rada: crni simboli; molski odnos metanol:mast 6:1; 60 °C; vreme zadržavanja 1 h)

4.4.2. Analiza uticaja eksterne difuzije

Za istraživanje uticaja prenosa mase tečno–čvrsto na sadržaj MEMK u estarskoj fazi reakcione smeše koja izlazi iz reaktora korišćen je postupak Xiao i sar.(2010) pri molskom odnosu metanol:mast 6:1, reakcionoj temperaturi 60 °C i vremenu zadržavanja 1,0 h, tj. masenoj prostornoj brzini 0,378kg/(kg_{kat}·h). Vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru (1,0 h) se održava konstantnim pri različitim protocima reaktanata tako što se masa katalizatora povećava proporcionalno sa povećanjem protoka reaktanata (82, 164 i 246 g, odnosno 0,53, 1,06 i 1,59 g/min). Pri protocima reaktanata od 0,53, 1,06 i 1,59 g/min (tj. 0,58, 1,16 i 1,75 cm³/min) sadržaj MEMK u estarskoj fazi izlazne reakcione smeše je iznosio 71,17, 70,99 i 71,61 %, redom. Pošto se sadržaj MEMK u izlaznoj reakcionoj smeši praktično ne menja pri različitim protocima reaktanata, zaključeno je da se uticaj prenosa mase tečno–čvrsto (eksterna difuzija) na sintezu MEMK u protočnom reaktoru sa pakovanim slojem može zanemariti. Isti rezultat je dobijen za metanolizu suncokretovog ulja u reaktoru sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča (Miladinović i sar., 2015).

4.4.3. Analiza uticaja unutrašnje difuzije

Uticaj unutrašnje difuzije na reakciju metanolize otpadne svinjske masti je procenjen na osnovu istraživanja ove reakcije u reaktoru sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča različite veličine, to: 1 do 2 mm, 2 do 3,15 mm i 3,15 do 5 mm, pri istim reakcionim uslovima koji su korišćeni u istraživanju uticaja eksterne difuzije. Vrednosti koncentracije MEMK u estarskoj fazi reakcione smeše na izlazu iz prvog i drugog segmenta su date u tabeli 4.8. Jasno se uočava da veličina čestica negašenog kreča nema uticaj na sadržaj MEMK u estarskoj fazi reakcione smeše na izlazu iz reakcionih segmenata. Ovaj rezultat potvrđuje da *unutrašnja difuzija* ne utiče na reakciju metanolize, što je u skladu sa činjenicom da se korišćeni negašeni kreč odlikuje malom specifičnom površinom i malom ukupnom poroznošću.

Tabela 4.8 Sadržaj MEMK u estarskoj fazi reakcione smeše na izlazu iz prvog i drugog segmenta reaktora sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča različite veličine^a

Veličina čestica katalizatora (mm)	MEMK (%)	
	Izlaz iz prvog segmenta	Izlaz iz drugog segmenta
1,0–2,0	60,0 ± 0.9	97,9 ± 0.1
2,0–3,15	59,1 ± 6.1	97,9 ± 0.4
3,15–5,0	59,4 ± 2.8	97,8 ± 0.8

^aMolski odnos metanol:mast 6:1, temperatura 60 °C i vreme zadržavanja 1 h.

4.4.4 Modelovanje kinetike reakcija metanolize u kontinualnom reaktoru

Kao i u slučaju šaržne heterogene bazno katalizovane metanolize masti, kinetika ukupne reakcije metanolize, tj. jednačina (4.1), razmatrana je korišćenjem tro-parametarskog modela Miladinović i sar. (2014), uz sledeće pretpostavke (Miladinović i sar., 2015):

1. Proticanje reakcione smeše kroz reaktor je izotermno, stacionarno i idealno klipno. Reakcija se izvodi na konstantnoj temperaturi (60 °C) i pri konstantnom protoku reaktanata. Takođe, ispunjeni su potrebni uslovi da bi se zanemarila aksijalna diseperezija (Perego i Peratello, 1999):
 - odnos prečnika reaktora i veličine čestica je 10–14 i veći je od granične vrednosti 10 i
 - odnos visine sloja katalizatora i veličina čestica je 167–233, tj. veći je od granične vrednosti 100.

Zbog toga, bilans mase protočnog idealnog cevnog reaktora dovodi do sledeće jednačine:

$$c_{A0} \frac{dx_A}{d\tau} + (-r_A) = 0 \quad (4.19)$$

gde je: c_{A0} – početna koncentracija TAG, x_A – stepen konverzije TAG, $(-r_A)$ – brzina reakcije i τ – vreme zadržavanja, koje definisano kao brzina strujanja tečnosti podeljena visinom duž sloja čestica.

2. Reakcija metanolize se odigrava na površini katalizatora (Lopez Granadosi sar., 2009; Veljković i sar., 2009) između metoksidnih jona adsorbovanih na aktivnim centrima katalizatora i molekula acilglicerola u tečnoj fazi blizu aktivnih centara.
3. Uticaj homogene katalize, koja potiče od izluženih vrsta katalizatora, je zanemarljiv.
4. Brzina prenosa mase metanola prema česticama katalizatora i brzina adsorpcije metanola na aktivnim mestima katalizatora ne limitiraju ukupnu brzinu reakcije.
5. Brzina povratne reakcije je zanemarljiva jer su koncentracije DAG i MAG u reakcionoj smeši male zbog njihove veće brzine reagovanja u odnosu na brzine nestajanja TAG.
6. Promena koncentracija TAG i MEMK duž reaktora je sigmoidna zbog maseno–prenosnih ograničenja i može se opisati kinetičkim modelom koji je izveden za šaržni reaktor sa idealnim mešanjem (Miladinović i sar., 2015). Kombinacijom jednačine za brzinu reakcije i jednačine bilansa mase za reaktor dobija se sledeći izraz:

$$\frac{dx_A}{d\tau} = k_m \frac{(1-x_A) \cdot (c_{R0} + 3 \cdot c_{A0} \cdot x_A)}{K + c_{A0} (1-x_A)} \quad (4.20)$$

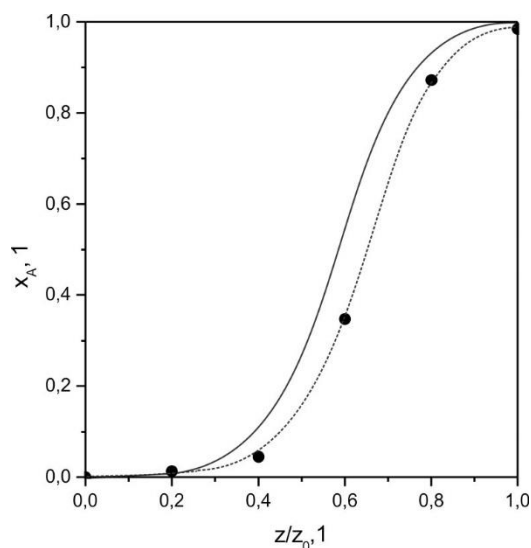
gde je: c_{A0} – početna koncentracija TAG, x_A – stepen konverzije TAG, k_m – prividna konstanta brzine reakcije, K – parametar modela kojim se definiše afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora, c_{R0} – hipotetička početna koncentracija MEMK koja odgovara početnoj dostupnoj aktivnoj površini katalizatora i τ – vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru. U primeni kinetičkog modela korišćene su vrednosti parametara k_m, K i c_{R0} koje su određene u šaržnom reaktoru, i to, redom: $0,268 \text{ min}^{-1}$, $3,02 \text{ mol/dm}^3$ i $0,00298 \text{ mol/dm}^3$.

7. Brzina unutrašnje difuzije nema uticaj na brzinu reakcije metanolize jer korišćeni katalizatori imaju malu specifičnu površinu i malu poroznost.
8. Brzina desorpcije i prenosa mase proizvoda sa površine katalizatora u tečnu fazu ne utiče na ukupnu brzinu procesa.

9. Neutralizacija SMK se zanemaruje s obzirom na to da je njihov sadržaj u masnim sirovinama beznačajan. Takođe, reakcija saponifikacije se zanemaruje, tako da je koncentracija katalizatora u reakcionoj smeši konstantna.

Ovaj kinetički model je potvrđen u slučaju metanolize suncokretovog ulja u kontinualnom reaktoru sa nepokretnim česticama negašenog kreča (Miladinović i sar. 2015).

Pomoću jednačine (4.20) i računarskog programa Polymath, uz korišćenje vrednosti parametara modela koji su određeni za šaržni reaktor, izračunate su vrednosti stepena konverzije duž reaktora. Validacija modela je izvršena poređenjem eksperimentalnih vrednosti stepena reagovanja TAG sa vrednostima izračunatim pomoću modela. Slika 4.21, koja pokazuje promenu stepena konverzije TAG po visini reaktora, ukazuje da model prati aktuelnu promenu stepena konverzije, ali su izračunate vrednosti nešto veće od predviđenih modelom. Mnogo bolje slaganje između modela i eksperimenta ($MRPD = \pm 13,7 \%$) postignuto je sa vrednošću parametra $c_{R0} = 0,00123 \text{ mol/dm}^3$. Na ovaj način je potvrđena pretpostavku o stacionarnom idealnom klipnom proticanju pod primenjenim reakcionim uslovima.

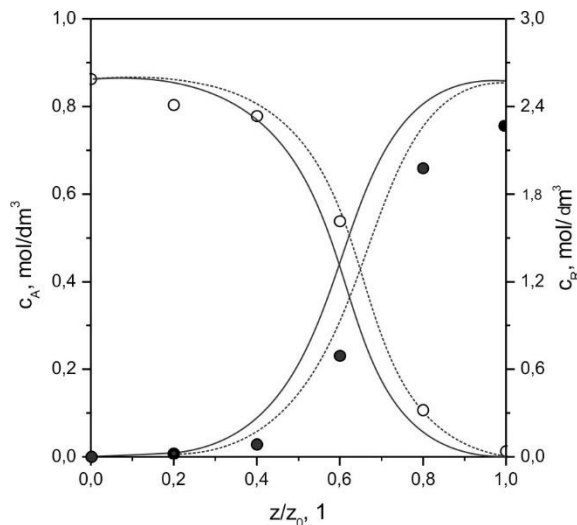


Slika 4.21 Promena stepena konverzije TAG duž reaktora (eksperimentalni podaci: ●; model sa c_{R0} , mol/dm³: 0,00298 – puna linija i 0,00123 – isprekidana linija; molski odnos metanol:mast 6:1, temperatura 60 °C i vreme zadržavanja 1 h)

4.4.5. Simulacija kontinualne heterogeno katalizovane metanolize

Slika 4.22 pokazuje promene koncentracija TAG i MEMK duž protočnog reaktora sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča na temperaturi 60 °C, pri molskom odnosu metanol:mast 6:1 i vremenu zadržavanja 1 h. Predviđene i aktuelne vrednosti koncentracija TAG i MAG su izračunate

na osnovu predviđenih i aktuelnih vrednosti stepena konverzije TAG, redom, koristeći izraze $c_A = c_{A0}(1-x_A)$ i $c_R = 3c_{A0}x_A$. U izračunavanju stepena konverzije TAG korišćene su dve vrednosti parametra c_{R0} : $0,00298 \text{ mol/dm}^3$ (vrednost određena za metanolizu u šaržnom reaktoru) i $0,00123 \text{ mol/dm}^3$ (vrednost izračunata za protočni reaktor pri kojoj se postiže namanja vrednost *MRPD*). Kao što se i očekivalo, bolje slaganje između eksperimenta i modela postoji ako se koristi optimizovana vrednosti $c_{R0} = 0,00123 \text{ mol/dm}^3$.



Slika 4.22 Simulacija promena koncentracija TAG (●) i MEMK (○) duž reaktora sa slojem čestica negašenog kreča (model sa c_{R0} , mol/dm³: 0,00298 – puna linija i 0,00123 – isprekidana linija; molski odnos metanol:mast 6:1, temperatura 60 °C i vreme zadržavanja 1 h)

4.4.6. Ponašanje katalizatora pri dužem radu

Tabela 4.9 pokazuje hemijski sastav estarske faze reakcione smeše na izlazu iz reaktora sa pakovanim slojem u toku 19 h. Za ovo vreme, srednji sadržaj i prinos MEMK su iznosili 96,0 % i 97,6 %, redom. Čini se da se koncentracija MEMK u estarskoj fazi malo smanjuje posle 10 h kontinualnog rada reaktora, dok koncentracije MAG i TAG počinju da se povećavaju. Prema tome, aktivnost katalizatora se ne smanjuje značajno u toku 19 h kontinualnog rada. Međutim, posle ovog perioda protok reakcione smeše kroz sloj katalizatora se zaustavlja, što sprečava dalji rad reaktora. Pretpostavlja se da se u toku reakcije formiraju kalcijumova jedinjenja sa glicerolom koja se talože na površini čestica katalizatora, smanjujući postepeno poroznost sloja čestica do potpunog začepljenja.

Tabela 4.9 Promena hemijskog sastava estarske faze na izlazu iz protočnog reaktora sa pakovanim česticama negašenog kreča pri dužem radu^a

Time, h	FAME, %	MAG, %	DAG, %	TAG, %
2	96.7	0.1	3.1	0.1
4	96.5	0.2	3.2	0.1
6	96.0	0.2	3.7	0.1
8	96.5	0.2	3.3	0.0
10	96.4	0.3	3.2	0.1
15	95.5	0.6	2.8	1.1
19	94.6	1.1	3.4	1.0

^aMolski odnos metanol:mast 6:1, temperatura 60 °C i vreme zadržavanja 1 h.

4.5. Luženje kalcijuma

Dobro poznat nedostatak katalizatora na bazi CaO jeste luženje kalcijuma tokom reakcije, koje prlja reakcione proizvode i otežava njihovu komercijalnu upotrebu. Luženje kalcijuma iz negašenog kreča je, takođe, već uočeno (Miladinović i sar., 2015). Ova pojava je potvrđena i u slučaju primene negašenog kreča u metanolizi otpadne svinjske masti. Sadržaj kalcijuma u sirovom biodizelu je zavisio od vrste primenjenog reaktora. Sirovi biodizel dobijen u šaržnom i protočnom reaktoru je sadržao 1,540 ppm i 294 ppm kalcijuma, redom. Veći sadržaj kalcijuma u sirovom biodizelu dobijenom u šaržnom reaktoru je verovatno posledica korišćenja kalcinisanog negašenog kreča u obliku praha (veličina čestica > 0,5 mm). Pored toga, mehaničko mešanje u šaržnom reaktoru uzrokuje eroziju čestica katalizatora, koja stvara vrlo fine čestice koje se teško izdvajaju iz sirovog biodizela. Kod protočnog reaktora sa pakovanim slojem čestica katalizatora (opseg veličine čestica od 2 do 3,15 mm) erodiranje čestica je manje, zbog slabijih smicajnih sila, nego u reaktoru sa mehaničkim mešanjem, ali taloženje kalcijumovih jedinjenja na površini čestica katalizatora na kraju dovodi do začepljenja sloja.

Sadržaj kalcijuma u sirovom biodizelu dobijenom iz otpadne svinjske masti je veći od granične vrednosti dozvoljene standardom kvaliteta EN 14214 (< 5 ppm). Zbog toga, sirovi biodizel se mora prečistiti posebnim postupkom, koji povećava troškove proizvodnje biodizela. Za prečišćavanje sirovog biodizela dobijenog metanolizom otpadne svinjske masti u prisustvu negašenog kreča

primenjen je postupak Alba–Rubio i sar. (2012), koji se pokazao uspešnim u prečišćavanju biodizela dobijenog iz biljnih ulja. Posle prečišćavanja sirovih biodizela dobijenih iz otpadne svinjske masti u šaržnom i protočnom reaktoru, sadržaj kalcijuma u finalnom proizvodu bio je 1230 ppm i 185 ppm, redom. Prema tome, primenjeni postupak je neuspešan u uklanjanju kalcijuma iz sirovog biodizela dobijenog iz otpadne svinjske masti.

4.6. Poređenje homogeno i heterogeno katalizovanih reakcija metanolize masti i ulja

4.6.1. Poređenje homogeno i heterogeno katalizovanih reakcija metanolize masti

U tabeli 4.10 izvršeno je poređenje konstanti brzine reakcije homogeno i heterogeno katalizovane metanolize masnih sirovina. Vrednost konstante brzine homogeno katalizovane metanolize masnih sirovina je za red veličine veća od vrednosti konstante brzine heterogeno katalizovane metanolize masnih sirovina (odnos $k_1/k_m = 10\text{--}32$). Rezultat je da je homogeno katalizovana metanoliza znatno brža od heterogeno katalizovane metanolize. Na drugoj strani, vrednost energije aktivacije reakcija metanolize u prisustvu CaO ili negašenog kreča (59,1 kJ/mol) je veća od njene vrednosti za reakcije metanolize istih sirovina (21–35 kJ/mol) i biljnih ulja (12–43 kJ/mol) u prisustvu KOH. Primenom obe vrste katalizatora se postiže vrlo visok stepen konverzije TAG (> 97,5 %) i koncentracije MEMK u finalnom proizvodu (> 96,5 %).

4.6.2. Poređenje homogeno katalizovanih reakcija metanolize masti i ulja

Rezultati reakcije KOH–katalizovane metanolize otpadne svinjske masti (ovaj rad), palminog ulja (Darnoko i Cheryan, 2000), suncokretovog ulja i korišćenog jestivog ulja (Babajide, 2011) u istim uslovima reakcije su prikazani na slici 4.23. Jasno je da se brzine reakcije suncokretovog ulja i korišćenog jestivog ulja ne mogu meriti sa brzinom reakcije otpadne svinjske masti i palminog ulja. Veći stepen konverzije TAG za kraće vreme reakcije je dobijen sa otpadnom svinjskom mašću nego sa tri uljne sirovine, što se može pripisati razlikama u njihovom sastavu.

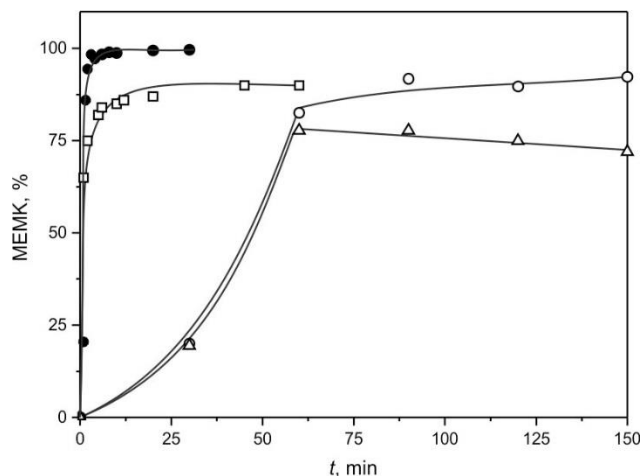
Tabela 4.10 Poređenje konstanti brzine reakcije homogeno i heterogeno katalizovane metanolize masnih sirovina (molski odnos metanol:mast 6:1 i temperatura 60 °C)

Sirovina	T	KOH ^a	CaO ili negašeni kreč ^b
----------	-----	------------------	---------------------------------------

	(°C)	k_l (1/min)	k_m (1/min)	k_l/k_m
Čista svinjska mast	40	0,474	0,0149	31,8
	50	0,794	0,0300	26,5
	60	1,060	0,0581	18,2
Termički tretirana svinjska mast	40	0,470	0,0201	23,4
	50	0,676	0,0411	16,4
	60	0,949	0,0805	11,8
Otpadna svinjska mast	40	0,715	0,0282	25,4
	50	0,939	0,0562	16,7
	60	1,163	0,1076	10,8

^a 1 % u odnosu na masu masti i brzina mešanja 600 min⁻¹. ^b 5 % u odnosu na masu masti i vreme zadržavanja 1 h.

Stepen nezasićenosti raste sledećim redom: palmino ulje (49,8 %) (Darnoko i Cheryan, 2000), otpadna svinjska mast (61,7 %, tabela 4.1), suncokretovo ulje (81 %) i korišćeno jestivo ulje (91 %) (Babajide, 2011). S obzirom da otpadna svinjska mast i palmino ulje imaju sličnu prosečnu dužinu lanaca masnih kiselina (prosečan broj atoma ugljenika: 17,5 i 17,0), veći prinos MEMK za kraće vreme reakcije sa otpadnom svinjskom mašću, u odnosu na palmino ulje, proističe iz njenog većeg stepena nezasićenosti. Međutim, brzina reakcije i maksimalni prinos su veći za nezasićenije suncokretovo i korišćeno jestivo ulje nego za zasićenije otpadnu svinjsku mast i palmino ulje. Ovo može biti, delom, objašnjeno kraćim lancima masnih kiselina suncokretovog ulja i korišćenog jestivog ulja (prosečan broj atoma ugljenika: 14,6 i 16,3, redom) u odnosu na one kod otpadne svinjske masti i palminog ulja. Možda količina katalizatora u metanolizi suncokretovog ulja i korišćenog jestivog ulja nije bila na optimumu, što je zavisilo od sadržaja masnih kiselina uljnih sirovina (Pinzi i sar., 2011). Na kraju, oblik kriva koje predstavljaju promenu koncentracije MEMK pri sintezi iz suncokretovog ulja i korišćenog jestivog ulja ukazuje na ograničenje prenosa mase na početku procesa, verovatno usled slabog mešanja, što usporava metanolizu.



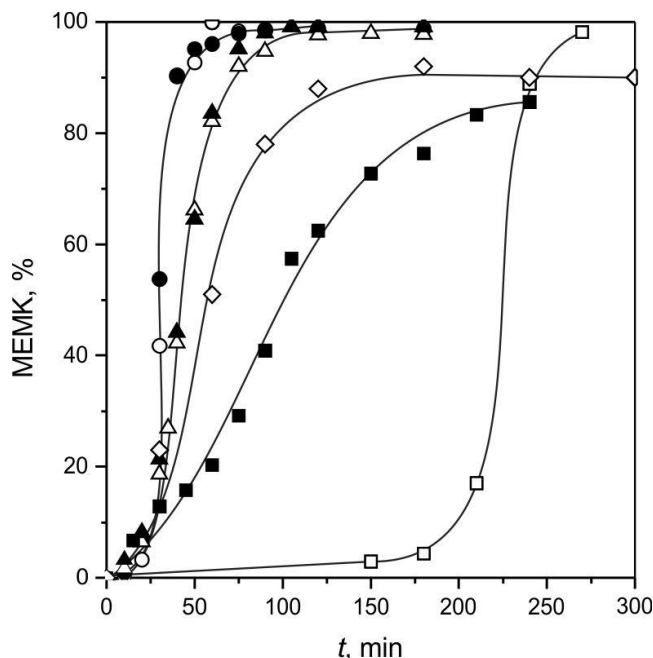
Slika 4.23 Poređenje bazno katalizovanih reakcija metanolize otpadne svinjske masti (●; ovaj rad), suncokretovog ulja (○), korišćenog jestivog ulja (Δ; Babajide, 2011) i palminog ulja (□; Darnoko i Cheryan, 2000) (metanol:sirovina: 6:1 mol/mol, 1,0 % KOH i 60 °C)

Do istog zaključka se dolazi upoređenjem vrednosti konstante brzine reakcije pseudo–prvog reda (k_1) za alkalno–katalizovanu transesterifikaciju čiste svinjske masti, nekih biljnih ulja i korišćenog jestivog ulja na 60 °C koje su objavljene do sada. Vrednosti za čistu svinjsku mast (tabela 4.3) su veće za jednu ili dve veličine u odnosu na one za korišćeno jestivo ulje, ulje jatrofe, ulje semena pamuka i suncokretovo ulje, nezavisno od tipa alkohola i katalizatora. Na primer, Džamil i Muslim (2012) objavili su vrednost $k_1 = 0,0096 \text{ min}^{-1}$ za metanolizu ulja jatrofe (molski odnos metanol:ulje 16:1, 1,5 % KOH i 60 °C), što je oko sto puta manje od vrednosti za svinjske masti (tabela 4.3). Takođe, za NaOH–katalizovanu metanolizu korišćenog jestivog ulja (molski odnos metanol:ulje 12:1, količina katalizatora: 0,5 %), ulja semena pamuka (7:1, 1 %) i suncokretovog ulja (7:1, 1 %) na 60 °C dobijene vrednosti za k_1 iznose: $0,0106 \text{ min}^{-1}$ (Abd Rabu i sar., 2013), $0,036 \text{ min}^{-1}$ (Georgogianni i sar., 2008a) i $0,066 \text{ min}^{-1}$ (Georgogianni i sar., 2008b), redom. Uočene razlike u vrednostima k_1 za različite masne i uljne sirovine mogu se pripisati razlikama u njihovom masnokiselinskom sastavu i razlikama u primenjenim reakcionim uslovima.

4.6.3. Poređenje heterogeno katalizovanih reakcija metanolize masti i ulja

Na slici 4.24 je prikazana promena koncentracije MEMK sa vremenom u toku metanolize različitih sirovina (masti i ulja) u prisustvu katalizatora na bazi CaO pri molskom odnosu metanol:mast (ili ulje) 6:1 i temperaturi 60 °C ili višoj. Ova slika jasno pokazuje da otpadna svinjska mast u prisustvu

CaO ili negašenog kreča reaguje brže od drugih sirovina: suncokretovog ulja, ulja kanole i korišćenog biljnog ulja pri istim ili približno istim reakcionim uslovima nezavisno od tipa katalizatora.



Slika 4.24 Poređenje bazno katalizovanih reakcija metanolize otpadne svinjske masti u prisustvu CaO (○; ovaj rad) ili negašenog kreča (●; ovaj rad), suncokretovog ulja u prisustvu CaO (Δ; Veljković i sar., 2009), negašenog kreča (▲; Miladinović i sar., 2014) (5%, 60 °C) ili CaO:ZnO (□; 2 %; 60 °C; Lukić i sar., 2014), korišćenog jestivog ulja u prisustvu CaO:ZnO (■; 2 %; 60 °C; Lukić i sar., 2014) i ulje kanole (◇; 3%, 67.5 °C; Ilgen, 2011) (metanol:sirovina: 6:1 mol/mol)

4.7. Fizičko–hemijska svojstva biodizela dobijenog iz otpadne svinjske masti

4.7.1. Fizičko–hemijska svojstva biodizela iz homogeno katalizovanog procesa

Karakteristike finalnih proizvoda metanolize čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti u prisustvu KOH prikazane su u tabeli 4.11. Radi poređenja, u ovoj tabeli su prikazane karakteristike estara dobijenih alkalno–katalizovanom metanolizom čiste i otpadne svinjskemasti, koje su objavljene u literaturi. Kao što se može videti, proizvodi dobijeni metanolizom čiste, termički tretirane i otpadne svinjske masti u prisustvu KOH zadovoljavaju standarde kvaliteta za biodizel EN 14214.

4.7.2. Fizičko–hemijška svojstva biodizela iz heterogeno katalizovanog procesa

Karakteristike biodizela dobijenih iz otpadne svinjske masti heterogeno katalizovanoim šaržnim i kontinualnim procesima u prisustvu negašenog kreča su prikazane u tabeli 4.12. Radi poređenja, prikazana su i svojstva proizvoda dobijenog metanolizom svinjske masti u prisustvu kalcijum–mangan–oksida (Dias i sar., 2013). Prikazani podaci potvrđuju da finalni proizvodi na bazi otpadne svinjske masti ne ispunjavaju samo standard koji se tiče metala grupe II (Ca+Mg), što zahteva njihovo dalje prečišćavanje u cilju uklanjanja kalcijuma. Ostale karakteristike ovih biodizela su slične svojstvima proizvoda dobijenih iz otpadne masti metanolizom katalizovanoj KOH (tabela 4.12) i svinjske mast metanolizom katalizovanom kalcijum–mangan–oksidom i ispunjavaju propisane zahteve kvaliteta u skladu sa standardom EN 14214.

Tabela 4.12 Karakteristike biodizela dobijenih iz sirovina na bazi svinjske masti heterogeno katalizovanom metanolizom

Sirovina	Otpadna svinjska mast	Otpadna svinjska mast	Svinjska mast	EN 14214
Tehnologija ^a	ŠR, BK (negašeni kreč)	KR, BK (negašeni kreč)	ŠR, BK (kalcijum mangan oksid)	
Osobina, jedinica mere				
Sadržaj MEMK, %	97,5	96,5	92,5	96,5 min
Gustina na 15 °C, kg/m ³	840	850	–	860/900
Viskoznost na 40 °C, mm ² /s	4,65	3,72	4,59	3,50/5,00
MEMK sadržaj, %	500	217	400	500 max
Kiselinski broj, mg KOH/g	0,46	0,33	0,25	0,5 max
Jodni broj, g I ₂ /100 g	62,6	68,6	68	120 max
Metali grupe II (Ca+Mg), mg/kg	1230	294	–	5,0 max
Referenca	Ovaj rad	Ovaj rad	Dias i sar. (2013)	

^a ŠR – šaržni reaktor, KR – kontinualni reaktor sa pakovanim slojem i BK –bazni katalizator.

Tabela 4.11 Karakteristike biodizela dobijenih iz sirovina na bazi svinjske masti homogeno katalizovanom metanolizom

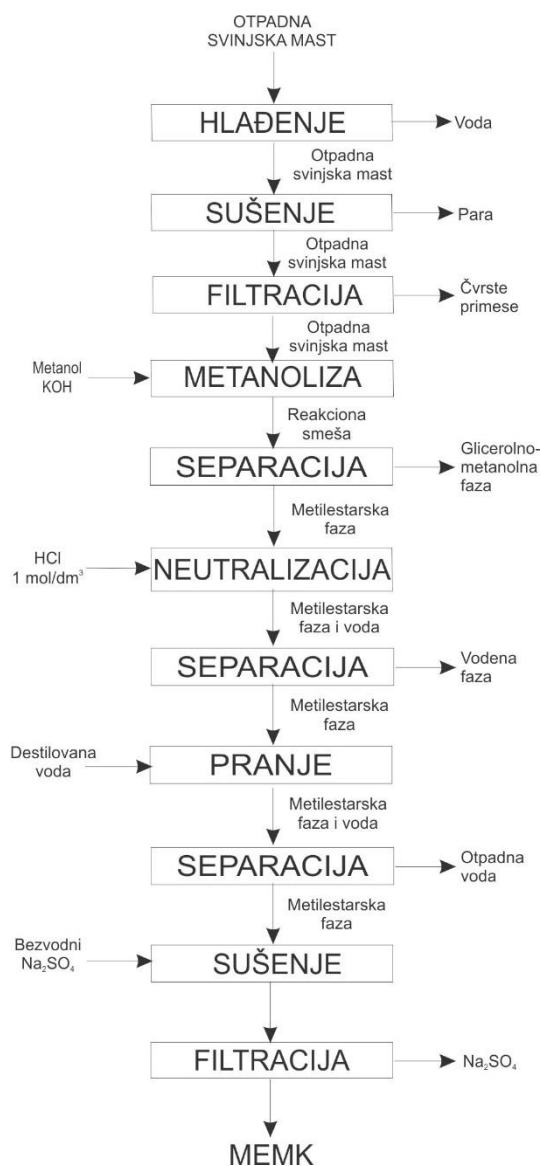
Sirovina	Čista svinjska mast	Termički tretirana svinjska mast	Otpadna svinjska mast	Čista svinjska mast	Otpadna svinjska mast	Otpadna svinjska mast	Otpadna svinjska mast	Otpadna svinjska mast	Otpadna svinjska mast	EN14214
Tehnologija ^a	BK (KOH)	BK (KOH)	BK (KOH)	BK (KOH)	BK (KOH)	BK (NaOH)	BK (NaOH)	A/BK (H ₂ SO ₄ /KOH)	A/BK (H ₂ SO ₄ /KOH)	
Osobina, jedinica mere										
Sadržaj MEMK, %	98,0	97,3	98,4	98,2	91,4	73,0	94,4	69,6–99,6	89,3	96,5 min
Gustina na 15 °C, kg/m ³	894,3	898,2	899,5	837,1	873	866,8			871 ^b	860/900
Viskoznost na 40 °C, mm ² /s	4,36	4,57	4,29	2,491	5,08	4,23	4,71	4,64–7,73	4,89	3,50/5,00
Cetanski broj	72	76	67	57,8		54,8				51 min
Sadržaj vode, mg/kg	355	177	481		184		1100	340–470	463	500 max
Kiselinski broj, mg KOH/g	0,46	0,50	0,37		0,22		0,04	1,13	0,216	0,5 max
Jodni broj, g I ₂ /100 g	69,1	65,3	82,1		75,6	64,1	67	77		120 max
Metali I grupe (Na+K), mg/kg	0,2	1,5	0,5		17,2					5,0 max
Referenca		Ovaj rad		Janchiv i sar. (2012)	Mata i sar. (2011)	Ejikeme i sar. (2013)	Dias i sar. (2013)	Dias i sar. (2009)	Gutiérrez i sar. (2010)	

^a Jednostepeni proces: BK – bazni katalizator i A/BK – dvostepeni proces (kisel/bazni katalizator). ^b Na 25 °C.

4.8. Tehnološki postupak dobijanja biodizela iz otpadne svinjske masti

4.8.1. Dobijanje biodizela iz otpadne svinjske masti metanolizom katalizovanom KOH

Šematski prikaz laboratorijskog šaržnog postupka za dobijanje MEMK iz otpadne svinjske masti prikazan je na slici 4.25. Ovaj tehnološki postupak sadrži sledeće glavne faze: a) pripremu otpadne svinjske masti, b) metanolizu otpadne svinjske masti, c) gravitacionu separaciju estarske od



Slika 4.25 Šema laboratorijskog tehnološkog postupka za dobijanje MEMK otpadne svinjske masti homogeno katalizovanom metanolizom

alkoholne faze i d) prečišćavanje sirovog biodizela. Pripremna faza obuhvata hlađenje sakupljene otpadne masne sirovine radi izdvajanja očvrslje svinjske masti, sušenje izdvojene otpadne svinjske masti (2 h na 100 °C) i filtraciju osušene otpadne svinjske mastina toplo radi izdvajanja mehaničkih nečistoća. Metanoliza pripremljene otpadne svinjske masti se izvodi pod sledećim reakcionim uslovima: temperatura 60 °C, molski odnos metanol:otpadna svinjska mast 6:1 i količina KOH 1 % (računato na masu masti), a traje oko 1 h. Prečišćavanje sirovog biodizela uključuje njegovu neutralizaciju rastvorom hlorovodonične kiseline i pranje destilovanom vodom na sobnoj temperaturi. Maseni bilans tehnološkog postupka za dobijanje MEMK iz otpadne masti dat je u tabeli 4.13. Prinos MEMK je bila 86,5 % u odnosu na otpadnu svinjsku mast i 90,4 % u odnosu na teorijski prinos MEMK, a finalni proizvod je zadovoljio uslove standarda EN 14214 (tabela 4.11).

Tabela 4.13 Maseni bilans šaržnog procesa metanolize otpadne svinjske masti u šaržnom reaktoru u prisustvu KOH^a

Masa, g	Ulaz	Izlaz
Otpadna svinjska mast	200,00	
Metanol	44,20	
Metanolno–glicerolna faza		40,15
MEMK		172,99
UKUPNO	244,2	213,14

^aTemperatura 60 °C, molski odnos metanol:mast 6:1 i vreme trajanja 1 h.

4.8.2. Dobijanje biodizela iz otpadne svinjske masti metanolizom u reaktoru sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča

Maseni bilans je analiziran samo za kontinualni proces metanolize otpadne svinjske masti u reaktoru sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča, koji je vođen na temperaturi 60 °C, pri molskom odnosu metanol:mast 6:1 i vremenu zadržavanja 1 h. Rezultati ove analize, koji su dati u tabeli 4.14, pokazuju da je prinos biodizela 97,6 % u odnosu na otpadnu mast ili 98,1% od teorijskog prinosa MEMK. Količina nastalog glicerola (2,70 g) je, međutim, manja je u odnosu na količinu koja treba da nastane s obzirom na utrošen broj molova reaktanata (5,49 g), tj, iznosi samo 49,2 % od teorijskog prinosa glicerola. Pretpostavlja se da ta kolicina glicerola reaguje sa CaO, pri čemu nastaje kalcijum–digliceroksid, i zaostaje u sloju čestica katalizatora. Ineteresantno je da je

utrošeno 49,6 % metanola, što odgovara potpunoj konverziji otpadne svinjske masti prema stehiometrijskoj jednačini.

Tabela 4.14 Maseni bilans kontinualnog procesa metanolize otpadne svinjske masti u reaktoru sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča^a

Masa, g	Ulaz	Izlaz
Otpadna svinjska mast	50,89	
Metanol	11,51	5,78
Glicerol		2,70
MEMK		49,68
UKUPNO	62,40	58,16

^aTemperatura 60 °C, molski odnos metanol:mast 6:1 i vreme zadržavanja 1 h.

ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije istraživana je metanoliza otpadne svinjske masti u prisustvu KOH, CaO ili negašenog kreča na umerenim temperaturama (ispod tačke ključanja metanola) i molskom odnosu metanol:masna sirovina 6:1. Radi poređenja i doprinosa boljem razumevanju samog procesa, pored otpadne svinjske masti, kao izvori TGA korišćene su još i komercijalna „čista“ svinjska mast i „čista“ svinjska mast koja je termički tretirana pod uslovima procesa pečenja svinjskog mesa. Pogodnost otpadne svinjske masti kao sirovine za dobijanje biodizela je u njenom malom kiselinskom broju (< 1 mg KOH/g), što omogućava primenu direktne bazno katalizovane metanolize, dok je njen nedostatak veći sadržaj zasićenih masnih kiselina, što je možda uzrok težeg uklanjanja izluženog kalcijuma iz sirovog biodizela nego u slučaju proizvoda na bazi biljnih ulja sa manjim sadržajem ovih kiselina. Metanoliza je izvođena u šaržnom reaktoru sa mešanjem u prisustvu homogenog (KOH) i čvrstog katalizatora u obliku praška (komercijalni CaO i negašeni kreč) i protočnom reaktoru sa nepokretnim slojem čestica negašenog kreča. Realizovanim istraživanjima ostvareni su svi postavljeni ciljevi doktorske disertacije u pogledu mehanizma i kinetike sinteze MEMK u prisustvu različitih katalizatora, karakterizacije finalnih proizvoda i razvoja tehnološkog postupka za dobijanje biodizela iz otpadne svinjske masti.

Kinetika reakcije metanolize zavisi od vrste masne sirovine, vrste katalizatora i temperature. Nezavisno od vrste masne sirovine i temperature, reakcija metanolize u prisustvu KOH je kontrolisana samo hemijskom reakcijom, dok je ova reakcija u prisustvu čvrstog katalizatora limitirana prenosom mase TAG u njenom početku, a zatim hemijskom reakcijom. Otuda je razlika u obliku krivih koje pokazuju promenu koncentracije TAG i MEMK sa vremenom kod reakcija metanolize katalizovanih homogenim i heterogenim katalizatorom, pri čemu u prvom slučaju krive imaju eksponencijalan ili hiperboličan oblik, a u drugom slučaju one imaju sigmoidni oblik zbog uticaja brzine prenosa mase TAG na brzinu ukupnog procesa. Kinetika homogeno katalizovane metanolize otpadne masti najbolje se opisuje jedno-parametarskim modelom nepovratne reakcije pseudo-prvog reda, dok se kinetika heterogeno katalizovane reakcije dobro opisuje tro-parametarskim modelom koji uključuje promenljivi red reakcije u odnosu na TAG i prvi red u odnosu na MEMK. Konstanta brzine nepovratne reakcije pseudo-prvog reda u prisustvu KOH se povećava sa povećanjem stepena nezasićenosti masnih sirovina sledećim redom: termički tretirana svinjska mast, čista svinjska mast i otpadna svinjska mast. Brzina metanolize masnih sirovina je

ista u prisustvu „čistog“ CaO i CaO u obliku negašenog kreča, nezavisno od reakcione temperature, tako da su vrednosti parametara kinetičkog modela iste za oba katalizatora. Vrednosti konstante brzine reakcije metanolize u prisustvu CaO ili negašenog kreča povećavaju se u sledećem redu: čista svinjska mast < termički tretirana svinjska mast < otpadna svinjska mast, koji se razlikuje od uočenog za metanolizu istih sirovina u prisustvu KOH. Uočeno odstupanje ukazuje da neki dodatni faktor, pored stepena nezasićenosti, utiče na brzinu metanolize masnih sirovina u prisustvu čvrstog katalizatora. Kinetički parametri tro-parametarskog modela K i c_{R0} ne zavise od temperature u opsegu od 40 do 60 °C. Pri tome, vrednost parametra K odgovara njegovoj vrednosti za metanolizu suncokretovog ulja u prisustvu negašenog kreča pri istim reakcionim uslovima, ali je manja od vrednosti za istu reakciju katalizovanu „čistim“ CaO. Takođe, vrednost parametra c_{R0} je bliska vrednosti za kombinaciju negašeni kreč i suncokretovo ulje. Poređenje konstanti brzine (odnos $k_1/k_m = 10-32$) pokazuje da je homogeno katalizovana metanoliza znatno brža od heterogeno katalizovane metanolize. Ovo potvrđuje i veća vrednost energije aktivacije reakcija metanolize u prisustvu CaO ili negašenog kreča (59,1 kJ/mol) od njene vrednosti za reakcije metanolize istih sirovina (21–35 kJ/mol) ili biljnih ulja (12–43 kJ/mol) u prisustvu KOH. Primenom KOH i negašenog kreča kao katalizatora postiže se vrlo visok stepen konverzije TAG (> 97,5 %) i koncentracije MEMK u finalnom proizvodu (> 96,5 %). Negašeni kreč se može koristiti bez ikakvog tretmana u samo dve uzastopne šarže bez smanjenja katalitičke aktivnosti, pri čemu je srednji sadržaj MEMK u dve uzastopne šarže $97,5 \pm 0,1$ %. Smanjenje katalitičke aktivnosti se može pripisati „trovanjem“ sa glicerolom i postepenom smanjenju količine katalizatora koja se koristi u narednoj šarži.

Kontinualna heterogeno katalizovana metanoliza izvedena je u reaktoru sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča, veličine 2–3,15 mm, pri molskom odnosu metanol:mast 6:1, temperaturi 60 °C i vremenu zadržavanja reakcione smeše 1 h. Zbog ograničenja prenosom mase TAG u donjem delu reaktora, promena sadržaja MEMK i TAG u reakcionoj smeši duž reaktora je sigmoidna promena. Pokazano je da prenos mase tečno-čvrsto (eksterna difuzija) i prenos mase u šupljinama čestica katalizatora (unutrašnja difuzija) ne utiču na sintezu MEMK u protočnom reaktoru sa pakovanim slojem. Važenje tro-parametarskog kinetičkog modela, sa vrednostima parametara koji su određeni za šaržni reaktor, potvrđeno je za reaktor sa pakovanim slojem čestica negašenog kreča i primenjene operativne uslove. Međutim, mnogo bolje slaganje između modela

i eksperimenta je postignuto sa nešto manjom vrednošću parametra c_{R0} (0,00123 mol/dm³). Aktivnost katalizatora se ne smanjuje značajno u toku 19 h kontinualnog rada, pri čemu su sadržaj i prinos MEMK iznosili 96,0 % and 97,6 %, redom. Međutim, posle ovog perioda protok reakcione smeše kroz sloj katalizatora se zaustavlja kao rezultat, verovatno, taloženja kalcijumovih jedinjenja sa glicerolom na površini čestica katalizatora, što smanjuje postepeno poroznost sloja čestica do potpunog začepljenja.

Poseban problem proizvodnje biodizela je zaostali katalizator, čija koncentracija u prečišćenom proizvodu mora biti ispod propisane granice. Dobijeni proizvodi metanolize otpadne svinjske masti su prečišćavane prema najboljim poznatim postupcima za sirovi biodizel dobijen metanolizom u prisustvu KOH i CaO, tj. višestruko „pranje“ vodom i tretman sa natrijum–karbonatom i metanolom, redom. U slučaju sirovog biodizela dobijenog metanolizom otpadne svinjske masti u prisustvu KOH, nivo kalijuma se smanjuje ispod propisane granice (5 ppm) posle jednog pranja destilovanom vodom (20 % od mase biodizela) na sobnoj temperaturi. Luženje kalcijuma iz negašenog kreča tokom reakcije metanolize otpadne svinjske masti je uočeno i u šaržnom i u protočnom reaktoru. Postupak Alba–Rubio i sar. (2012), koji je uspešan u prečišćavanju biodizela dobijenog iz biljnih ulja, pokazao se neuspešnim u uklanjanju kalcijuma iz sirovog biodizela dobijenog iz otpadne svinjske masti. Prečišćeni proizvodi dobijeni metanolizom otpadne svinjske masti u prisustvu KOH i negašenog kreča imaju fizičko–hemijska svojstva u skladu sa standardom kvaliteta za biodizel EN 14214, s tim što biodizel dobijen heterogeno katalizovanom metanolizom ne ispunjava standard koji se tiče metala grupe II (Ca+Mg). Zbog toga, dalja istraživanja treba da budu usmerena na pronalaženju efikasnog postupka uklanjanja kalcijuma iz sirovog biodizela dobijenog iz otpadne svinjske masti.

Na kraju, treba istaći da su rezultati ove doktorske disertacije i fundamentalni i aplikativni. Razvijeni kinetički modeli popuniće prazno mesto u literaturi u oblasti kinetike homogene i heterogene metanolize otpadnih masti na primeru otpadne svinjske masti, dok će razvijeni tehnološki postupak dobijanja biodizela iz otpadne svinjske masti, posle provere u laboratorijskim uslovima, moći da posluži za razvoj poluindustrijskog postupka proizvodnje biodizela iz otpadne svinjske masti. Ovaj postupak je društveno opravdan, jer omogućava primenu otpadne svinjske masti sakupljene iz lokalnih pečenjara i relativno jeftinog katalizatora. Korišćenjem otpadne

svinjske masti rešava se i pitanje njenog daljeg odlaganja, ali se pojavljuje problem organizovanog prikupljanja ove otpadne masne sirovine.

LITERATURA

Abd Rabu R., Janajreh I., Honnery D. 2013. Transesterification of waste cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation, *Energ. Convers. Manage.* 65, 764–769.

Alba–Rubio A.C., Alonso Castillo M.L., Albuquerque M.C.G., Mariscal R., Cavalcante Jr C.L., Granados M.L. 2012. A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst, *Fuel* 95, 464–470.

Alptekin E., Canakci M. 2011. Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat, *Fuel* 90, 2630–2638.

Alptekin E., Canakci M. 2010. Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat, *Fuel* 89, 4035–4039.

Alptekin E., Canakci M., Sanli H. 2012. Evaluation of leather industry wastes as a feedstock for biodiesel production, *Fuel* 95, 214–220.

Al-Zuhair S., Hussein A., Al-Marzouqi A.H., Hashim I. 2012. Continuous production of biodiesel from fat extracted from lamb meat in supercritical CO₂ media, *Biochem. Eng. J.* 60, 106–110.

Araújo B.Q., da Rocha Nunes R.C., de Moura C.V.R., de Moura E.M., das Gracas Lopes Cito A.M., dos Santos J.R. Jr. 2010. Synthesis and characterization of beef tallow biodiesel, *Energ. Fuel* 24, 4476–4480.

Aryee A.N.A., Simpson B.K., Cue R.I., Phillip L.E. 2011. Enzymatic transesterification of fats and oils from animal discards to fatty acid ethyl esters for potential fuel use, *Biomass Bioenerg.* 35, 4149–4157.

Augustin M.A., Asao T., Heng L.K. 1987. Relationships between measurements of fat deterioration during heating and frying in RBD olein, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64, 1670–1675.

Avramović J.M., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Veljković V.B., 2012. Empirical modeling the ultrasound–assisted base–catalyzed sunflower oil methanolysis kinetics. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 18, 115–127.

Babajide O.O., 2011. Optimisation of biodiesel production via different catalytic and process systems, PhD. University of Ibadan. Nigeria, http://etd.uwc.ac.za/bitstream/handle/11394/2929/Babajide_PHD_2011.pdf?sequence=1 [februar 2016].

Balat M. 2011. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – a review. *Energ. Conv. Manage.* 52, 1479–1492.

Banković-Ilić I.B., Stojković I., Stamenković O.S., Veljković V.B., Hung Y.T., 2014. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32, 238–254.

Bazargan A, Kostić M.D., Stamenković O.S., Veljković V.B., McKay C. 2015. A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production, *Fuel* 150, 519–525

Berchmans H.J., Morishita K., Takarada T., 2010. Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of *Jatropha curcas*-waste food oil mixture for biodiesel production, *Fuel* 104, 46–52.

Bhatti H.N., Hanif M.A., Qasim M., Rehman A. 2008. Biodiesel production from waste tallow. *Fuel* 87, 2961–2966.

Bianchi C.L., Boffito D.C., Pirola C., Ragaini V., 2010. Low temperature de-acidification process of animal fat as a pre-step to biodiesel production, *Catal. Lett.* 134, 179–183.

Boey P.-L., Maniam G.P., Hamid S.A. 2009. Biodiesel from adsorbed waste oil on spent bleaching clay using CaO as a heterogeneous catalyst, *Eur. J. Sci. Res.* 33, 347–357.

Boey P.L., Maniam G.P., Hamid S.A., 2009. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. *Bioresour. Technol.* 100, 6362–6368.

Bokhari A., Yusup S., Kamil R.N.M., Ahmad J. 2014. Blending study of palm oil methyl esters with rubber seed oil methyl esters to improve biodiesel blending properties, *Chem. Eng. Trans.* 37, 571–576.

Canakci M. 2007. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks, *Bioresour. Technol.* 98, 183–190.

Canakci M., J. Van Gerpen J. 1999. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. ASAE* 42, 1203-1210.

Canakci M., Van Gerpen J. 2001. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *Trans. ASAE* 44, 1429–1436.

Canoira L., Rodríguez-Gamero M., Querol E., Alcántara R., Lapuerta M., Oliva F. 2008. Biodiesel from low-grade animal fat: production process assessment and biodiesel properties characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 7997–8004.

Chung K.H., Kim J., Lee K.Y. 2009. Biodiesel production by transesterification of duck tallow with methanol on alkalicatalysts, *Biomass Bioenerg.* 33, 155–158.

Clark W.M., Medeiros N.J., Boyd D.J., Snell J.R. 2013. Biodiesel transesterification kinetics monitored by pH measurement, *Bioresour. Technol.* 136, 771–774.

Da Cunha M.E., Krause L.C., Moraes M.S.A., Faccini C.S., Jacques R.A., Almeida S.R., Rodrigues M.R.A., Caramão E.B. 2009. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale Fuel Process. *Technol.* 90, 570–575.

Da Rós P.C.M., de Castro H.F., Carvalho A.K.F., Soares C.M.F., de Moraes F.F., Zanin G.M. 2012. Microwave-assisted enzymatic synthesis of beef tallow biodiesel, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 39, 529–5236.

Da Rós P.C.M., Silva G.A.M., Mendes A.A., Santos J.C., de Castro H.F. 2010. Evaluation of the catalytic properties of *Burkholderia cepacia* lipase immobilized on non-commercial matrices to be used in biodiesel synthesis from different feed-stocks, *Bioresour. Technol.* 101, 5508–5516.

Darnoko D., Cheryan M. 2000. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor, Biodiesel kinetics methyl esters palm oil transesterification, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 77, 1263–1267.

Demirbas A. 2007. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide, *Energ. Conv. Manage.* 48, 937–941.

Deshmane V.G., Adewuyi Y.G. 2013. Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound, *Fuel* 107, 474–482

Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F. 2008 . Mixtures of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: influence on product composition and quality. *Energ. Fuel* 22, 3889–3893.

Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F. 2009. Production of biodiesel from acid waste lard, *Bioresour. Technol.* 100, 6355–6361.

Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Díaz J.D.M., Polo M.S., Utrilla J.R. 2012. Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. *Fuel* 94: 418–425.

Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Díaz J.D.M., Polo M.S., Utrilla J.R. 2013. Biodiesel production using calcium manganese oxide as catalyst and different raw materials. *Energ. Convers Manage.* 65, 647–653.

Dossin T.F., Reyniers M.F., Berger R.J., Marin G.B. 2006. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production, *Appl. Catal. B: Environ.* 67, 136–148.

Dossin T.F., Reyniers M.F., Marin G.B. 2006. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification, *Appl. Catal. B: Environ.* 61, 35–45

Ejikeme P.M., Anyaogu I.D., Egbonu C.A., Eze V.C. 2013. Pig-fat (lard) derivatives as alternative diesel fuel in compression ignition engines, *J. Pet. Technol. Altern. Fuel.* 4, 7–11.

Encinar J.M., Sánchez N., Martínez G., García L., 2011. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content, *Bioresour. Technol.* 102, 10907–10914.

Freedman B., Pryde E. H., Mounts T. L. 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 1638-1643.

Fröhlich A., Rice B., Vicente G., 2010. The conversion of low grade tallow into biodiesel-grade methylester. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87, 825–833.

Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Pomonis P.J., Avlonitis D., Gergis V. 2008a. Alkaline conventional and in situ transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel, *Energ. Fuel.* 22, 2110–2115.

Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Pomonis P.J., Avlonitis D., Gergis V. 2008b. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel, *Fuel Proces. Technol.* 89, 503–509.

Gui M.M., Lee K.T, Bhatia S. 2008. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock, *Energy* 33 1646–1653.

Gutiérrez MC, Berrios M, Chica AF, Martín MA, Martín A. 2010. Residual lard fat: a good alternative as biodiesel raw material. 14th Ramiran International Conference. Treatment and use of organic residues in agriculture: challenges and opportunities towards sustainable management. 7. Pre-processing of manure and organic waste for energy production. Lisboa. Portugal. 12–15 September 2010, PP5, 0078.

Gürü M, Artukoğlu B.D., Keskin A., Koca A. 2009. Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive. *Energ. Convers. Manage.* 50, 498–502.

Hong I.K., Lee J.R., Lee S.B. 2015. Fuel properties of canola oil and lard biodiesel blends: higher heating value, oxidative stability, and kinematic viscosity. *J. Ind. Eng. Chem.* 22, 335–340.

Hoque M.E., Singh A., Chuan Y.L. 2011. Biodiesel from low cost feedstocks: the effects of process parameters on the biodiesel yield. *Biomass Bioenerg.* 35, 1582–1587.

- Huang Y., Zheng H., Yan Y. 2010. Optimization of lipase-catalyzed transesterification of lard for biodiesel production using response surface methodology, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 160, 504–515.
- Huaping Z., Zongbin W., Yuanxiong C., Ping Z., Shijie D., Xiaohua L., Zongqiang M. 2006. Preparation of biodiesel by solid super base of calcium oxide and its refining process, *Chin. J. Catal.* 27, 391–396.
- Huong L.T.T., Tan P M., Hoa T.T.V. 2011. Biodiesel production from fat of tra cat fish via heterogeneous basic-catalyzed transesterification using ultrasonic mixing, *E-J Surf. Sci. Nanotechnol.* 9, 477–481.
- Huong L.T.T., Tan P.M., Hoa T.T.V., Lee S. 2008. Kinetics of the KOH catalyzed–methanolysis for biodiesel production from fat of tra catfish, *J. Korean Oil Chem. Soc.* 25, 418–428.
- Ilgen O. 2011. Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil, *Fuel Proces. Technol.* 92, 452–455.
- Ilgen O., Nilgun Akin A. 2012. Determination of reaction orders for the transesterification of canola oil with methanol by using KOH/MgO as a heterogeneous catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.* 126, 342–346.
- Iso M., Chen B., Eguchi M., Kudo T., Shrestha S., 2001. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 16, 53–58.
- Jamil Z. A, Muslim A., 2012. Performance of KOH as a catalyst for transesterification of *Jatropha curcas* oil, *Int. J. Eng. Res. Appl.* 2, 635–639.
- Janaun J., Ellis N., 2010. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14, 1312–1320.
- Janchiv A., Oh Y., Choi S., 2012. High quality biodiesel production from pork lard by high solvent additive, *Sci. Asia*, 38, 95–101.
- Jeong G.T., Yang H.S., Park D.H. 2009. Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology, *Bioresour. Technol.* 100, 25–30.
- Karmakar A., Karmakar S., Mukherjee S., 2010. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production, *Bioresour. Technol.* 101, 7201–7210.
- Kim M., DiMaggio C., Yan S., Wang H., Salley S.O., Ng K.Y.S. 2011. Performance of heterogeneous ZrO₂ supported metaloxide catalysts for brown grease esterification and sulfur removal, *Bioresour. Technol.* 102, 2380–2386.

Kostić M.D., Bazargan A., Stamenković O.S., Veljković V.B., McKay G. 2016. Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell biochar, *Fuel* 163, 304–313.

Kouzu M., Hidaka J. 2012. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: a review, *Fuel* 93, 1–12.

Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., Hidaka J. 2008a. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel* 87, 2798–2806.

Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Yamanaka S., Hidaka J., 2008b. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Appl. Catal. A* 334, 357–365.

Kumar R., Tiwari P., Garg S. 2013. Alkali transesterification of linseed oil for biodiesel production, *Fuel* 104, 553–560.

Kusdiana D., Saka S. 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresour. Technol.* 91, 289–295.

Lebedevas S., Vaicekauskas A., Lebedeva G. 2006. Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components, *Energ. Fuel* 20, 2274–2280.

Lee K.T., Foglia T.A., Chang K.S. 2002. Production of alkyl esters biodiesel from fractionated lard and restaurant grease. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79, 191–195.

Lee S., Posarac D., Ellis N. 2011. Process simulation and economic analysis of biodiesel production process using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 2626–2642.

Levenspiel O. 1999. *Chemical reaction engineering*, 3rd ed. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.

Liu K. 1994. Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, 1179–1187.

Liu S., Wang Y., Oh J.H., Herring J.L. 2011. Fast biodiesel production from beef tallow with radiofrequency heating, *Renew. Energ.* 36, 1003–1007.

Liu X., Piao X, Wang Y, Zhu S. 2008. Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel, *Energ. Fuel* 22, 1313–7.

Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J.G., Mo X. 2007. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 331, 138–148.

Lopez Granados M., Alonso D.M., Sadaba I., Mariscal R., Ocon P. 2009. Leaching and homogeneous contribution during the progress of the transesterification reaction to obtain biodiesel: the CaO case, *Appl. Catal. B: Environ.* 89, 265–272.

Lopez Granados M., Zafra Poves M.D., Martín Alonso D., Mariscal R., Cabello Galisteo F., Moreno–Tost R., Santamaría J., Fierro J.L.G. 2007. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Appl. Catal. B: Environ.* 73, 327–336.

Lu J., Nie K., Xie F., Wang F., Tan T. 2007. Enzymatic synthesis of fatty acid methyl esters from lard with immobilized *Candida* sp. 99–125, *Process Biochem.* ;42, 1367–1370.

Lukić I., Kesić Ž., Maksimović S., Zdujić M., Liu H., Krstić J., Skala D. 2013. Kinetics of sunflower and used vegetable oil methanolysis catalyzed by CaO·ZnO, *Fuel* 113, 367–378.

Lukić I., Kesić Ž., Maksimović S., Zdujić M., Krstić J., Skala D. 2014. Kinetics of heterogeneous methanolysis of sunflower oil with CaO·ZnO catalyst: Influence of different hydrodynamic conditions, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 20 (3) 425–439

Ma F., Hanna M.A. 1999. Biodiesel production: a review, *Bioresour. Technol.* 70, 1–15.

MacLeod C.S., Harvey A.P., Lee A.F., Wilson K. 2008. Evaluation of the activity and stability of alkali–doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production, *Chem. Eng. J.* 135, 63–70.

Marinova E.M., Seizova K.A., Totseva I.R., Panayotova S.S., Marekov I.N., Momchilova S.M. 2012. Oxidative changes in some vegetable oils during heating at frying temperature, *Bulg. Chem. Commun.* 44, 57–63.

Marjanović A.V., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Veljković V.B. 2010. Kinetics of the base–catalyzed sunflower oil ethanolysis, *Fuel*, 89, 665–671.

Marulanda V.F., Anitescu G., Tavlarides L.L. 2010b. Biodiesel fuels through a continuous flow process of chicken fat supercritical transesterification, *Energ. Fuel.* 24, 253–260.

Marulanda V.F., Anitescu G., Tavlarides L.L. 2010a. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks, *J. Supercrit. Fluid* 54, 53–60.

Mata T.M., Cardoso N., Ornelas M, Neves S, Caetano N.S. 2010. Sustainable production of biodiesel from tallow, lard and poultry fat and its quality evaluation, *Energ. Fuel.* 25, 4756–4762.

Mata T.M., Cardoso N., Ornelas M., Neves S., Caetano N.S. 2011. Evaluation of two purification methods of biodiesel from beef tallow, pork lard, and chicken fat, *Energ. Fuel.* 25, 4756–4762.

Math M.C., Kumar S.P., Chetty S.V. 2010. Optimization of biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *Indian J. Sci. Technol.* 3, 318–321.

Melero J.A., Bautista L.F., Iglesias J., Morales G., Sánchez-Vázquez R. 2012. Zr-SBA-15 acid catalyst: optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats, *Catal. Today* 195, 44–53.

Mendieta López J., García Cota T. del N.J., Monterrosas E.E.R., Martínez R.N., González V.M. de la Cruz, Flores J.L.A., Ortega Y.R. 2011. Kinetic study by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel production from castor oil, *Chem. Eng. J.* 178, 391–397.

Miladinović M., Lukić.I., Stamenković.O., Veljković V., Skala D. 2010. Heterogena bazno katalizovana metanoliza biljnih ulja: presek stanja, *Hem. Ind.* 64, 63–80.

Miladinović M.R. 2013. Metanoliza suncokretovog ulja katalizovana negašenim krečom, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu, Niš

Miladinović M.R., Krstić J.B., Tasić M.B., Stamenković O.S., Veljković V.B. 2014. A kinetic study of quicklime–catalyzed sunflower oil methanolysis, *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 1740–1752.

Miladinović M.R., Stamenković O.S., Veljković V.B., Skala D.U. 2015. Continuous sunflower oil methanolysis over quicklime in a packed–bed tubular reactor, *Fuel* 154, 301–307.

Mittelbach M., Pokits B., Silberholz A. 1992. Production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil. In: *Liquid fuels from renewable resources. Proceedings of an alternative energy conference*, ASAE Publication, Nashville, TN, USA, pp. 74–78.

Montefrio M.J., Xinwen T., Obbard J.P. 2010. Recovery and pre–treatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production, *Appl. Energ.* 87, 3155–3161.

Moraes M.S.A., Krause L.C., da Cunha M.E., Faccini C.S., de Menezes E.W., Veses R.C., Alves Rodrigues M.R.A., Caramão E.B. 2008. Tallow biodiesel: properties evaluation and consumption tests in a diesel engine, *Energ. Fuel.* 22, 1949–1954.

Mutreja V., Singh S., Ali A. 2011. Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts, *Renew. Energ.* 36, 2253–2258.

Narkhede N., Brahmkhatri V., Patel A. 2014. Efficient synthesis of biodiesel from waste cooking oil using solid acid catalyst comprising 12–tungstosilicic acid and SBA–15, *Fuel* 135, 253–261.

Nelson R.G., Hower S.A., Weber J.A., 1994. Potential feedstock supply and costs for biodiesel production. The Sixth National Bioenergy Conference Bioenergy '94, Proceedings, pp. 59-66, October 2-6, 1994, Reno/Sparks, NV, the U.S.A.

Ngo H.L., Zafiropoulos N.A., Foglia T.A., Samulski E.T., Lin W. 2010. Mesoporous silica-supported diarylammonium catalysts for esterification of free fatty acids in greases, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 87, 445–452.

Ngo H.L., Zafiropoulos N.A., Foglia T.A., Samulski E.T., Lin W. 2008. Efficient two-step synthesis of biodiesel from greases, *Energ. Fuel.* 22, 626–634.

Öner C, Altun S. 2009. Biodiesel production from edible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine, *Appl. Energ.* 86, 2114–2120.

Öner C., Altun S. 2008. 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: 2114–2120.

Panneerselvam S.I., Miranda L.R. 2011. Biodiesel production from mutton tallow. *Int. J. Renew. Energ. Res.* 1, 45–49.

Park J.Y., Kim D.K., Wang Z.M., Lee J.S. 2009. Fast biodiesel production with one-phase reaction. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 154, 246–252.

Perego C., Peratello S. 1999. Experimental methods in catalytic kinetics, *Catal. Today* 52, 133–145.

Phan A.N., Harvey A.P., Eze V. 2012. Rapid production of biodiesel in mesoscale oscillatory baffled reactors, *Chem. Eng. Technol.* 35, 1214–1220.

Pinzi S., Mata-Granados J.M., Lopez-Gimenez F.J., Luque de Castro M.D., Dorado M.P. 2011. Influence of vegetable oils fatty-acid composition on biodiesel optimization, *Bioresour. Technol.* 102, 1059–1065.

Reddy C.R.V., Oshel R., Verkade J.G., 2006. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides, *Energ. Fuels* 20, 1310–1314.

Sáez-Bastant J., Pinzi S., Arzamendi G., Luque de Castro M.D., Priego-Capote F., Dorado M.P. 2014. Influence of vegetable oil fatty acid composition on ultrasound-assisted synthesis of biodiesel, *Fuel* 125, 183–191.

Sakai T, Kawashima A, Koshikawa T. 2009. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. *Bioresour. Technol.* 100, 3268–3276.

Salamatinia B., Mootabadi H., Hashemizadeh I., Abdullah A.Z. 2013. Intensification of biodiesel production from vegetable oils using ultrasonic-assisted process: optimization and kinetic, *Chem. Eng. Proces.* 73, 135–143.

Salvi B.L., Panwar N.L. 2008. Biodiesel resources and production technologies – a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16, 3680–3689.

Seidel B., Alm M., Peters R., Kördel W., Schäffer A. 2006. Safety evaluation for a biodiesel process using prion-contaminated animal fat as a source, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 13, 125–130.

Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K. 2011. Biodiesel production using hetero- gnerous catalyts, *Bioresour. Technol.* 102, 2151–2161.

Shahla S., Ngoh G.C., Yusoff R. 2012. The evaluation of various kinetic models for base-catalyzed ethanolysis of palm oil. *Bioresour. Technol.* 104, 1–5.

Sharma Y.C., Singh B., Korstad J. 2011. Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and ecofriendly synthesis of biodiesel: a review, *Fuel* 90, 1309–1324.

Shin H.Y., Lee S.H., Ryu J.H., Bae S.Y., 2012. Biodiesel production from waste lard using supercritical methanol, *J. Supercrit. Fluid.* 61, 134–138.

Skala D., Glišić S., Lukić I., Orlović A., 2004. Biodizel II. Novi koncept dobijanja biodizela–Transesterifikacija u natkritičnim uslovima metanola, *Hem. Ind.* 58, 176–185.

Soldi R.A., Oliveira A.R.S., Ramos L.P., César-Oliveira M.A.F. 2009. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis, *Appl. Catal. A-Gen.* 361, 42–48.

Soumanou M.M., Bornscheuer U.T., 2003. Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil, *Enzym. Microb. Technol.* 33, 97–103.

Stamenković O., 2008. Kinetika bazno-katalizovane metanolize suncokretovog ulja na niskim temperaturama, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu, Niš.

Stamenković O.S., Lazić M.L., Todorović Z., Veljković V.B., Skala D.U., 2007. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Bioresor. Technol.* 98, 2688–2699.

Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Veljković V.B., Skala D.U. 2008. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures, *Bioresour. Technol.* 99, 1131–1140.

Stamenković O.S., Veljković V.B., Todorović Z.B., Lazić M.L., Banković–Ilić I.B., Skala D.U. 2010. Modeling the kinetics of calcium hydroxide catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Bioresour. Technol.* 101, 4423–4430.

Stojković I.J., Stamenković O.S., Povrenović D. S., Veljković V.B. 2014. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali–catalyzed transesterification, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32, 1–15.

Sungwornpatansakul P., Hiroi J., Nigahara Y., Jayasinghe T.K., Yoshikawa K. 2013. Enhancement of biodiesel production reaction employing the static mixing, *Fuel Proces. Technol.* 116, 1–8.

Šiler–Marinković S.S., Tomašević A.V., Mojović Lj.V., Petrović S.D. 1996. Optimizacija metanolize biljnih ulja I: Uticaj proizvodnih parametara, *Hem. Ind.* 50, 303–307.

Taher H, Al–Zuhair S, Al–Marzouqui A, Hashim I. 2011. Extracted fat from lamb meat by supercritical CO₂ as feedstock for biodiesel production, *Biochem. Eng. J.* 55, 23–31.

Tashtoush G.M., Mohamad I., Al–Widyan M., Al–Jarrah M. 2004. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel, *Energ. Convers. Manag.* 45, 2697–26711.

Tasić M.B., Miladinović M.R., Stamenković O.S., Veljković V.B., Skala D.U. 2015. Kinetic modeling of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium–based catalysts, *Chem. Eng. Technol.* 38, 1550–1556.

Teixeira L.S.G., Assis J.C.R., Mendonça D.R., Santos I. T.V., Guimarães P.R.B., Pontes L.A.M., Teixeira J.S.R. 2009. Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel, *Fuel Process. Technol.* 90, 1164–1166.

Todorović Z.B., Stamenković O.S., Stamenković S.I., Avramović M.J., Veličković V.A., Banković–Ilić B.I., Veljković V.B. 2013. The effects of cosolvents on homogeneously and heterogeneously base-catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Fuel* 107, 493–502

Tubino M., Rocha Jr. J.G., Bauerfeldt G.F. 2014. Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study, *Fuel* 125, 164–172.

Uzun B.B., Kılıç M., Özbay N., Pütün A.E., Pütün E. 2012. Biodiesel production from waste frying oils: optimization of reaction parameters and determination of fuel properties, *Energy* 44, 347–351.

- Van Kasteren J.M.N., Nisworo A.P. 2007. A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cook in goil by supercritical transesterification, *Resour. Conserv. Recycl.* 50, 442–458.
- Veljković V.B., Banković-Ilić I.B., Stamenković O.S. 2015. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 49, 500-516.
- Veljković V.B., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Skala D.U. 2009. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide, *Fuel* 88, 1554–1562.
- Vyas A.P., Verma J.L., Subrahmanyam N. 2010. A review on FAME production processes, *Fuel* 89, 1–9.
- Warabi Y., Kusdiana D., Saka S., 2004. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Bioresour. Technol.* 91, 283–287.
- Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Noda H., Fukuda H., Tominaga Y. 2000. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica lipase*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 355–360.
- Wei Z., Xu C., Li B. 2009. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, *Bioresour. Technol.* 100, 2883–2885.
- West A.H., Posarac D., Ellis N. 2008. Assessment of our biodiesel production processes using HYSYS Splant, *Bioresour. Technol.* 99, 6587–6601.
- Xiao Y., Gao L., Xiao G., Lv J. 2010. Kinetics of the transesterification reaction catalyzed by solid base in a fixed-bed reactor, *Energ. Fuel.* 24, 5829–5833.
- Xie W., Peng H., Chen L. 2006. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.* 300, 67–74.
- Yoosuk B., Udomsap P., Puttasawat B., Krasae P. 2010. Modification of calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: the effects of water on properties and activity, *Chem. Eng. J.* 162, 135–141.
- You Y.-D., Shie J.-L., Chang C.-Y., Huang S.-H., Pai C.-Y., Yu Y.-H., Chang C.H. 2008. Economic cost analysis of biodiesel production: case in soybean oil, *Energ. Fuel.* 22, 182–189.

PRILOG

BIOGRAFIJA

Ivan Stojković rođen je 19.06.1982. godine u Leskovcu, gde je završio osnovnu i srednju školu. Tehnološki fakultet u Leskovcu, smer Prehrambeno inženjerstvo, upisao je šk. 2002/03. 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”.

Doktorske studije upisao je 2012. godine na Tehnološko–metalurškom fakultetu u Beogradu na katedri za Inženjerstvo zaštite životne sredine i položio sve predviđene ispite. Od 02.03.2015. godine, zasnovao je 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 Republike Srbije.

Rezultate dosadašnjih istraživanja objavio je u tri rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21 = 3), 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). Njegovi radovi su, do sada citirani 38 put (08.05.2016., prema bazi SCOPUS).

Bibliografija

M21a – 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; ISSN 1364-0321, *Energy & Fuels* 8/89, IF(2014) = 5,901.
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; ISSN 1364-0321, *Energy & Fuels* 8/89, IF(2014) = 5,901.

M21 – Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. **I.J. Stojković**, I.B. Banković–Ilić, A.V. Veličković, J.M. Avramović, O.S. Stamenković, D.S. Povrenović, V.B. Veljković, Waste lard methanolysis catalyzed by potassium hydroxide at moderate temperatures, *Chemical Engineering Technology* 39 (2016) 741-750; ISSN 0930-7516, *Engenireeing, Chemical* 33/135, IF(2014) = 2,442.

2. **I.J. Stojković**, M.R. Miladinović, O.S. Stamenković, I.B. Banković–Ilić, D.S. Povrenović, V.B. Veljković, Biodiesel production by methanolysis of waste lard from piglet roasting over quicklime, Fuel 182 (2016) 454–466. doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.014

M33 – Saopštenja sameđunarodnogskupa 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 sameđunarodnogskupa 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 saskupanacionalnogznačajaštampana ucelini

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**, A. Veličković, O. 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,

M83 – Novo laboratorijsko postrojenje, novo eksperimentalno postrojenje, novi tehnološki postupak

1. **I. Stojković**, A. Veličković, J. Avramović, M. Kostić, O. Stamenković, I. Banković–Ilić, D. Povrenović, V. Veljković, Tehnološki postupak dobijanja metil estara masnih kiselina iz otpadne svinjske mast, ev. br. 04-4/121-XIII od 23.11.2015 (2015).

Izjava o autorstvu

Potpisani **Ivan J. Stojković**
broj indeksa 4053/2012

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Sinteza metil estara masnih kiselina otpadne svinjske masti primenom homogeno i heterogeno katalizovane metanolize

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, maj 2016. godine



Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora **Ivan J. Stojković**

Broj indeksa 4053/2012

Studijski program **Inženjerstvo zaštite životne sredine**

Naslov rada **Sinteza metil estara masnih kiselina otpadne svinjske masti primenom homogeno i heterogeno katalizovane metanolize**

Mentor **prof. dr Dragan Povrenović**

Potpisani **Ivan J. Stojković**

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.
Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.
Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, maj 2016. godine



Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Sinteza metil estara masnih kiselina otpadne svinjske masti primenom homogeno i heterogeno katalizovane metanolize

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo
2. Autorstvo – nekomercijalno
- 3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade**
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, maj 2016. godine

