



UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU



Miloš M. Marinković

**DOBIJANJE BIODIZELA KORIŠĆENJEM
KATALIZATORA NA BAZI HEMIJSKI
MODIFIKOVANOG Al_2O_3 JEDINJENJIMA
KALIJUMA:
KORELACIJA IZMEĐU FIZIČKO-
HEMIJSKIH SVOJSTAVA
KATALIZATORA, PROCESNIH
PARAMETARA I PRINOSA BIODIZELA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Niš, 2018.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS
DEPARTMENT OF CHEMISTRY



Miloš M. Marinković

**BIODIESEL PRODUCTION USING
CATALYST BASED ON CHEMICALLY
MODIFIED Al_2O_3 WITH POTASSIUM
BASED COMPOUNDS:
A CORRELATION BETWEEN PHYSICO-
CHEMICAL PROPERTIES OF CATALYST,
PROCESS PARAMETERS AND BIODIESEL
YIELD**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2018

MENTOR:

dr Aleksandra R. Zarubica,

redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Aleksandar Bojić

redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

dr Marjan Randelović

vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu


dr Milan Momčilović

naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu


dr Sofija Rančić

vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

Datum odbrane:

	ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ НИШ	
	КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА	
Редни број, РБР:		
Идентификациони број, ИБР:		
Тип документације, ТД:	Монографска	
Тип записа, ТЗ:	текстуални / графички	
Врста рада, ВР:	докторска дисертација	
Аутор, АУ:	Милош М. Маринковић	
Ментор, МН:	Александра Р. Зарубица	
Наслов рада, НР:	Добијање биодизела коришћењем катализатора на бази хемијски модификованог Al_2O_3 једињењима калијума: Корелација између физичко-хемијских својстава катализатора, процесних параметара и приноса биодизела	
Језик публикације, ЈП:	Српски	
Језик извода, ЈИ:	српски/енглески	
Земља публикавања, ЗП:	Република Србија	
Уже географско подручје, УГП:	Србија	
Година, ГО:	2018.	
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт	
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33.	
Физички опис рада, ФО:	11 поглавља; 237 страна; 189 цитата; 14 табела; 77 слика;	
Научна област, НО:	Хемија	
Научна дисциплина, НД:	Примењена и индустријска хемија	
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Биодизел, хетерогени катализатори, алуминијум(III)-оксид, трансестерификација	
УДК	662.756 : [544.478 + 661.86 + 669.882]	
Чува се, ЧУ:	Библиотека	
Важна напомена, ВН:	Дисертација је део истраживања пројекта ОН 172061 МПНТР РС. Коришћене лабораторије: Лабораторија за примењену и индустријску хемију и Лабораторија за органску анализу и синтезу Департмана за хемију Природно-математичког факултета у Нишу, Лабораторија Технолошког факултета у Новом Саду и Лабораторије Института за нуклеарне науке "Винча", Универзитета у Београду.	

Извод, ИЗ:	<p>У овој докторској дисертацији извршена је хемијска синтеза катализатора на бази Al_2O_3 у облику праха. Катализатори су синтетисани модификованом (сол-гел, рефлукс и хидротермалном) методом. Поред тога, извршена је хемијска модификација катализатора на бази Al_2O_3 одабраним допантом/модификатором (КЈ). Извршено је испитивање оптималних услова синтезе, модификације и активације катализатора, као и одабира прекурсора за синтезу катализатора (алуминијум-изопророксид и алуминијум-трисекбутоксид).</p> <p>Извршена је комплетна физичко-хемијска карактеризација синтетисаних катализатора (анализа текстуралних, структурних, морфолошких, термичких и површинских својстава катализатора).</p> <p>Катализатори су тестирани у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља метанолом.</p> <p>Извршено је испитивање утицаја великог броја процесних параметара (температура реакције, притисак, брзина и тип мешања, масени удео катализатора, молски однос реактаната, утицај ко-солвен(а)та и др.) на ток реакције и њен принос.</p> <p>Извршено је испитивање кинетике реакције, поновне употребе катализатора, регенерације катализатора и стабилности катализатора.</p> <p>Физичко-хемијске карактеристике синтетисаних каталитичких материјала доведене су у везу са испољеном каталитичком активношћу у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља.</p>										
Датум прихватања теме, ДП:	28.04.2016.										
Датум одбране, ДО:											
Чланови комисије. КО:	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="470 1243 662 1310">Председник:</td> <td data-bbox="662 1243 1418 1310"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="470 1310 662 1355">Члан:</td> <td data-bbox="662 1310 1418 1355"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="470 1355 662 1400">Члан:</td> <td data-bbox="662 1355 1418 1400"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="470 1400 662 1444">Члан:</td> <td data-bbox="662 1400 1418 1444"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="470 1444 662 1478">Члан,</td> <td data-bbox="662 1444 1418 1478"></td> </tr> </table>	Председник:		Члан:		Члан:		Члан:		Члан,	
Председник:											
Члан:											
Члан:											
Члан:											
Члан,											

	ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ НИШ
	KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	Monograph
Type of record, TR :	textual / graphic
Contents code, CC :	doctoral dissertation
Author, AU :	Miloš M. Marinković
Mentor, MN :	Aleksandra R. Zarubica
Title, TI :	Biodiesel production using catalyst based on chemically modified Al_2O_3 with potassium based compounds: a correlation between physico-chemical properties of catalyst, process parameters and biodiesel yield
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	English
Country of publication, CP :	Serbia
Locality of publication, LP :	Serbia
Publication year, PY :	2018
Publisher, PB :	author's reprint
Publication place, PP :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	11 chapters, 237 pages, 14 tables, 77 pictures, 189 references.
Scientific field, SF :	Chemistry
Scientific discipline, SD :	Applied and Industrial Chemistry
Subject/Key words, S/KW :	Biodiesel, heterogeneous catalysts, aluminum (III) -oxide, transesterification
UC	662.756 : [544.478 + 661.86 + 669.882]
Holding data, HD :	Library
Note, N :	This dissertation is part of the research performed within the project ON 172061. Laboratories used: Laboratory for Applied and industrial chemistry and Laboratory for organic analysis and synthesis of the Department of Chemistry of the Faculty of Science and Mathematics in Nis, Laboratory of the Faculty of Technology in Novi Sad and Laboratories of the Institute for nuclear sciences "Vinca", University of Belgrade.

<p>Abstract, AB:</p>	<p>The aim of this doctoral dissertation is chemical synthesis of the Al₂O₃-based catalyst in the form of powder. The catalysts were synthesized by modified (sol-gel, reflux and hydrothermal) method. In addition, the chemical modification of the catalyst based on Al₂O₃ was carried out with the selected dopant/modifier (KI). The optimal conditions for the synthesis, modification and activation of the catalyst, as well as the selection of precursors for the synthesis of the catalyst (aluminum-isopropoxide and aluminum-trisecbutoxide), were examined.</p> <p>Complete physico-chemical characterization of synthesized catalysts was performed (analysis of textural, structural, morphological, thermal and surface properties of catalysts).</p> <p>The catalysts were tested in the reaction of transesterification of sunflower oil with methanol.</p> <p>The influence of a large number of process parameters (reaction temperature, pressure, velocity and type of mixing, mass fraction of the catalyst, molar ratio of reactants, influence of co-solvent(s), etc.) on the reaction yield were studied.</p> <p>The kinetics of the reaction, the reuse of the catalyst, catalyst regeneration and the stability of the catalyst were examined.</p> <p>The physicochemical characteristics of the synthesized catalytic materials have been correlated to the catalytic activity in the reaction of transesterification of sunflower oil.</p>
<p>Accepted by the Scientific Board on, ASB:</p>	<p>28.04.2016.</p>
<p>Defended on, DE:</p>	
<p>Defended Board, DB:</p>	<p>President:</p> <hr/> <p>Member:</p> <hr/> <p>Member:</p> <hr/> <p>Member:</p> <hr/> <p>Member, Mentor:</p>

Подаци о докторској дисертацији

Ментор: др Александра Зарубица, редовни професор, Департмана за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу

Наслов: Добијање биодизела коришћењем катализатора на бази хемијски модификованог Al_2O_3 једињењима калијума: Корелација између физичко-хемијских својстава катализатора, процесних параметара и приноса биодизела

Резиме: У овој докторској дисертацији извршена је хемијска синтеза катализатора на бази Al_2O_3 у облику праха. Катализатори су синтетисани модификованом (сол-гел, рефлукс и хидротермалном) методом. Поред тога, извршена је хемијска модификација катализатора на бази Al_2O_3 одабраним допантом (КЈ). Извршено је испитивање оптималних услова синтезе, модификације и активације катализатора, као и одабира прекурсора за синтезу катализатора (алуминијум-изопророксид и алуминијум-трисекбутоксид).

Извршена је комплетна физичко-хемијска карактеризација синтетисаних катализатора (анализа текстуралних, структурних, морфолошких, термичких и површинских својстава катализатора).

Катализатори су тестирани у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља метанолом.

Извршено је испитивање утицаја великог броја процесних параметара (температура реакције, притисак, брзина и тип мешања, масени удео катализатора, молски однос реактанта, утицај ко-солвента и др.) на ток реакције и њен принос.

Извршено је испитивање кинетике реакције, поновне употребе катализатора, регенерације катализатора и стабилности катализатора.

Физичко-хемијске карактеристике синтетисаних каталитичких материјала доведене су у везу са испољеном каталитичком активношћу у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља.

Научна област: Хемија

Научна дисциплина: Примењена и индустријска хемија

Кључне речи: Биодизел, хетерогени катализатори, алуминијум(III)-оксид, трансестерификација

УДК: 662.756 : [544.478 + 661.86 + 669.882]

CERIF
класификација:

P305 Хемија животне средине; P352 Површинска хемија и хемија танких слојева; P360 Неорганска хемија; P400 Физичка хемија; T150 Технологија материјала

Тип лиценце
Креативне
заједнице:

CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	dr Aleksandra Zarubica, Full professor, Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, University of Nis
Title:	Biodiesel production using catalyst based on chemically modified Al ₂ O ₃ with potassium based compounds: a correlation between physico-chemical properties of catalyst, process parameters and biodiesel yield
Abstract:	<p>The aim of this doctoral dissertation is chemical synthesis of the Al₂O₃-based catalyst in form of powder. The catalysts were synthesized by modified (sol-gel, reflux and hydrothermal) method. In addition, the chemical modification of the catalyst based on Al₂O₃ was carried out with the selected dopant (KI). The optimal conditions for the synthesis, modification and activation of the catalyst, as well as the selection of precursors for the synthesis of the catalyst (aluminum-isopropoxide and aluminum-trisecbutoxide), were examined.</p> <p>Complete physico-chemical characterization of synthesized catalysts was performed (analysis of textural, structural, morphological, thermal and surface properties of catalysts).</p> <p>The catalysts were tested in the reaction of transesterification of sunflower oil with methanol.</p> <p>The influence of a large number of process parameters (reaction temperature, pressure, velocity and type of mixing, mass fraction of the catalyst, molar ratio of reactants, influence of co-solvent, etc.) on the reaction yield were studied.</p> <p>The kinetics of the reaction, the reuse of the catalyst, catalyst regeneration and the stability of the catalyst were examined.</p> <p>The physicochemical characteristics of the synthesized catalytic materials have been correlated to the catalytic activity in the reaction of transesterification of sunflower oil.</p>
Scientific Field:	Chemistry
Scientific Discipline:	Applied and Industrial Chemistry
Key Words:	Biodiesel, heterogeneous catalysts, aluminum (III) -oxide, transesterification
UDC:	662.756 : [544.478 + 661.86 + 669.882]
CERIF Classification:	P305 Environmental chemistry; P352 Surface and boundary layer chemistry; P360 Inorganic chemistry; P400 Physical chemistry; T150 Material technology

Creative
Commons
License Type:

CC BY-NC-ND

Ova doktorska disertacija je urađena u okviru istraživanja na projektu ON 172061 „Kombinatorne biblioteke heterogenih katalizatora, prirodnih proizvoda, modifikovanih prirodnih proizvoda i njihovih analoga: put ka novim biološki aktivnim agensima“ Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Eksperimentalni deo ove disertacije urađen je u Laboratorijama za industrijsku i primenjenu hemiju i Laboratorijama za organsku analizu i sintezu Departmana za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Laboratorijama Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, Laboratorijama Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu.

Pre svih, najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru prof. dr Aleksandri Zarubici, na ukazanom poverenju, nesebičnom zalaganju, ogromnoj podršci i stručnoj pomoći tokom izrade disertacije, kao i pruženom razumevanju tokom doktorskih studija, bez čije pomoći sve ovo ne bi bilo moguće.

Najsrdahnije se zahvaljujem članovima komisije, prof. dr Sofiji Rančić, prof. dr Marjanu Randeloviću i naučnom saradniku dr Milanu Momčiloviću na korisnim sugestijama i savetima u završnoj fazi rada koji su značajno doprineli kvalitetu disertacije.

Ogromnu zahvalnost dugujem profesoru dr. Niku Raduloviću, rukovodiocu projekta u okviru kojeg je urađena ova doktorska disertacija, za obezbeđivanje uslova za rad na disertaciji i pomoći pri analizi rezultata.

Zahvaljujem se šefu Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju profesoru dr Aleksandru Bojiću na odličnoj saradnji i stručnoj pomoći tokom izrade disertacije.

Zahvalnost dugujem i kolegama iz grupe sa Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju, kolegama iz grupe za organsku sintezu i analizu i kolegama sa Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, i Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu na predusettljivosti i saradnji tokom izrade ove doktorske disertacije.

Na svesrdnoj pomoći oko grafičke i tehničke obrade doktorske disertacije, posebnu zahvalnost dugujem svome kumu dr Ivanu Vulićeviću i velikim prijateljima Đorđu Jančiću i dr Hadiju Waisiju.

Ovom prilikom želim da se posebno zahvalnim i svojoj porodici i prijateljima na nesebičnoj podršci, razumevanju i pruženoj ljubavi tokom svih ovih godina.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	5
2.1 Primena heterogene katalize za dobijanje biogoriva	6
2.1.1. Biogoriva	7
2.1.1.1. Pogonska biogoriva (bioetanol i biodizel).....	8
2.1.2. Uloga heterogene katalize u proizvodnji biogoriva	13
2.2. Dizel i biodizel goriva	16
2.2.1. Fizičko-hemijska svojstva dizel i biodizel goriva.....	19
2.2.2. Korišćenje upotreba dizel-goriva i biogoriva-biodizela	22
2.3. Tradicionalni katalizatori u tehnologiji dobijanja biogoriva-biodizela	23
2.3.1. Homogeno katalizovana reakcija transesterifikacije	24
2.3.1.1. Kiseli homogeni katalizatori za reakciju transesterifikacije.....	25
2.3.1.2. Bazni homogeni katalizatori za reakciju transesterifikacije	26
2.4. Novi katalizatori u tehnologiji dobijanja biogoriva-biodizela.....	28
2.4.1. Enzimski i mikrobiološki katalizovana reakcija transesterifikacije.....	28
2.5. Heterogeni katalizatori u tehnologiji dobijanja biogoriva-biodizela	30
2.5.1. Kiseli heterogeni katalizatori	30
2.5.1.1. Soli metala	31
2.5.1.2. Zeoliti i molekulska sita	31
2.5.1.3. Modifikovani ZrO ₂ cirkonijum(IV)-oksid	31
2.5.1.4. Ostali sulfonovani katalizatori.....	32
2.5.1.5. Heteropolikiseline (poliokso-metalati)	32
2.5.1.6. Mezoporozni oksidi promotorovani Lewis-ovim kiselinama.....	32
2.5.1.7. Kiseli heterogeni katalizatori na bazi ugljenika	33
2.5.2. Bazni heterogeni katalizatori	33
2.5.2.1. Oksidi metala.....	33
2.5.2.2. Smeše oksida metala.....	34
2.5.2.3. Zeoliti	34
2.5.2.4. Hidrotalciti.....	34
2.5.2.5. Alkalni/zemnoalkalni metali impregnisani na nosačima	35
2.5.2.6. Organske čvrste baze.....	35

2.5.3. Industrijski značajna heterogeno katalizovana transesterifikacija u proizvodnji biogoriva-biodizela	37
2.6. Modifikovani aluminijum(III)-oksid kao heterogeni katalizator u tehnologiji dobijanja biogoriva-biodizela	38
2.6.1. Heterogeni bazni katalizatori na bazi modifikovanog aluminijum(III)-oksida u transesterifikaciji ulja.....	38
2.6.2. Metode pripreme/dobijanja/sinteze nanomaterijala i modifikovanog aluminijum(III)-oksida.....	40
2.6.2.1. Fizičke metode pripreme nanomaterijala	40
2.6.2.2. Hemijske metode pripreme nanomaterijala.....	41
2.6.2.3. Metoda impregnacije i aktivacije katalizatora.....	42
2.6.3. Osobine hemijski modifikovanog aluminijum(III)-oksida	43
2.6.4. Mehanizam formiranja aktivnih centara na površini hemijski modifikovanog aluminijum(III)-oksida.....	44
2.7. Procesni parametri u heterogenoj tehnologiji dobijanja biodizela	45
2.8. Kinetički teorijski modeli u heterogeno katalizovanoj transesterifikaciji	48
3. Eksperimentalni deo	50
3.1. Ciljevi i predmet istraživanja.....	51
3.2. Sinteza katalizatora.....	52
3.2.1. Al ₂ O ₃ sintetisan iz aluminijum-izopropoksida	52
3.2.1.1. Sol-gel metoda sinteze nano-alumine.....	52
3.2.1.2. Hidrotermalna metoda sinteze nano-alumine	53
3.2.1.3. Refluks metoda sinteze nano-alumine.....	53
3.2.1.4. Sinteza kalijum jodidom modifikovane nanokristalne γ -Al ₂ O ₃	54
3.2.2. Al ₂ O ₃ sintetisan iz aluminijum-trisecebutoksida.....	54
3.2.2.1. Sol-gel metoda sinteze nano-alumine.....	54
3.2.2.2. Sinteza kalijum-jodidom modifikovane nanokristalne γ -Al ₂ O ₃	55
3.3. Ispitivanje fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora.....	59
3.3.1. Ispitivanje teksturalnih svojstava katalizatora	59
3.3.2. Ispitivanje strukturalnih svojstava katalizatora.....	59
3.3.3. Ispitivanje morfoloških svojstava katalizatora.....	60
3.3.4. Određivanje termičkih/termijskih svojstava katalizatora.....	60
3.3.5. Ispitivanje površinskih (kiselinsko-baznih) svojstava katalizatora	60
3.4. Ispitivanje katalitičke aktivnosti (test reakcije)	61

3.4.1. Ispitivanje katalitičkih aktivnosti sintetisanih katalizatora u reakciji transesterifikacije – dobijanje biogoriva-biodizela	61
3.4.2. Reakciona postavka	62
3.4.2.1. Reakciona postavka na atmosferskom pritisku	62
3.4.2.2. Ispitivanje uticaja prisustva SMK, vode i ko-solvenata	63
3.4.2.3. Ispitivanje ponovne upotrebe katalizatora	64
3.4.2.4. Reakciona postavka na povišenom pritisku	65
3.4.2.5. Ispitivanje deaktivacije katalizatora usled izdvajanja kalijuma	66
3.4.3 Karakterizacija upotrebljenog ulja u procesu transesterifikacije	66
3.4.4. Analiza dobijenih metil-estara (MEMK) i određivanje konverzije	68
4. Rezultati i diskusija	70
4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija nosača katalizatora na bazi γ -Al ₂ O ₃	71
4.1.1. Teksturalne karakteristike nosača katalizatora na bazi γ -Al ₂ O ₃	71
4.1.2. Struktur(al)ne karakteristike nosača katalizatora na bazi γ -Al ₂ O ₃	80
4.1.3. Morfološke karakteristike nosača katalizatora na bazi γ -Al ₂ O ₃	88
4.1.4. Površinska svojstva/karakteristike nosača katalizatora na bazi γ -Al ₂ O ₃	99
4.1.5. Termijske karakteristike nosača katalizatora na bazi γ -Al ₂ O ₃	103
4.2. Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al ₂ O ₃	108
4.2.1. Teksturalne karakteristike katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al ₂ O ₃	109
4.2.2. Struktur(al)ne karakteristike katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al ₂ O ₃	119
4.2.3. Morfološke karakteristike katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al ₂ O ₃	127
4.2.4. Površinska svojstva/karakteristike katalizatora na bazi kalijum-jodidom modifikovanih/dopiranih γ -Al ₂ O ₃	135
4.2.5. Termijske karakteristike katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al ₂ O ₃	142
4.3. Ispitivanje katalitičkih aktivnosti sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al ₂ O ₃ u reakciji transesterifikacije: proces dobijanja biogoriva-biodizela	145
4.3.1. Korelacija fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al ₂ O ₃ i katalitičke aktivnosti u transesterifikaciji suncokretovog ulja	146

4.3.1.1. Uticaj različitih metoda sinteze nosača katalizatora (sol-gel, refluks, hidrotermalna) na katalitičku aktivnost finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al ₂ O ₃ u transesterifikaciji suncokretovog ulja	146
4.3.1.2. Uticaj različitih termijskih tretmana katalizatora na katalitičku aktivnost finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al ₂ O ₃ u transesterifikaciji suncokretovog ulja	149
4.3.1.3. Uticaj različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid) na katalitičku aktivnost finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al ₂ O ₃ u transesterifikaciji suncokretovog ulja	152
4.3.2. Uticaj procesnih parametara na katalitičke aktivnosti/performanse u transesterifikaciji suncokretovog ulja katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al ₂ O ₃	155
4.3.2.1. Uticaj molarnog odnosa metanol : ulje.....	156
4.3.2.2. Uticaj brzine i tipa mešanja	158
4.3.2.3. Uticaj količine katalizatora.....	161
4.3.2.4. Uticaj reakcionog vremena.....	163
4.3.2.5. Uticaj temperature reakcije.....	164
4.3.2.6. Uticaj prisustva slobodnih masnih kiselina	166
4.3.2.7. Uticaj prisustva vode	168
4.3.2.8. Uticaj prisustva ko-solventa	170
4.3.2.9. Uticaj povišenog pritiska reakcije	175
4.3.2.10. Uticaj povišene temperature reakcije	176
4.3.3. Ispitivanje ponovne upotrebe katalizatora (u ciklusima) i ispitivanje deaktivacije katalizatora usled mogućeg izdvajanja kalijuma	177
4.3.3.1. Rad katalizatora u ciklusima bez međuciklusne obrade.....	178
4.3.3.2. Rad katalizatora u ciklusima sa međuciklusnom obradom	179
4.3.3.3. Rad katalizatora nakon regeneracije.....	181
4.3.3.4. Ispitivanje izdvajanja/luženja kalijuma/baznih jedinjenja/hemijskih vrsta sa površine katalizatora.....	182
4.3.4. Ispitivanje i modelovanje kinetike reakcije transesterifikacije.....	184
5. Zaključak	191
6. Literatura	200
7. Izvod	220
8. Summary	223

9. Biografija.....	226
10. Bibliografija	228
11. Izjave autora	233



1. Uvod

Tehnološki i industrijski razvoj modernog društva, još od samih početaka dovodi do stalne potrebe za korišćenjem različitih oblika energije, između ostalih najčešće fosilnih goriva. Postoji permanentna potreba za energijom koja se godinama unazad stalno uvećava. Takođe uvećanje populacije utiče značajno na porast potražnje za energijom. Kako su fosilna goriva ograničeni prirodni resurs za koji se smatra da će u narednih nekoliko decenija biti iscrpljen, a koji je takođe povezan sa najvećim udelom emisije štetnih gasova u atmosferu i zagađenjem životne sredine, neophodno je pronaći adekvatnu alternativu tj. zamenu, koja će sa aspekta održivog razvoja biti prihvatljiva i koja će u potpunosti moći da nadomesti potrebe modernog društva za energentima.

Svetski privredni rast i razvoj uslovljen je različitim faktorima, a neki od njih su klimatske promene, cene goriva koje značajno variraju usled geopolitičkih sukoba u zemljama koje imaju najveće rezerve nafte, prekomernom potrošnjom prirodnih resursa u potrošačkim društvima, te da bi se obezbedila energetska sigurnost za ekonomski razvoj neophodno je da naučna zajednica pronađe nova ekološki prihvatljiva i obnovljiva goriva.

Biodizel je trenutno najadekvatnija zamena za dizel goriva fosilnog porekla. Sve oštriji zakonski propisi koji se tiču zaštite životne sredine, dostupnost prirodnih resursa koji su neophodni za proizvodnju biodizela, direktna primena u postojećim motorima sa unutrašnjim sagorevanjem bez dodatnih modifikacija, klasifikuju biodizel kao najpogodniji supstituent fosilnom dizelu. U odnosu na biljna ulja čija je direktna primena u dizel motorima ograničena usled fizičko hemijskih osobina (visoka viskoznost), biodizel ima znatno manju viskoznost, povoljnije gorivne karakteristike (cetanski broj) i bolju lubrikaciju motora. U odnosu na dizel goriva, upotreba biodizela utiče na opadanje emisije gasova staklene bašte u atmosferu i ima povoljniji uticaj na životnu sredinu.

Biodizel je obnovljivo, bio-razgradivo gorivo dobijeno hemijskom modifikacijom masti i ulja biljnog ili životinjskog porekla. Praktično, biodizel predstavlja smešu estara masnih kiselina i njegov sastav zavisi od upotrebljenih sirovina u procesu proizvodnje. Najrasprostranjeniji metod za dobijanje biodizela je reakcija transesterifikacije masti i/ili ulja i alkohola najčešće metanola, a nešto ređe, etanola i drugih alkohola (kratko-lančanih alkohola), a takođe transesterifikacija istovremeno predstavlja i najprihvatljiviji metod sinteze biodizela sa aspekta kako složenosti procesa, tako cene procesa i fizičko hemijskih osobina dobijenog proizvoda.

Proces transesterifikacije može biti izveden pri nadkritičnim/superkritičnim uslovima reakcije (povišen pritisak i temperatura) ili u prisustvu katalizatora. Reakcija transesterifikacije može biti bazno ili kiselo katalizovana, homogenim ili heterogenim katalizatorima. Komercijalna proizvodnja biodizela na industrijskom nivou trenutno se najčešće obavlja uz prisustvo KOH ili NaOH (baznih homogenih katalizatora), zbog relativno visokih konverzija, kratkog vremena reakcije i relativno blagih uslova pri kojima se proces odvija, što ujedno predstavlja i glavne prednosti homogeno-bazno katalizovane reakcije transesterifikacije. Međutim, velike količine otpadnih voda koje nastaju u ovom procesu predstavljaju sa aspekta brige o životnoj sredini, glavni nedostatak ove tehnologije. Takođe i povećana količina otpadnih voda, utiče na uvećanje troškova samog procesa, što sa ekonomskog aspekta predstavlja nedostatak. Da bi se prevazišli nedostaci homogene katalize, proces transesterifikacije se može voditi u prisustvu heterogenih katalizatora.

Glavne prednosti heterogeno katalizovane reakcije transesterifikacije su sledeće: razdvajanje biodizela od glicerola je znatno lakše, tako da se proizvodi manja količina otpadne vode prilikom procesa, katalizator može biti iskorišćen ponovo i smanjene su količine vode, koja se koristi za ispiranje biodizela i njegovu neutralizaciju. Veliki broj heterogenih katalizatora za reakciju transesterifikacije biljnih ulja je ispitivan do sada, a neki od njih su: hidrotalciti, modifikovani zeoliti, dopirani/modifikovani oksidi, dopirana/modifikovana alumina, itd. Heterogeni bazni katalizatori pokazali su veću aktivnost i efikasnost u procesu transesterifikacije u odnosu na heterogene kisele katalizatore. Najčešće upotrebljavani i ispitivani bazni heterogeni katalizatori su: oksidi alkalnih metala i njihovi derivati, oksidi zemnoalkalnih metala i njihovi derivati, oksidi prelaznih metala i njihovi derivati.

Aluminijum(III)-oksid ili trivijalno alumina, predstavlja materijal koji zbog svoje strukture, dostupnosti, hemijske inertnosti, ima u različitim oblastima industrije široku primenu, kako u svom osnovnom obliku, tako i u hemijski modifikovanom/dopiranom obliku. Aluminijum(III)-oksid se kao katalizator na industrijskom nivou koristi u takozvanom Claus-ovom procesu za konverziju vodonik-sulfida u elementarni sumpor, takođe, aluminijum(III)-oksid koristi se za dehidrataciju alkohola do alkena. Industrijska primena aluminijum(III)-oksida kao nosača katalizatora bitna je za reakcije hidrosulfurizacije i Ziegler–Natta polimerizacije. Dopirana/modifikovana alumina pokazala se kao veoma aktivna i efikasna u reakciji transesterifikacije biljnih ulja. Aluminijum(III)-oksid modifikovan kalijumovim jedinjenjima je bazan i ima povoljne struktur(al)ne i teksturalne osobine, pa se može

upotrebiti kao efikasni bazni heterogeni katalizator u proizvodnji biodizela od raznih sirovina. Međutim u naučnoj zajednici postoje neka neslaganja oko optimalnih parametara sinteze/pripreme i uslova same aktivacije katalizatora, a takođe se pojavljuju i neke nedorečenosti, kada je procena optimalnih procesnih parametara u pitanju. U do sada publikovanim radovima, uglavnom se kao prekursor za dopiranu/modifikovanu aluminu koristi komercijalni aluminijum(III)-oksid, iako je moguće koristiti veliki broj supstanci za sintezu/pripremu alumine, počevši od nekih neorganskih prekursora, pa sve do organskih prekursora.

U sprovedenom opsežnom istraživanju nastojali smo da utvrdimo optimalne uslove sinteze/pripreme, modifikacije i aktivacije katalizatora, a takođe i da odredimo optimalne parametre procesa za sintezu biodizela iz suncokretovog ulja primenom sintetisanih katalizatora. Ispitivan je uticaj primenjenog metoda sinteze aluminijum(III)-oksida iz organskog prekursora (aluminijum-izopropoksida), kao i uticaj temperature aktivacije/kalcinacije na fizičko-hemijska svojstva katalizatora i njihovu povezanost sa ostvarenom katalitičkom aktivnošću u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja. Takođe, ispitan je uticaj izbora prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid) na fizičko-hemijska svojstva katalizatora i njihovu povezanost sa ostvarenom katalitičkom aktivnošću.

Izvršena je kompletna karakterizacija serije sintetisanih katalizatora koja je obuhvatila određivanje tekstualnih, struktur(al)nih, morfoloških i površinskih osobina katalizatora i ovi rezultati su dovedeni u korelaciju sa ispoljenom katalitičkom aktivnošću u test-reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja.

Veliki broj test-reakcija izvršen je u cilju određivanja optimalnih procesnih parametara i tom prilikom ispitivan je uticaj temperature reakcije, pritiska, brzine i tipa mešanja, masenog udela katalizatora, molskog odnosa reaktanata, uticaj upotrebe ko-solven(a)ta i dr. Takođe je izvršeno ispitivanje ponovne upotrebe katalizatora sa ili bez regeneracije između reakcionih testova uz ispitivanje masenog udela baznih grupa, koje katalizator otpušta u realnim uslovima test-reakcije.



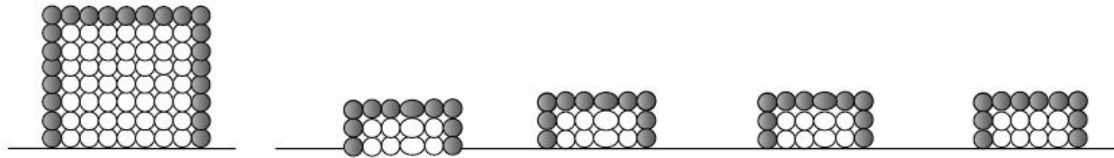
2. Teorijski deo

2.1. Primena heterogene katalize za dobijanje biogoriva

Zabrinutost koja vlada širom sveta zbog globalnog zagrevanja i problema u oblastima životne sredine dovodi do činjenice da veliki broj istraživača pokušava da pronađe inovativna rešenja u pogledu zahteva za zamenom prirodnih resursa kao što su nafta i ugalj, obnovljivom energijom i biogorivima. Intenzivna potražnja za energijom u zemljama u razvoju dovodi do stalnih porasta cena nafte na tržištu, ali takođe i do klimatskih promena koje su posledica sagorevanja fosilnih goriva. Činjenica da se procenjuje da će transportni sektor biti odgovoran za 60% celokupne potražnje za naftom do 2030. godine, što iznosi oko 116 miliona barela dnevno, ukazuje na važnost da se fosilna goriva zamene biogorivima [1].

Mogući izvori obnovljive energije trenutno obuhvataju solarnu energiju, energiju vetra, geotermalnu energiju i biomasu. Međutim zbog velike količine biljnog otpada koji se može upotrebiti kako bi se generisala električna energija ili proizvela tečna ili gasovita goriva, u fokusu naučnih istraživanja je razvoj tehnologija za transformaciju biomase u biogoriva, ali su te tehnologije još uvek tehnološki i ekonomski limitirane. Nanotehnologija, tehnologija materijala i primena heterogene katalize, može imati različite aplikacije na polju proizvodnje biogoriva i bioenergije, počevši od modifikacije sirovina pa do razvoja efikasnijih katalizatora za sintezu biogoriva [1].

Postojeće tehnologije za konverziju biomase u gorivo i hemikalije, uključuju različite pristupe i procese kako katalitičke tako i procese u odsustvu katalizatora, međutim katalitički procesi su pokazali veće prinose i selektivnost u proizvodnji goriva kao što su: vodonik, metil estri masnih kiselina (MEMK), viši alkoholi i dr. u poređenju sa procesima bez korišćenja katalizatora. Značajno poboljšavanje performansi heterogenih katalizatora uočeno je u skorije vreme kada je smanjenje veličine čestica metala na nivo nanočestica, uticalo značajno na uvećanje efikasnosti i katalitičke aktivnosti određenih katalizatora u procesima dobijanja biogoriva [2,3]. U većini slučajeva metali, soli metala i oksidi metala dodaju/impregnišu se na nano porozne nosače kao što je $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumina) da bi se dobili heterogeni katalizatori čija je aktivnost, efikasnost i selektivnost u procesima sinteze biogoriva od biomase uvećana usled formiranja čestica nano dimenzija. Čini se da je smanjivanje veličine čestica heterogenih katalizatora od fundamentalnog značaja za uvećanje aktivnosti pomenutih katalizatora [4], na Slici 2.1. može se videti ilustrovani prikaz ovog efekta.



Slika 2.1. Smanjivanje veličine čestica katalizatora povećava udeo atoma katalizatora u sistemu koji su dostupni reaktantima (predstavljani zatamljenim krugovima) [5]

2.1.1. Biogoriva

Povezanost između uvećane potrošnje goriva koja se koriste u transportnom sektoru i potrebe da se smanji emisija gasova koji izazivaju efekat staklene bašte, vodi nas do pretpostavke da će proizvodnja biogoriva u energetsom sektoru zauzeti globalni strateški položaj. Prilikom razvoja novih tehnologija i procesa istraživači su pod stalnim etičkim i moralnim pritiskom da li je bitnije u perspektivi proizvoditi hranu ili energiju. Goriva koja se dobijaju iz biomase predstavljaju biogoriva. Biogoriva mogu sadržati više ili manje kiseonika u odnosu na fosilna goriva koja su sačinjena uglavnom od ugljovodonika, pa se nazivaju oksinogena goriva ili oksigenatori [6].

Biogoriva mogu se podeliti prema agregatnom stanju u tri grupe:

- čvrsta (otpaci drveta, biljne stabljike, zrnevlje, koštice, baštenski otpad)
- tečna (biljna ulja, biodizel, bioetanol, sintetička biogoriva)
- gasovita (biogas i zemni gas) [5].

Prema nameni i primeni u dve grupe:

- pogonska goriva (saobraćaj i transport)
- goriva za proizvodnju toplotne i električne energije [5].

Prema vremenu nastanka tj. generaciji dele se u tri grupe:

- prva generacija biogoriva (bioetanol ili butanol dobijen fermentacijom skroba (pšenice kukuruza, ječma i krompira), šećeri dobijeni od (kukuruzne trske i šećerne repe) i biodizel dobijen transesterifikacijom biljnih ulja (uljana repica, soja, suncokret, palma, kokos i jatropha, iskorišćeno ulje, životinjske masti itd.)

- druga generacija (bioetanol ili butanol dobijen enzimskom hidrolizom, metanol, Fischer-Tropsch benzin i dizel, mešani alkoholi, dimetil-etar, bio-metan dobijen anaerobnom digestijom)
- treća generacija (biodizel dobijen od algi, bioetanol dobijen od algi i morske trave i vodonik dobijen od zelenih algi i mikroba) [7].

2.1.1.1. Pogonska biogoriva (bioetanol i biodizel)

Kako je u poglavlju 2.1. navedeno da će u perspektivi transportni sektor biti odgovoran za 60% celokupne potražnje za naftom do 2030. godine, jasno se izvlači zaključak da je razvoj tehnologija za proizvodnju pogonskih biogoriva najbitniji u segmentu prerade biomase u biogoriva. Znatno je veći udeo u korišćenju biogoriva u transportnom i saobraćajnom segmentu u odnosu na udeo biogoriva koji se koristi za proizvodnju električne i toplotne energije [8].

Od trenutno dostupnih, različitih biogoriva, koja se mogu primenjivati i upotrebljavati kao pogonska biogoriva, a to su što se tiče tečnih: metanol, etanol, biodizel, sintetički biodizeli, dimetil-etar, a od gasnih: vodonik i metan, kao najperspektivniji pokazali su se bioetanol i biodizel, iz razloga što ova dva tečna biogoriva mogu da se koriste u postojećim motorima bez dodatnih modifikacija i ona ujedno predstavljaju najperspektivniju zamenu za benzin i dizel goriva [9].

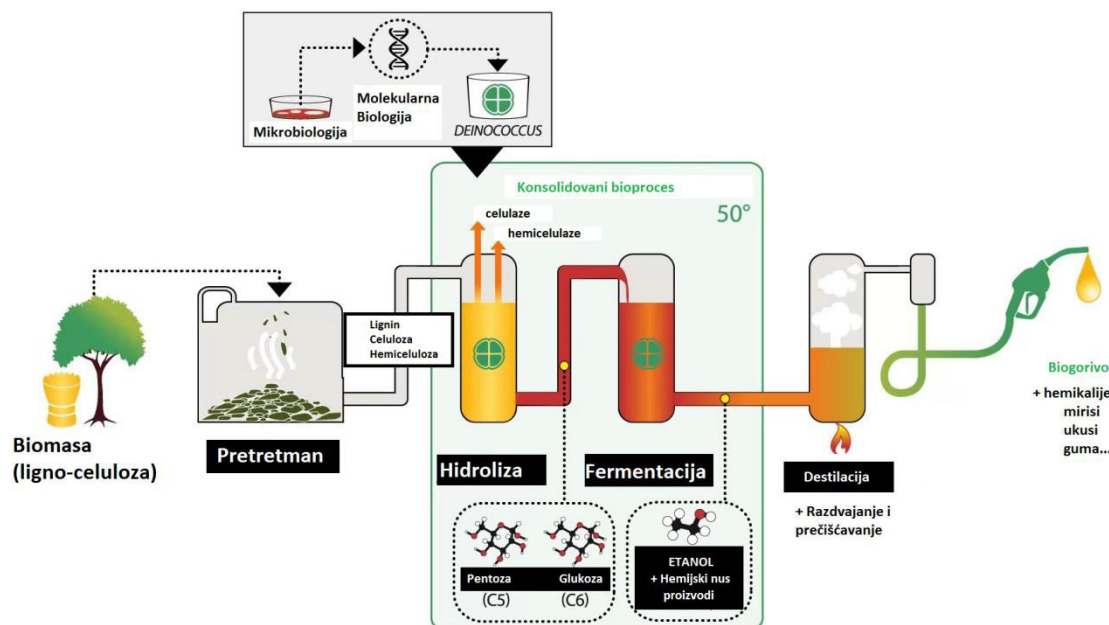
Bioetanol

Bioetanol je trenutno jedna od najboljih alternativa za zamenu fosilnih goriva, on se proizvodi iz različitih obnovljivih izvora bogatih ugljenim hidratima. Mnoge zemlje poput Sjedinjenih Američkih Država, Brazila, Kine, Kanade i nekih zemalja članica Evropske unije već su pokazale svoju inicijativu u različitim programima za proizvodnju bioetanola, kako bi smanjile zavisnost od fosilnih goriva. Iz tog razloga globalna proizvodnja bioetanola godinama unazad se povećava. Trenutno Sjedinjene Američke Države su vodeći proizvođač etanola i procenjuje se da je više od polovine svetske proizvodnje etanola, proizvedeno u SAD-u. Proizvodnja etanola u SAD-u je povećana dramatično sa 175 miliona galona u 1980. godini na 14.810 miliona galona u 2015. godini [10].

Etanol je praktično označen kao zamena za benzin gorivo, zbog raznih prednosti koje ima. Na primer, 1l etanola obezbeđuje 66% oslobođene energije u odnosu na istu količinu

benzina, međutim etanol ima nešto veći oktanski broj (106-110) za razliku od benzina (91-96), što znači da može povećati performanse benzina kada se benzin pomeša sa etanolom [11]. Takođe etanol ima veću energiju entalpije isparavanja u odnosu na benzin, što utiče na uvećanje efikasnosti sagorevanja mašavine benzina i etanola u odnosu na čist benzin i poboljšava snagu goriva [12]. Bioetanol je ekološko, oksinogeno gorivo koje sadrži 34,7% kiseonika za razliku od benzina, a sadržaj kiseonika utiče na uvećanje efikasnosti sagorevanja etanola u odnosu na benzin za nekih 15% [13]. Takođe bioetanol, ne sadrži sumpor pa namešavanje bioetanolu i benzina dovodi do smanjenja sadržaja sumpora u gorivu, a samim tim i emisije sumporovih oksida u atmosferu koji su kancerogeni i doprinose stvaranju kiselih kiša [14].

Obnovljivi izvori prirodnih resursa koji se koriste za proizvodnju bioetanolu uglavnom se mogu klasifikovati i podeliti prema svom sadržaju na: šećere, skrob, ligno-celulozu i alge. Pa tako etanol dobijen iz šećera i skroba pripada prvoj generaciji bioetanolu, a etanol dobijen iz lignocelulozne biomase i algi, predstavlja drugu odnosno treću generaciju bioetanolu. Trenutno je proizvodnja treće generacije bioetanolu iz algi u eksperimentalnoj fazi i praktično je u okviru laboratorijskih istraživanja. Sa druge strane proizvodnja bioetanolu is 3 osnovna tipa zaliha šećera, skroba i ligno-celulozne biomase, dosta se razlikuje u pogledu pripreme biomase za proizvodnju. Materijali koji su bogati šećerom zahtevaju u ovom procesu samo ekstrakciju šećera a zatim i njegovu fermentaciju da bi se dobio bioetanol, dok recimo materijali koji sadrže skrob moraju da prođu kroz proces hidrolize skroba da bi se skrob preveo u glukozu, a ligno-celulozna biomasa mora da se pre hidrolize dodatno pripremi za proces hidrolize [15].



Slika 2.2. Postupak proizvodnje bioetanol iz ligno-celuloze [16]

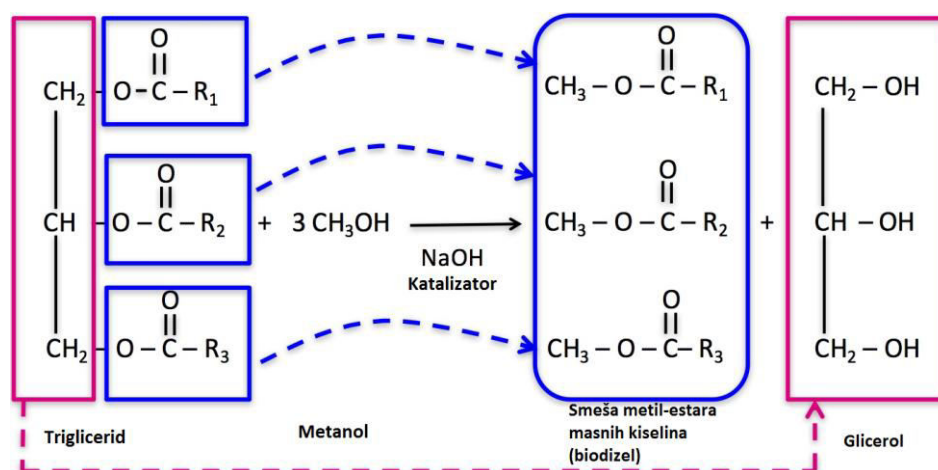
Biodizel

U početku se pojam biodizela vezivao za biljna ulja koja nisu modifikovana i koja mogu zameniti dizel gorivo. Originalni dizel motor je funkcionisao koristeći biljna ulja, međutim kasnije je otpočelo korišćenje dizel goriva (srednje mase) koja su bila relativno jeftina [17]. Još od samih početaka 1930. godine dizel motori su bili podešeni da rade na frakciji nafte (dizela) koja se sastoji uglavnom od zasićenih ugljovodonika, međutim savremeni dizel motori sa direktnim ubrizgavanjem ne rade zadovoljavajuće na čistim biljnim uljima zbog problema sa visokom viskoznošću koja utiče na stvaranje naslaga na injekcionom sistemu [18]. Prethodne tvrdnje ukazuju na činjenicu da je neophodno smanjiti viskoznost biljnih ulja kako bi ona bila prikladna za korišćenje u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem. Uglavnom postoje četiri tehnike koje se mogu iskoristiti da bi se smanjila viskoznost biljnih ulja, a to su: piroliza, namešavanje, mikroemulgovanje i transesterifikacija [19-21].

Danas se pojam biodizela vezuje za mono-alkil estre (metil ili etil estri) dugolančanih masnih kiselina, dobijenih iz obnovljivih lipida kao što su biljna ulja i životinjske masti, a može se koristiti kao zamena za fosilni dizel. Biodizel predstavlja najbolju alternativu za fosilni dizel iz razloga da se može direktno koristiti u postojećim dizel motorima uz minorne modifikacije ili bez modifikacija. Najčešće se biodizel komercijalno proizvodi reakcijom transesterifikacije (biljnih ulja i životinjskih masti) sa kratkolančanim alkoholima (metanol i etanol). Upotrebljavani alkoholi u procesu dobijanja biodizela takođe se proizvode iz

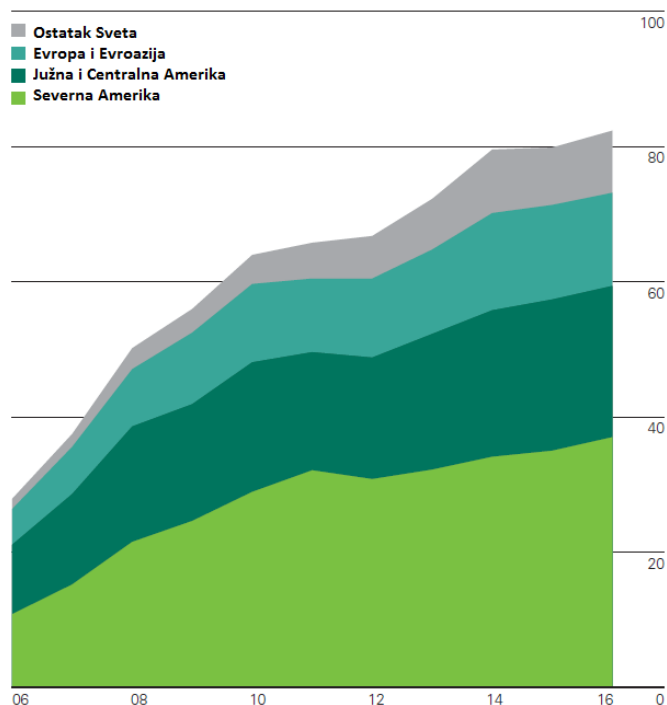
biomase, prirodnog obnovljivog izvora. Industrijska proizvodnja biodizela uglavnom se obavlja u prisustvu homogenih katalizatora, najčešće natrijum-hidroksida i kalijum-hidroksida, a transesterifikacijom triglicerida se uz biodizel dobija i glicerol. Sastav biodizela uglavnom zavisi od sirovina koje se koriste za njegovu proizvodnju. U odnosu na fosilni dizel ima niz prednosti a neke od njih su: niži sadržaj sumpora i aromatičnih jedinjenja, biorazgradiv je, potpomaže lubrikaciju/podmazivanje motora i najbitnije dobija se iz obnovljivih izvora [22].

Tehno-ekonomski razlozi i ekološki zahtevi u poslednje vreme favorizuju heterogenu katalizu u procesu transesterifikacije u odnosu na homogenu, jer se upotrebom heterogenih katalizatora može dobiti čistiji biodizel i glicerol. Prečišćavanje i razdvajanje proizvoda reakcije i ponovna upotreba katalizatora značajno pojednostavljaju postupak transesterifikacije. Pravilan odabir heterogenog katalizatora u sintezi biodizela može da umanja utrošak energije i do 50% i na taj način smanji ukupne proizvodne troškove [23].



Slika 2.3. Postupak proizvodnje biodizela transesterifikacijom [24]

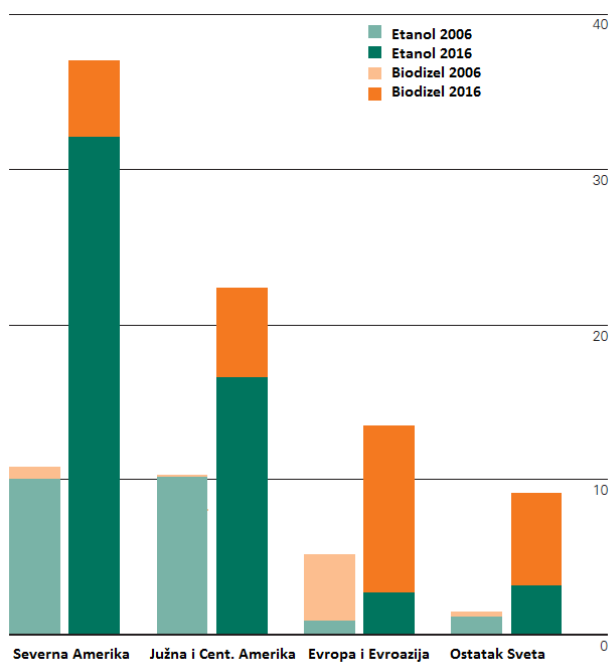
Prema zvaničnim podacima iz "British Petroleum" statističkog pregleda Svetske potrošnje i proizvodnje energije za 2017. godinu, tendencija proizvodnje biogoriva u poslednjih 10 godina ukazuje na fantastičan porast proizvodnje biogoriva sa 27,84 miliona tona dnevno (Mtoe-milion tona ekvivalenta nafte) u 2006. godini na 80,02 miliona u 2016. godini. Takodje primetan je i blagi pad godišnjeg porasta proizvodnje biogoriva koji za 2016. godinu iznosi 2,6%, što je mnogo ispod desetogšnjeg proseka od 14,1% godišnje [25].



Slika 2.4. Svetska proizvodnja biogoriva po regionima pregled od 2006. do 2016. god.

(Mtoe-milion tona ekvivalenta nafte dnevno) [25]

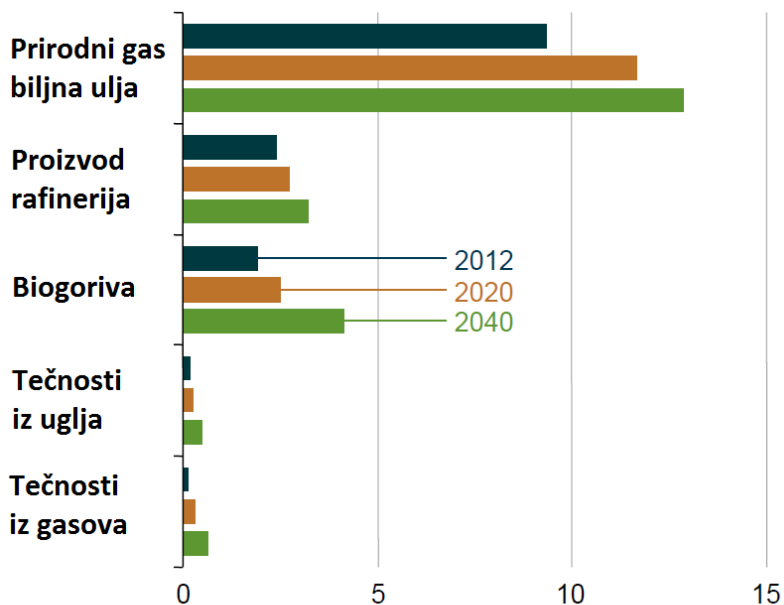
Sa Slike 2.4. i 2.5., može se primetiti da Severna Amerika i Južna Amerika trenutno prednjače u proizvodnji biogoriva (bioetanola i biodizela) na globalnom nivou.



Slika 2.5. Svetska proizvodnja bioetanola i biodizela po regionima pregled za 2006. i 2016.

god. (Mtoe-milion tona ekvivalenta nafte dnevno) [25]

Što se tiče perspektiva, u proizvodnji biogoriva, prema podacima Američke Energetske Inrofmacione Agencije, projektovan je značajan porast proizvodnje biogoriva za period do 2040. godine u odnosu na ostala tečna goriva, usled regulativa, olakšica i subvencija koje se predviđaju za proizvodnju biogoriva. Ovi statistički pokazatelji su prikazani na Slici 2.6. [26].



Slika 2.6. Projektovana proizvodnja tečnih goriva za period do 2040. godine
(miliona barela dnevno) [26]

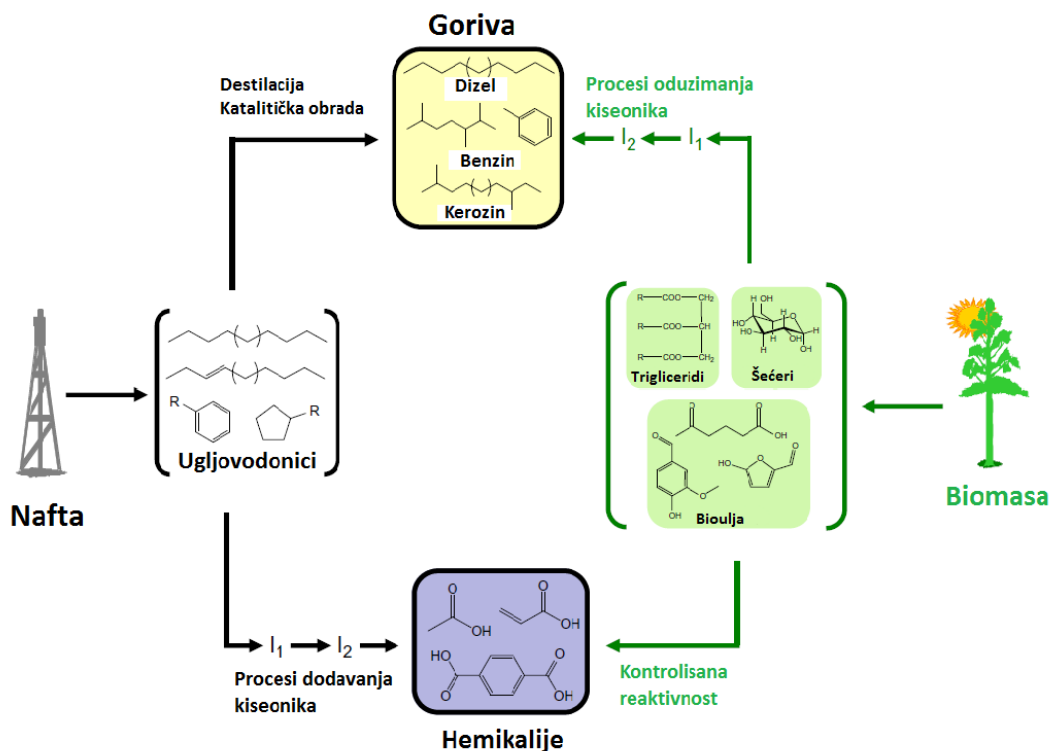
2.1.2. Uloga heterogene katalize u proizvodnji biogoriva

Već neko vreme u petrohemijskoj industriji koriste se heterogeni katalizatori bazirani na česticama metala platine, iridijuma i paladijuma, nanešenim na metalne okside. Ovi heterogeni katalizatori koriste se za konvertovanje biljne biomase u biogoriva. Nano katalizatori kao što su: TiO_2 , ZnO , CaO i MgO takođe su se pokazali kao relativno aktivni heterogeni katalizatori u procesu dobijanja biogoriva. Primena bimetalnih nanočestica kao heterogenih katalizatora za konvertovanje biomase u biogoriva privlači pažnju od skora [27-29].

Na industrijskom nivou homogena kataliza za dobijanje biogoriva je i dalje favorizovana u odnosu na heterogenu katalizu, iz razloga većih aktivnosti homogenih katalizatora u poređenju sa heterogenim katalizatorima, stoga je neophodno unapređivati katalitičke sisteme kako bi se ovi nedostaci vezani za heterogenu katalizu prevazišli. Heterogeni katalizatori su ekološki posmatrano napredniji u odnosu na homogene pre svega zbog mogućnosti da se ponovo iskoriste u procesu, a takođe procesi u kojima učestvuju heterogeni katalizatori mogu biti kontinualni. Postoje neka ograničenja primene heterogenih katalizatora u zavisnosti od kompozicije sirovina, odnosno sastava alkohola ili ulja, koncentracije katalizatora i ekstremnih reakcionih uslova u pogledu temperature i pritiska koja limitiraju upotrebu određenih heterogenih katalizatora [1].

Trenutno proizvodnja goriva od fosilnih resursa odvija se u rafinerijama nafte, koje preradom sirove nafte proizvode tečno ugljovodonično gorivo (benzin, dizel, kerozin itd.) koje obuhvata 70-80% svih proizvoda koji nastaju preradom nafte, da bi se pokrili zahtevi za transportnom energijom. Ekonomska opravdanost postojanja naftnih rafinerija postiže se proizvodnjom velikih količina jeftinih goriva za transportni sektor. Prateći ovaj pristup budući centri prerade biomase nazivaće se biorafinerije i one će prilikom obrade biomase i proizvodnje goriva, hemikalija i energije koristiti tehnologije koje imaju manji uticaj na životnu sredinu [30-32].

Tokom poslednjih 50 godina heterogena kataliza imala je ključnu ulogu u razvoju petrohemijske industrije kakvu poznajemo danas. Ovakav drastičan razvoj ne bi bio moguć da velike petrohemijske kompanije nisu tragale za boljim produktima i za optimizacijom procesa. Mnoge tehnologije koje se koriste u petrohemijskoj industriji, uključuju heterogenu katalizu kao esencijalni korak u procesu i očekuje se da će ovaj trend ostati isti i u procesuiranju biomase. Katalitički pristup koji se tradicionalno koristi da bi se sirova nafta konvertovala u hemikalije i goriva, nije isti pristupu koji se koristi za procesuiranje biomase zbog dijametralno različite hemijske prirode ovih resursa [33].



Slika 2.7. Uporedni procesni pristup obradi nafte i biomase za dobijanje tečnih goriva (transportnih) i hemikalija [33]

Proizvodnja hemikalija od sirove nafte uključuje procese dodavanja kiseonika da bi se aktivirali ugljovodonični molekuli, dok kod obrade biomase ovi postupci nisu neophodni jer je biomasa bogata kiseonikom. Za razliku od sirove nafte, biomasa sadrži molekule koji imaju ponekad jako reaktivne funkcionalne grupe, pa su procesi njihove obrade nekontrolisani, stoga je neophodno da se biomasa katalitički kontrolisano obrađuje i procesira. Heterogeni katalizatori koji su razvijeni za procese u petrohemiji, u prethodnih nekoliko decenija specijalno su napravljeni da funkcioniše u gasnoj fazi i tolerantni su na visoke temperature, jer su one neophodne da bi se aktivirali prilično inertni ugljovodonici. Sa druge strane visok sadržaj kiseonika utiče na slabu isparljivost bio-jedinjenja, a zbog visoke reaktivnosti povećana temperatura za obradu biomase takođe nije neophodna. Ovo ukazuje da se heterogeno-katalizovani procesi za proizvodnju biogoriva od biomase odigravaju u tečnoj fazi. Iz napred navedenih razloga heterogeni katalizatori za konverziju biomase trebaju da budu stabilni u tečnoj fazi i otporni na otpuštanje aktivnih grupa. Kako je hemijski sastav biomase jako raznovrstan, da bi se tehnološki i ekonomski unapredila proizvodnja biogoriva

od biomase heterogeni katalizatori trebalo bi da imaju sposobnost da katalizuju nekoliko različitih reakcija [33].

Uloga heterogene katalize u proizvodnji bioetanol i biodizela na industrijskom nivou je i dalje limitirana usled postojanja homogeno-katalizovanih tehnologija koje njihovu proizvodnju trenutno čine jednostavnom (bakterijska fermentacija za bioetanol i homogena kataliza bazama za biodizel). Međutim heterogena kataliza je aktivno uključena u proizvodnju biogoriva sa većom gustinom energije, koja se zovu napredna biogoriva (viši alkoholi koji sadrže veću gustinu energije slično benzinu C_5-C_7 i tečna ugljovodonična goriva takozvani zeleni ugljovodonici) [33].

2.2. Dizel i biodizel goriva

Dizel gorivo generalno posmatrano je tečno gorivo koje se koristi u dizel motorima i dobilo je ime prema inženjeru Rudolfu Dizelu koji je izumeo motor sa unutrašnjim sagorevanjem u kojem se gorivo pali povećanom kompresijom bez varnice, ubacivanjem smeše vazduha i goriva. Zbog nešto veće termodinamičke efikasnosti (energija sagorevanja dizela je veća od energije sagorevanja benzina) dizel motori imaju smanjenu potrošnju goriva u odnosu na motore koji koriste benzin. Dizel gorivo dobija se frakcionom destilacijom sirove nafte i predstavlja smešu ugljovodonika koja ključaju na temperaturama od 150 do 380°C. Prema svom hemijskom sastavu dizel predstavlja složenu smešu alkana, cikloalkana i aromatičnih jedinjenja. Vremenom potrošnja dizel goriva se značajno uvećavala što je dovelo do razvoja neophodnih standarda koji bi kontrolisali kvalitet proizvedenog dizel goriva ,a kako je dizel gorivo kompleksna smeša ugljovodonika koja sadrži i aromatična jedinjenja koja su toksična, dizel gorivo podleže dokumentima o kontroli toksičnih supstanci. U cilju zaštite životne sredine, standardi kvaliteta kojima podležu dizel goriva često se vremenom menjaju i donose se novi i strožiji propisi da bi se smanjio uticaj potrošnje goriva na životnu sredinu [5,34].

U dizel gorivima se pored različitih ugljovodoničnih jedinjenja mogu naći i jedinjenja koja sadrže heteroatome, kao što su: sumpor, kiseonik i azot. Produkti sagorevanja ovih jedinjenja su toksični tako da je kontrola sadržaja sumpora (zavisi od sastava sirove nafte) regulisana raznim propisima i ovaj procenat sumpora može se kretati od 0,1 do 0,5%. Sumporna jedinjenja koja se nalaze u dizel gorivima pripadaju klasama: merkaptana, sulfida,

disulfida, cikličnih sulfida, alkil sulfida, idr. Prema sadržaju ovih jedinjenja moguće je odrediti praktično poreklo nafte iz koje se gorivo dobija jer ova jedinjenja predstavljaju hemijski (hemotaksonomski) marker goriva. Praktično svaka država ima svoje standarde kojiima kvalitet goriva podleže, a svetski važni i bitni standardi su Evropski standard (EN 590) i Američki standard (ASTM D975), pa se prema grupi ili standardu pod koji se mogu svrstati dizel goriva razlikuju prema svom kvalitetu i primeni i klasifikuju se na taj način [5,34-36]. U Tabeli 2.1. prikazan je važeći standard EN 590:2013 koji se odnosi na kvalitet dizel goriva u Evropskoj Uniji [37].

Tabela 2.1. Važeći standard EN 590:2013 [37]

Svojstvo	Jedinica mere	Min	Max	Test metoda
Vizuelno		Čisto i svetlo bez prisustva sedimenata i vode		Vizuelna
Gustina na 15 °C	Kg/m ³	820.0	845.0	EN ISO 3675/EN ISO 12185
Tačka paljenja	°C	55	-	EN ISO 2719
Cetanski broj	-	51	-	EN ISO 5165/EN 15195 & 16144
Cetanski indeks	-	46	-	EN ISO 4264
Tačka magljenja				
Zima	°C	-	-15	
Leto	°C	-	-5	
Viskoznost na 40 °C	mm ² /s	2.000	4.500	EN ISO 3104
Policiklični aromatični ugljovodonici	%(m/m)	-	8.0	EN 12916
Sadržaj sumpora	mg/kg	-	10.0	EN ISO 20846/20884/13032
Korozija Bakarne trake	Klasa	-	Klasa 1	EN ISO 2160
Ugljenični ostatak (10% destilacioni ostatak)	%(m/m)	-	0.3	EN ISO 10370
Sadržaj pepela	%(m/m)	-	0.01	EN ISO 6245
Ukupna kontaminacija	mg/kg	-	24	EN 12662
Sadržaj vlage	mg/kg	-	200	EN ISO 12937
Sadržaj mangana	mg/L	-	6.0	EN 16576
Destilaciona Temperatura	°C	80	360	EN ISO 3924
Oksidativna stabilnost	H	20		EN ISO 12205
Mazivost	µm	-	460	EN ISO 12156-1
MEMK	%(V/V)	-	7.0	EN 14078

Za razliku od fosilnog dizela koji se dobija frakcionom destilacijom sirove nafte, biodizel predstavlja smesu alkil estara masnih kiselina i dobija se iz obnovljivih izvora a to su: biljna ulja i životinjske masti, kako je ranije navedeno. Biodizel se najčešće proizvodi

transesterifikacijom biljnih ulja i životinjskih masti u prisustvu katalizatora (najčešće baznog) sa alkoholom (najčešće metanolom) i kao proizvod dobija se smeša metil estara. Može se proizvoditi iz velikog broja sirovina, a trenutno se najviše proizvodi iz biljnih ulja (soje, palme, kikirikija, uljane repice, suncokreta, itd.), a mogu se koristiti i iskorišćena ulja. Izbor sirovine za dobijanje biodizela najviše zavisi od geografskog podneblja na kome se proizvodi biodizel, odnosno zavisi od poljoprivredne kulture koja najbolje uspeva na tom području. Biodizel se dobro meša sa fosilnim dizelom u svim odnosima i na taj način proizvode se mešavine biodizela i fosilnog dizela koje su trenutno komercijalno dostupne. Da bi se označio procenat sadržaja biodizela u fosilnom dizelu, obično se obeležavanje vrši sa B5 ili B20 što ukazuje na maseni udeo od 5 ili 20% biodizela u fosilnom dizelu. Metanol se kao alkohol za transesterifikaciju vrlo često koristi zato što je najjeftiniji alkohol, iako drugi alkoholi poput etanola ili izo-propanola daju estere koji imaju bolja gorivna svojstva. U odnosu na fosilni dizel biodizel ima određene prednosti, koje su bile i ranije navedene a to su: biorazgradivost, redukcija emisije štetnih izduvnih gasova, više tačke paljenja i odličnu mazivost u odnosu na fosilni dizel [38]. U Tabeli 2.2. prikazan je važeći standard EN 14214 koji se odnosi na kvalitet čistog biodizela goriva u Evropskoj Uniji [39].

Tabela 2.2. Važeći standard EN 14214 odnosi se na B100 biodizel [39]

Svojstvo	Jedinica mere	Min	Max	Test metoda
Sadržaj estara	%(m/m)	96.5		EN 14103
Gustina na 15 °C	Kg/m ³	860.0	900.0	EN ISO 3675/EN ISO 12185
Tačka paljenja	°C	101	-	EN ISO 2719
Cetanski broj	-	51	-	EN ISO 5165/EN 15195 & 16144
Viskoznost na 40 °C	mm ² /s	3.5	5.0	EN ISO 3104
Sadržaj sumpora	mg/kg	-	10.0	EN ISO 20846/20884/13032
Ugljenični ostatak (10% destilacioni ostatak)	%(m/m)	-	0.3	EN ISO 10370
Sadržaj vlage	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Ukupna kontaminacija	mg/kg	-	24	EN 12662
Korozija Bakarne trake	Klasa	-	Klasa 1	EN ISO 2160
Oksidativna stabilnost na 100 °C	H	6		EN ISO 14112
Sadržaj pepela (sulfonovanog)	%(m/m)	-	0.02	EN ISO 3987
Kiselinski broj	mg KOH/g		0.5	PR EN 14104
Jodni broj			120	PR EN 14111
Metil-estri linoleinske kiseline	%(m/m)		12	PR EN 14103

Polinezasićeni metil-estri (≥ 4 dvostruke veze)	% (m/m)		1	
Sadržaj metanola	% (m/m)		0.2	PR EN 14110
Sadržaj monoglicerida	% (m/m)	-	0.8	PR EN 14105
Sadržaj di-glicerida	% (m/m)	-	0.2	PR EN 14105
Sadržaj tri-glicerida	% (m/m)	-	0.2	PR EN 14105
Slobodni glicerol	% (m/m)		0.02	PR EN 14105
Ukupni glicerol	% (m/m)		0.25	PR EN 14105
Sadržaj alkalnih metala(Na+K)	mg/kg		5	PR EN 14108/14109
Sadržaj fosfora	mg/kg		10	PR EN 14107

U zavisnosti od iskorišćene sirovine u procesu proizvodnje biodizela, smeša dobijenih estara masnih kiselina će biti drugačija i raznovrsnija, a samim tim i fizičko hemijske karakteristike i osobine biodizela, pa kao i kod dizel goriva i biodizel goriva podležu određenim standardima kontrole kvaliteta. Takođe svaka država praktično formira sopstvene standarde kvaliteta, a najznačajni su EN 14214 (Evropska Unija) i ASTM D6751 (SAD) i odnose se na B100 čist biodizel [38].

2.2.1. Fizičko-hemijska svojstva dizel i biodizel goriva

Usled korišćenja različite sirove nafte za dobijanje dizel goriva, a i u zavisnosti od primenjenog procesa rafinacije, dizel gorivo može imati različita fizičko-hemijska svojstva pa je neophodno definisati koja su najbitnija svojstva dizel goriva sa aspekta performansi motora i ekoloških ograničenja [40].

Važne fizičko-hemijske karakteristike dizel goriva:

- **Tačka fluidnosti** - najniža temperatura na kojoj će naftni proizvod (dizel) imati karakteristike fluida. Povezana je sa sadržajem parafina i što je veći sadržaj parafina viša je i tačka fluidnosti goriva.
- **Tačka zamućenja** - temperatura pri kojoj se u naftnom proizvodu formira takozvani oblak ili zamućenje nastalo/formirano od kristala voska.
- **Tačka paljenja** - najniža temperatura na kojoj se pare naftog proizvoda zapale.
- **Volatilitnost** - svojstvo tečnosti koje definiše karakteristike isparavanja, važno za potpuno sagorevanje. Volatilitnost utiče na viskozitet, tačku paljenja, cetanski broj i gustinu.

- **Cetanski broj** - mera kvaliteta paljenja dizel goriva na osnovu kašnjenja paljenja u motoru (spremnost na spontano paljenje pod uslovima temperature i pritiska u komori za sagorevanje motora). Što je cetanski broj veći, kraće je kašnjenje paljenja i bolji je kvalitet paljenja. Određuje se u odnosu na normalni cetan (*n*-cetan) koji ima vrednost 100 i heptametilnonan koji ima vrednost 15. $\text{cetanski broj} = \% n\text{-cetana} + 0,15 \times \% \text{heptametilnonana}$.
- **Cetanski indeks** - aproksimacija cetanskog broja zasnovanog na empirijskom odnosu gustine i volatilnosti.
- **Sadržaj sumpora** - odnosi se na sadržaj sumpora u gorivu i uglavnom se kontroliše u ppm-skim vrednostima, usled proizvoda sagorevanja koji su štetni po zdravlje ljudi i životnu sredinu.
- **Viskoznost** - mera otpornosti na protok tečnosti, važna za konzistentnost, protok u injektoru i dobru atomizaciju. Gornja granica viskoziteta osigurava da će gorivo lako proći tokom hladnog starta, a minimalna ograničenja se često preciziraju kako bi se izbegla mogućnost ozbiljnog gubitka snage pri visokim temperaturama.
- **Gustina** - Masa supstance po jediničnoj zapremini, važna za doslednost i ekonomičnost potrošnje goriva. Veća gustina proizvodi više snage i više dima.
- **Sadržaj vode i sedimenata** - količina sedimenta i vlage.
- **Sadržaj pepela** - dizel gorivo može sadržati malu količinu čvrste supstance i rastvorljivih organskih jedinjenja od kojih se formira pepeo, koji može da prouzrokuje oštećenje tolerancije ulja za gorivo i habanje klipnih prstenova.
- **Ugljenični ostatak** - pokazuje tendenciju goriva za formiranje ugljeničnih naslaga.
- **Korozivnost** - sklonost goriva da nagriza metale.
- **Energija sagorevanja** - merenje raspoložive energije oslobođene spaljivanjem goriva.
- **Sadržaj aromatičnih jedinjenja** - sadržaj svih aromatičnih jedinjenja u gorivu, utiče na emisije štetnih gasova i cetanski broj.
- **Oksidativna stabilnost** - sklonost goriva ka oksidacionim procesima i formiraju oksidovanih jedinjenja.
- **Mazivost** - sposobnost goriva da podmazuje, izuzetno važna za rad motora i habanje [34,40,41].

Kod biodizela fizičko-hemijska svojstva zavise od upotrebljene sirovine za proizvodnju goriva, pa će osim zajedničkih fizičko-hemijskih svojstava koja su prethodno navedena, biodizel goriva imati i sledeće bitne karakteristike:

- **Ugljenični ostatak** - kod biodizel goriva količina ugljeničnog ostatka je u funkciji prisustva slobodnih masnih kiselina, sapuna, glicerola, viših nezasićenih masnih kiselina i dr. nečistoća.
- **Sadržaj metanola** - usled svoje toksičnosti nepoželjan u biodizelu
- **Sadržaj glicerola** - se odnosi posebno na slobodan ili vezani glicerol (ne transesterifikovani glicerol, mono-,di-,tri-gliceridi), utiče negativno na potpuno sagorevanje. Prisutan usled lošeg razdvajanja produkata proizvodnje biodizela.
- **Sadržaj fosfora** - negativno utiče na katalizatore izduvnih gasova i stvaranje naslaga u motoru.
- **Kiselinski broj** - predstavlja merilo količine slobodnih masnih kiselina u biodizelu, izražava se kao masa KOH koja je neophodna da se potpuno neutrališe 1g uzorka goriva.
- **Jodni broj** - predstavlja merilo količine prisutnih nezasićenih veza u molekulima masti i ulja.
- **Sadržaj metil-estra linoleinske kiseline** - usled sklonosti ovih estara da podležu oksidaciji, količina ovog estera se ograničava standardima kvaliteta [34,40-42].

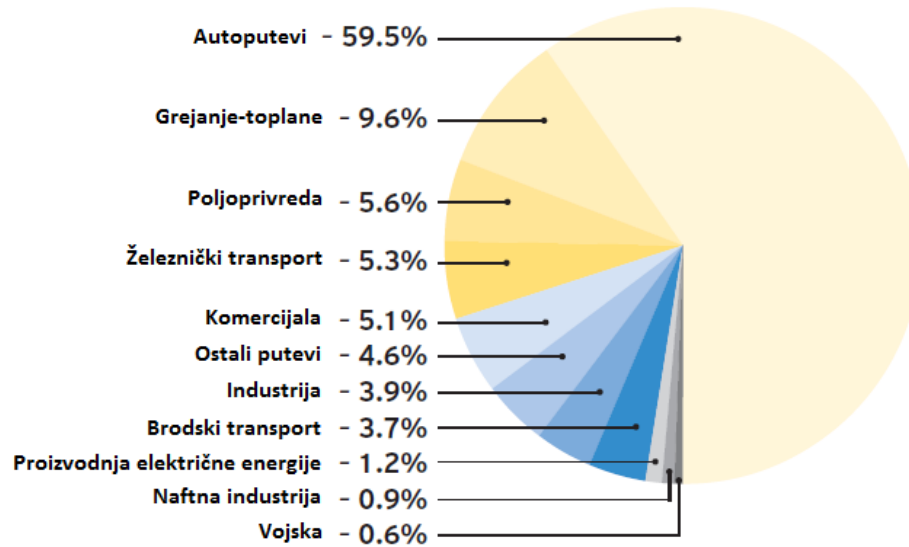
Tabela 2.3. Uporedne vrednosti cetanskih brojeva jedinjenja koja često ulaze u sastav dizela i biodizela [43,44]

Dizel gorivo				Biodizel gorivo	
Jedinjenje	Klasa	Mol. formula	Cetanski broj	Jedinjenje	Cetanski broj
n-dekan	n-alkan	C ₁₀ H ₂₂	76	Metil-estri	-
n-pentadekan	n-alkan	C ₁₅ H ₃₂	95	Palmitat (C16:0)	85.9
n-heksadekan*	n-alkan	C ₁₆ H ₃₄	100	Palmitoleat (C16:1)	51.0
n-ikozan	n-alkan	C ₂₀ H ₄₂	110	Stearat (C18:0)	101.0
3-etil dekan	n-alkan	C ₁₂ H ₂₆	48	Oleat (C18:1)	59.3
4,5-dietil oktan	izo-alkan	C ₁₂ H ₂₆	20	Linoleat (C18:2)	38.2
Heptametil nonan*	izo-alkan	C ₁₆ H ₃₄	15	Etil-esti	-
8-propilpenta dekan	izo-alkan	C ₁₈ H ₃₈	48	Palmitat (C16:0)	93.1
7,8-dietiltetra dekan	izo-alkan	C ₁₈ H ₃₈	67	Stearat (C18:0)	97.7
9,10-dimeti loktan	izo-alkan	C ₂₀ H ₄₂	59	Oleat (C18:1)	67.8
dekalin	cikloalkan	C ₁₀ H ₁₈	48	Linoleat (C18:2)	39.6
3-cikloheksil heksan	cikloalkan	C ₁₂ H ₂₄	36	Propil-esti	-
2-metil-3-cikloheksilnonan	cikloalkan	C ₁₆ H ₃₂	70	Palmitat (C16:0)	85.0
2-cikloheksil tetradekan	cikloalkan	C ₂₀ H ₄₀	57	Stearat (C18:0)	90.9

1-metil naftalen*	aromatično	$C_{11}H_{10}$	0	Oleat (C18:1)	58.8
n-pentil benzen	aromatično	$C_{11}H_{16}$	8	Linoleat (C18:2)	44.0
Bifenil	aromatično	$C_{12}H_{10}$	21	Butil-esti	-
1-butil naftalen	aromatično	$C_{14}H_{16}$	6	Palmitat (C16:0)	91.9
n-nonil benzen	aromatično	$C_{15}H_{24}$	50	Stearat (C18:0)	92.5
2-oktil naftalen	aromatično	$C_{18}H_{24}$	18	Oleat (C18:1)	61.6
n-tetradecil benzen	aromatično	$C_{20}H_{34}$	72	Linoleat (C18:2)	53.5

2.2.2. Korišćenje upotreba dizel-goriva i biogoriva-biodizela

Prvi komercijalni dizel motori koji su proizvedeni bili su jako veliki, a brzine koje su postizali bile su jako male. Njihova namena u početku bila je da pokreću brodove, vozove i mašine. Već oko 1930. godine dizel motori su se koristili za pokretanje kamiona i autobusa. Nastojanje da se dizel motori primene u putničkim automobilima, prekinuto je Drugim Svetskim Ratom, ali posle rata krenula je ekspanzija upotrebe dizel motora u automobilima i to je uticalo na globalno uvećanje potrošnje dizel goriva. Uspeh, razvoj dizel motora, nastao je zahvaljujući efikasnosti, ekonomičnosti i pouzdanosti ovih motora. Glavna namena dizel goriva je u transportnom sektoru, zatim za proizvodnju električne energije, grejanje, pokretanje poljoprivredne mehanizacije idr. Dizel gorivo značajno utiče na globalnu ekonomiju, usled velike upotrebe u prevozu robe i ljudstva. Na Slici 2.8., prikazana je upotreba/potrošnja dizel goriva u Sjedinjenim Američkim Državama po sektorima, kao što se može videti sa slike, potrošnja dizel goriva u transportne svrhe na autoputevima iznosi skoro 60% ukupne potrošnje dizel goriva [43].



Slika 2.8. Upotreba/potrošnja dizel goriva u Sjedinjenim Američkim Državama po sektorima [43]

Biodizel osim upotrebe u transportnom sektoru, gde se upotrebljava čist ili u smeši sa dizelom ima i druge namene. Jedinjenja na bazi nitrata estara masnih kiselina koriste se kao aditivi za dizel gorivo koji imaju funkciju da povećaju cetanski broj dizel goriva, takođe postoje i multifunkcionalni aditivi na bazi nitrovanih estara masnih kiselina koji poboljšavaju sagorevanje i karakteristike mazivosti. Neka od ovih jedinjenja su stabilnija i manje isparljiva u odnosu na etil-heksil nitrat, koji se trenutno koristi kao komercijalni aditiv za uvećanje cetanskog broja [45-47]. Biodizel može da se koristi i kao ulje za grejanje odnosno mazut. U Italiji se estri biljnih ulja koriste umesto mazuta [48]. Pokušaj primene biodizela u avijaciji, još uvek nije zaživeo usled slabijih gorivnih karakteristika biodizela pri niskim temperaturama. Takođe metil estri mogu da se koriste kao intermedijarna jedinjenja u produkciji/proizvodnji masnih alkohola od biljnih ulja [38].

2.3. Tradicionalni katalizatori u tehnologiji dobijanja biogoriva-biodizela

Kako je već navedeno u ovoj disertaciji, postoje četiri moguća načina da se smanji viskoznost biljnih ulja, da bi ona mogla nesmetano da se primenjuju/koriste u postojećim

dizel motorima. To su: namešavanje sa fosilnim dizelom, mikroemulgovanje, piroliza i transesterifikacija.

- **Namešavanje sa fosilnim dizelom** - podrazumeva mešanje biljnih ulja i fosilnog dizela u različitim odnosima, međutim ovim postupkom dobijaju se smeše čije su gorivne karakteristike loše i javljaju se slični problemi kao i kod upotrebe čistih biljnih ulja, pa iz tih razloga ove smeše nisu najpogodnije za dugoročnu upotrebu u dizel motorima [38].
- **Mikroemulgovanje** - podrazumeva formiranje stabilnih koloidno disperznih sistema, koji nastaju mešanjem dve nemešljive tečnosti u prisustvu jedne ili više površinski aktivnih supstanci. Mikro-emulzije biljnih ulja i alkohola, usled nepotpunog sagorevanja, relativno niskog cetanskog broja i loših gorivnih karakteristika na niskim temperaturama nisu pogodne za korišćenje u dizel motorima [38].
- **Piroliza** - podrazumeva proces termičke razgradnje jedinjenja u prisustvu vazduha ili struji azota, sa ili bez prisustva katalizatora. Prilikom termičke razgradnje triglicerida dobija se smesa alkana, alkena, aromatičnih jedinjenja idr., a sastav smeše zavisiće od prirode biljnog ulja, temperature procesa, upotrebljenog katalizatora i prisustva kiseonika. Ovim procesom mogu se poboljšati karakteristike biljnih ulja u vidu uvećanja cetanskog broja i smanjenja viskoziteta. Međutim kako se ovim procesom sadržaj kiseonika u nestalom gorivu smanjuje gubi se najveća ekološka prednost [49].
- **Transesterifikacija** - podrazumeva reakciju kojom se praktično jedan estar prevodi u drugi zamenom alkoksidnog jona. Proizvodi koji nastaju reakcijom transesterifikacije su estri viših masnih kiselina i glicerol. Transesterifikacija predstavlja najupotrebljavaniji metod za modifikaciju biljnih ulja i jedino reakcijom transesterifikacije biljnih ulja mogu se dobiti proizvodi koji se nazivaju biodizel a to su alkil estri ulja i masti [38].

2.3.1. Homogeno katalizovana reakcija transesterifikacije

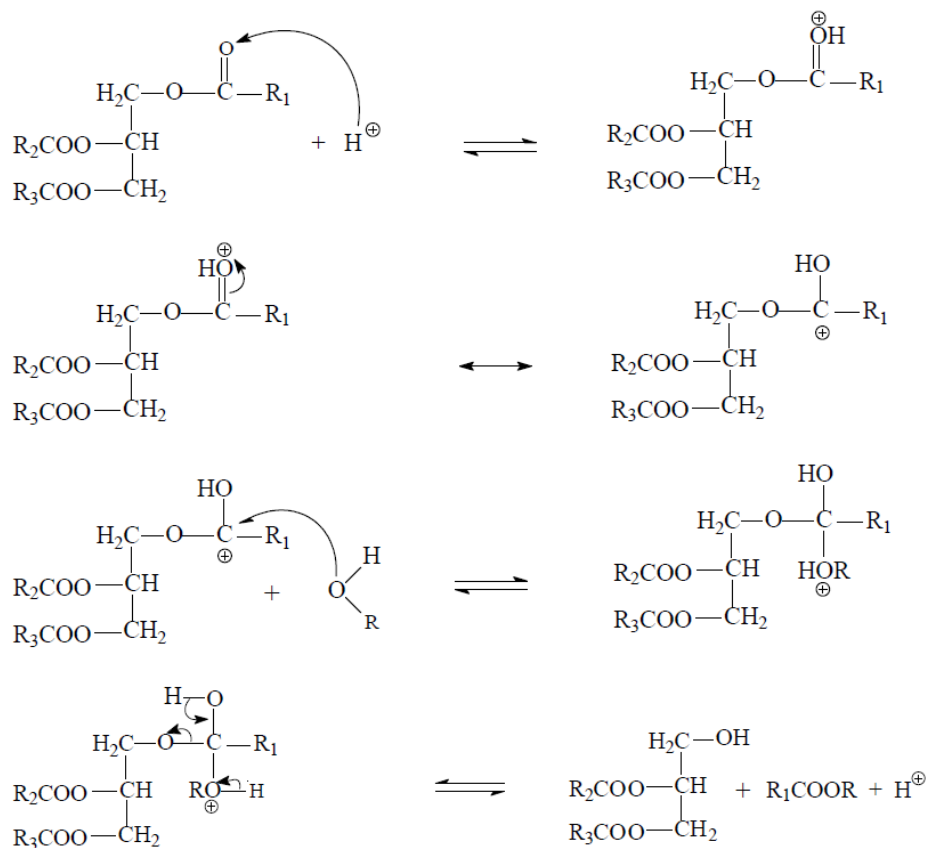
Homogeno katalizovana reakcija transesterifikacije je reakcija u kojoj je katalizator u istoj fazi (rastvoren u reakcionoj smeši) kao i reaktanti. Homogeno katalizovana reakcija transesterifikacije može biti kiselo ili bazno katalizovana. Industrijska proizvodnja biodizela

danas uglavnom se bazira još uvek na korišćenju homogenih baznih katalizatora (hidroksida i alkoksida) alkalnih metala, i to natrijuma i kalijuma [50].

2.3.1.1. Kiseli homogeni katalizatori za reakciju transesterifikacije

Kisela homogena kataliza je slabije proučavana od bazne homogene katalize usled znatno slabije efikasnosti i performansi koje kiseli homogeni katalizatori ostvaruju u procesu transesterifikacije. Posledica različitog reakcionog mehanizma kiselo i bazno katalizovane reakcije transesterifikacije je upravo razlika u aktivnosti i brzini ovih procesa. Homogeni kiseli katalizatori koji se mogu upotrebiti u reakciji transesterifikacije su: sumporna, fosforna, hlorovodonična kiselina i organske sulfonske kiseline. Najveći značaj u homogeno katalizovanoj transesterifikaciji praktično ima primena sumporne kiseline zbog svoje niske cene i dehidratacionih osobina. Međutim primena sumporne kiseline ograničena je usled zatamnivanja biodizela koji se dobija njenom upotrebom. Hlorovodonična kiselina se kao katalizator koristi uvođenjem gasovitog hlorovodonika u metanol. U slučajevima kada polazna sirovina za dobijanje biodizela sadrži veliki procenat slobodnih masnih kiselina pogodnija je primena kiselih katalizatora. Kiselo katalizovana transesterifikacija je izuzetno osetljiva na prisustvo vlage (vode), čak 0,1% utiče na efikasnost reakcije. Takođe glavni nedostaci kiselo katalizovane transesterifikacije su: dugo reakciono vreme, slaba aktivnost katalizatora, visoka korozivnost, relativno visoka temperatura procesa, otežano recikliranje katalizatora [51-56].

Mehanizam kiselo katalizovane transesterifikacije prikazan je na Slici 2.9. Kao što se vidi, kiselo katalizovana reakcija otpočinje protonovanjem karbonilne grupe triglicerida i formiranjem karbokatjona, sledi nukleofilni napad alkohola i formiranje tetraedarskog intermedijera iz koga nastaju diglicerid i novi estar. Mehanizam reakcije transformacije diglicerida u monoglicerid i monoglicerida u glicerol je isti kao i za reakciju triglicerida [50].



Slika 2.9. Mehanizam kiselo katalizovane transesterifikacije

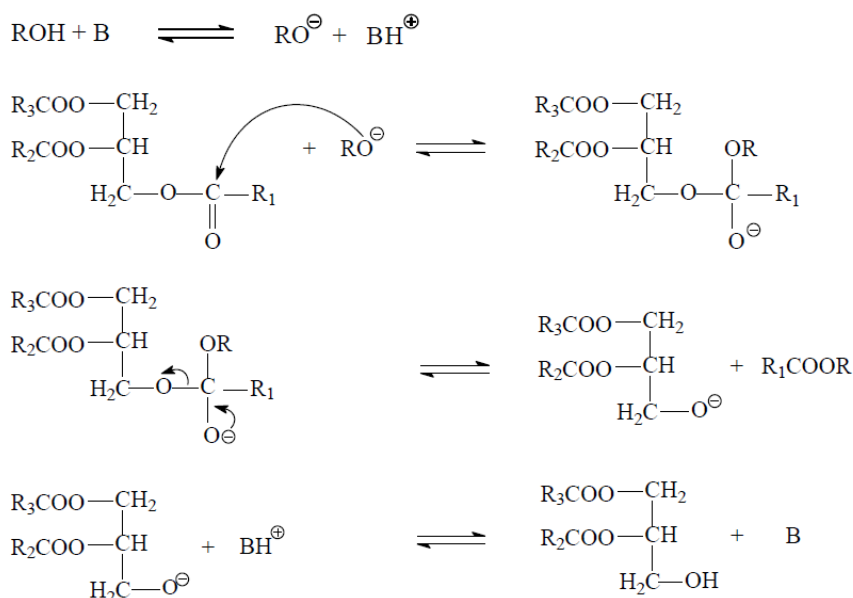
(prelazak triglicerida u diglecerid) [50]

2.3.1.2. Bazni homogeni katalizatori za reakciju transesterifikacije

Homogeno bazno katalizovana reakcija transesterifikacije se danas najviše primenjuje za dobijanje biodizela. Najčešće se upotrebljavaju hidroksidi i alkosidi alkalnih metala i to upravo natrijuma i kalijuma. Ovako katalizovana reakcija upotrebljava se danas iz razloga što se može odigravati u prisustvu relativno malih koncentracija katalizatora (0,4 - 2%), ovi katalizatori imaju veliku katalitička aktivnost, jeftini su i reakcioni uslovi su relativno blagi za ovaj vid reakcije. Homogeno bazno katalizovana transesterifikacija osetljiva je na prisustvo slobodnih masnih kiselina (SMK) i vode, usled moguće interakcije baznog katalizatora i SMK i nastajanja soli tj. sapuna. Formiranjem sapuna, otežava se razdvajanje biodizela i glicerola, uvećava se količina vode koja se koristi za ispiranje, što je svakako nepoželjno [50,57,58].

Svakako da postoji razlika u primeni metoksida u odnosu na hidrokside alkanih metala. Prednost upotrebe metoksida zasniva se na razlici u mehanizmu, jer ne dolazi do izdvajanja molekula vode koji favorizuje formiranje sapuna. Upotreba metoksida u odnosu na hidrokside alkalnih metala je poželjnija u procesu transesterifikacije usled relativno visokih prinosa koji se postižu za vrlo kratko vreme. Međutim cena metoksida je znatno veća od cene hidroksida, a takođe su i veoma nestabilni (veoma su higroskopni i reaktivni). Hidroksidi natrijuma i kalijuma su za razliku od metoksida dosta jeftiniji, jednostavniji za upotrebu, ali su manje aktivni. Prednost upotrebe kalijum hidroksida u odnosu na natrijum hidroksid zasniva se na razlici u specifičnoj težini, usled čega se formira gušći i teži sloj glicerola pa se tako olakšava razdvajanje biodizela i glicerola, a takođe upotrebom kalijuma u odnosu na natrijum hidroksid smanjena je tendencija formiranja sapuna [59,60].

Mehanizam bazno katalizovane transesterifikacije prikazan je na Slici 2.10. [50]. Bazno katalizovana transesterifikacija kako se vidi sa slike, otpočinje formiranjem metoksidnog jona i protonovane baze u interakciji alkohola i baze, zatim sledi nukleofilni napad metoksida na ugljenikov atom u trigliceridu i formiranje nestabilnog tetraedarskog intermedijera, koji se razlaže na metil ester i digliceridni anjon. Digliceridni anjon potom interaguje sa protonovanom bazom i formira se diglicerid. Mehanizam reakcije transformacije diglicerida u monoglicerid i monoglicerida u glicerol je isti kao i za reakciju triglicerida [50].



Slika 2.10. Mehanizam bazno katalizovane transesterifikacije

(prelazak triglicerida u diglicerid) [50]

2.4. Novi katalizatori u tehnologiji dobijanja biogoriva-biodizela

Osim tradicionalnih katalizatora (homogeni kiseli i bazni katalizatori), koji su relativno opsežno ispitani i čije su performanse u procesu transesterifikacije određene, naučna zajednica se stalno trudi da razvije nove katalizatore za reakciju transesterifikacije biljnih ulja i životinjskih masti. Jedan od problema u katalizi transesterifikacije je definisanje odgovarajućeg katalizatora usled razlika u kvalitetu uljne sirovine koja se upotrebljava. Stoga svaki katalizator primenjen u transesterifikaciji, može imati određene prednosti ili nedostatke u odnosu na kvalitet upotrebene sirovine. Osim hemijski katalizovane transesterifikacije u novije vreme se ispituju enzimski i mikrobiološki katalizatori. Takođe je aktuelna i primena nanotehnologija u sintezi materijala koji se primenjuju/koriste kao heterogeni katalizatori [1].

2.4.1. Enzimski i mikrobiološki katalizovana reakcija transesterifikacije

Upotreba enzima takozvanih lipaza (triacilglicerol acilhidrolaza E.C. 3.1.1.3) u proizvodnji biodizela otpočela je ranih 1990-tih godina. Neke od prednosti enzimske katalize u reakciji transesterifikacije su jednostavnost razdvajanja biodizela i glicerola i relativno blagi reakcioni uslovi (niska temperatura i atmosferski pritisak) koji snižavaju utrošak energije. U poslednje dve decenije usled ovih prednosti izvršene su opsežne analize upotrebe ovih katalizatora, kako bi se proces mogao industrijski primenjivati. Naravno primena lipaza ima i određene nedostatke. Usled nedovoljne aktivnosti neophodna je visoka koncentracija lipaza, vreme reakcije može biti jako dugo, a svakako najveći nedostatak je visoka cena enzima lipaza usled načina na koji se one sintetišu i prečišćavaju iz mikrobioloških kultura. Jedan od načina da se prevaziđu nedostaci enzimski katalizovane transesterifikacije, jeste imobilizacija enzima, kako bi oni mogli biti jednostavno izdvojeni iz reakcione smeše. Imobilizacijom enzima se takođe može povećati i njihova aktivnost i stabilnost. Još jedan od nedostataka enzimske katalize je smanjeni prinos metil estara usled deaktivacije i denaturacije lipaza u prisustvu metanola. Primenom različitih rastvarača (kosolventa) kao što su: heksan, izo-oktan 1,4-dioksan može se sprečiti denaturacija i deaktivacija lipaza. Osnovna dva tipa lipaza koje se koriste u transesterifikaciji su ekstraćelijske (vanćelijske) i intraćelijske (unutarćelijske). [61]. Veliki je broj mikroorganizama koji se mogu koristiti u enzimski katalizovanoj

transesterifikaciji: *Mucor*, *Rhizopus*, *Candida*, *Thermomyces*, *Aspergillus*, *Fusarium* itd. U Tabeli 2.4. prikazan je literaturni pregled enzimski katalizovane transesterifikacije.

Tabela 2.4. Literaturni pregled enzimski katalizovane transesterifikacije

Uljna sirovina	Vrsta lipaze	Napomene	Prinos (%)	Referenca
Jatropha Curcas	<i>Thermomyces lanuginosus</i> lipaza (komercijalno dostupna).	Ekonomski održiva alternativa hemijskoj katalizi - uz korišćenje sirovog Jatropha ulja i procenu kvaliteta sirovine.	96%	[62]
	<i>Versatile Candida rugosa</i> lipaze (tečni rekombinantni izozimi).	Optimizacija dodavanja vode i metanola.	95.3%	[63]
Iskorišćeno ulje	Intraćelijska <i>T. lanuginosus</i> lipaza u <i>P. pastoris</i> .	Potencijal za ekonomski opravdanu proizvodnju biodizela.	82%	[64]
	Ekstraćelijske i intraćelijske lipaze iz <i>T. lanuginosus</i> u <i>P. pastoris</i> .	Integrirani sistem koji kombinuje proizvodnju lipaza i proizvodnju biodizela katalizovanu lipazom u jednom koraku.	87%	[65]
Otpadno maslinovo ulje	Rekombinantna <i>R. oryzae</i> lipaza imobilisana na smoli.	Sistem bez rastvarača za konverziju ulja bogatog slobodnim masnim kiselinama.	28.6%	[66]
Destilat ulja uljane repice	Tečna forma <i>C. rugosa</i> lipaze and <i>R. oryzae</i> lipaze.	Sinergija dve lipaze dovodi do skraćanja reakcionog vremena i upotrebe blagih reakcionih uslova.	98.2%	[67]
Sojino ulje suplementirano fosfolipidima	Liquid lipase from the genetically modified <i>A. niger</i> .	Tečna lipaza iz genetski modifikovanog <i>A. niger</i> Kombinacija tečne lipaze sa fosfolipazom za proizvodnju biodizela iz ulja koja sadrže fosfolipid.	94.9-96.4%	[68,69]
	Imobilizovana <i>Aspergillus oryzae</i> lipaza sa <i>Fusarium heterosporum</i> .	Konverzija ulja sa visokim sadržajem fosfolipida (10-30%).	>90%	[70]
	<i>T. lanuginosus</i> lipaza i <i>C. rugosa</i> lipaza (komercijalno dostupan).	Kombinacija dve lipaze sa visokom efikasnošću transesterifikacije sirovih ulja.	>95%	[71]

Primena intraćelijskih lipaza u transesterifikaciji praktično predstavlja mikrobiološki katalizovanu transesterifikaciju. Čelije mikroorganizma imobilisu se na nekoj podlozi i kultivišu. Poslednja decenija svakako je obeležena ispitivanjem genetički modifikovanih mikroorganizama u reakciji transesterifikacije. Komercijalno dostupne imobilisane lipaze koje su najčešće ispitivane su: “Lipozyme TL IM”, “Lipozyme RM IM”, “Lipase PS-C”, “Novozym 435” [72-74].

2.5. Heterogeni katalizatori u tehnologiji dobijanja biogoriva-biodizela

Upotreba tradicionalnih katalizatora (homogenih katalizatora) o čemu je već bilo reči, imala je određene nedostatke, pa je nastojanje da se ovi nedostaci nadomeste otpočelo implementacijom novih heterogenih katalizatora. Prvi pokušaj upotrebe heterogene katalize u transesterifikaciji zabeležen je od strane Peterson i Scarrah 1984. godine [75,76]. Međutim, katalizatori koji su korišćeni u to vreme nisu imali zadovoljavajuće performanse u pogledu prinosa i reakcionog vremena, usled formiranja trofaznog sistema ulje-alkohol-katalizator koji je zbog sterno-difuzionih ograničenja usporavao reakciju, ali odmah je bilo jasno i uočljivo da upotreba heterogenih katalizatora olakšava razdvajanje proizvoda reakcije biodizela i glicerina. Do sada je ispitan veliki broj heterogenih katalizatora (baznih i kiselih) u reakciji transesterifikacije, o čemu će biti reči u narednim poglavljima.

2.5.1. Kiseli heterogeni katalizatori

Kiselo katalizovana transesterifikacija pogodna je za sirovine bogate slobodnim masnim kiselinama, usled simultane transesterifikacije triglicerida i esterifikacije slobodnih masnih kiselina, što je velika prednost u cilju smanjenja ukupnih troškova proizvodnje [77]. Za razliku od homogenih kiselih katalizatora, koji imaju definisana kiselostva, heterogeni katalizatori imaju raznovrsne kisele aktivne centre. Kiseli aktivni centri heterogenih katalizatora, generalno kategorizuju se na Bronsted-ove i Lewis-ove kiseline, a aktivnost katalizatora zavisiće od njihovog broja i fizičko-hemijskih svojstava katalizatora [78].

2.5.1.1. Soli metala

U reakciji transesterifikacije palminog ulja upotrebljena je so $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ kalcinisana u temperaturnom opsegu od 200-500 °C i pri vremenu reakcije od 3 sata na temperaturi od 170 °C i molskom odnosu metanola prema ulju od 9:1 prinos metil estara bio 72% [79].

Vanadil fosfat ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), so koja ima i Bronsted-ove i Lewis-ove kisele aktivne centre, koja je pokazala aktivnost u oksidaciji ugljvodonika, dala je značajne rezultate i u transesterifikaciji sojinog ulja sa metanolom (prinos metil estara 75.18%), uprkos malim vrednostima specifične aktivne površine. Reaktivacija ovih katalizatora vrši se jednostavnom kalcinacijom [80,81].

2.5.1.2. Zeoliti i molekulska sita

Generalno aktivnost zeolita u transesterifikaciji biljnih ulja je mala. Konvencionalno dostupni zeoliti (ZSM-5, Beta) i (h-ZSM-5 i h-Beta) ispitivani su u heterogenoj katalizi transesterifikacije ulja dobijenih iz algi, međutim ostvarena aktivnost je niska čak i pri temperaturi od 115 °C [82].

Molekulska sita titanosilikata (TS-1, Ti-MCM-41 i amorfni $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) ispitivana su u reakciji transesterifikacije etilacetoacetata. Ova sita imaju slabe Lewis-ove kisele aktivne centre na površini materijala i mogućnost da efikasno katalizuju transesterifikaciju samo linearnih estara (etilacetoacetata i dimetilmalonata) [83].

2.5.1.3. Modifikovani ZrO_2 cirkonijum(IV)-oksid

Cirkonijum (IV) oksid (cirkonija) modifikovana sulfatima, prema istraživanjima je prezentovana kao super kiseli čvrsti katalizator. Rezultati istraživanja esterifikacije masnih kiselina sa brojnim alkoholima od metanola do 2-etilheksanola ukazuju da je brzina reakcije uvećana 3 puta u odnosu na nekatalizovanu reakciju [84]. Takođe sulfonovani ZrO_2 u transesterifikaciji palminog ulja ostvario je visoku aktivnost i prinose od 90.3% [85].

Cirkonija modifikovana jedinjenima volframa takođe je klasifikovana kao super kiseli katalizator. Inkorporacija WO_3 utiče na uvećanje kiselosti površine katalizatora i u direknoj je sprezi sa uvećanjem aktivnosti katalizatora u transesterifikaciji triglicerida [86]. Volframom modifikovana cirkonija ima značajnu aktivnost u transesterifikaciji ulja sa visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina [87].

2.5.1.4. Ostali sulfonovani katalizatori

Sulfonovani TiO_2 (titanija) katalizator, u odnosu na sulfonovanu cirkoniju, ostvario je nešto slabije katalitičke performanse kao katalizator u transesterifikaciji sojinog ulja na $120^\circ C$ pri molarnom odnosu metanola prema ulju od 6:1 za 60 minuta, dobijen je prinos metil estara od 40% [88].

Sulfonovani oksidi silicijuma i kalaja su takođe pokazali vrlo slične aktivnosti u transesterifikaciji ulja u poređenju sa sulfonovanom titanijom. Komercijalna silika modifikovana 4-etil-benzen sulfonskom kiselinom pokazala je aktivnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja i metanola, a uočeno je i jednostavno recikliranje katalizatora [88-90].

2.5.1.5. Heteropolikiseline (poliokso-metalati)

Najčešće ispitivane heteropolikiseline su: $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ i $H_4SiMo_{12}O_{40}$, ove kiseline pokazuju visoku katalitičku aktivnost. Heteropolikiseline su blago rastvorne u metanolu. Visoka konverzija od 87%, postignuta je upotrebom $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ heteropolikiseline pri relativno blagim reakcionim uslovima iz ulja sa visokim sadržajem slobodnih masnih kiselina [91,92].

2.5.1.6. Mezoporozni oksidi promotorovani Lewis-ovim kiselinama

Mezoporozni materijali kao što su: Silika ($SiO_2/ZnCl_2$; $SiO_2/FeSO_4$), alumina ($Al_2O_3/ZnCl_2$; $Al_2O_3/FeSO_4$), niobija ($Nb_2O_5/ZnCl_2$; $Nb_2O_5/FeSO_4$) i uglj promotorovani Lewis-ovim kiselinama izrazili su visoku katalitičku aktivnost u transesterifikaciji [93].

2.5.1.7. Kiseli heterogeni katalizatori na bazi ugljenika

Mogući načini dobijanja kiselih heterogenih katalizatora na bazi ugljenika je pirolizom biomase (biomaterijala) u prisustvu koncentrovane sumporne kiseline [94,95]. Ovi kiseli katalizatori nisu osetljivi na prisustvo slobodnih masnih kiselina, jer mogu simultano da transesterifikuju trigliceride i esterifikuju SMK iz ulja. Jedan od primera je katalizator dobijen pirolizom glukoze na 400 °C u inertnoj atmosferi N₂ i zatim sulfonovanjem koncentrovanom sumpornom kiselinom [94]. U jednom od istraživanja navedena je piroliza drveta i upotreba KOH pre sulfonovanja usled mogućeg uvećanja poroznosti i specifične površine. Ovaj katalizator je ostvario prinos od 90%, pri povišenim reakcionim uslovima (temperatura 150 °C i pritisak 1.7 MPa u autoklavu) u višku metanola (30:1) za samo 2 sata [95].

2.5.2. Bazni heterogeni katalizatori

Kao i u slučaju homogene katalize, bazni heterogeni katalizatori ostvaruju bolje katalitičke performanse u transesterifikaciji triglicerida usled prethodno pomenutih razlika u mehanizmu reakcije. Heterogeno bazno katalizovana transesterifikacija osetljiva je na prisustvo slobodnih masnih kiselina u koncentracijama preko 2,5%. Uljne sirovine sa većim koncentracijama SMK od pomenute zahtevaju pre-tretman, korak kojim će biti izvršena esterifikacija SMK [96,97].

2.5.2.1. Oksidi metala

Prema dosadašnjim istraživanjima različitih grupa naučnika, magnezijum oksid je jedan od oksida metala koji je ostvario značajnu aktivnost u reakciji transesterifikacije. U metanolizi ulja soje, katalitičke performanse katalizatora dovedene su u vezu sa baznim površinskim svojstvima i tekstualnim svojstvima katalizatora, koja zavise i od prirode prekursora, ali i od metode pripreme samog katalizatora [98].

CaO je još jedan od oksida metala koji je brojnim istraživanjima ispitan/dokazan, kao heterogeni bazni katalizator sa izvanrednim katalitičkim performansama u transesterifikaciji.

Katalitička svojstva CaO dovedena su u vezu sa prirodom prekursora iz koga se sintetiše katalizator, ali i sa termalnom pripremom katalizatora [99-102]. Maksimalni ostvareni prinos od 91% u metanolizi suncokretovog ulja sa samo 1% masenog udela katalizatora u smeši, pri temperaturi reakcije od 100 °C i molarnom odnosu metanola:ulju od 6:1, dokaz je gore navedenih tvrdnji [101].

BaO je označen kao aktivniji od MgO i CaO, ali otpuštanje barijuma u reakcionu smešu usled rastvorljivosti BaO u metanolu je nedostatak ovog katalizatora [103]. SrO je takođe ispitivan i pokazalo se da je efikasan u transesterifikaciji [104].

2.5.2.2. Smeše oksida metala

Za razliku od čistih CaO i MgO, njihove smeše su prijavljene kao aktivnije u transesterifikaciji ulja. Postignuti su prinosi od 92% metil estara [105], pa do čak 97,5% u kombinaciji sa ZnO, kako tvrde određene grupe naučnika [106]. Magnezijum oksid impregnisan litijumom ostvario je prinos od 94% [107].

2.5.2.3. Zeoliti

U cilju određivanja katalitičke aktivnosti u transesterifikaciji ispitivani su razni zeoliti: X zeolit, beta zeolit, modernit, ETS. Usled najvećeg broja površinski aktivnih baznih centara, tj. koncentracije baznih centara X zeolit ostvario je najbolje katalitičke performanse. Impregnacija ovih zeolita alkalnim metalima takođe dokazano utiče na uvećanje katalitičke aktivnosti [108].

2.5.2.4. Hidrotalciti

Slojeviti dvostruki hidroksidi magnezijuma i aluminijuma tj. glina sa baznim svojstvima ili hidrotalciti, takođe su ispitivani u heterogeno bazno katalizovanoj transesterifikaciji usled baznih svojstava. U transesterifikaciji glicerol tributirata, maseni udeo od svega 0,6% hidrotalcita u reakcionoj smeši i molskom udelu metanola prema ulju od 30:1

doveo je do konverzije od 75% [109]. Hidrotalcit kalcinisan na 500 °C u transesterifikaciji ulja soje, ostvario je prinose od preko 90%, pri molskom odnosu metanola i ulja od 12:1 i pri koncentraciji katalizatora u reakcionoj smeši od 10% [110].

2.5.2.5. Alkalni/zemnoalkalni metali impregnisani na nosačima

Veliki broj katalizatora na bazi dopiranih nosača alkalim i zemnoalkalnim metalima ispitivan je do sada u baznoj heterogenoj transesterifikaciji različitih ulja. Ispostavilo se da su nosači (materijali sa razvijenom aktivnom površinom) impregnisani alkalnim/zemnoalkalnim metalima jako efikasni u transesterifikaciji usled visoke baznosti. Materijali kao što je alumina, hidrotalciti, ugalj itd. mogu biti uspešno impregnisani metalima i ostvariti izuzetne katalitičke performanse u transesterifikaciji.

Različite soli alkalnih metala dopirane na γ -Al₂O₃ u reakciji metanolize glicerol-trioleata ostvarile su katalitičku aktivnost, a izdvaja se K₂CO₃ nanešen na aluminu i kalcinisan na 550 °C sa prinosom od 94% [111].

Impregnacija KF na raznim oksidima, smešama oksida (Mg, Cu, Zn, Co, Fe idr.) i hidrotalcitima takođe se ispostavila kao odličan izbor za formiranje efikasnog heterogenog katalizatora u transesterifikaciji [112].

2.5.2.6. Organske čvrste baze

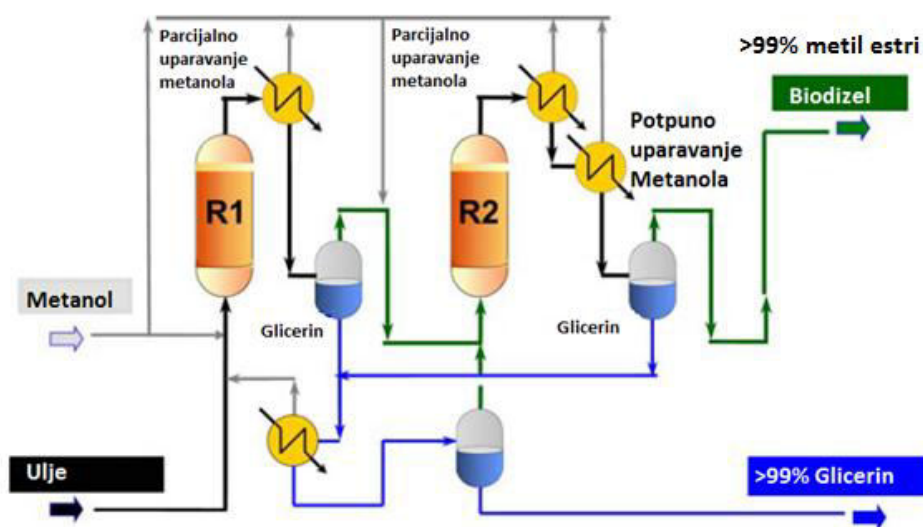
U homogenoj metanolizi triglicerida alkilguanidini ispostavili su se kao jake organske baze, pa su upotrebljene kao prekursor za impregnaciju/imobilizaciju na modifikovanom polistirenu, silikatu MCM-41, zeolitu Y i sol-gel matrici SiO₂. Usled sterno difuzionih ograničenja, difuzija triglicerida je otežana kroz mikroporoznu strukturu zeolita pa je najmanju efikasnost u transesterifikaciji ostvario ovaj katalizator, a najveću aktivnost pokazali su alkilguanidini imobilisani na polistirenu [113,114].

Tabela 2.5. Literaturni pregled heterogeno bazno katalizovane transesterifikacije sa procesnim parametrima

Katalizator	Ulje	Maseni udeo katalizatora mas. (%)	Molarni udeo MeOH prema ulju	Temp °C	Vreme reak. Min.	Ostali uslovi	Prinos (%)	Ref.
CaO	Suncokr.	3	13:1	60	100	1000 o/min	94	[115]
CaO	Sojino	8	12:1	65	180	Vlaga 2,03%	95	[116]
CaO	Jatropha	1,5	9:1	70	150		93	[117]
CaO	Suncok.	3	41:1	252	26	24 Mpa	98,9	[118]
MgO	Sojino	3	36:1	260	10	1000 o/min 28,7 Mpa	99	[119]
MgO/Li	Sojino	6	9:1	65	120	800 o/min	89,1	[120]
SrO	Sojino	3	12:1	65	30		90	[121]
ZnO	Palmino	3	6:1	200	60	350 o/min 50 Mpa	86,1	[122]
ZnO/KF	Sojino	3	10:1	65	540		87	[123]
ZnO/Ba	Sojino	6	12:1	65	60		95,8	[124]
ZnO/Li	Sojino	5	12:1	65	180		96,3	[125]

2.5.3. Industrijski značajna heterogeno-katalizovana transesterifikacija u proizvodnji biogoriva-biodizela

Usled prednosti heterogeno katalizovane transesterifikacije u pogledu razdvajanja produkata reakcije, u svetu je razvijeno nekoliko postrojenja koja funkcionišu na principu Esterfif-H procesa. Postrojenja koja su implementirala Esterfif-H proces u proizvodnji biodizela su: (postrojenje u Set-u i Diester u Francuskoj, Stenungsund i Perstorp Oxo u Švedskoj, Kuantan Port i Mission Biofuels u Maleziji, Confidential u južnoj Evropi i Kanadi itd.). Rad postrojenja na principu Esterfif-H procesa zasniva se na upotrebi heterogenog katalizatora na bazi Zn-Al oksida u dva reaktora, pri povišenom pritisku i temperaturi u višku metanola. Uprošćeni šematski prikaz procesa je predstavljen na Slici 2.11. Kao što se vidi sa priložene šeme procesa, u procesu se koriste pumpe, izmenjivači toplote, reaktori i jedinice za dekantovanje i prečišćavanje. Proces se odvija u dva konsektivna reaktora i tom prilikom se metanol koji se koristi u reakciji (para metanola na povišenom pritisku i temperaturi), reciklira/parcijalno uparava i vraća nazad u proces, a glicerol se prečišćava jednostavnim dekantovanjem usled upotrebe heterogenog katalizatora. Osnovne prednosti Esterfif-H proizvodnog procesa su: visok sadržaj metil-estara, biodizel i glicerol visoke čistoće, proces bez formiranja sapuna i potreba za ispiranjem i kontinualni reaktori u proizvodnji biodizela [126].



Slika 2.11. Uprošćena šema (Esterfif-H procesa) heterogeno katalizovanog procesa u sintezi biodizela od industrijskog značaja [126]

2.6. Modifikovani aluminijum(III)-oksid kao heterogeni katalizator u tehnologiji dobijanja biogoriva-biodizela

Veliki broj naučnih istraživanja vezanih za ispitivanje katalitičke aktivnosti hemijskih modifikovanog aluminijum (III)-oksida u reakciji transesterifikacije je do sada urađen. Međutim, malo je radova koji bacaju akcenat na metode sinteze samog Al_2O_3 nosača katalizatora i uticaj fizičko-hemijskih osobina nosača na krajnje katalitičke performanse modifikovanog katalizatora, već istraživači prilikom pripreme modifikovanog Al_2O_3 uglavnom pribegavaju upotrebi komercijalno dostupne alumine i impregnacionih tehnika zarad modifikacije alumine.

2.6.1. Heterogeni bazni katalizatori na bazi modifikovanog aluminijum(III)-oksida u transesterifikaciji ulja

Kako je već navedeno u cilju dobijanja baznih heterogenih katalizatora mogu se upotrebiti jedinjenja alkalnih i zemnoalkalnih metala nanešena na nosače katalizatora kao što je $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. U Tabeli 2.6. dat je literaturni pregled katalizatora na bazi modifikovanog aluminijum (III) oksida sa parametrima procesa i metodom pripreme/sinteze katalizatora.

Tabela 2.6. Literaturni pregled katalizatora na bazi modifikovanog Al_2O_3

Katalizator	Metoda sinteze	Ulje	Procesni parametri	Prinos	Referenca
$\text{LiOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Impregnacija	ulje Kanole	$T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, metanol/ulje= 6:1, udeo katalizatora= 3 wt. %, $t = 9\text{h}$.	8.99%	[127]
$\text{Na}+\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Impregnacija	Sojino ulje	$T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, metanol/ulje= 9:1, udeo katalizatora= 1 wt. %, $t = 2\text{h}$.	83.0%	[128]
$\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Impregnacija	Suncokr. ulje	$T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, metanol/ulje= 12:1, $t = 2\text{h}$.	88.0%	[129]
$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Impregnacija	Palmino ulje	$T = 65\text{ }^\circ\text{C}$, metanol/ulje= 12:1, udeo katalizatora= 6 wt. %, $t = 5\text{h}$.	98.6%	[130]

CaO/Al ₂ O ₃	Sol-gel metoda	Ulje Zelenih algi	T= 50 °C, metanol/ulje= 30:1, udeo katalizatora= 2 wt. %, t= 4h. T= 60 °C,	97.5%	[131]
Ca(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃	Impregnacija	Palmino ulje	metanol/ulje= 65:1, udeo katalizatora= 10 wt. %, t= 3h. T= 60 °C,	>90.0%	[132]
Ca(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃	Impregnacija	Kokos. ulje	metanol/ulje= 65:1, udeo katalizatora= 15-20 wt. %, t= 3h. T= 60 °C,	>90.0%	[132]
K/KOH/Al ₂ O ₃	Impregnacija	Uljana Repica	metanol/ulje= 9:1, udeo katalizatora= 4 wt. %, t= 1h. T= 70 °C,	84.52%	[133]
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	Impregnacija	Jatropha ulje	metanol/ulje= 12:1, udeo katalizatora= 6 wt. %, t= 6h. T= 65 °C,	84.0%	[134]
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	Impregnacija	Sojino ulje	metanol/ulje= 15:1, udeo katalizatora= 6,5 wt. %, t= 7h. T= 65 °C,	87.0%	[111]
KF/Al ₂ O ₃	Impregnacija	Palmino ulje	metanol/ulje= 12:1, udeo katalizatora= 4 wt. %, t= 3h. T= 65 °C,	90.0%	[135]
KF/Al ₂ O ₃	Impregnacija	Sojino ulje	metanol/ulje= 12:1, udeo katalizatora= 2 wt. %, t= 3h. T= 60 °C,	99.0%	[136]
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	Impregnacija	ulje kanole	metanol/ulje= 15:1, udeo katalizatora= 3 wt. %, t= 8h. T= 65 °C,	97,0%	[137]
KI/Al ₂ O ₃	Impregnacija	Biljna ulja	metanol/ulje= 15:1, udeo katalizatora= 2,5 wt. %, t= 8h.	96.0%	[138]

2.6.2. Metode pripreme/dobijanja/sinteze nanomaterijala i modifikovanog aluminijum(III)-oksida

Kao što je ranije u ovoj disertaciji navedeno, čini se da je smanjivanje veličine čestica heterogenih katalizatora vrlo važno za uvećanje aktivnosti pomenutih katalizatora usled uvećanja površine. Iz navedenog razloga ispostavlja se da je odabir metode za sintezu nanomaterijala sa definisanom veličinom čestica i morfologijom takođe važan korak u sintezi heterogenih katalizatora. Metode za pripremu nanomaterijala mogu se podeliti u dve grupe: fizičke metode i hemijske metode priprema [1].

2.6.2.1. Fizičke metode pripreme nanomaterijala

Laserska ablaciona tehnika

U tehnikama laserske ablacije (odnošenje), koristi se laserski impuls visoke snage za isparavanje atoma sa određene površine pri visokoj temperaturi. Ova metoda je korisna za nanošenje nanokristalnih tankih filmova i praha. Metoda se može izvoditi u vakumu ili željenom gasu. Nanokristalne NiO tankoslojne elektrode pripremljene su upotrebom lasarske ablacije Ni u kiseoničnoj atmosferi [139].

Kondenzaciona tehnika u inertnoj atmosferi

Gasna kondenzacija je bila prva tehnika koja se koristila za sintezu nanokristalnih metala i njihovih legura. Ova tehnika podrazumeva isparavanje materijala u prisustvu ohlađenog inertnog gasa, najčešće helijuma i argona na sniženom pritisku. Ispareni atomi ili molekuli podležu homogenoj kondenzaciji i stvaranju nanoklastera kolizijom sa atomima ili molekulima gasa [140].

Hemijska gasna depozicija

Hemijska gasna depozicija je široko korišćena tehnologija za dobijanje nanomaterijala. To je proces u kojem je podloga izložena jednom ili više isparljivih prekursora, koji reaguju i/ili degradiraju na površini podloge kako bi se proizveo neisparljivi čvrsti nanos ili tanki sloj. Većina aplikacija uključuje stvaranje čvrstih tanko-slojnih prevlaka na površini, ali se takođe

koristi za proizvodnju nanomaterijala i praha visoke čistoće, kao i za proizvodnju kompozitnih materijala putem tehnika infiltracije [141].

Elektro-depozicija

Veliki broj nanostrukturnih materijala sa specifičnim uređenjem mogu se pripremiti ovom metodom, koristeći aktivni ili restriktivni šablon kao katodu u elektrohemijskoj ćeliji. Priprema oksidnih filmova elektro-deponovanjem iz vodenog rastvora ima nekoliko prednosti u odnosu na druge tehnike. Proces elektro deponovanja podrazumeva formiranje trenutne ili progresivne nukleacije. U jednom od istraživanja, ispitana je sinteza nanočestica ZnO i elektro-depozicija filma polipirola/ZnO i formiranje nanokompozitnog filma [142].

2.6.2.2. Hemijske metode pripreme nanomaterijala

Sol-gel metoda

Sol-gel postupak podrazumeva stvaranje koncentrovane suspenzije metalnog oksida ili hidroksida (sol), koji zatim isparavanjem ili ekstrakcijom rastvarača, dovodi do formiranja polučvrste mase, odnosno gela. Ovaj metod se izvodi/koristi za pripremu/sintezu poroznih materijala i za dobijanje pravilnih geometrijski struktura oksida metala. U praksi se metoda izvodi hidrolizom željenog prekursora (uglavnom neorganske metalne soli ili metalna organska jedinjenja alkoksidi) i formiranjem koloidnog rastvora (sol) koji polimerizacijom/kondenzacijom potom gelira. Za sol-gel proces bitni faktori koji utiču na fizičko-hemijske karakteristike dobijenog materijala su: priroda prekursora, koncentracija reagenasa, pH, temperatura, temperatura i vreme starenja i sušenja gela [143]. Sol-gel postupak sinteze hemijski modifikovanog aluminijum (III) oksida, već je ispitivan u reakcijama transesterifikacije [144].

Hidrotermalna (solvotermalna) metoda

Hidrotermalna metoda sinteze se može definisati kao metoda sinteze koja zavisi od rastvorljivosti metalnih jedinjenja u toploj vodi pod visokim pritiskom. Kod solvotermalne sinteze koriste se različiti organski rastvarači. Hidrotermalna sinteza obično se izvodi na temperaturama ispod 300 °C. Za potrebe hidrotermalne sinteze koriste se autoklavi, a rast kristala odvija sa na povišenoj temperaturi i pritisku. Metoda je pogodna za formiranje metalnih oksida sa specifičnim fizičko-hemijskim svojstvima (kontrolisana veličina

nanočestica i formiranje određene kristalne faze) vrlo bitnim u heterogeno katalizovanim procesima [145,146].

Sono-hemijska metoda

Sono-hemijska metoda pripreme nanostrukturnih materijala podrazumeva proces u kome se hemijske reakcije/procesi odvijaju u prisustvu snažnog ultrazvučnog izvora sa frekvencijama u rasponu od 20 KHz do 10MHz. Usled primene ultrazvuka dolazi do lokalnih promena u pritisku i stvaranja mikroskopskih mehurića (šupljina) usled kavitacije. Ova metoda pokazala se kao efikasna u formiranju nanostrukturnih materijala (metala, legura, metalnih oksida idr.) [147,148].

Precipitacione i koprecipitacione metode

Precipitacione i koprecipitacione metode podrazumevaju taložne metode. Sinteza materijala podrazumeva rastvaranje prekursornih jedinjenja u vodenom mediju i naknadnu precipitaciju iz rastvora podešavanjem pH vrednosti rastvora. Ove tehnike su jednostavne i pogodne za pripremu keramičkih i metalnih oksidnih prahova sa odličnom stehiometrijom bez visoko temperaturnih tretmana. Nukleacija i rast kristala se ovim metodama mogu kontrolisati. Takođe upotreba različitih površinski aktivnih materija i nosača za depoziciju koprecipitaciju je moguća u cilju dobijanja materijala sa željenim fizičko-hemijskim svojstvima [149].

2.6.2.3. Metoda impregnacije i aktivacije katalizatora

Nakon sinteze nosača katalizatora nekom od pomenutih metoda, sledi korak u pripremi/dobijanju hemijski modifikovanog Al_2O_3 , a to podrazumeva impregnaciju nosača željenom komponentom i odabir aktivacionih uslova zarad dobijanja katalitički aktivnog heterogenog katalizatora u transesterifikaciji ulja. Kao što je pomenuto uglavnom je istraživano komercijalno dostupni Al_2O_3 , koji je mokrom impregnacijom i naknadnom aktivacijom najčešće preveden u katalizator.

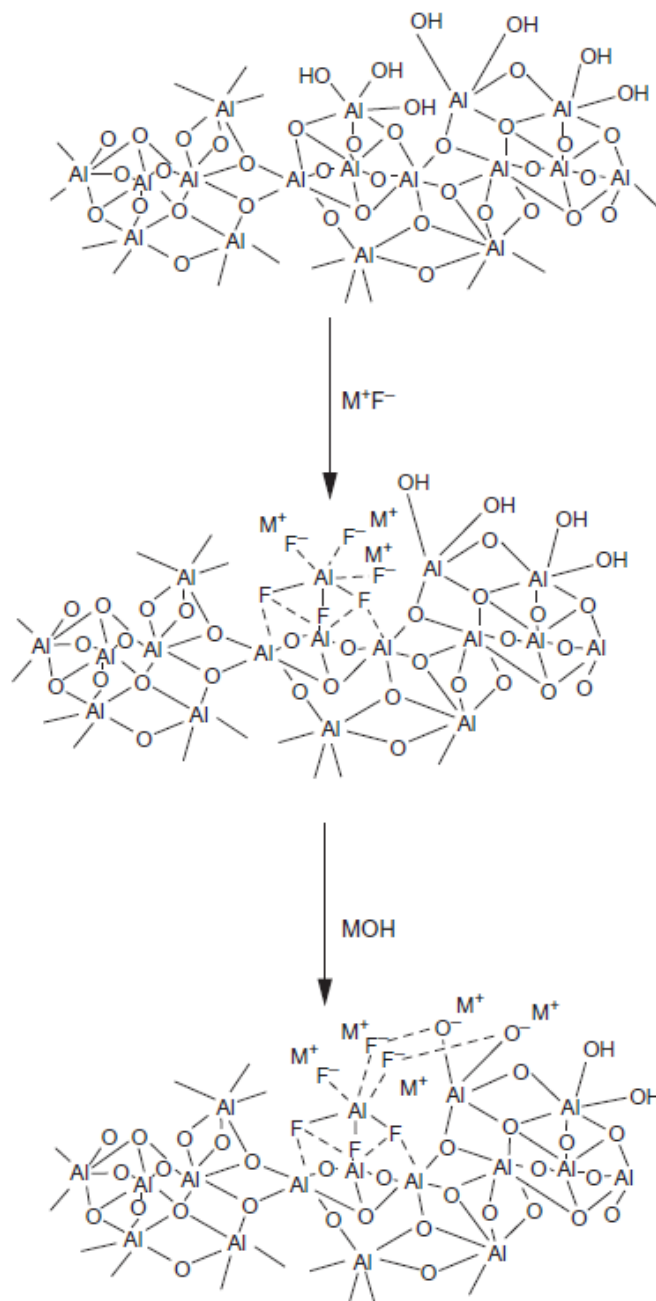
Mokra impregnacija je najčešće korišćena metoda u procesu sinteze heterogenih katalizatora i podrazumeva interakciju površine nosača i rastvorenog željenog jedinjenja u rastvoru. Mokra impregnacija se može izvršiti pri sniženom pritisku i uparavanjem rastvarača (medijuma) u kome se nalaze nosač i željena supstanca. Nakon završene impregnacije

pristupa se sušenju i termičkoj aktivaciji (kalcinacija) koja je veoma bitan korak u procesu dobijanja katalizatora sa dobrim katalitičkim performansama. Neophodno je odrediti prilikom termičke aktivacije željenu temperaturu na kojoj će se odvijati fazne (strukturne) transformacije nosača, ali i dekompozicija i strukturne promene svih prisutnih jedinjenja. Temperaturni gradijent je još jedan od bitnih elemenata prilikom aktivacije katalizatora, na koji treba obratiti pažnju, uglavnom se zagrevanje impregniranih katalizatora vrši postepenim povećavanjem temperature, koje se može odvijati u inertnoj atmosferi ili u prisustvu nekog gasa [127-138].

2.6.3. Osobine hemijski modifikovanog aluminijum(III)-oksida

Alumina je materijal koji ima veliki broj atraktivnih svojstava (relativno visoku tačku topljenja, visoku čvrstoću, otpornost na koroziju, hemijsku stabilnost, nisku toplotnu provodljivost i dobre električne izolacione osobine), što je čini poželjnim za aplikacije u različitim oblastima. Usled navedenih svojstava Al_2O_3 , može se primeniti kao: adsorbent, katalizator, nosač katalizatora i potpora keramičkih kompozita, prevlaka idr. U prirodi se najčešće javlja kao mineral korund u kristalnoj polimorfnoj fazi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Može postojati u brojnim kristalnim polimorfnim fazama, a tri najvažnije su ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Kristalne polimorfne faze su nestabilne, osim $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ koja je stabilna sve do tačke topljenja (2051 °C), međutim veliki broj studija odnosi se na nestabilnu fazu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ koja se ispostavila kao značajna u katalizi. Struktura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je heksagonalna, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je spinelne strukture. Postoje neslaganja u literaturi u vezi temperatura na kojima se vrše fazne transformacije polimorfnih faza alumine. Usled velike specifične površine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, je atraktivna za heterogenu katalizu. U jednoj od studija je navedeno da bemit ($\gamma\text{-AlOOH}$ aluminijum oksihidroksid), koji se koristi kao prekursor za mnoge materijale aluminijum oksida, posebno za pripremu katalizatora, membrana, prevlaka, adsorbenata itd. nakon zagrevanja na temperaturama između 400 i 700 °C, prelazi izomorfnom transformacijom u nanokristalni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bez promjene morfologije matičnog materijala [150,151].

2.6.4. Mehanizam formiranja aktivnih centara na površini hemijski modifikovanog aluminijum(III)-oksida



Slika 2.12. Mehanizam formiranja aktivnih centara na površini modifikovanog aluminijum(III)-oksida [152]

Prema jednoj od izvršenih studija, predložen je mehanizam formiranja aktivnih centara na površini hemijski modifikovanog Al₂O₃ na Slici 2.12. Rezultati objavljeni u studiji ukazuju da su za generisanje aktivnih centara na površini i njihovu katalitičku aktivnost i stabilnost

veoma važna strukturalna i teksturalna svojstva upotrebljenog nosača katalizatora, kao i da se upotreba mezoporozne alumine ispostavila kao odličan izbor za sintezu/pripremu katalizatora sa odličnim performansama u transesterifikaciji ulja. Ove tvrdnje potkrepljene su tehnikama karakterizacije materijala (CO_2 -TPD, XRD, ^{27}Al CP/MAS NMR i XPS). Praktično bazni aktivni centar je kiseonik u neposrednoj blizini fluora, a njegova bazna svojstva zavise od prirode katjona, tj. prekursora dopanta, pa su tako bazna svojstva najjača kod CsF pa KF, NaF, LiF. Takođe ukupna bazna svojstva zavise i od količine soli koja se dopira na nosač [152].

2.7. Procesni parametri u heterogenoj tehnologiji dobijanja biodizela

U heterogeno katalizovanoj tehnologiji dobijanja biodizela osim fizičko-hemijskih svojstava samog upotrebljenog katalizatora i prosečni parametri kao što su: količina katalizatora, molski odnos metanola prema ulju, temperatura reakcije, pritisak, brzina i tip mešanja, prisustvo SMK, vode, ko-solventa idr. imaju značajni efekat na krajnje katalitičke performanse koje će upotrebljeni katalizator ostvarivati u reakciji, usled prirode heterogeno katalizovanih procesa. Iz navedenih razloga jako je bitno optimizovati proces i procesne parametre u cilju efikasnije i ekonomski opravdane proizvodnje biodizela [153].

Količina katalizatora

Zbog prirode heterogeno katalizovanih procesa, transesterifikacija koja se odigrava na površini čvrstih katalizatora, tj. aktivnih centara koji se nalaze na površini katalizatora jako zavisi od njegove količine u reakcionoj smeši. Količina katalizatora prisutnog u reakcionoj smeši jako utiče na prinos metil-estara. U dosadašnjim istraživanjima ispitan je veliki broj različitih količina katalizatora u jako širokom opsegu do čak 40%. Brzina reakcije i konverzija triglicerida do metil-estara, uvećava se povećavanjem količine katalizatora prisutnog u reakcionoj smeši do određenih granica, kada dalje povećanje količine prisutnog katalizatora bitno ne utiče na prinos i brzinu reakcije, a takođe može doći do smanjenja konverzije usled otežanog mešanja reakcione smeše u prisustvu velikih količina čvrste faze [118,119,138,153].

Molski odnos metanola prema ulju

Za reakciju transesterifikacije triglicerida stehiometrijski je neophodno minimalno 3 mola metanola na jedan mol triglicerida, međutim i heterogeno i homogeno katalizovana transesterifikacija odigrava se u višku metanola. Uticaj molskog odnosa metanola prema ulju u heterogeno katalizovanoj transesterifikaciji ispitan je u širokom opsegu molskih odnosa od 4,5:1 do 275:1. Prema jednom od vodećih mehanizama heterogeno katalizovane reakcije transesterifikacije Eley-Rideal mehanizmu, reakcija se odigrava između površinski adsorbovanog metanola na aktivnim centrima i triglicerida u rastvoru, a limitirajući stupanj je adsorpcija metanola na površinu katalizatora, pa sledi da je molski odnos metanola prema ulju jako bitan za prinos reakcije. Molski odnos takođe utiče na povećanje brzine reakcije do određene granice, kada dalje povećanje molskog odnosa bitno ne utiče na prinos i brzinu reakcije, a takođe može doći do smanjenja konverzije usled otežanog mešanja reakcione smeše i pomeranja termodinamičke ravnoteže. Pri upotrebi viših reakcionih temperatura, optimalni molski odnos se takođe povećava [118,119,138,153].

Temperatura reakcije

Naravno da temperatura predstavlja jedan od značajnih faktora koji utiču na brzinu reakcije transesterifikacije ali i na ukupno ostvareni prinos i katalitičke performanse koje će odabrani katalizator ostvariti u reakciji. Smatra se da povećanje temperature utiče na aktivaciju nedovoljno aktivnih centara na površini katalizatora, pa tako i aktivni centri srednjih ili malih baznosti/kiselosti mogu biti aktivni u transesterifikaciji na povećanim temperaturama [98]. Do sada je urađen veliki broj istraživanja i uglavnom se najveći broj tih istraživanja uticaja reakcione temperature odnosi na temperaturu ključanja metanola (refluks metanola 64.7 °C), ali je uticaj temperature ispitan u opsegu od 20 do 260 °C. U zavisnosti od samog heterogenog katalizatora koji se primenjuje zavisiće i optimalna temperatura na kojoj će taj katalizator pokazati najveću katalitičku aktivnost, za različite katalitičke sisteme naravno optimalna temperatura se jako razlikuje. U slučaju ispitivanja uticaja temperature reakcije koje je sprovedeno za MgO na 20 °C prinos je jako nizak 6%, dok na temperaturi od 260 °C za svega 10 minuta dolazi do potpune konverzije [119,154].

Brzina i tip mešanja

Kako se reakcija transesterifikacije odvija u najmanje trofaznom sistemu, koji se sastoji od dve nemešljive tečne faze (metanol i ulje) i jedne čvrste faze (katalizator), jasno je da brzina i tip mešanja značajno utiču na ovaj katalitički sistem. Do sada se prema literaturi

moгу naći podaci o brzinama mešanja od 100 o/min (rotacija u min) pa do 1100 o/min, a takođe se mogu naći podaci o upotrebi različitih tipova mešanja (mehanička i magnetna mešalica i ultrazvučno mešanje). Prema podacima se ispostavlja da povećanje brzine mešanja pozitivno utiče na brzinu reakcije i reakcioni prinos do određene granice, kada dalje povećanje brzine ili ne utiče bitno ili ima negativan uticaj. Ograničenja prenosa mase mogu biti ublažena upotrebom ultrazvuka. Takođe se ispostavlja i da je optimalni odabir brzine mešanja u šaržnom reaktoru u zavisnosti od prečnika impelera i veličine suda, gustine tečne faze i količine čvrste faze [96,155,156].

Uticaj prisustva SMK, vode, ko-solventa

Kao u slučaju homogeno katalizovane transesterifikacije i kod heterogeno katalizovane reakcije transesterifikacije na prinos metil estara utiče prvenstveno prisustvo slobodnih masnih kiselina (SMK) i vode. Ukoliko se radi o baznoj heterogenoj transesterifikaciji usled reakcionog mehanizma ovaj reakcioni sistem jako je osetljiv na sadržaj SMK i vode. U zavisnosti od odabranog baznog katalizatora (katalitičkog sistema), zavisi će stepen efekta koji će prisustvo SMK i vode na reakcioni prinos imati. Povećanje SMK i vode u reakcionom sistemu generalno ima negativan efekat na prinos reakcije usled formiranja sapuna. Takođe esterifikacijom SMK dolazi do formiranja vode koja može inhibirati katalitičku aktivnost [96].

Neka od interesantnijih istraživanja koja su sprovedena ukazuju da postoje određeni pozitivni efekti prisustva minimalnih količina SMK i vode na aktivnost katalizatora na bazi CaO i soli alkalnih metala dopiranih na alumini [116].

Ograničenja koja se javljaju u više-faznoj reakcionoj smeši mogu se ublažiti upotrebom ko-solvenata, odnosno upotrebom rastvarača koji doprinose uvećanju rastvorljivosti ulja i metanola (mešanja), pa doprinose boljem međusobnom kontaktu sa čvrstim katalizatorom. Brojni su rastvarači koji su ispitivani u svrhe smanjenja difuzionih ograničenja, a između ostalih je ispitan *n*-heksan, tetrahidrofuran, aceton, di-hlormetan idr. Prema tvrdnjama upotreba ko-solvenata jako ubrzava heterogeno katalizovanu transesterifikaciju [157,158].

2.8. Kinetički teorijski modeli u heterogeno katalizovanoj transesterifikaciji

Određivanje kinetičkog modela heterogeno katalizovane transesterifikacije je otežano usled postojanja više prihvaćenih modernih mehanizama u heterogenoj katalizi. Neki od naučno značajnih mehanizama koji predstavljaju osnovu modernih mehanizama u heterogeno katalizovanoj transesterifikaciji su: Eley-Rideal (ER), Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), Mars-van Krevelen (MVK) i Hattori-jev (HAT) reakcioni mehanizam [159-161].

ER-mehanizam

Prema ER mehanizmu koji se odvija na površini heterogenog katalizatora (preko elementarnih reakcija), a koji otpočinje adsorpcijom metanola na slobodne aktivne centre heterogenog katalizatora (limitirajući korak), potom dolazi do reakcije između adsorbovanog metanola i triglicerida (TG), diglicerida (DG) i monoglicerida (MG) iz rastvora (reakcione smeše), a zatim formiranja adsorbovanih (TG*, DG*, MG* i nastalih glicerina i metil-estra), svaki od ovih koraka može biti odlučujući u određivanju ukupne brzine hemijske reakcije. Takođe postavka mehanizma uzima u obzir pretpostavku da je površina katalizatora homogena (ujednačena) i da se koncentracija aktivnih centara na površini katalizatora ne menja u toku vremena [160].

LHHW-mehanizam

LHHW mehanizam odvija se preko sledećih koraka: prvi korak je adsorpcija metanola, potom sledi korak adsorpcije TG na površinu heterogenog katalizatora (ovo je glavna razlika u odnosu na ER mehanizam), potom dolazi do reakcije adsorbovanog metanola i adsorbovanog TG ukoliko su u neposrednoj blizini i formiranja adsorbovanih DG i metil-estra, adsorbovani metanol potom reaguje sa nastalim adsorbovanim DG pa onda MG konsekutivno. Kritičan korak koji odlučuje o ukupnoj brzini reakcije je adsorpcija TG na površinu [160].

MVK-mehanizam

MVK mehanizam heterogeno katalizovane transesterifikacije pretpostavlja da je površina katalizatora mesto na kome se odvija reakcija na način da jedan od reaktanata ostvaruje vezu sa površinom u formi tankog sloja (reaktant-katalizator), a preostali reaktanti iz

reakcione smeše reaguju sa hemijski vezanim reaktantom na površini. Postupak formiranja popunjenog sloja određenim reaktantom ciklično se ponavlja nakon desorpcije proizvoda reakcije sa površine i popunjavanja upražnjenog mesta vakansije [159].

HAT-mehanizam

Slično LHHW mehanizmu i kod HAT mehanizma adsorpcija TG na površinu katalizatora se razmatra kao odlučujući korak u određivanju brzine reakcije. Razlika HAT mehanizma i LHHW mehanizma, zasniva se na razlici u formaciji intermedijernih vrsta nastalih u reakciji adsorbovanog metanola i TG. Adsorbovani metanol i TG formiraju intermedijer i prazno mesto, potom se nastali intermedijer raspada na adsorbovani DG i metil-estar u smeši i tako konsektivno do glicerina. Adsorbovani DG, MG i glicerol se potom desorbuju sa površine katalizatora u reakcionu smešu [160].



3. Eksperimentalni deo

3.1. Ciljevi i predmet istraživanja

Predmet ove disertacije je ispitivanje aluminijum(III)-oksida modifikovanog kalijumovim jedinjenjima kao katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja što obuhvata:

- Sintezu aluminijum(III)-oksida modifikovanog kalijumovim jedinjenjima iz različitih prekursora, sa različitim uslovima pripreme, modifikacije i aktivacije,
- kompletnu karakterizaciju dobijenih katalizatora - određivanje strukturnih, teksturalnih, morfoloških i površinskih osobina katalizatora,
- upotrebu dobijenih katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom, pri čemu će biti varirani parametri reakcije i to: vreme reakcije, temperatura, pritisak, brzina mešanja, molski odnos ulja i metanola, količina katalizatora i dr.,
- merenje količine baznih grupa koje katalizator otpušta u realnim uslovima reakcije,
- regeneraciju katalizatora radi ponovne upotrebe u reakcijama,
- obradu dobijenih rezultata istraživanja na odgovarajući način radi donošenja zaljučaka koji bi ispunili ciljeve istraživanja.

Ciljevi ove doktorske disertacije se mogu podvesti pod:

- Određivanje strukturnih, teksturalnih, morfoloških i površinskih karakteristika aluminijum(III)-oksida modifikovanog kalijumovim jedinjenjima i njihove zavisnosti od vrste prekursora i načina/metode pripreme/sinteze, modifikacije i aktivacije,
- korelacija pomenutih fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora sa njihovom aktivnošću u reakcijama transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom; određivanje optimalnih karakteristika katalizatora za što viši prinos i selektivnost,
- određivanje optimalnih procesnih parametara (vreme, temperatura, pritisak, mešanje, itd.) transesterifikacije suncokretovog ulja datim katalizatorom u cilju povećanja prinosa,
- utvrđivanje kvaliteta/stepena fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora u smislu mogućnosti ponovne upotrebe sa i bez regeneracije, kao i nivoa otpuštanja baznih grupa.

3.2. Sinteza katalizatora

Sprovedeno istraživanje u izradi ove doktorske disertacije podrazumevalo je sintezu aluminijum (III)-oksida upotrebom različitih metoda sinteze, iz različitih prekursora i primenom različitih aktivacionih uslova. Potom hemijsku modifikaciju (impregnaciju) kalijum-jodidom i aktivaciju katalizatora. Kao prekursori u sintezi Al_2O_3 korišćeni su: aluminijum-izopropoksid i aluminijum-tri-sec-butoksid.

3.2.1. Al_2O_3 sintetisan iz aluminijum-izopropoksida

Prilikom sinteze serije nosača katalizatora (Al_2O_3) iz aluminijum-izopropoksidnog prekursora, upotrebljen je aluminijum-izopropoksid (Sigma Aldrich Co. čistoće $\geq 98\%$), 2-propanol (Sigma Aldrich Co. čistoće $\geq 99,5\%$), NaOH (Sigma Aldrich Co. p.a.čistoće), KI (Merck čistoće $\geq 99,5\%$) i korišćena je ultra-čista dejonizovana voda ($0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$).

3.2.1.1. Sol-gel metoda sinteze nano-alumine

Sinteza nanokristalne alumine sprovedena je upotrebom modifikovane sol-gel metode [162]. Adekvatna količina aluminijum-izopropoksida rastvorena je u 2-propanolu na temperaturi od $50 \text{ }^\circ\text{C}$ u ultrazvučnom kupatilu. U rastvor prekursora potom je dodavan rastvor napravljen od jednakih zapremina vode i 2-propanola. Smeša 2-propanola i vode dodavana je kap po kap u rastvor prekursora uz mešanje na magnetnoj mešalici u trajanju od 2 h. Starenje gela vršeno je na $50 \text{ }^\circ\text{C}$ u vremenu od 2 h, dodavanjem 0,1 M rastvora NaOH podešen je pH rastvora na 12. Nastali gel potom je prenet na filtraciju i ispiranje višestrukim zapreminama vode i u poslednjem ispiranju upotrebljena je smeša vode i 2-propanola u zapreminskom odnosu (1:1). Potom je precipitat prenet u sušnicu i sušen na temperaturi od $120 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 3h. Napravljene su tri serije uzoraka koje su termički aktivirane na tri različite temperature (550 , 650 i $750 \text{ }^\circ\text{C}$). Termička aktivacija (kalcinacija) uzoraka vršena je na odabranoj temperaturi u trajanju od 3h i pri temperaturnom režimu (brzini zagrevanja) od $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Detaljni pregled svih sintetisanih katalizatora prikazan je u Tabeli 3.1. i na Slici 3.2, kao i metodologija nazivanja/označavanja dobijenih katalizatora na Slici 3.1. [163].

3.2.1.2. Hidrotermalna metoda sinteze nano-alumine

Sinteza nanokristalne alumine sprovedena je upotrebom modifikovane hidrotermalne metode [164]. Adekvatna količina aluminijum-izopropoksida rastvorena je u 2-propanolu na temperaturi od 50 °C u ultrazvučnom kupatilu. U rastvor prekursora potom je dodavan rastvor napravljen od jednakih zapremina vode i 2-propanola. Smeša 2-propanola i vode dodavana je kap po kap u rastvor prekursora uz mešanje na magnetnoj mešalici u trajanju od 1 h. Dodavanjem 0,1 M rastvora NaOH podešen je pH rastvora na 12. Nastali gel potom je prenet u autoklav od nerđajućeg čelika sa teflonskom posudom zapremine 150 ml. Hidrotermalni tretman se odvijao na temperaturi od 200 °C u trajanju od 2h. Unutar autoklava bio je autogeni pritisak smeše vode i 2-propanola. Nastali precipitat prenet je na filtraciju i ispiranje višestrukim zapreminama vode i u poslednjem ispiranju upotrebljena je smeša vode i 2-propanola u zapreminskom odnosu (1:1). Potom je precipitat prenet u sušnicu i sušen na temperaturi od 120 °C u trajanju od 3h. Napravljene su dve serije uzoraka koje su termički aktivirane na dve različite temperature (550 i 750 °C). Termička aktivacija (kalcinacija) uzoraka vršena je na odabranoj temperaturi u trajanju od 3h i pri temperaturnom režimu (brzini zagrevanja) od 10 °C min⁻¹. Detaljni pregled svih sintetisanih katalizatora prikazan je u Tabeli 3.1. i na Slici 3.2., kao i metodologija nazivanja/označavanja dobijenih katalizatora na Slici 3.1. [165].

3.2.1.3. Refluks metoda sinteze nano-alumine

Sinteza nanokristalne alumine sprovedena je upotrebom modifikovane refluks metode [166]. Adekvatna količina aluminijum-izopropoksida rastvorena je u 2-propanolu na temperaturi od 50 °C u ultrazvučnom kupatilu. U rastvor prekursora potom je dodavan rastvor napravljen od jednakih zapremina vode i 2-propanola. Smeša 2-propanola i vode dodavana je kap po kap u rastvor prekursora uz neprestano mešanje na magnetnoj mešalici i pri refluksu rastvarača u trajanju od 2 h. Dodavanjem 0,1 M rastvora NaOH podešen je pH rastvora na 12. Nastali gel potom je prenet na filtraciju i ispiranje višestrukim zapreminama vode i u poslednjem ispiranju upotrebljena je smeša vode i 2-propanola u zapreminskom odnosu (1:1). Potom je precipitat prenet u sušnicu i sušen na temperaturi od 120 °C u trajanju od 3h. Napravljene su dve serije uzoraka koje su termički aktivirane na dve različite temperature (550 i 750 °C). Termička aktivacija (kalcinacija) uzoraka vršena je na odabranoj temperaturi u trajanju od 3h i pri temperaturnom režimu (brzini zagrevanja) od 10 °C min⁻¹. Detaljni pregled svih sintetisanih katalizatora prikazan je u Tabeli 3.1. i na Slici 3.2., kao i metodologija nazivanja/označavanja dobijenih katalizatora na Slici 3.1.

3.2.1.4. Sinteza kalijum-jodidom modifikovane nanokristalne γ - Al_2O_3

Nakon pripreme serije uzoraka nanokristalnih γ - Al_2O_3 , pristupljeno je pripremi katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovane alumine. Primjenjena je metoda tzv. mokre impregnacije γ - Al_2O_3 željenom količinom kalijum-jodida. Nominalna koncentracija dopanta KI na alumini fiksirana je na vrednost od 37% masenog udela. U vodeni rastvor KI (određene koncentracije), dodat je željeni uzorak alumine (određene mase kako bi maseni udeo KI na alumini bio 37%) i procedura mokre impregnacije sprovedena je u rotacionom vakuum uparivaču u trajanju od 2 h. Nakon završene tzv. mokre impregnacije serija katalizatora je sušena na temperaturi od 120 °C u trajanju od 3h. Termička aktivacija (kalcinacija) uzoraka vršena je na odabranoj temperaturi (570, 670 i većina uzoraka na 770) u trajanju od 3h i pri temperaturnom režimu (brzini zagrevanja) od 10 °C min⁻¹. Detaljni pregled svih sintetisanih katalizatora prikazan je u Tabeli 3.1. i na Slici 3.2., kao i metodologija nazivanja/označavanja dobijenih katalizatora na Slici 3.1. [163,165].

3.2.2. Al_2O_3 sintetisan iz aluminijum-trisecbutoksida

Prilikom sinteze serije nosača katalizatora (Al_2O_3) iz aluminijum-trisecbutoksidnog prekursora, upotrebljen je aluminijum-trisecbutoksid (Sigma Aldrich Co. čistoće $\geq 97\%$), 2-propanol (Sigma Aldrich Co. čistoće $\geq 99,5\%$), NaOH (Sigma Aldrich Co. p.a.čistoće) KI (Merck čistoće $\geq 99,5\%$) i korišćena je ultra-čista dejonizovana voda (0.055 $\mu\text{S cm}^{-1}$).

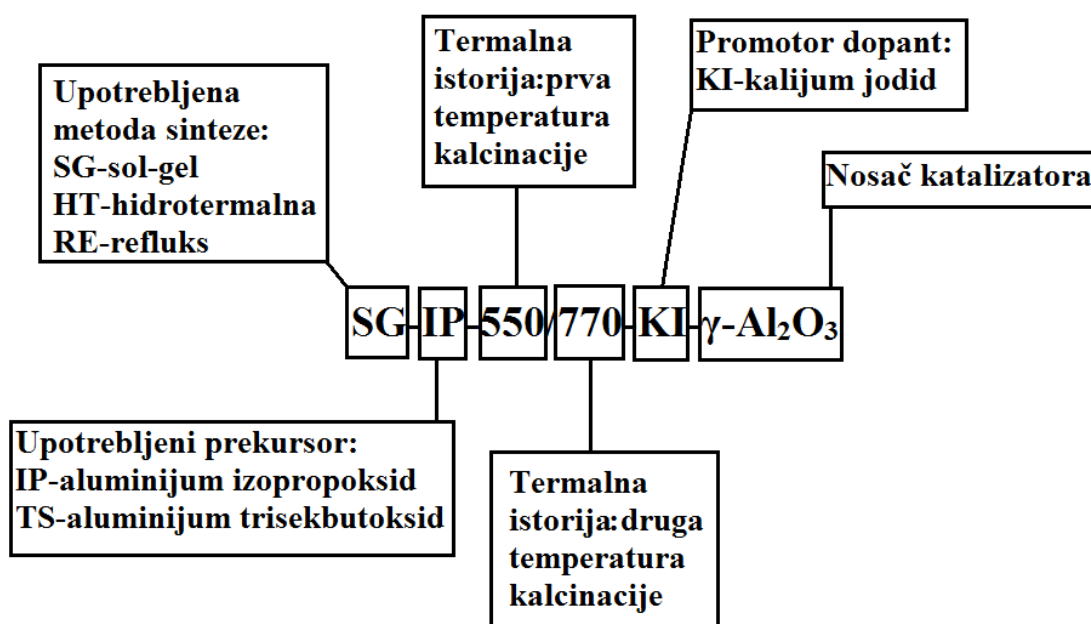
3.2.2.1. Sol-gel metoda sinteze nano-alumine

Sinteza nanokristalne alumine sprovedena je upotrebom modifikovane sol-gel metode [162]. Adekvatna količina aluminijum-trisecbutoksida rastvorena je u 2-propanolu na temperaturi od 50 °C u ultrazvučnom kupatilu. U rastvor prekursora potom je dodavan rastvor napravljen od jednakih zapremina vode i 2-propanola. Smeša 2-propanola i vode dodavana je kap po kap u rastvor prekursora uz mešanje na magnetnoj mešalici u trajanju od 2 h. Starenje gela vršeno je na 50 °C u vremenu od 2 h, dodavanjem 0,1 M rastvora NaOH podešen je pH rastvora na 12. Nastali gel potom je prenešen na filtraciju i ispiranje višestrukim zapreminama vode i u poslednjem ispiranju upotrebljena je smeša vode i 2-propanola u zapreminskom odnosu (1:1). Potom je precipitat prenešen u sušnicu i sušen na temperaturi od 120 °C u trajanju od 3h. Napravljene su dve serije uzoraka koje su termički

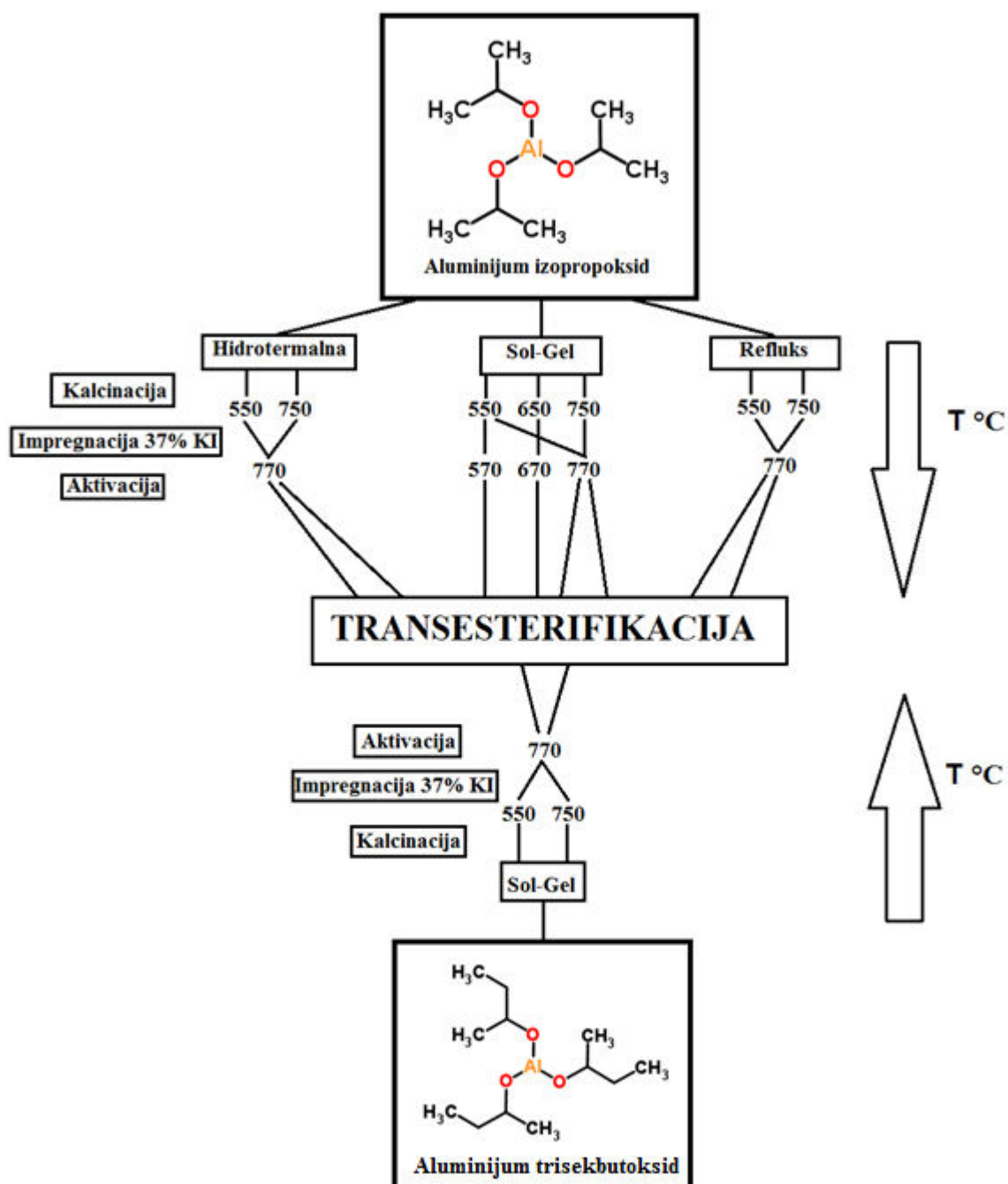
aktivirane na dve različite temperature (550 i 750 °C). Termička aktivacija (kalcinacija) uzoraka vršena je na odabranoj temperaturi u trajanju od 3h i pri temperaturnom režimu (brzini zagrevanja) od 10 °C min⁻¹. Detaljni pregled svih sintetisanih katalizatora prikazan je u Tabeli 3.1.i na Slici 3.2., kao i metodologija nazivanja/označavanja dobijenih katalizatora na Slici 3.1.

3.2.2.2. Sinteza kalijum-jodidom modifikovanog nanokristalnog γ -Al₂O₃

Nakon pripreme serije uzoraka nanokristalnih γ -Al₂O₃, pristupljeno je pripremi katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovane alumine. Primenjena je metoda tzv. mokre impregnacije γ -Al₂O₃ željenom količinom kalijum-jodida. Nominalna koncentracija dopanta KI na alumini fiksirana je na vrednost od 37% masenog udela. U vodeni rastvor KI (određene koncentracije), dodat je željeni uzorak alumine (određene mase kako bi maseni udeo KI na alumini bio 37%) i procedura tzv. mokre impregnacije sprovedena je u rotacionom vakuum uparivaču u trajanju od 2 h. Nakon završene mokre impregnacije serija katalizatora je sušena na temperaturi od 120 °C u trajanju od 3h. Termička aktivacija (kalcinacija) uzoraka vršena je na odabranoj temperaturi (770 °C) u trajanju od 3h i pri temperaturnom režimu (brzini zagrevanja) od 10 °C min⁻¹. Detaljni pregled svih sintetisanih katalizatora prikazan je u Tabeli 3.1. i na Slici 3.2., kao i metodologija nazivanja/označavanja dobijenih katalizatora na Slici 3.1. [163,165].

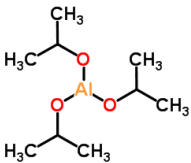
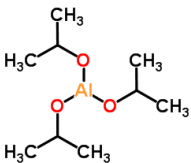
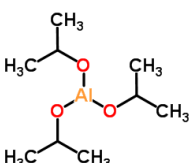
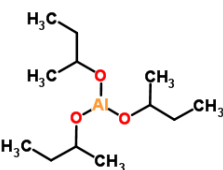


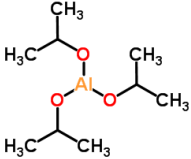
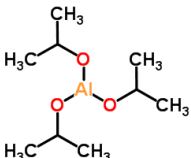
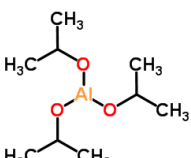
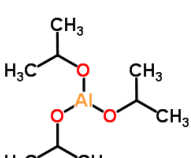
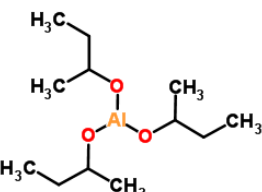
Slika 3.1. Objašnjenje oznaka u imenu katalizatora



Slika 3.2. Šematski prikaz sintetisanih/pripremljenih katalizatora

Tabela 3.1. Oznake svih sintetisanih nosača katalizatora i katalizatora sa metodama pripreme i temperaturama kalcinacije

Prekursor	Metoda sinteze	Temperatura Kalcinacije (°C)	Naziv katalizatora
 Aluminijum-izopropoksid	Sol-gel	T1= 550; T2= -	SG-IP-550- γ -Al ₂ O ₃
	Sol-gel	T1=650 T2= -	SG-IP-650- γ -Al ₂ O ₃
	Sol-gel	T1= 750; T2= -	SG-IP-750- γ -Al ₂ O ₃
 Aluminijum-izopropoksid	Hidrotermalna	T1= 550; T2= -	HT-IP-550- γ -Al ₂ O ₃
	Hidrotermalna	T1= 750; T2= -	HT-IP-750- γ -Al ₂ O ₃
 Aluminijum-izopropoksid	Refluks	T1= 550; T2= -	RE-IP-550- γ -Al ₂ O ₃
	Refluks	T1= 750; T2= -	RE-IP-750- γ -Al ₂ O ₃
 Aluminijum-trisekbutoksid	Sol-gel	T1= 550; T2= -	SG-TS-550- γ -Al ₂ O ₃
	Sol-gel	T1=750 T2= -	SG-TS-750- γ -Al ₂ O ₃

	Sol-gel	T1= 550; T2= 770;	SG-IP-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃
Aluminijum- izopropoksid	Sol-gel	T1= 750; T2= 770;	SG-IP-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃
	Sol-gel	T1= 550; T2= 570;	SG-IP-550/570-KI- γ -Al ₂ O ₃
Aluminijum- izopropoksid	Sol-gel	T1= 650; T2= 670;	SG-IP-650/670-KI- γ -Al ₂ O ₃
	Hidrotermalna	T1= 550; T2= 770;	HT-IP-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃
Aluminijum- izopropoksid	Hidrotermalna	T1= 750; T2= 770;	HT-IP-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃
	Refluks	T1= 550; T2= 770;	HT-IP-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃
Aluminijum- izopropoksid	Refluks	T1= 750; T2= 770;	HT-IP-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃
	Sol-gel	T1= 550; T2= 770;	SG-TS-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃
Aluminijum- trisekbutoksid	Sol-gel	T1= 750; T2= 770;	SG-TS-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃

3.3. Ispitivanje fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora

3.3.1. Ispitivanje teksturalnih svojstava katalizatora

Metoda zasnovana na niskotemperaturnoj adsorpciji/desorpciji azota (N_2), urađena na instrumentu Micrometrics ASAP 2010, korišćena je za određivanje teksturalnih svojstava katalizatora, u koje spadaju: specifična površina, distribucija pora po veličini i dimenzije (srednji prečnik i zapremine) pora. Prema Brunauer-Emmett-Teller (BET) jednačini/metodi izračunata je specifična površina [166]. Distribucija pora po veličini je računata po metodi Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [167], a podaci su korišćeni iz desorpcionih kriva. Prema BJH desorpciji izračunat je srednji prečnik pora, a krive distribucije pora su dobijene uz pomoć Kelvinove jednačine i odgovarajućeg kompjuterskog programa [163,165,167,168].

3.3.2. Ispitivanje struktur(al)nih svojstava katalizatora

Na instrumentu Philips APD-1700 (difraktometar) sa Cu-antikatomom i monohromatorom na 40 kV i 55 mA urađena je difrakciona analiza X-zracima za određivanje kristalne strukture testiranih katalizatora (kristalne faze, veličina kristalita). Na osnovu rezultata XRD analize, prosečne veličine kristalita su računate iz širine na polovini visine difrakcionog maksimuma, po Šererovoj (Scherrer) jednačini [163,165]:

$$d = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

gde je:

- d – veličina zrna kristalita (nm)
- λ – talasna dužina X-zračenja (nm)
- β – širina pika na polovini visine (rad)
- θ – Bragov (Bragg) ugao difrakcije pika ($^\circ$).

3.3.3. Ispitivanje morfoloških svojstava katalizatora

Primenjena je metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), za ispitivanje morfoloških svojstava serije sintetisanih katalizatora. Prilikom ispitivanja korišćen je instrument JEOL, JSM- 6460LV i to pri naponu ubrzanja od 25 kV i uvećanju u opsegu od 1000 do 100.000x sa rezolucijom od 5 nm [163,165].

3.3.4. Određivanje termičkih/termijskih svojstava katalizatora

U cilju određivanja termičkih stabilnosti ispitivanih katalizatora, kao i faznih transformacija, izvršena je diferencijalna termalna analiza (DTA) i termogravimetrijska analiza (TG). U ispitivanju termijskih svojstava katalizatora korišćen je instrument Derivatograph MOM (M-1000), a merenja su vršena u statičkim uslovima i temperaturnom opsegu 25-1000 °C sa brzinom zagrevanja od 10 °C min⁻¹.

3.3.5. Ispitivanje površinskih (kiselinsko-baznih) svojstava katalizatora

Metoda infracrvene spektroskopije (FTIR) sa Furijeovom transformacijom primenjena je za određivanje površinskih svojstava katalizatora. U sprovedenom istraživanju, korišćen je FTIR spektrometar tipa Thermo Nicolet Nexus 670, a opseg snimanja je bio od 4.000 do 400 cm⁻¹, sa rezolucijom od 2 cm⁻¹. Priprema uzoraka za snimanje FTIR tehnikom, izvršena je mešanjem konkretnih uzoraka sa KBr-om (spektroskopske čistoće) u odnosu 1:10, a potom i pravljenjem pastila u predviđenom alatu na hidrauličnoj presi sa opterećenjem od 5 t. Snimanje pripremljenih pastila izvršeno je u navedenom regionu talasnih brojeva, a rezultujući spektri ukazuju na karakteristične funkcionalne grupe katalitičkog materijala, odnosno dalje služe kao osnova za utvrđivanje baznih katalitički aktivnih centara na površini katalizatora. Za određivanje baznih karakteristika sintetisanih/pripremljenih kalijumom modifikovanih γ -Al₂O₃ katalizatora izvršeno je napanje uzoraka fenolom kao referentnim jedinjenjem za određivanje površinske baznosti katalizatora.

Bazna svojstva sintetisanih/pripremljenih katalizatora osim FTIR metodom, ispitivana su i uz pomoć Hammett-ovih indikatora. Hammett-ova metoda se zasniva na praćenju promene boje indikatora koji su u kontaktu sa površinom katalizatora. U sprovedenom istraživanju korišćeni su sledeći indikatori: bromtimol-plavo ($H_{0-} = 7.2$), fenolftalein ($H_{0-} = 9.8$), 2,4-dinitroamin ($H_{0-} = 15.0$) i 4-nitroanilin ($H_{0-} = 18.4$). Raspon odnosno opseg baznosti koje su primenjeni indikatori pokrivali, kreće se u granicama od 7,2 do 18,4 [163,165].

3.4. Ispitivanje katalitičke aktivnosti (test-reakcije)

3.4.1. Ispitivanje katalitičkih aktivnosti sintetisanih katalizatora u reakciji transesterifikacije – dobijanje biogoriva-biodizela

Kao test-reakcija za ispitivanje katalitičke aktivnosti serije sintetisanih/pripremljenih katalizatora odabrana je metanoliza komercijalno dostupnog suncokretovog ulja tipa "Sunce" koje se proizvodi u Somboru. Ekonomski posmatrano isplativije je bilo možda odabrati ulje soje, palme ili uljane repice koja se u svetu koriste za proizvodnju biodizela zbog nižih proizvodnih troškova, međutim na našim prostorima se proizvodi suncokretovo ulje. Takođe, pri odabiru ulja uzeta su u obzir istraživanja vezana za uticaj SMK na bazno heterogeno-katalizovanu transesterifikaciju, pa je zbog toga odabrano rafinisano ulje koje ima nizak sadržaj SMK. Preliminarna sprovedena istraživanja ukazivala su na odsustvo aktivnosti sintetisanih nanokristalnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nosača katalizatora u širokom opsegu procesnih/reakcionih parametara, usled verovatno nedovoljne baznosti površine i nedostatka aktivnih centara na površini. Zato je u test reakcijama uglavnom ispitana serija sintetisanih/pripremljenih kalijum-jodidom modifikovanih nanokristalnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatora. Postupak izvođenja metanolize tekao je u šaržnim uslovima. Za ispitivanje katalitičke aktivnosti upotrebljene su sledeće hemikalije/materijali: suncokretovo ulje tip "Sunce" (proizvođača Sombor A.D.), metanol (J.T.Baker čistoće HPLC-grade), oleinska kiselina (Sigma Aldrich Co. čistoće $\geq 99\%$), *n*-heksan (Sigma Aldrich Co. HPLC-grade), tetrahidrofuran (Sigma Aldrich Co. HPLC-grade), aceton (Sigma Aldrich Co. HPLC-grade), di-hlormetan (J.T.Baker čistoće HPLC-grade), hloroform (Sigma Aldrich Co. HPLC-grade).

3.4.2. Reakciona postavka

Da bi se obezbedilo potpuno ispitivanje uticaja raličitih reakcionih parametara na katalitičke performance, koje će sintetisani katalizatori ostvarivati u metanolizi suncokretovog ulja, izvedene su test-reakcije u šaržnim uslovima.

3.4.2.1. Reakciona postavka na atmosferskom pritisku

Izvođenje test-reakcija na atmosferskom pritisku podrazumevalo je upotrebu standardne refluks aparature prikazane na Slici 3.3. Upotrebljen je standardni refluks (kuglični) kondenzator, reakcija je vođena u balonu sa okruglim dnom, uz upotrebu magnetne mešalice. Izvestan broj ispitivanja katalitičke aktivnosti sintetisanih katalizatora urađen je u ultrazvučnoj kadi i nešto drugačijoj aparaturi.

Da bi se obezbedilo potpuno ispitivanje aktivnosti testiranih katalizatora u reakciji transesterifikacije i zavisnost katalitičkih performansi od reakcionih/procesnih parametara, varirani su sledeći parametri:

- Molarni odnos metanola prema ulju - ispitivani molarni odnosi: 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1, 21:1;
- Mehaničko mešanje - ispitano na magnetnoj mešalici pri različitim brzinama i to: 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 obrtaja u minuti (o/min);
- Ultrazvučno mešanje - frekvenca ultrazvuka 40 KHz;
- Maseni udeo katalizatora u reakcionoj smeši - ispitani maseni udeli: 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3;
- Reakciono vreme - ispitana vremena reakcije: 1h; 2h; 3h; 4h; 5h;
- Kinetika reakcije - uzorci uzimani na svakih 20 min u trajanju od 5h;
- Temperatura reakcije - ispitivana temperatura reakcije: 20; 30; 40; 50; 65 °C;

Sa obzirom na brojne varijacije u pripremi katalizatora (metode sinteze, prekursor, temperature aktivacije), dobijen je veliki obim rezultata koji je omogućio temeljnu analizu uticaja procesnih parametara na katalitičke performanse koje su sintetisani/pripremljeni katalizatori ostvarivali u metanolizi suncokretovog ulja.



Slika 3.3. Izgled šaržne reakcione refluks aparature

3.4.2.2. Ispitivanje uticaja prisustva SMK, vode i ko-solvenata

Kako su glavni nedostaci bazno heterogeno-katalizovane transesterifikacije ulja značajna osetljivost na prisustvo slobodnih masnih kiselina (SMK) i vode, prilikom izrade ove disertacije, ispitan je uticaj prisustva SMK i vode na krajnje katalitičke performace, koje će odabrani katalizator ostvariti u metanolizi suncokretovog ulja. Ovaj uticaj ispitan je na sledeći način:

- Ispitivanje uticaja prisustva SMK: Pri odabranim optimalnim reakcionim uslovima (ostalim) koji su fiksirani, ispitan je uticaj sadržaja SMK, tako što je u reakcionu smešu umesto čistog suncokretovog ulja, dodata smeša (ulja i oleinske kiseline) sa sledećim masenim udelima oleinske kiseline u ulju: 0,5; 1; 2,5; 5; 10%;
- Ispitivanje uticaja prisustva vode: Pri odabranim optimalnim reakcionim uslovima (ostalim) koji su fiksirani, ispitan je uticaj sadržaja vode, tako što je u reakcionu smešu umesto čistog suncokretovog ulja, dodata smeša (ulja i vode) sa sledećim masenim udelima vode u ulju: 0,5; 1; 2,5; 5; 10%.

Usled mogućeg pozitivnog uticaja ko-solvenata u više-faznoj reakcionoj smeši na smanjenje maseno prenosnih ograničenja, pri izradi ove disertacije u svrhu određivanja uticaja ko-solvenata na metanolizu suncokretovog ulja u prisustvu odabranog katalizatora, izabrani su

sledeći ko-solventi (rastvarači): *n*-heksan, tetrahidrofuran, aceton, di-hlormetan, hloroform. Ovaj uticaj ispitivan je na sledeći način:

- Ispitivanje uticaja prisustva ko-solventa: Pri odabranim optimalnim reakcionim uslovima (ostalim) koji su fiksirani, ispitan je uticaj sadržaja ko-solven(a)ta, tako što je u reakcionu smešu umesto čistog suncokretovog ulja, dodata smeša (ulja i ko-solventa) sa sledećim masenim udelima ko-solven(a)ta u ulju: 5; 10; 15; 20; 25%;

3.4.2.3. Ispitivanje ponovne upotrebe katalizatora

Jedna od glavnih mogućih prednosti upotrebe heterogeno-katalizovane metanolize suncokretovog ulja mogla bi biti ponovna upotreba katalizatora, sa što jednostavnijom međuciklusnom obradom katalizatora, iz tog razloga ispitana su tri različita tipa ponovne upotrebe katalizatora, a to su:

- rad katalizatora u ciklusima bez međuciklusne obrade - Podrazumeva ponovnu upotrebu korišćenog katalizatora jednostavnim odvajanjem katalizatora putem centrifuge i ponovnu upotrebu katalizatora u sledećem šaržnom ciklusu pri istim procesnim parametrima,
- rad katalizatora u ciklusima sa međuciklusnom obradom - Podrazumeva ponovnu upotrebu korišćenog katalizatora jednostavnim odvajanjem katalizatora putem centrifuge njegovo intenzivno ispiranje *n*-heksanom, potom sušenje u sušnici na 110 °C i ponovnu upotrebu katalizatora u sledećem šaržnom ciklusu pri istim procesnim parametrima,
- rad katalizatora nakon regeneracije - Podrazumeva ponovnu upotrebu korišćenog katalizatora jednostavnim odvajanjem katalizatora putem centrifuge njegovo intenzivno ispiranje *n*-heksanom, potom sušenje u sušnici na 110 °C i ponovnu aktivaciju (kalcinaciju) pri identičnim temperaturnim uslovima pod kojima je prvobitno aktiviran i na kraju ponovnu upotrebu katalizatora u sledećem šaržnom ciklusu pri istim procesnim parametrima,

Ovo ispitivanje izvršeno je pri odabranim optimalnim uslovima/parametrima procesa uz korišćenje odabranog sintetisanog/pripremljenog katalizatora.

3.4.2.4. Reakciona postavka na povišenom pritisku

Za izvođenje test reakcija na povišenom pritisku, upotrebljen je šaržni reaktor tipa Parr 4520 prikazan na Slici 3.4. Radna zapremina upotrebljenog reaktora je 2 dm³, temperaturni opseg rada reaktora je do 350 °C, a maksimalni radni pritisak je 200 bar. Reaktor je opremljen mehaničkom mešalicom sa regulacijom brzine mešanja. Katalizator se smešta u predviđenu nepokretnu korpicu zapremine 150 cm³. Mikroprocesorski modul uređaja Parr 4848, koji je povezan sa reaktorom Parr 4520 omogućavanja trostruku regulaciju parametara (brzine mešanja, temperature i pritiska).

Prema rezultatima dobijenim za aktivnosti katalizatora na atmosferskom pritisku (pri različitim procesnim parametrima), odabrani su optimalni parametri (molarni udeo katalizatora, molarni odnos metanola prema ulju, brzina mešanja, vreme reakcije), da bi se obezbedilo ispitivanje aktivnosti testiranih katalizatora u reakciji transesterifikacije i zavisnost katalitičkih performansi od reakcionih/procesnih parametara pri povišenom pritisku i temperaturi, varirani su sledeći parametri:

- Temperatura reakcije - ispitivana temperatura reakcije: 80; 90; 100; 110; 120 °C
- Reakcioni pritisak - 5; 10; 15; 20 bar;



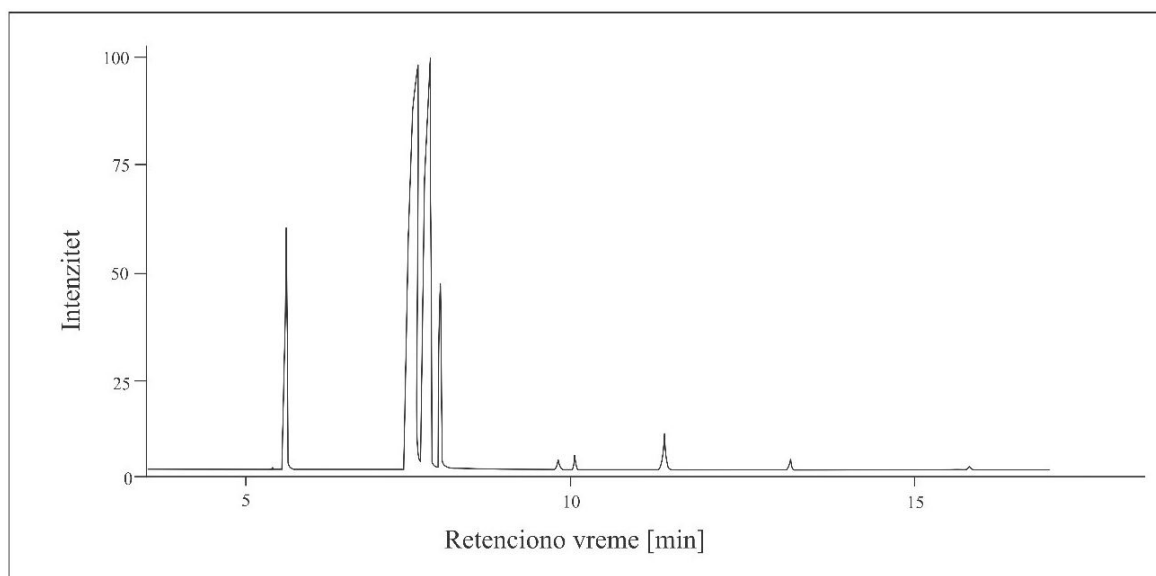
Slika 3.4. Parr-ov reaktor serije 4520 sa procesorskom jedinicom Parr 4848

3.4.2.5. Ispitivanje deaktivacije katalizatora usled izdvajanja kalijuma

Da bi se utvrdila mogućnost otpuštanja baznih grupa sa površine katalizatora u toku reakcije, koja može dovesti do deaktivacije katalizatora usled gubitka katalitički aktivnih centara, izvršeno je ispitivanje pomenutog efekta u test reakciji. Za ovo ispitivanje, upotrebljeni su odabrani optimalni uslovi/parametri reakcije, serija katalizatora postavljena je u reakcionu probu koja sadrži samo metanol, bez suncokretovog ulja. Nakon završetka reakcione probe, metanol je odvojen od katalizatora centrifugiranjem i odvojeni metanol (koji potencijalno sadrži kalijumova jedinjenja), iskorišćen je u sledećem reakcionom ciklusu sa suncokretovim uljem bez prisustva katalizatora. Katalizator koji je prethodno bio u reakcionoj probi samo sa metanolom, upotrebljen je za novi reakcioni ciklus, ali uz prisustvo nove količine čistog metanola i suncokretovog ulja. Poređenjem dobijenih rezultata izvedenih reakcionih proba za konverziju suncokretovog ulja do metil-estara može se utvrditi potencijalno otpuštanje baznih grupa sa površine katalizatora i potencijalni doprinos homogene katalize.

3.4.3. Karakterizacija upotrebljenog ulja u procesu transesterifikacije

Za određivanje katalitičke aktivnosti serije sintetisanih/pripremljenih katalizatora u transesterifikaciji korišćeno je, kako je već navedeno, suncokretovo ulje tipa "Sunce" proizvođača Sombor A.D. Da bi se odredio masno-kiselinski sadržaj ovog ulja, urađena je potpuna metanoliza ulja u test reakciji sa metanolom u prisustvu natrijum-metoksida. Homogeno-katalizovana reakcija metanolize urađena je rastvaranjem čistog natrijuma u metanolu i dodavanjem suncokretovog ulja tipa "Sunce" u reakcionu smešu uz jako mešanje pri refluks temperaturi metanola u trajanju od 2h. Nakon završetka reakcije proizvodi reakcije ispitani su na gasno-masenom spektrofotometru tipa (Shimadzu DC-9A, GC-MS). Sadržaj vlage u korišćenom ulju bio je ispod 0,1 % masenih procenata, a sadržaj SMK ispod 0,2% masenih procenata. Na osnovu GC-MS analize ispitanih metil-estara (MEMK), određen je procentualni maseni odnos masnih kiselina u korišćenom ulju. Na Slici 3.5. prikazan je gasno-maseni hromatogram dobijenih metil-estara.



Slika 3.5. Gasno-maseni spektar MEMK korišćenog ulja

Rezultat ispitivanja masno-kiselinskog sastava prikazan je u Tabeli 3.2.

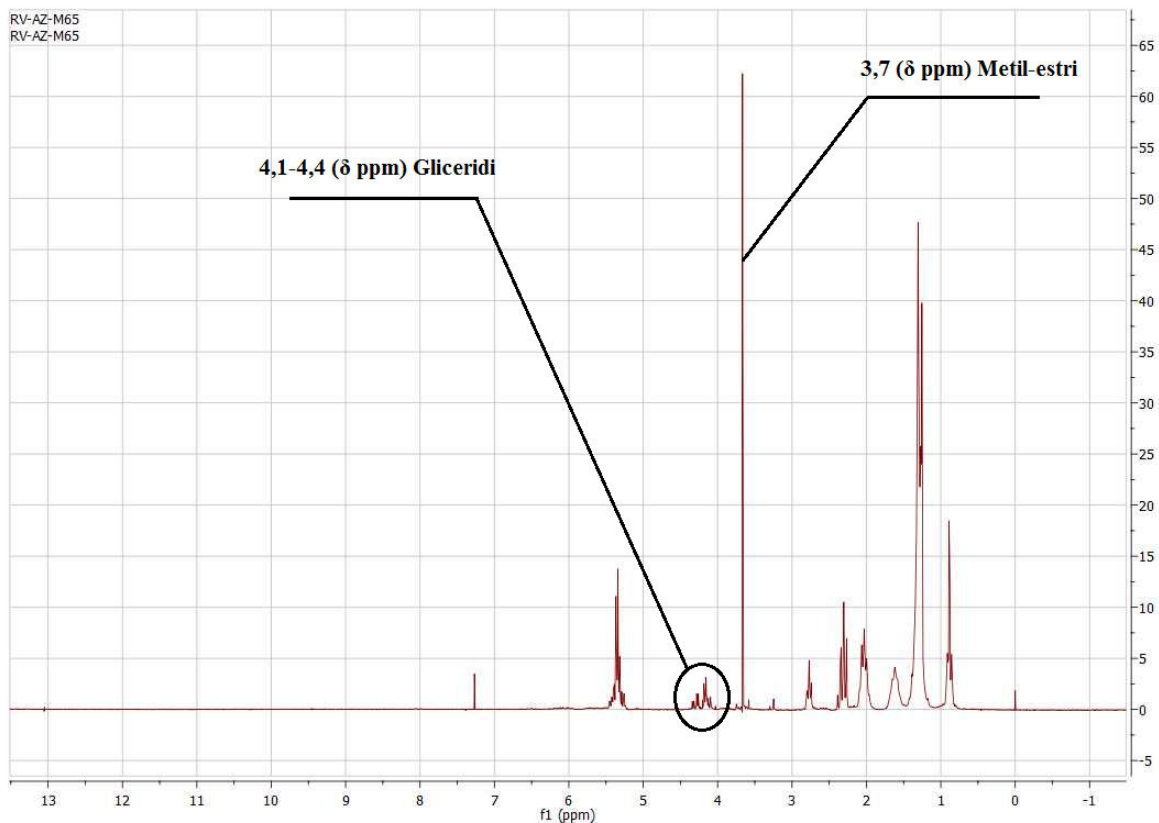
Tabela 3.2. Masno-kiselinski sastav upotrebljenog ulja "Sunce"

Masna kiselina	Broj C atoma i dvostrukih veza	Formula	Maseni (%)
Palmitinska	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	9,21
Stearinska	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	6,45
Oleinska	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	19,32
Linolna	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	61,2
Eikosenoidna	20:1	$C_{20}H_{38}O_2$	1,1
Behenska	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$	1,73
Lignocerinska	24:0	$C_{22}H_{48}O_2$	0,63
Ostale	-	-	0,36

3.4.4. Analiza dobijenih metil-estara (MEMK) i određivanje konverzije

Kako je već spomenuto u teorijskom delu disertacije da prilikom proizvodnje biodizela dolazi do poteškoća u razdvajanju dobijenih proizvoda reakcije (korišćen je katalizator u prahu), tokom izrade ove disertacije došli smo do sličnih zapažanja. Zbog toga u cilju određivanja molskog prinosa MEMK (katalitičke aktivnosti koje je serija sintetisanih/pripremljenih katalizatora u reakciji transesterifikacije ostvarivala), odlučili smo se za ^1H NMR tehniku za određivanje konverzije triglicerida u metil-estre. Ispitivanja su izvršena na instrumentu Bruker (400 MHz). Da bi smo izdvojili potpuno čistu smešu MEMK i neizreagovanih (mono-, di- i triglicerida) i razdvojili je od katalizatora, vode i metanola, pristupili smo sledećim koracima u cilju pripreme uzorka za ^1H NMR analizu i određivanje konverzije reakcije:

- razdvajanje čvrste faze (katalizatora) - urađeno je na centrifugi i preostali rastvor je proceden,
- razdvajanje organske (tečne) faze - smeša proizvoda reakcije je po izdvajanju katalizatora podvrgnuta ekstrakciji hloroformom u levku za razdvajanje (nekoliko puta je ispirana vodom sa dodatkom male količene NaCl kako bi se omogućilo lakše razdvajanje vodenog i organskog sloja),
- potom je izdvojena organska faza odvojena dekantovanjem i procedena je preko anhidrovanog magnezijum-sulfata kako bi se uklonila zaostala voda i potpuno osušila,
- odabrani uzorak potom je rastvoren u deuterohloroformu (CDCl_3) i uzorku je dodat tetrametilsilan (TMS) interni standard,
- nakon pripreme uzorak je snimljen ^1H NMR tehnikom.



Slika 3.6. ^1H NMR hromatogram (uzorka) proizvoda metanolize suncokretovog ulja

Prema metodi koju je definisao Knothe [169] određivan je molarni prinos MEMK. Prema toj metodi maksimum/pik na pomeranju (δ) oko 3,7 ppm (singlet) je karakterističan signal/pik za metil-estre masnih kiselina, dok je multiplet na oko 4,1-4,4 ppm karakterističan signal/pik za gliceride (mono-, di- i trigliceride). Molarni prinos MEMK je izračunat upotrebom Mestrenova softvera i integraljenjem karakterističnih pikova/signala/maksimuma, prema jednačini koju je definisao Knothe [169]:

$$C_K = 100 \times \left(\frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{AG}} \right)$$

gde je:

- C_K - molarni prinos MEMK
- I_{ME} - integraciona vrednost signala/pika karakterističnog za metil-estre (3,7 ppm)
- I_{AG} - integraciona vrednost signala/pika karakterističnog za gliceride (4,1-4,4 ppm).



4. Rezultati i diskusija

4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija nosača katalizatora na bazi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Kao što je već pomenuto u eksperimentalnom delu, preliminarna (sprovedena) istraživanja ukazala su na odsustvo aktivnosti sintetisanih nanokristalnih/nanostrukturnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nosača katalizatora u širokom opsegu korišćenih procesnih/reakcionih parametara, usled (verovatno) nedovoljne baznosti površine i nedostatka katalitički aktivnih centara na površini. Iz tog razloga, sprovedena diskusija podeljena je na fizičko-hemijsku karakterizaciju nosača katalizatora i aktivnih katalizatora (kalijum jodidom promotorovanih/modifikovanih nosača/nanokristalnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

4.1.1. Teksturalne karakteristike nosača katalizatora na bazi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Parametri teksturalnih karakteristika (BET specifična površina, srednji prečnik pora i zapremina pora određena prema BJH metodi) serije nosača katalizatora na bazi nanokristalnih/nanostrukturnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetisanih iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksida i aluminijum-trisekbutoksida), pri različitim temperaturama kalcinacije (550, 650, 750 °C) i različitim metodama sinteze (sol-gel, hidrotermalna, refluks), sumirani su u Tabeli 4.1 [163, 165, 170].

Tabela 4.1. Teksturalne karakteristike nosača katalizatora na bazi nanokristalnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BET specifična površina, srednji prečnik pora i zapremina pora prema BJH metodi)

Uzorak	Specifična površina $S_{\text{BET}}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	Srednji prečnik pora (nm)	Zapremina pora $(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$
SG-IP-550- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	315,18	5,12	0,4016
SG-IP-650- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	236,24	5,91	0,4091
SG-IP-750- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	196,82	6,69	0,4171
HT-IP-550- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	273,32	4,71	0,3924
HT-IP-750- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	181,75	6,32	0,4075

RE-IP-550- γ -Al ₂ O ₃	297,96	4,99	0,3970
RE-IP-750- γ -Al ₂ O ₃	193,59	6,42	0,4123
SG-TS-550- γ -Al ₂ O ₃	335,22	5,25	0,4125
SG-TS-750- γ -Al ₂ O ₃	206,21	6,98	0,4217

Određena BET specifična površina za uzorak SG-IP-550- γ -Al₂O₃, sintetisan sol-gel metodom sinteze iz aluminijum-izopropoksida i kalcinisan na 550 °C iznosi 315,18 m²g⁻¹ (Tabela 4.1.), što prema literaturnim podacima predstavlja nešto nižu vrednost od ranije publikovanih [171]. Navedeno (razlike u teksturalnim svojstvima dobijenih nosača katalizatora) je zbog primenjenih različitih postupaka pripreme/metoda sinteze katalitičkih materijala i drugačijih primenjenih termijskih tretmana u ovom istraživanju i navedenom istraživanju drugih autora [171].

Srednji prečnik pora uzorka SG-IP-550- γ -Al₂O₃ od 5,12 nm i zapremina pora od 0,4016 cm³g⁻¹ mogu biti relativno povoljni i mogu obezbediti difuziju/transfer reaktanata do katalitičkih aktivnih centara (oko 2,5 nm je dimenzija molekula metil-oleata) [163]. Povoljna vrednost srednjeg prečnika pora i zapremine pora mogu garantovati efikasniji transport dopanta/modifikatora površine nosača i njegovu bolju disperziju na površini i/ili u zapremini nosača prilikom potonje primene tzv. vlažne impregnacije kod hemijske modifikacije.

Upotreba nešto više temperature kalcinacije za uzorak SG-IP-650- γ -Al₂O₃ sintetisan sol-gel postupkom sinteze iz aluminijum-izopropoksida i kalcinisan na 650 °C, dovodi do značajnog smanjenja BET specifične površine na 236,24 m²g⁻¹, ali i do uvećanja srednjeg prečnika pora sa 5,12 nm na/do 5,91 nm (Tabela 4.1.), što može biti posledica/rezultat konsolidacije materijala usled procesa prekomernog/neželjenog sinterovanja i densifikacije čestica nosača katalizatora primenom viših temperatura kalcinacije [163, 172]. Analogna zapažanja mogu se registrovati i kod uzorka SG-IP-750- γ -Al₂O₃ sintetisanog/pripremljenog identičnim postupkom iz istog prekursora, ali kalcinisanog na temperaturi 750 °C, gde dolazi do dodatnog smanjenja BET specifične površine na vrednost 196,82 m²g⁻¹, ali i do uvećanja srednjeg prečnika pora do 6,69 nm, usled procesa konsolidovanja materijala na visokoj temperaturi.

Evidentno je, takođe, da upotreba različitih metoda pripreme/sinteze ima značajan uticaj na vrednosti BET specifične površine i srednjeg prečnika pora, što je prikazano u Tabeli

4.1. BET specifična površina za uzorak HT-IP-550- γ -Al₂O₃, sintetisan/pripremljen hidrotermalnom metodom (povišen pritisak i temperatura) iz aluminijum-izopropoksida i kalcinisan na 550 °C, iznosi 273,32 m²g⁻¹, dok je vrednost srednjeg prečnika pora od 4,71 nm najmanja u seriji svih sintetisanih nosača katalizatora. Primetno je da uzorak HT-IP-550- γ -Al₂O₃ sintetisan hidrotermalnom metodom sinteze/pripreme ima i najmanju zapreminu pora 0,3924 cm³g⁻¹ među svim sintetisanim nosačima katalizatora. Kod uzorka HT-IP-750- γ -Al₂O₃, usled primene veće temperature kalcinacije dolazi do prekomernog sinterovanja i redukcije BET specifične površine na 181,75 m²g⁻¹, ali i do znatnog uvećanja srednjeg prečnika pora na vrednost 6,32 nm. Sve navedene razlike u odabranim parametrima teksture katalizatora uzrokovane različitom prirodom prekursora nosača, primenjenim metodama sinteze i termijskim tretmanima mogu imati uticaj i na finalna katalitička svojstva katalizatora dobijenih hemijskim modifikacijama i/ili dopiranjima nosača.

Za razliku od hidrotermalne metode sinteze/pripreme nosača katalizatora, refluks metoda ispostavila se povoljnijom od hidrotermalne procedure (razlika temperature procesa) u pogledu postizanja povoljnijih teksturalnih svojstava materijala, preciznije - nešto većih vrednosti BET specifične površine, pa se uzorci RE-IP-550- γ -Al₂O₃ i RE-IP-750- γ -Al₂O₃ karakterišu BET specifičnim površinama (297,96 m²g⁻¹ i 193,59 m²g⁻¹), respektivno.

Upoređujući primenu istog metoda sinteze/pripreme (sol-gel) nanostrukturnih γ -Al₂O₃ nosača katalizatora korišćenjem različitih prekursora, ispostavilo se da je upotreba aluminijum-trisekbutoksida povoljnija u odnosu na upotrebu aluminijum-izopropoksida (različit broj C atoma i različite dimenzije (molekula) alkoksida) u pogledu dobijanja materijala sa većom BET specifičnom površinom (335,22 m²g⁻¹ u odnosu na 315,18 m²g⁻¹).

Ukoliko se razmatra uticaj temperature kalcinacije (550 °C) unutar svih serija nosača katalizatora, nosač katalizatora SG-TS-550- γ -Al₂O₃ ima najveću BET specifičnu površinu 335,22 m²g⁻¹ i najveći srednji prečnik pora 5,25 nm u seriji svih uzoraka kalcinisanih na istoj temperaturi (550 °C). Uzorak SG-TS-750- γ -Al₂O₃ takođe ima najveću BET specifičnu površinu 206,21 m²g⁻¹ i najveći srednji prečnik pora 6,98 nm u seriji svih uzoraka kalcinisanih na istoj temperaturi kalcinacije (750 °C).

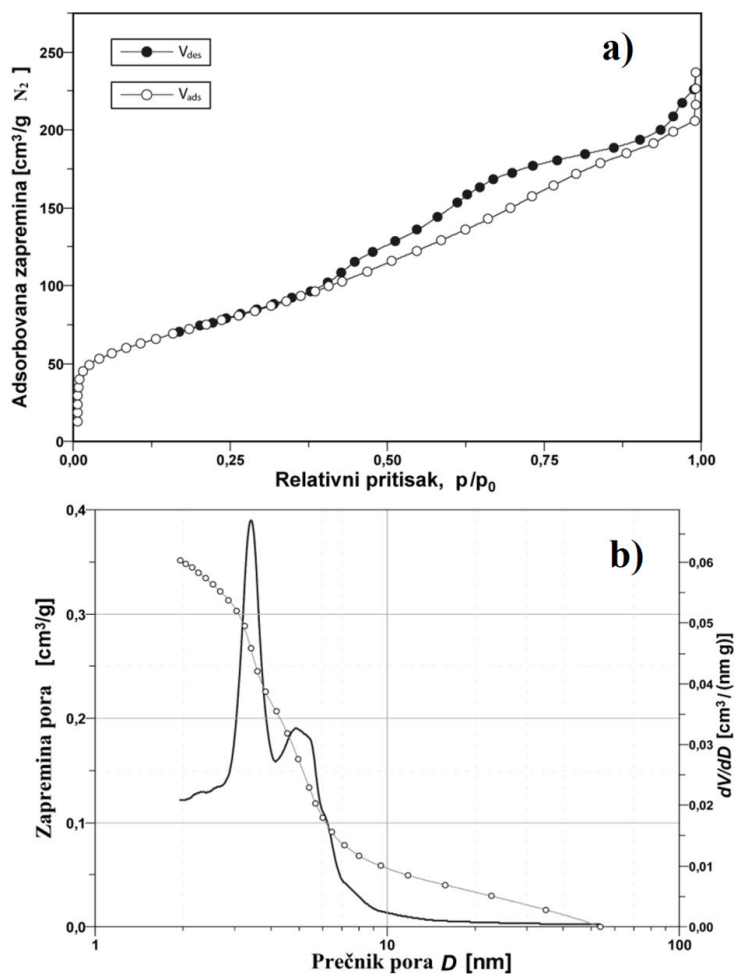
Očigledno je da različita priroda prekursora, drugačije primenjene metode sinteze i drugačije temperature termijskih tretmana utiču na parametre teksture materijala - nanostrukturnog nosača, što dalje može imati bitniji uticaj na finalne teksturalne karakteristike katalizatora (bez obzira što je opšta hemijska formula/sastav isti). Ovaj uticaj može biti afirmativan po pitanju finalnih katalitičkih performansi katalizatora u reakciji

transesterifikacije suncokretovog ulja, pri čemu uticaj parametara teksture može, ali ne mora biti od dominantnog/presudnog značaja za ostvarivanje ukupne katalitičke efikasnosti.

Prema dobijenim rezultatima za vrednosti srednjeg prečnika pora, može se primetiti da se serije svih sintetisanih/pripremljenih nosača katalizatora mogu okarakterisati dominantnim prisustvom mezopora, tj. da se porozni sistem sintetisanih/pripremljenih uzoraka nosača može okarakterisati kao mezoporozni. Takođe, primećuje se da povećanje temperature kalcinacije utiče na širenje-povećanje srednjeg prečnika pora (verovatna reorganizacija strukture (rast zrna) i/ili poroznog sistema (promena veličine, oblika i zapremine pora) na visokim temperaturama), ali i na smanjenje BET specifične površine, kao verovatna posledica/rezultat konsolidacije materijala, usled procesa prekomernog/neželjenog sinterovanja i densifikacije čestica nosača katalizatora primenom većih temperatura kalcinacije, što je primećeno kod svih uzoraka.

Prema dobijenim rezultatima o teksturalnim karakteristikama za nosače katalizatora, takođe je za očekivati da će razlike u teksturalnim svojstvima sintetisanih/pripremljenih uzoraka verovatno uticati na razlike u finalnoj disperziji promotora (KJ) - modifikatora na površini i/ili u zapremini nosača katalizatora prilikom primene tzv. vlažne impregnacije, pa samim tim i na verovatno povoljnije katalitičke performanse koje će sintetisani/pripremljeni katalizatori na različitim nosačima ostvarivati u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Može se primetiti, što je već napred navedeno - da pomenute karakteristike direktno zavise od izbora prekursora (hemijska priroda), odgovarajućih metoda sinteze, procesnih uslova sinteze, kao i primenjenog termijskog tretmana kalcinacije.

Na Slici 4.1. prikazane su (a) krive: izoterme adsorpcije/desorpcije tečnog azota i (b) distribucije/raspodele pora po veličini za nanostrukturni γ -Al₂O₃ nosač (katalizatora) SG-IP-550- γ -Al₂O₃.



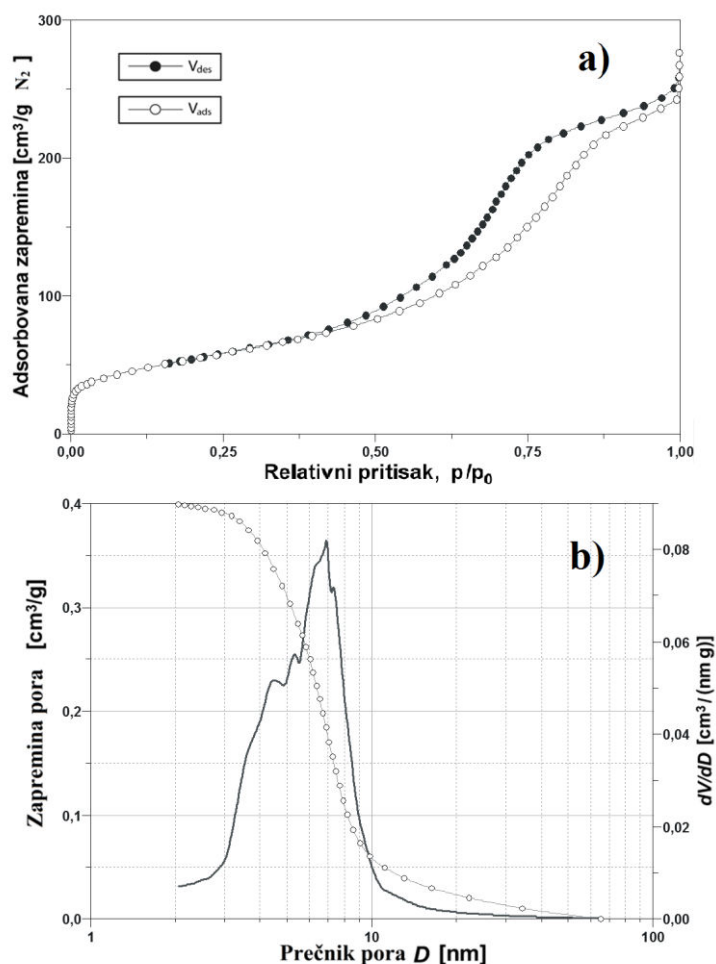
Slika 4.1. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma N₂ i b) distribucija/raspodela pora po veličini za nanostrukturni nosač katalizatora SG-IP-550- γ -Al₂O₃

Sa Slike 4.1. a) može se primetiti da uzorak SG-IP-550- γ -Al₂O₃ sintetisan/pripremljen sol-gel postupkom iz aluminijum-izopropoksida i kalcinisan na 550 °C, ima tipičan *s*-oblik sorpcione izoterme tipa IV sa histerezičnom petljom H5/(H4) prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [173, 174]. Karakterističan *s*-oblik tipa IV sorpcione izoterme u relaciji je sa kapilarnom kondenzacijom koja se javlja u mezoporama manjeg srednjeg prečnika (na granici mikro-mezo pore), dok tip H5/(H4) histerezisa ukazuje da je oblik pora kao tzv. boce za mastilo (sferoidalni oblik). Navedeno je karakteristično za mezoporozne materijale [173,174]. Procena oblika pora na osnovu histerezičnih petlji može se dati kao relativna ocena, jer se teorijski ustanovljene klasifikacije adsorpciono-desorpcionih izoterma i histerezičnih petlji (po IUPAC-u) odnose na idealizovane modele uređenih/uniformnih mezoporoznih materijala koji

najčešće bitno odstupaju od realnih materijala dobijenih u laboratorijskim, istraživačkim uslovima i/ili čak i na industrijskom nivou.

Raspodela veličina pora prikazana na Slici 4.1. b) za uzorak SG-IP-550- γ -Al₂O₃ ukazuje na bimodalnu distribuciju pora po veličini, tačnije uzorak poseduje veliki udeo pora po dimenziji/dijametru blizu granice mikro-mezo pora i značajno manji udeo tipičnih mezopora sa srednjim prečnikom pora oko 5 nm.

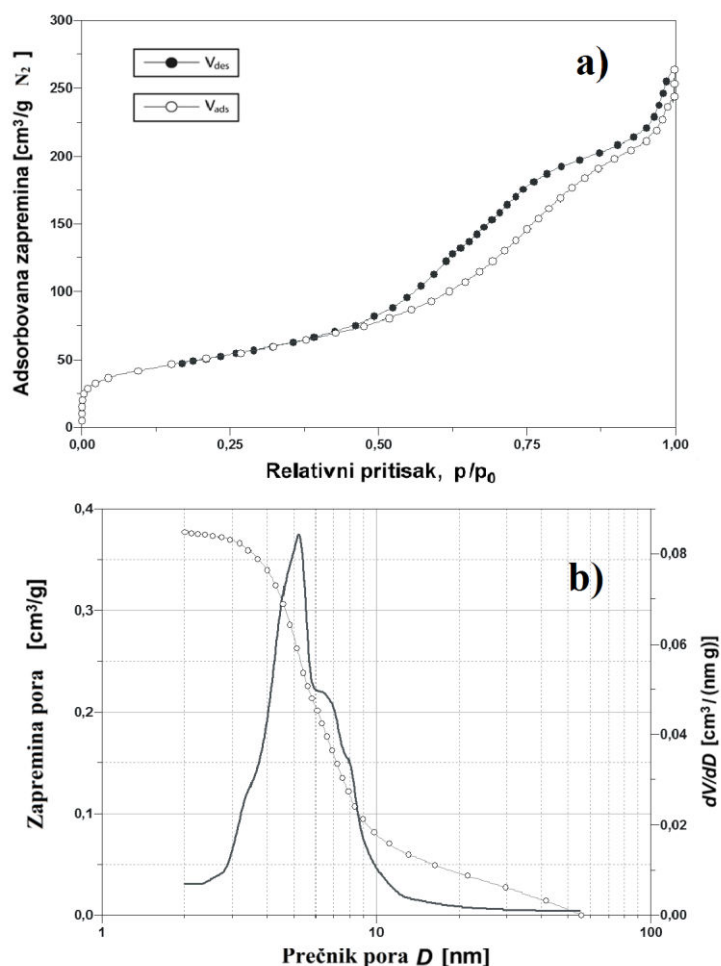
Na Slici 4.2. prikazane su: (a) krive izoterme adsorpcije/desorpcije azota i (b) distribucije/raspodele pora po veličini za nanostrukturni γ -Al₂O₃ nosač katalizatora SG-IP-750- γ -Al₂O₃.



Slika 4.2. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma N₂ i b) distribucija/raspodela pora po veličini za nanostrukturni nosač katalizatora SG-IP-750- γ -Al₂O₃

Prema dobijenim rezultatima za adsorpciono-desorpcionu izotermu tečnog azota prikazanu na Slici 4.2. a) za nanostrukturni nosač katalizatora SG-IP-750- γ -Al₂O₃, primećuje se da se pomenuti uzorak verovatno karakteriše tipom IV sorpcione izoterme sa H2 histerezisom prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [173, 174]. Navedene činjenice ukazuju na mezoporozni materijal sa prisustvom pora oblika pukotina i/ili pora uzanog otvora. Ovakav oblik pora dovodi se u vezu sa promenom oblika i zapremine pora usled primene više temperature kalcinacije, te neželjenog (prekomernog) sinterovanja.

Raspodela veličina pora prikazana na Slici 4.2. b) za uzorak SG-IP-750- γ -Al₂O₃ ukazuje da uzorak poseduje veliki udeo tipičnih mezopora sa srednjim prečnikom pora oko 7 nm. Uvećanje vrednosti srednjeg prečnika pora je verovatna posledica/rezultat konsolidacije materijala, usled procesa (prekomernog) sinterovanja čestica nosača katalizatora primenom većih temperatura kalcinacije.



Slika 4.3. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma N₂ i b) distribucija/raspodela pora po veličini za nanostrukturni nosač katalizatora HT-IP-750- γ -Al₂O₃

Na Slici 4.3. prikazane su: (a) krive izoterme adsorpcije/desorpcije tečnog azota i (b) distribucija/raspodela pora po veličini za nanostrukturalni γ -Al₂O₃ nosač katalizatora HT-IP-750- γ -Al₂O₃.

Prema dobijenim rezultatima za adsorpciono-desorpcionu izotermu azota prikazanu na Slici 4.3. a) za nanostrukturalni nosač katalizatora HT-IP-750- γ -Al₂O₃, pomenuti uzorak može se okarakterisati tipom IV sorpcione izoterme sa H2 histerezisom prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [173, 174]. Navedene činjenice, kao i u slučaju serija svih nanostrukturalnih nosača na bazi γ -Al₂O₃ koji su sintetisani/pripremljeni za potrebe istraživanja u okviru ove disertacije, ukazuju na mezoporozni materijal. Usled primena različitih temperatura kalcinacije, dolazi i do verovatne promene oblika i zapremine pora. U slučaju uzorka HT-IP-750- γ -Al₂O₃ prisutne su pore oblika pukotina i/ili pore uzanog otvora, verovatno zbog primenjene visoke temperature kalcinacije 750 °C ovog uzorka, te pojave sekundarnih tzv. tvrdih agregata i/ili aglomerisanih čestica. Ovo je u saglasnosti sa već pomenutom posledicom pojave neželjenog sinterovanja.

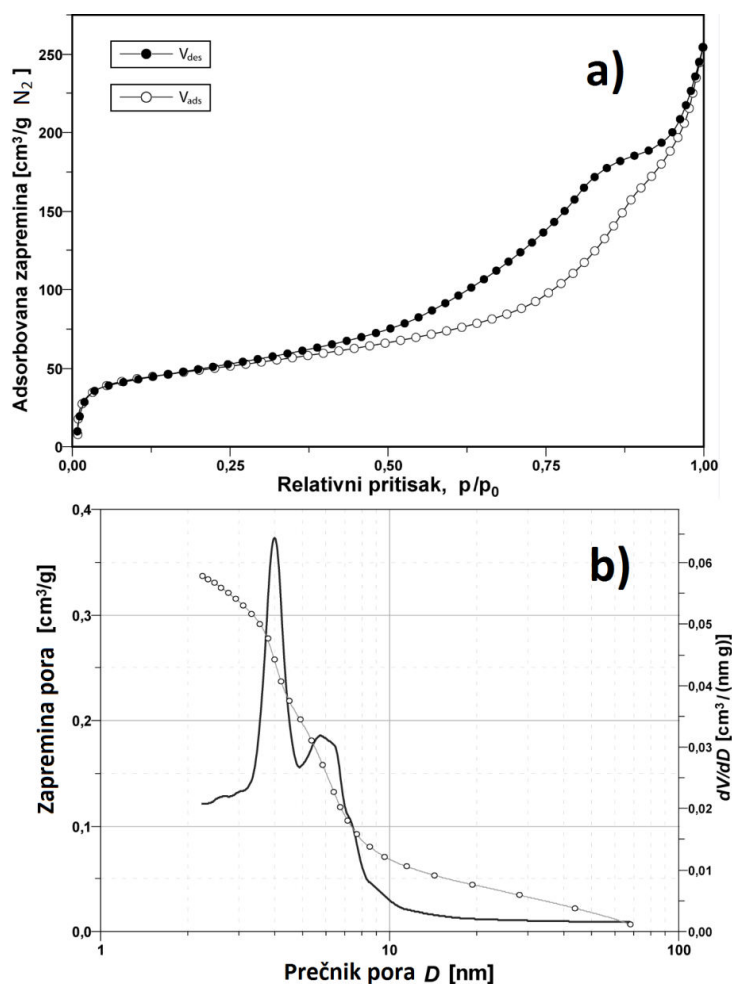
Raspodela veličina pora prikazana na Slici 4.3. b) za uzorak HT-IP-750- γ -Al₂O₃ ukazuje da uzorak poseduje veliki udeo tipičnih mezopora sa srednjim prečnikom pora oko 6 nm. Nešto niža vrednost srednjeg prečnika pora u odnosu na uzorak SG-IP-750- γ -Al₂O₃, verovatna je posledica primene drugog metoda sinteze, kao i procesnih uslova sinteze.

Na Slici 4.4. prikazane su: (a) krive izoterme adsorpcije/desorpcije tečnog azota i (b) distribucije/raspodele pora po veličini za nanostrukturalni γ -Al₂O₃ nosač katalizatora SG-TS-550- γ -Al₂O₃.

Sa Slike 4.4. a) može se primetiti da uzorak SG-TS-550- γ -Al₂O₃ sintetisan/pripremljen sol-gel postupkom iz aluminijum-trisekbutoksida i kalcinisan na 550 °C, ima tipičan s-oblik tipa IV sorpcione izoterme sa tipom H1 histerezisa prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [173, 174], što ukazuje na to da se dobijeni materijal karakteriše prisustvom mezopora, uglavnom uniformnog cilindričnog oblika jednakog prečnika (cilindra), koje mogu biti pogodne forme-oblika za obezbeđivanje kontakata faza katalizator - reaktant (čvrsto - tečno) na granici površina faza na katalitički aktivnim centrima katalizatora.

Raspodela veličina pora prikazana na Slici 4.4. b) za uzorak SG-TS-550- γ -Al₂O₃ ukazuje na bimodalnu distribuciju pora, uzorak poseduje veći udeo pora po dimenziji/srednjem prečniku blizu granice mikro-mezo pora i tipične mezopore sa srednjim prečnikom pora oko 5,5 nm.

Prema dobijenim rezultatima teksturalnih svojstava za seriju sintetisanih/pripremljenih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih/nanostrukturnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetisanih iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid), pri različitim temperaturama kalcinacije (550, 650, 750 °C) i različitim metodama sinteze (sol-gel, hidrotermalna, refluks), može se primetiti da se porozni sistem svih uzoraka može okarakterisati kao dominantno mezoporozni, ali i da oblik i veličina pora (zapremina i srednji prečnik) zavise direktno od izbora prekursora, metoda sinteze, procesnih uslova sinteze, kao i primenjenog termijskog tretmana kalcinacije.

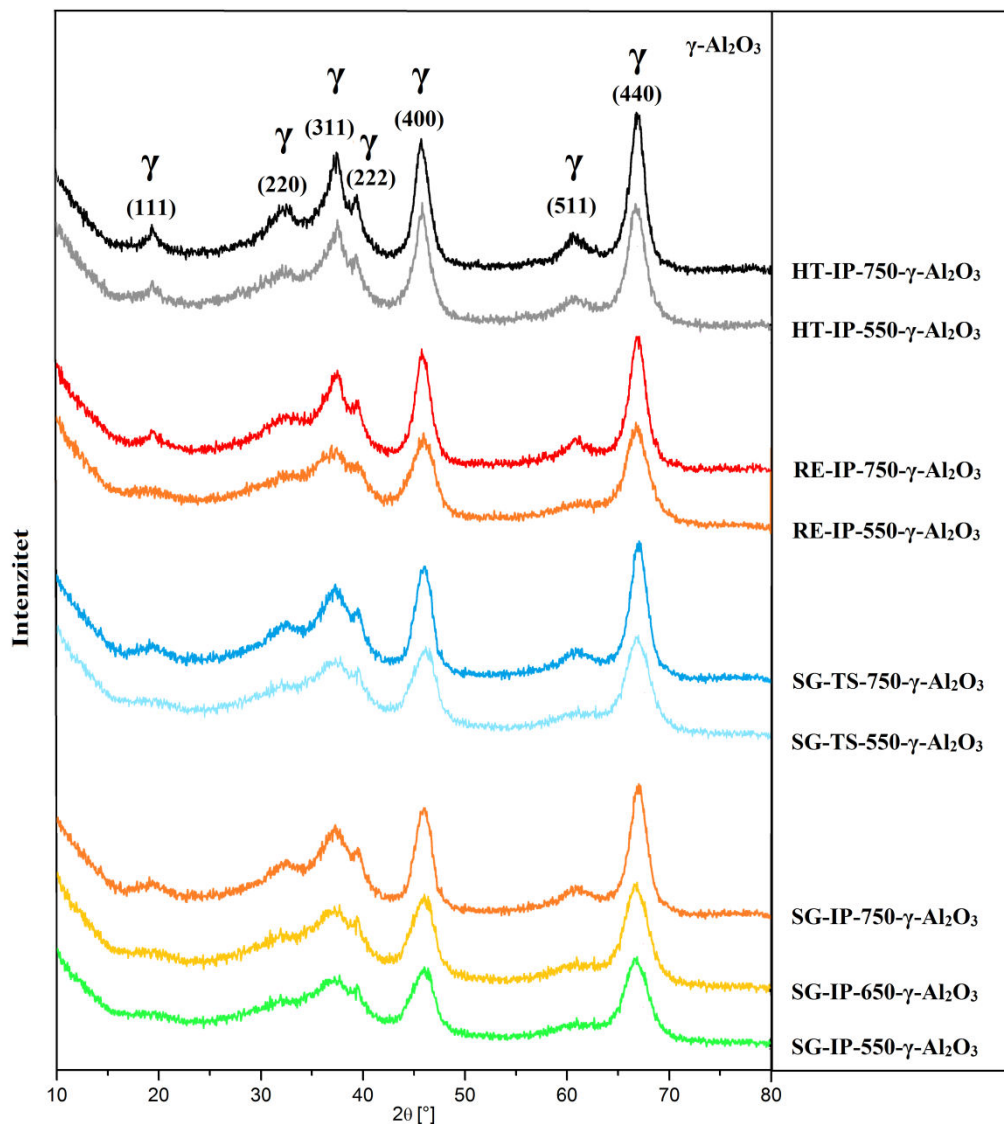


Slika 4.4. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma N_2 i b) distribucija/raspodela pora po veličini za nanostrukturni nosač katalizatora SG-TS-550- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Takođe iz dobijenih/sumiranih podataka teksturalnih svojstava serije sintetisanih/pripremljenih uzoraka nosača (Tabela 4.1., Slike 4.1.- 4.4.), može se primetiti da je uticaj izbora prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid) na teksturalna svojstva dobijenih nosača katalizatora imao verovatno manji efekat u odnosu na odabir metode sinteze, odnosno da su veći uticaj na teksturalna svojstva dobijenih uzoraka imale razlike u uslovima-procesnim parametrima sinteze u odnosu na izbor prekursora prema različitoj prirodi.

4.1.2. Struktur(al)ne karakteristike nosača katalizatora na bazi γ -Al₂O₃

Na Slici 4.5. prikazani su XRD difraktogrami serije nosača katalizatora na bazi nanokristalnih/nanostrukturnih γ -Al₂O₃ koji su sintetisani/pripremljeni iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksida i aluminijum-trisekbutoksida), pri različitim temperaturama kalcinacije (550, 650, 750 °C), te različitim metodama sinteze (sol-gel, hidrotermalna, refluks). Sa XRD difraktograma na Slici 4.5. može se uočiti da svi registrovani pikovi/difrakcione linije/maksimumi za seriju sintetisanih/pripremljenih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ -Al₂O₃ ($2\theta \sim 19,5^\circ; 32^\circ; 37,5^\circ; 39,5^\circ; 46^\circ; 61^\circ; i 66,7^\circ$), odgovaraju (poznatim) difrakcionim pikovima/maksimumima za γ -Al₂O₃ (prema JCPDS 00-010-0425), a odgovarajući Miller-ovi indeksi su: (111), (220), (311), (222), (400), (511), (440), respektivno [163, 165, 170, 175].



Slika 4.5. XRD difraktogrami serije sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ -Al₂O₃

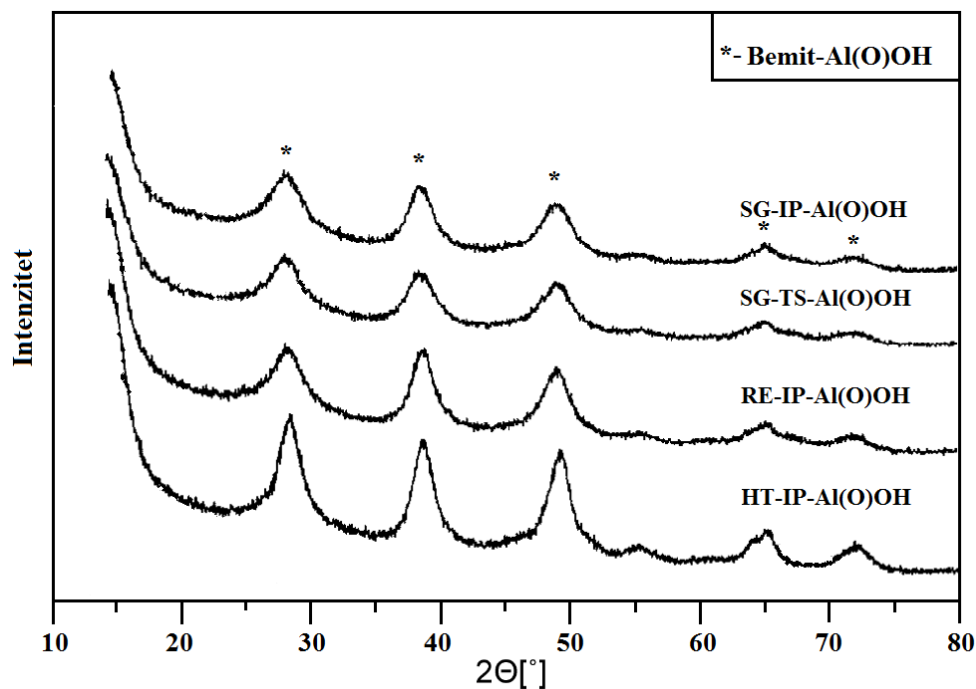
Prema dobijenim rezultatima struktur(al)nih svojstava za seriju sintetisanih/pripremljenih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ -Al₂O₃ sintetisanih iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid), pri različitim temperaturama kalcinacije (550, 650, 750 °C) i različitim metodama sinteze (sol-gel, hidrotermalna, reflux), može se primetiti sa Slike 4.5 da izgled X-zračnog difraktograma, tj. oblik difrakcionih linija, preciznije, intenzitet različitih difrakcionih linija/maksimuma i širina difrakcionih linija/maksimuma, odnosno - veličina kristalita, očigledno je, zavise od uslova pripreme/sinteze materijala i izbora prekursora (Tabela 4.2.).

Kako sledi iz preliminarnih (i konačnih) rezultata, u izradi ove disertacije dobijeni/pripremljeni su bemiti kao intermedijerne/(nestandardne prekursorske) hemijske vrste (γ -AlOOH, aluminijum-oksihidroksid), različitih fizičko-hemijskih svojstava kod konkretnih uzoraka usled korišćenja dva različita prekursora i tri različite metode sinteze, te je za očekivati da postoje i razlike u sintetisanim/pripremljenim nanokristalnim γ -Al₂O₃ nosačima katalizatora iz bemita. Prilikom dehidratacije bemita (γ -AlOOH, aluminijum-oksihidroksida) na povišenoj temperaturi (termijskim tretmanom/kalcinacijom) dolazi do fazne transformacije u γ -Al₂O₃. Kinetika ovog procesa je (manje ili više) kompleksnija i dešava se u nekoliko koraka – (pod)faza od kojih zavisi brzina procesa. Mehanizam fazne transformacije (iz bemita u oksid), primarno, podrazumeva nukleaciju γ -Al₂O₃ kristala na aktivnim centrima na površini bemita (γ -AlOOH), potom sledi faza rasta kristala γ -Al₂O₃ koji konačno prekriju čitavu površinu čestica bemita i formiraju kontinualni monosloj koji se sastoji od γ -Al₂O₃. Nakon ove faze, dalja dehidratacija bemita postaje otežana ukoliko se odigrao proces tzv. zapreminskog taloženja/kristalizacije oksida, zato što bi voda morala da difunduje kroz površinski sloj kompaktnog iskristalisalog γ -Al₂O₃ [176].

Razlike u stepenu kristaličnosti različitih uzoraka bemita, dobijenih različitim metodama sinteze, utiču znatno na kinetiku procesa fazne transformacije u γ -Al₂O₃, tako manji broj/deficit strukturnih defekata i ujedno potencijalnih aktivnih centara (potencijalnih nukleacionih centara) na bemitu sa visokim stepenom kristaličnosti dovodi do toga da je dehidratacija kontrolisana fazom nukleacije (navedeno može važiti za slučaj zapreminskog taloženja - kristalizacije); kod dehidratacije bemita sa manjim stepenom kristaličnosti (veći broj površinskih defekata i aktivnih centara) i većom poroznošću, faza nukleacije ne utiče na ukupnu kinetiku procesa, već verovatno faza rasta kristala (pomenuto se može odnositi na slučaj tzv. površinskog taloženja - kristalizacije). Termalna stabilnost sintetisanog/pripremljenog bemita može zavisiti od veličine čestica, pa tako veće čestice mogu imati veću termalnu stabilnost, tačnije - pokazivaće manju tendenciju ka daljem rastu, aglomeraciji i/ili agregaciji na povišenim temperaturama [176].

U izradi ove doktorske disertacije korišćene su tri različite metode sinteze, između ostalih i hidrotermalna, a prema literaturnim podacima - hidrotermalni tretman Al(OH)₃ dovodi do sinteze bemita sa visokim stepenom kristaličnosti već na 150 °C [177]. Osim toga, procesni uslovi se razlikuju za svaku od primenjenih metoda sinteze materijala, pa su tako dobijeni (intermedijerni) bemiti (aluminijum-oksihidroksidi) različitih fizičko-hemijskih svojstava.

Na Slici 4.6. prikazani su XRD difraktogrami serije bemit (aluminijum-oksihidroksida $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$), koji su sintetisani/pripremljeni iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid) i različitim metodama sinteze (sol-gel, hidrotermalna, refluks). Sa XRD difraktograma na Slici 4.6, može se uočiti da svi registrovani difrakcioni maksimumi za seriju sintetisanih/pripremljenih $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ ($2\theta \sim 28^\circ$; 38° ; 48° ; 65° ; i 72°), odgovaraju poznatim difrakcionim pikovima/linijama za $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ (prema JCPDS 01-083-2384) [175].



Slika 4.6. XRD difraktogrami serije sintetisanih/pripremljenih $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$

Može se primetiti sa Slike 4.6. da se sintetisani/pripremljeni $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ različitim metodama sinteze razlikuju po stepenu kristaličnosti i veličini kristalita, pa je $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ pripremljen sol-gel metodom sa najmanjim stepenom kristaličnosti, a $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ pripremljen hidrotermalnom metodom sa najvećim stepenom dehidracije i kristaličnosti (uticaj temperature i pritiska), što se slaže sa zapažanjima drugih autora [177]. Takođe, može se primetiti da veličina zrna kristalita dobijenih/pripremljenih $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ kristala zavisi od procesnih uslova i metoda sinteze (Tabela 4.2.).

Struktura γ -alumine se može opisati kao defektni spinel sa idealizovanom formulom $\text{Al}_{21\frac{1}{2}}\square_{2\frac{1}{2}}\text{O}_{32}$ (gde \square -predstavlja vakanciju ili praznu poziciju u strukturi) sa $Fd3m$ simetrijom

i kubnom kristalnom rešetkom (oko dominantne kristalne rešetke postoje naučne debate u literaturi, jer se kao moguća postavlja i tetragonalna) [177,178].

Pretpostavlja se da je fazna transformacija Al(O)OH u Al₂O₃ topotaktička i pseudomorfnna, što ukazuje da postoji povezanost između orijentacije bemita i njegovih derivata, što dalje implicira da kristali polimorfnog oblika zadržavaju isti oblik kao i njihov prekursor. Prema grupi autora, termalnim tretmanom, slojevi hidroksida sa bemita se dekomponuju, ali kiseonični slojevi ostaju netaknuti i stvaraju skelet γ -Al₂O₃ koji se konvertuje iz heksagonalne u kubičnu strukturu [179].

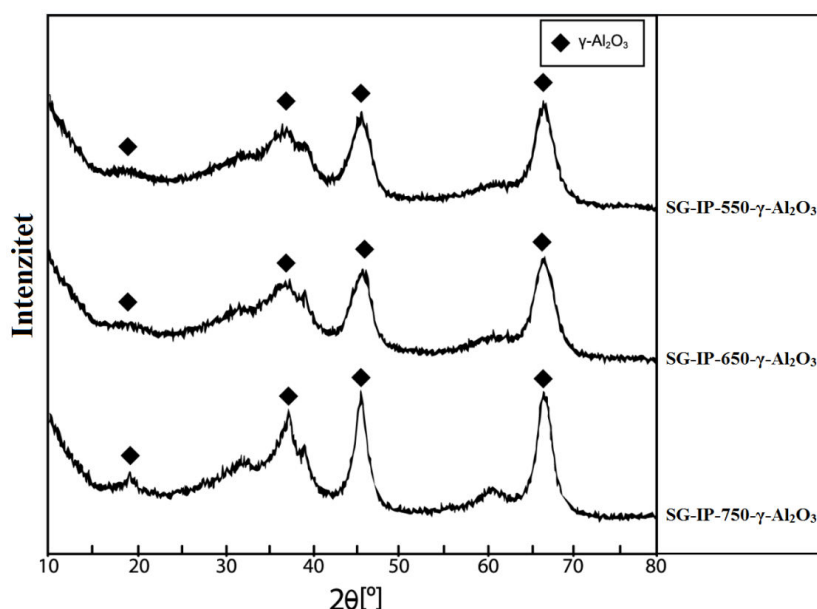
U Tabeli 4.2. prikazani su rezultati strukturnih karakteristika materijala (veličina kristalita), dobijeni primenom Šererove jednačine, sintetisanih nosača katalizatora na bazi γ -Al₂O₃, kao i rezultati strukturnih karakteristika dobijenih prekursora Al(O)OH. Veličina zrna - kristalita za nanostrukturni γ -Al₂O₃ proračunata je iz najintenzivnijeg pika (na $2\theta \sim 66,7^\circ$), dok je veličina zrna kristalita za nanostrukturni Al(O)OH dobijena iz intenziteta pika/difrakcione linije (na $2\theta \sim 28^\circ$).

Tabela 4.2. XRD - strukturalna svojstva serije sintetisanih nosača katalizatora na bazi γ -Al₂O₃ i serije sintetisanih/dobijenih Al(O)OH

Uzorak	Veličina zrna kristalita (nm)
SG-IP-550- γ -Al ₂ O ₃	7,24
SG-IP-650- γ -Al ₂ O ₃	9,05
SG-IP-750- γ -Al ₂ O ₃	11,59
HT-IP-550- γ -Al ₂ O ₃	10,32
HT-IP-750- γ -Al ₂ O ₃	14,45
RE-IP-550- γ -Al ₂ O ₃	8,03
RE-IP-750- γ -Al ₂ O ₃	12,09
SG-TS-550- γ -Al ₂ O ₃	7,04
SG-TS-750- γ -Al ₂ O ₃	11,11
SG-IP-Al(O)OH	2,61
SG-TS-Al(O)OH	2,42
RE-IP-Al(O)OH	4,21
HT-IP-Al(O)OH	5,83

Prema prikazanim rezultatima strukturnih svojstava serije sintetisanih/pripremljenih uzoraka nosača katalizatora na bazi γ - Al_2O_3 (Slika 4.5. i Tabela 4.2.) i serije sintetisanih/pripremljenih (intermedijera) prekursora $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ (Slika 4.6. i Tabela 4.2.), može se primetiti da odabir uslova sinteze/pripreme materijala, tj. odabir metode sinteze ima značajan uticaj na strukturna svojstva dobijenih uzoraka, ali i da strukturna svojstva dobijenih $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ utiču dalje na strukturu pripremljenih uzoraka nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3 (tzv. memorijski efekat u materijalu). Takođe, može se primetiti da je stepen kristaličnosti dobijenih uzoraka γ - Al_2O_3 iz $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ u zavisnosti, kako od stepena kristaličnosti prekursora (intermedijera – bemitita), tako i od temperature termijskog tretmana (kalcinacije). Dobijene vrednosti za veličinu (zrna) kristalita ukazuju da su pripremljeni uzorci nano-dimenzija (na nano-skali), što je svakako povoljno za katalitičku aktivnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Takođe, serija pripremljenih uzoraka γ - Al_2O_3 prema XRD difraktogramima, poseduje isključivo jednu ciljanu - željenu kristalnu fazu alumine, γ - Al_2O_3 , koja je verovatno veoma značajna za postizanje katalitičke aktivnosti hemijski promotorovanog i modifikovanog aluminijum(III)-oksida u procesu transesterifikacije suncokretovog ulja.

Na Slici 4.7., prikazani su XRD difraktogrami serije pripremljenih uzoraka nosača katalizatora sol-gel postupkom iz aluminijum-izopropoksida, koji su kalcinirani na tri različite temperature (550, 650, 750 °C).

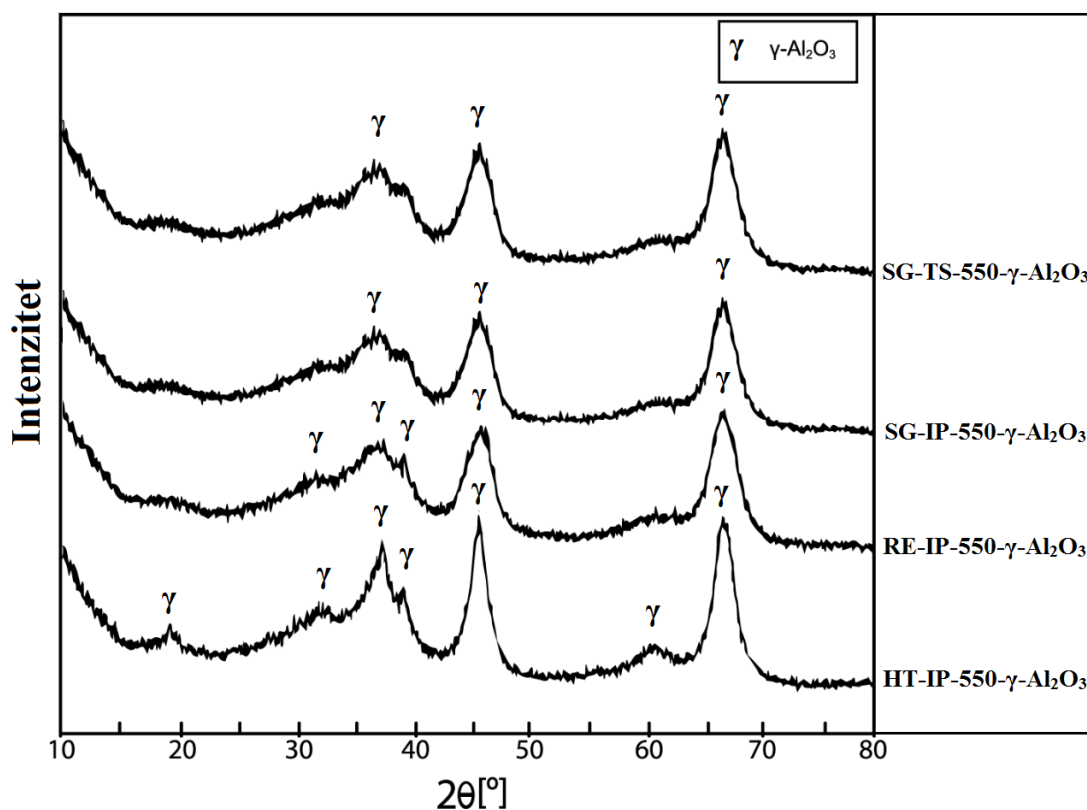


Slika 4.7. XRD difraktogram - Uticaj temperature kalcinacije na strukturna svojstva sintetisanih/pripremljenih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3

Prema dobijenim podacima o strukturnim svojstvima za uzorke SG-IP-550- γ -Al₂O₃, SG-IP-650- γ -Al₂O₃ i SG-IP-750- γ -Al₂O₃ (Slika 4.7. i Tabela 4.2.), može se primetiti da je povećanje temperature termijskog tretmana (kalcinacije) Al(O)OH, pripremljenog sol-gel postupkom iz aluminijum-izopropoksida, uticalo pre svega na uvećanje veličine zrna kristalita, ali i na stepen kristaličnosti dobijenih uzoraka. Uzorak SG-IP-Al(O)OH okarakterisan je malim stepenom uređenosti (kristaličnosti) sa veličinom zrna kristalita od oko 2,61 nm. Niska uređenost ovog uzorka može potencijalno ukazivati na izvestan stepen defekata na površini, koji mogu biti aktivni centri (potencijalna nukleaciona mesta) za dalju nukleaciju, dehidrataciju i faznu transformaciju u γ -Al₂O₃ kristale. Termijski tretman uzorka SG-IP-Al(O)OH na temperaturi od 550 °C uticao je na nukleaciju i rast čestica kristala γ -Al₂O₃ do 7,24 nm, što je uvećanje od skoro 3 puta. Dalji rast kristala sa povećanjem temperature do 750 °C doveo je do uvećanja kristalita do 11,59 nm (posledica/rezultat konsolidacije materijala, usled procesa prekomernog sinterovanja čestica nosača katalizatora primenom većih temperatura kalcinacije). Iz prikazanih rezultata, može se primetiti da povećanje temperature termijskog tretmana uzoraka utiče, osim na rast veličine kristalita i na oštrinu/sužavanje dobijenih XRD pikova/linija (signala), što ukazuje na uvećanje uređenosti-kristaličnosti strukture uzoraka sa povećanjem temperature. Razlike u uređenosti strukture, sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ -Al₂O₃, mogu potencijalno dovesti do razlika u formiranju aktivnih centara promotorovanjem γ -Al₂O₃, kalijum jodidom, usled razlika u broju površinskih defekata (potencijalnih aktivnih mesta za formiranje katalitičkih aktivnih centara) na nanokristalnim γ -Al₂O₃ uzorcima.

Takođe iz dobijenih/prikupljenih podataka strukturnih svojstava serije sintetisanih/pripremljenih uzoraka (Tabela 4.2., Slika 4.5. i Slika 4.6.), može se primetiti da je uticaj izbora prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid) na strukturna svojstva dobijenih uzoraka nosača katalizatora imao manji efekat u odnosu na odabir metode sinteze i temperature termijskog tretmana, odnosno da su veći uticaj na strukturna svojstva dobijenih uzoraka imale razlike u procesnim uslovima pripreme/sinteze materijala (temperature procesa) u odnosu na odabir prekursora prema hemijskoj prirodi i strukturi. Slična opažanja primećena su i za teksturalna svojstva serije dobijenih nosača katalizatora.

Na Slici 4.8. prikazani su XRD difraktogrami serije pripremljenih uzoraka nosača katalizatora različitim metodama sinteze (sol-gel, refluks, hidrotermalna) iz aluminijum-izopropoksida, kao i uzorak pripremljen sol-gel postupkom iz aluminijum-trisekbutoksida, koji su kalcinirani na 550 °C.



Slika 4.8. XRD difraktogram - Uticaj metoda sinteze i prekursora na strukturalna svojstva sintetisanih/pripremljenih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3

Kao što je već pomenuto, sa Slike 4.8. može se uočiti da odabir prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid) ima znatno manji uticaj na strukturalna svojstva dobijenih uzoraka kalciniranih na $550\text{ }^\circ\text{C}$, u odnosu na odabir metode sinteze, odnosno izbor procesnih uslova pripreme/sinteze – temperature termijskih tretmana – sušenja, (predkalcinacije) i kalcinacije. Može se primetiti da uzorci SG-TS-550- γ - Al_2O_3 i SG-IP-550- γ - Al_2O_3 imaju jasno definisane difrakcione pikove/linije ($2\theta \sim 37,5^\circ$; $46,0^\circ$; i $66,7^\circ$) sa Miller-ovim indeksima (311), (400) i (440) (prema JCPDS 00-010-0425) [163, 165, 170, 175].

Za uzorak RE-IP-550- γ - Al_2O_3 može se primetiti da su uslovi reflux metode - sinteze doveli do uvećanja stepena kristaličnosti pripremljenog uzorka aluminijum(III)-oksida u odnosu na uzorke sintetisane sol-gel metodom, kao i do pojave dodatna dva difrakciona maksimuma/linije ($2\theta \sim 32^\circ$; i $39,5^\circ$) sa Miller-ovim indeksima (220) i (222) (prema JCPDS 00-010-0425) [163, 165, 170, 175].

Uzorak HT-IP-550- γ - Al_2O_3 pripremljen hidrotermalnom metodom sinteze pokazuje najveći stepen kristaličnosti u odnosu na odabrane uzorke aluminijum(III)-oksida kalcinirane

na temperaturi od 550 °C, i kod njega je primetno formiranje dodatnih difrakcionih pikova/maksimuma u odnosu na uzorke nosača na bazi aluminijum(III)-oksida dobijene sol-gel metodom i refluks metodom sinteze ($2\theta \sim 19,5^\circ$; i 61°) sa Miler-ovim indeksima (111) i (511) (prema JCPDS 00-010-0425) [163, 165, 170, 175].

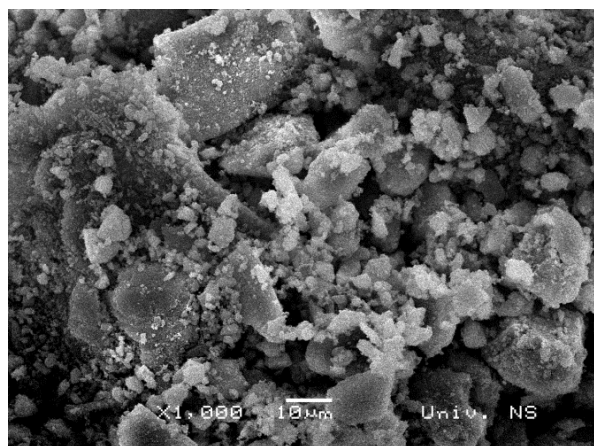
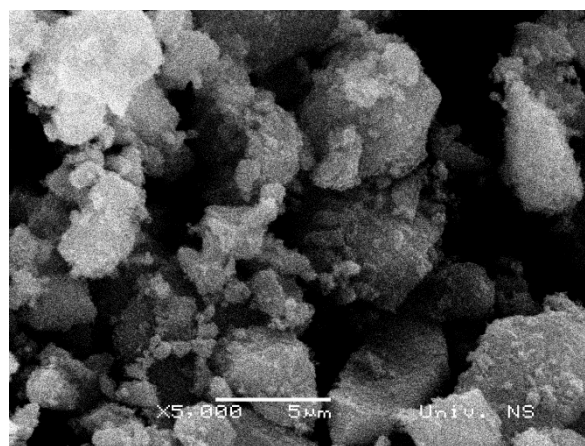
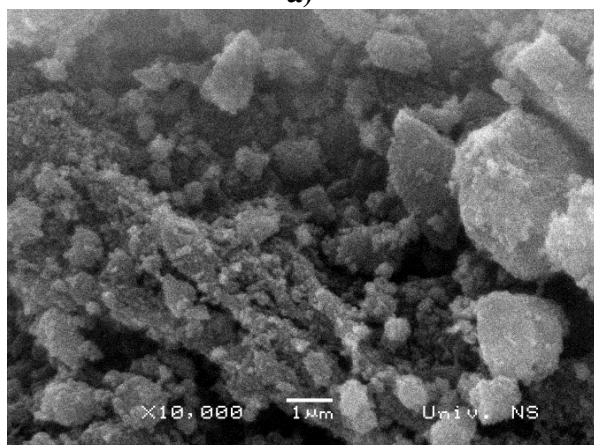
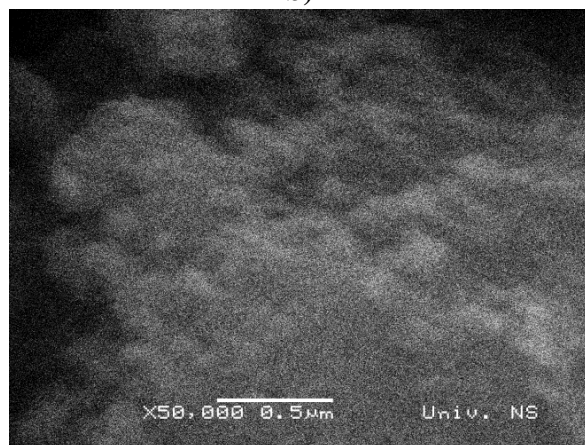
Na osnovu svih navedenih rezultata parametara strukturnih svojstava materijala, odnosno navedenih razlika u strukturnim svojstvima za seriju sintetisanih/pripremljenih nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ -Al₂O₃, koja su u sinergiji sa diskutovanim teksturalnim svojstvima, odnosno razlikama u teksturalnim svojstvima serije pripremljenih uzoraka nosača na bazi γ -Al₂O₃, moguće je očekivati razlike u finalnoj katalitičkoj aktivnosti serije katalizatora na bazi nanostrukturnog, kalijum-jodidom, promotorovanog γ -Al₂O₃. Može se pretpostaviti da bi razlike u strukturnim i teksturalnim svojstvima za seriju nosača katalizatora, mogle biti uzrok razlika u fizičko-hemijskim svojstvima i ukupnoj katalitičkoj efikasnosti serije pripremljenih katalizatora nakon promotorovanja/ugradnje kalijum-jodida. Može se pretpostaviti da bi navedene razlike u BET specifičnoj površini, zapremini, veličini i obliku pora, u sinergiji sa razlikama u uređenosti strukture, odnosno stepenu kristalčnosti, veličini kristalita, a samim tim i broju potencijalnih defekata u strukturi, mogle prouzrokovati razlike u formiranju katalitički aktivnih centara na i/ili u površini promotorovanog katalizatora.

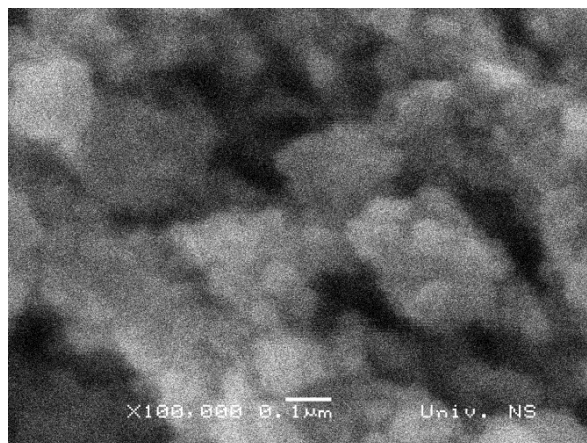
4.1.3. Morfološke karakteristike nosača katalizatora na bazi γ -Al₂O₃

Morfološke karakteristike sintetisanih/pripremljenih nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ -Al₂O₃, ispitane su upotrebom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Sa SEM mikrografa dobijenih materijala moguće je doći do relativno, više ili manje, preciznih procena o morfološkim svojstvima materijala (reljef površine, raspodela čestica po površini/zapremini materijala, njihova veličina, orijentacija čestica, itd).

Na Slici 4.9. prikazani su SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ -Al₂O₃, sintetisanog iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom i kalcinisanog na 550 °C, pri različitim uvećanjima. Sa prikazanih SEM mikrografa može se primetiti, pre svega, da je termičkom aktivacijom pri temperaturi od 550 °C došlo do formiranja morfologije (reljefa) nalik slabije definisanim/slabije uređenim heksagonalnim i/ili tetragonalnim strukturama na površini nosača katalizatora. Takođe, uočljiva je razvijena površina i specifična poroznost

dobijenog nosača katalizatora (Slika 4.9. a, b) pri uvećanju od 1.000 i 5.000 puta). Može se primetiti izvestan broj uočljivih primarnih čestica dimenzija na nano-skali, veličine do oko 10-15 nm (Slika 4.9. e), pri uvećanju od 100.000 puta) i izvestan broj aglomerisanih sekundarnih čestica, nešto izmenjenih dijametara i oblika u odnosu na primarne. Takođe sa SEM mikrografa (Slike 4.9. e)), može se uočiti prisustvo interkristaltnih i interaglomeratnih pora. SEM mikrografi uzorka SG-IP-550- γ -Al₂O₃ potvrđuju da se radi o materijalu sa razvijenom površinom i poroznim sistemom, kao i da su čestice materijala nanodimenzija, što je u saglasnosti sa određenim parametrima teksturalnih i strukturnih svojstava nosača katalizatora.

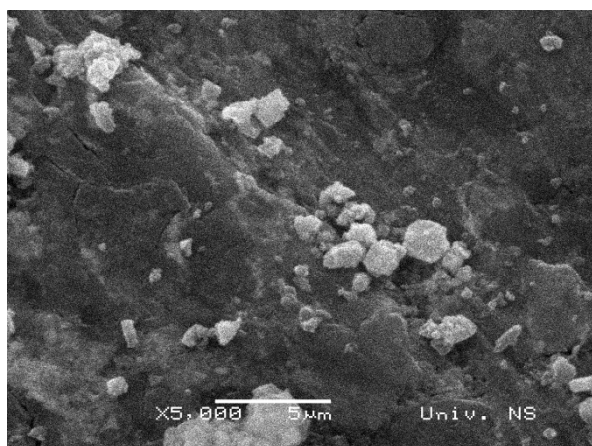
**a)****b)****c)****d)**



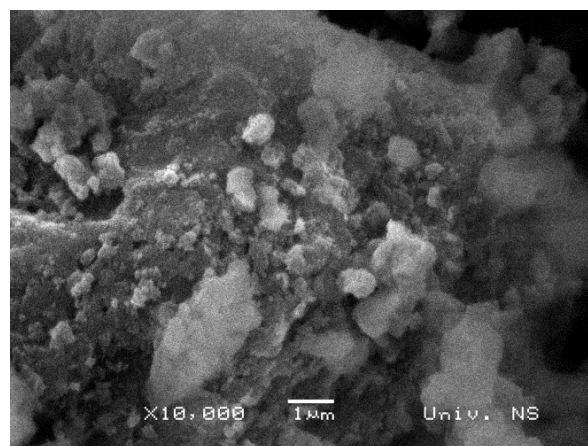
e)

Slika 4.9. SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ -Al₂O₃, sintetisanog iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom i kalcinisanog na 550 °C (SG-IP-550- γ -Al₂O₃) pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000; d) 50.000; e) 100.000 puta

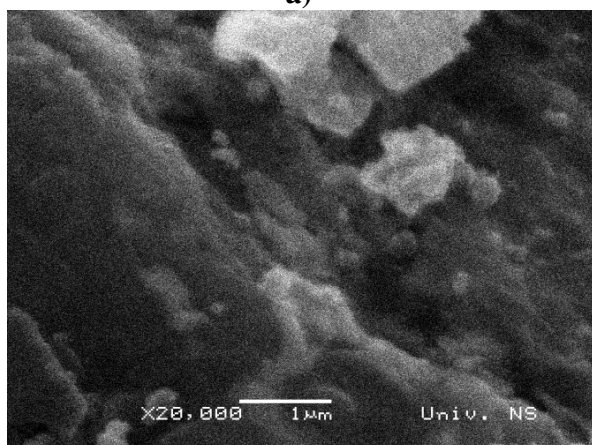
Na Slici 4.10. prikazani su SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ -Al₂O₃, sintetisanog/pripremljenog iz aluminijum-izopropoksida, refluks metodom i kalcinisanog na 550 °C, pri različitim uvećanjima.



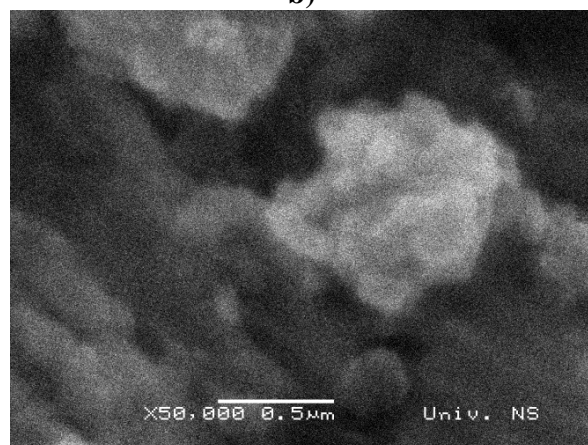
a)



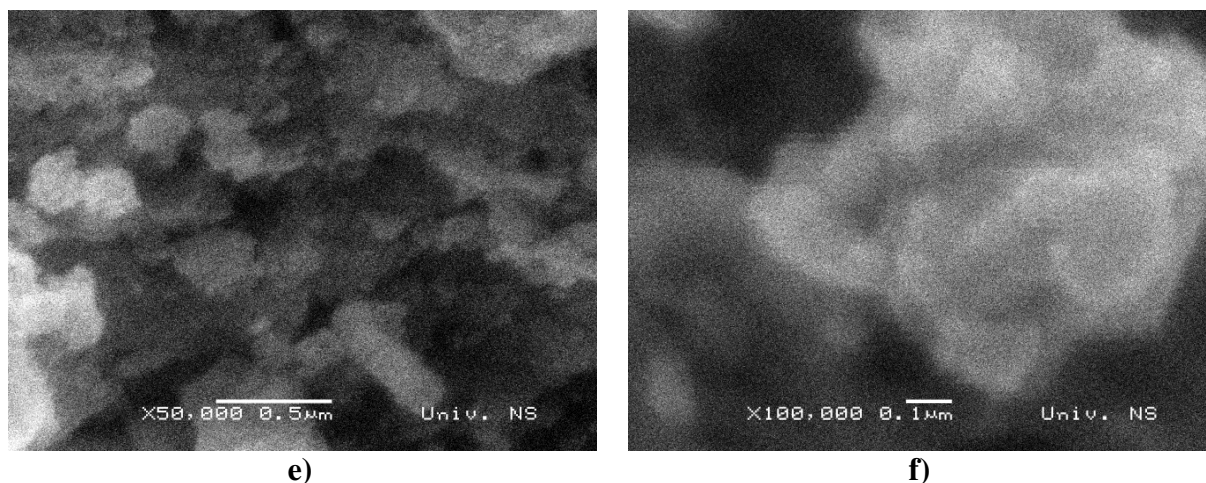
b)



c)



d)



Slika 4.10. SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , sintetisanog iz aluminijum-izopropoksida, refluks metodom i kalcinisanog na $550\text{ }^\circ\text{C}$ (RE-IP-550- γ - Al_2O_3) pri različitim uvećanjima: a) 5.000; b) 10.000; c) 20.000; d) 50.000; e) 50.000; f) 100.000 puta

Sa prikazanih SEM mikrografa, Slika 4.10., može se primetiti da je termička aktivacija na temperaturi od $550\text{ }^\circ\text{C}$, prouzrokovala formiranje reljefa površine materijala sa aglomerisanim česticama strukture približne deformisanoj heksagonalnoj (nepravilnoj heksagonalno-piramidalnoj) na površini nosača katalizatora. Uočljiva je razvijena površina i poroznost dobijenog nosača katalizatora (Slika 4.10. b) pri uvećanju od 10.000 puta). Može se primetiti i neujednačenost/neuniformnost dijametara aglomerisanih čestica. Primetan je izvestan manji broj primarnih čestica pomenute strukture dimenzija na nano-skali, veličine do oko 15-20 nm (Slika 4.10. f), pri uvećanju od 100.000 puta) i veći broj aglomerisanih sekundarnih čestica, slične strukture. Takođe sa SEM mikrografa (Slika 4.10. f), pri uvećanju od 100.000 puta), može se uočiti prisustvo interkristalitnih i interaglomeratnih pora. Teksturalne i strukturne osobine uzorka RE-IP-550- γ - Al_2O_3 , ukazuju da se radi o poroznom materijalu sa razvijenom specifičnom površinom i dimenzijama čestica na nano-skali, što je SEM metodom, koja je dopunska i manje precizna, potvrđeno.

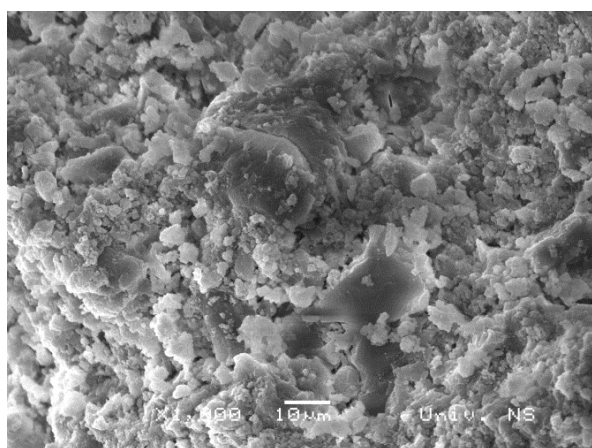
Na Slici 4.11., prikazani su SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , sintetisanog iz aluminijum-izopropoksida, hidrotermalnom metodom i kalcinisanog na $550\text{ }^\circ\text{C}$, pri različitim uvećanjima.

Sa SEM mikrografa na Slici 4.11., primećuje se da je reljef površine pripremljenog/sintetisanog uzorka HT-IP-550- γ - Al_2O_3 neuniforman i može se proceniti da je površina slabije razvijena u odnosu na iste kod uzoraka SG-IP-550- γ - Al_2O_3 i RE-IP-550- γ -

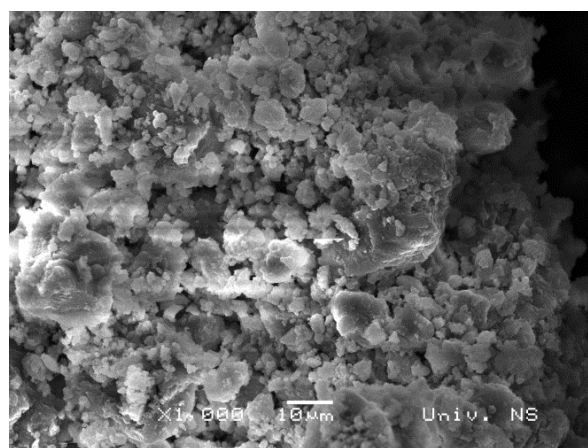
Al_2O_3 . Takođe, može se primetiti i umanjena specifična poroznost u odnosu na napred navedene uzorke. Sa Slike 4.11. e) (pri uvećanju od 50.000 puta), može se uvideti da morfologija površine i/ili bulk-a materijala, tačnije da struktura i forma sekundarnih čestica - aglomerata ima oštrije ivice/ravni kristalita nego u slučaju uzoraka SG-IP-550- γ - Al_2O_3 i RE-IP-550- γ - Al_2O_3 , što ukazuje na povećan stepen kristaličnosti ovog uzorka, što je već potvrđeno određivanjem strukturnih svojstava. Takođe sa Slike 4.11. e) (pri uvećanju od 50.000 puta), moguće je primetiti prisustvo interaglomeratnih i interkristalitnih pora. Primetan je izvestan broj primarnih čestica veličine do oko 20-25 nm (Slika 4.11. e), f) (pri uvećanju od 50.000 i 100.000 puta)) i veći broj aglomerisanih sekundarnih čestica oštrijih ivica.

Dobijeni/prikupljeni rezultati morfoloških osobina/karakteristika (SEM metodom) za uzorak HT-IP-550- γ - Al_2O_3 , ukazuju da se radi o materijalu sa nešto slabije razvijenom specifičnom površinom i poroznim sistemom, i sa česticama dimenzija na nano-skali (većeg dijametra u odnosu na prethodna dva nosača sintetisana sol-gel i refluks metodom).

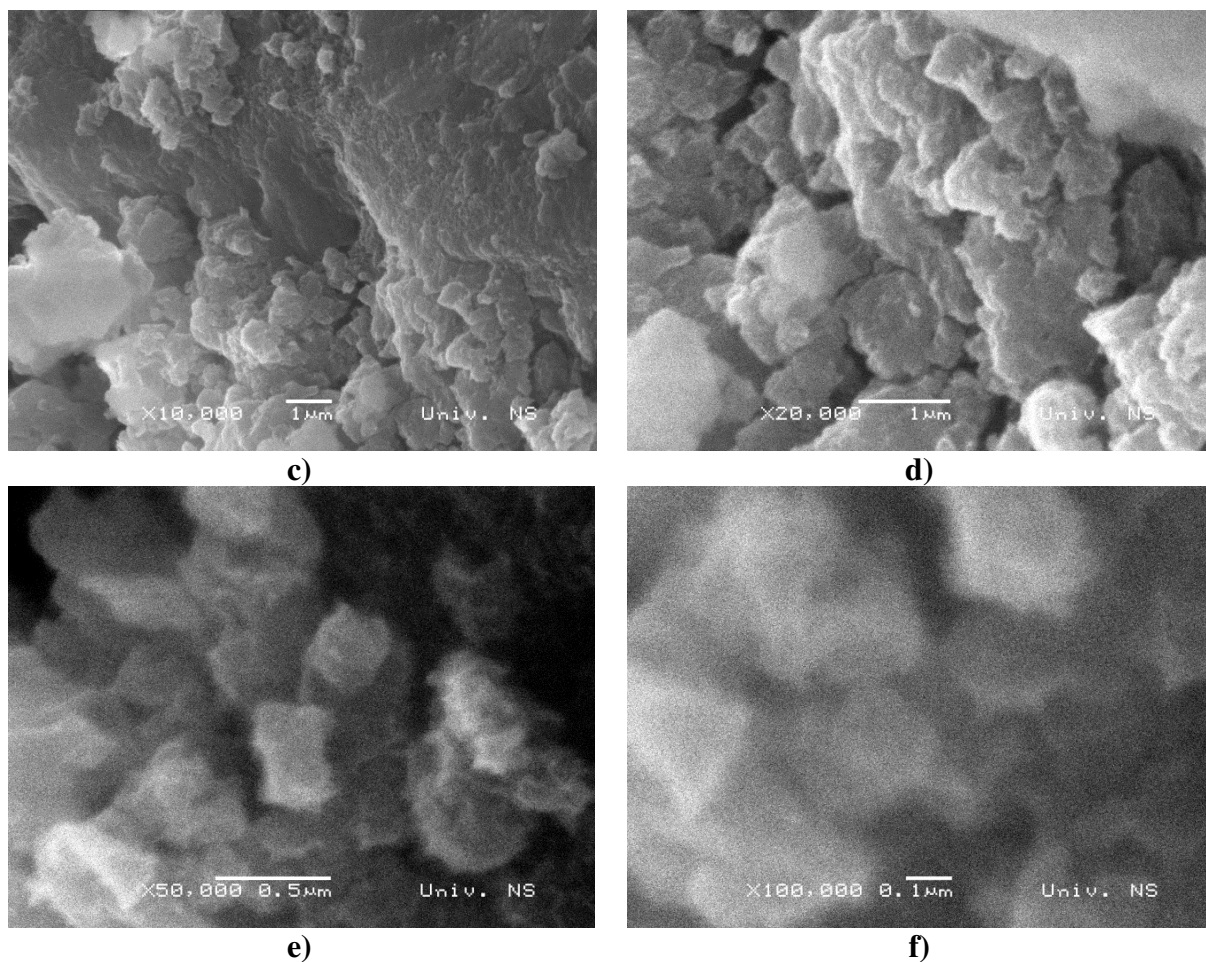
Ovde je potrebno imati u vidu da je SEM metoda dopunska i omogućava približni uvid/procenu; iz priloženih rezultata može se uvideti da postoji razlika u reljefu površine materijala, stepenu kristaličnosti uzorka koji je sintetisan hidrotermalnom metodom u odnosu na uzorke, koji su dobijeni sol-gel i refluks metodama, ove razlike najviše se registruju u pogledu topografskih karakteristika površine materijala i indirektno u razvijenosti specifične površine sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3 .



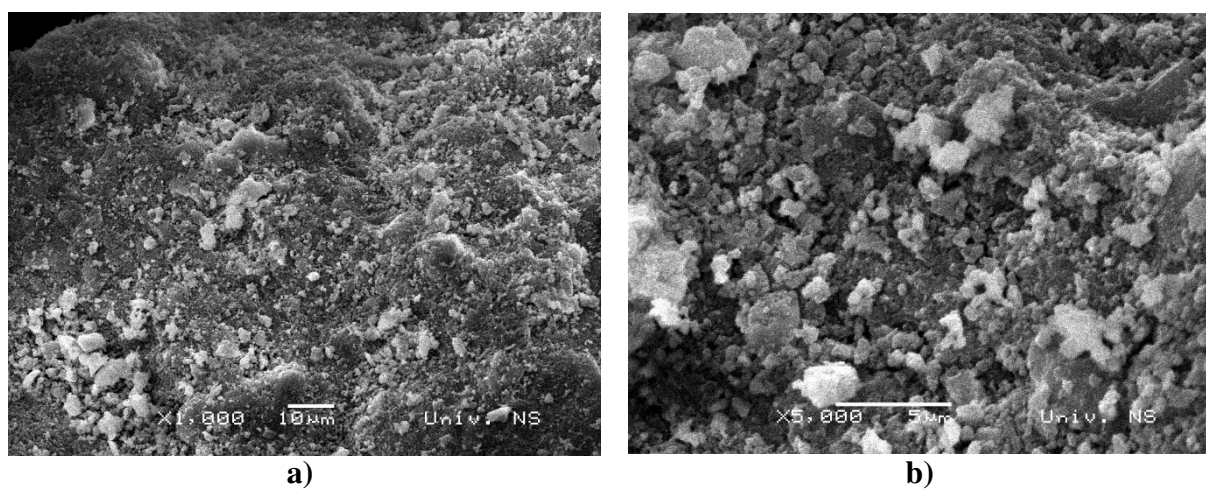
a)

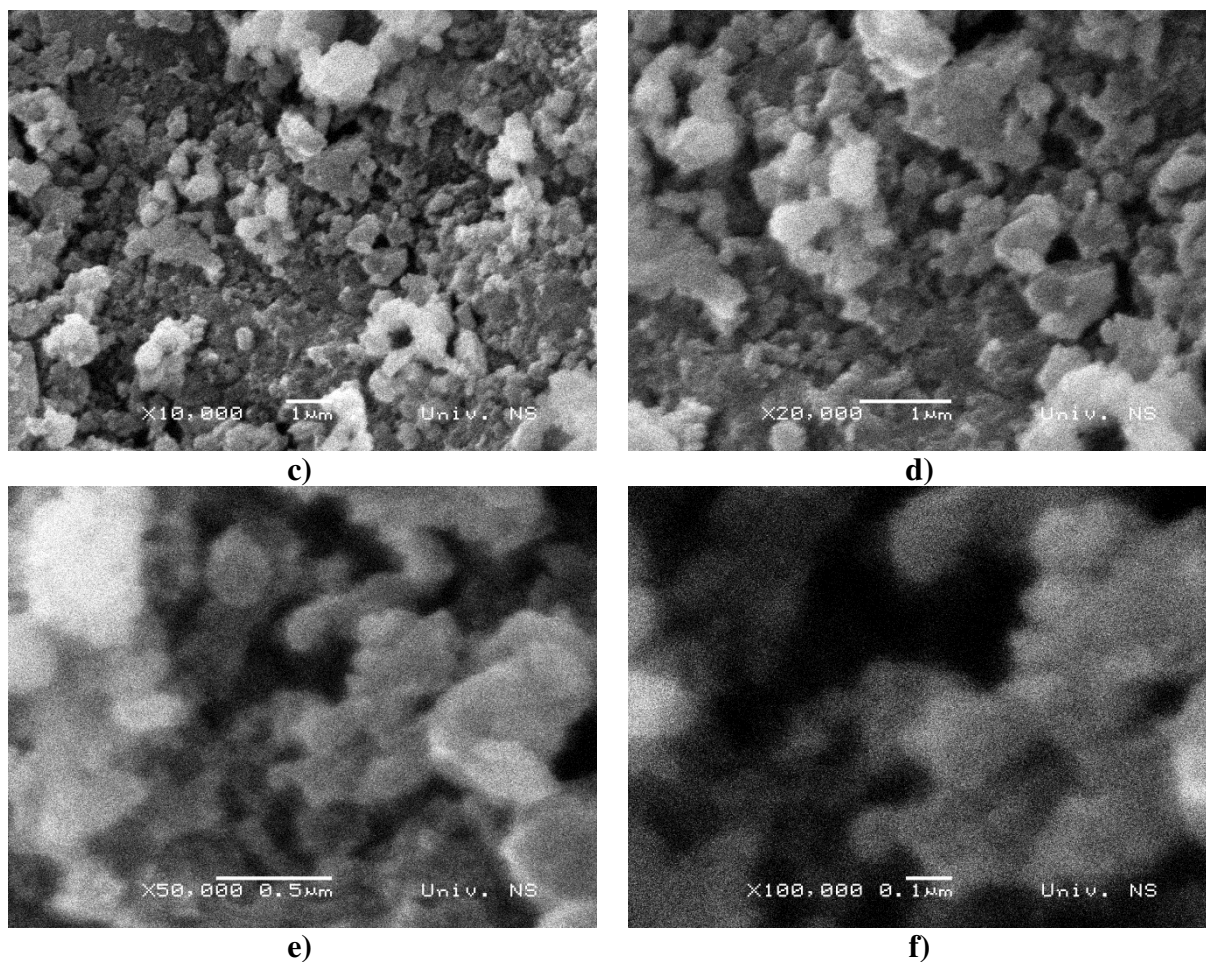


b)



Slika 4.11. SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , sintetisanog iz aluminijum-izopropoksida, hidrotermalnom metodom i kalcinisanog na 550 °C (HT-IP-550- γ - Al_2O_3) pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 1.000; c) 10.000; d) 20.000; e) 50.000; f) 100.000 puta





Slika 4.12. SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintetisanog iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom i kalcinisanog na $750\text{ }^\circ\text{C}$ (SG-IP-750- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000; d) 20.000; e) 50.000; f) 100.000 puta

Na Slici 4.12., prikazani su SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintetisanog/dobijenog iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom i kalcinisanog na $750\text{ }^\circ\text{C}$ pri različitim uvećanjima.

SEM mikrografi za pripremljeni uzorak SG-IP-750- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prikazani na Slici 4.12. ukazuju da je uvećanje temperature termijskog tretmana u odnosu na uzorak SG-IP-550- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dovelo do redukcije specifične površine pomenutog uzorka, ali i do uvećanja kako primarnih čestica, tako i aglomerisanih sekundarnih čestica. Povećanje temperature termijskog tretmana dovodi do formiranja aglomerata manje pravilne - grozdaste strukture u odnosu na uzorak kalcinisan na nižoj temperaturi termijskog tretmana usled pomenutog efekta neželjenog sinterovanja. Moguće je primetiti i znatnije smanjenje udela interkristalitnih pora i izvesno uvećanje udela interaglomeratnih pora (Slika 4.12. d), e), f) (pri uvećanju od 20.000

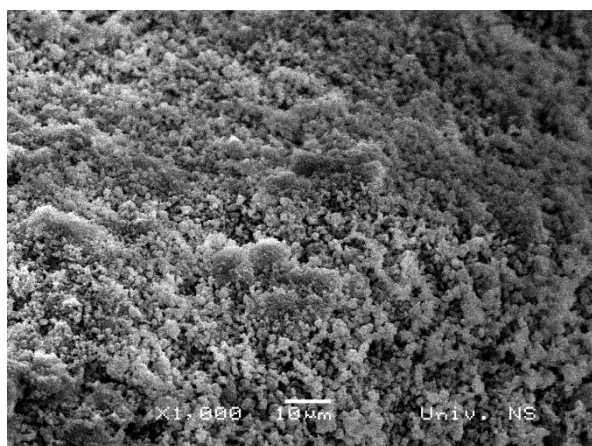
; 50.000; 100.000 puta). Dobijeni uzorak SG-IP-750- γ -Al₂O₃ karakteriše se uniformnim reljefom površine do izvesnog prihvatljivog stepena.

Na Slici 4.13., prikazani su SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ -Al₂O₃, sintetisanog/pripremljenog iz aluminijum-izopropoksida, refluks metodom i kalcinisanog na 750 °C pri različitim uvećanjima.

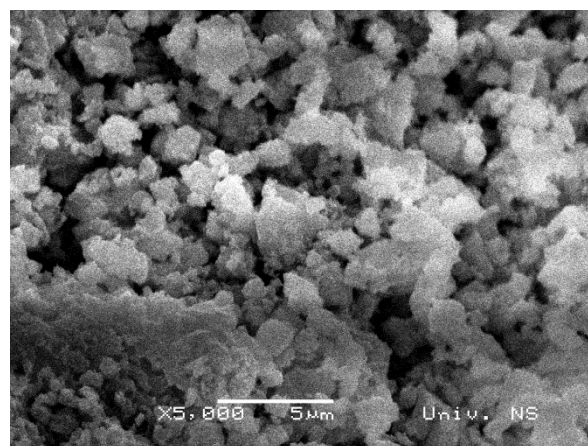
Analizom SEM mikrografa za pripremljeni/sintetisani uzorak RE-IP-750- γ -Al₂O₃ prikazan na Slici 4.13., može se primetiti da je uvećanje temperature primenjenog termijskog tretmana u odnosu na uzorak RE-IP-550- γ -Al₂O₃ dovelo do formiranja većeg broja sekundarnih aglomerisanih čestica grozdaste forme. Registrovana je redukcija specifične površine u odnosu na uzorak kacinisan na nižoj temperaturi kalcinacije, do koje je došlo usled procesa prekomernog/dužeg tretmana sinterovanja. Takođe, može se uočiti smanjenje broja interkristalnih pora i izvesno povećanje broja interaglomeratnih pora (Slika 4.13. d), e), f) (pri uvećanju od 20.000; 50.000; 100.000 puta)). Uzorak RE-IP-750- γ -Al₂O₃ odlikuje se površinom nižeg stepena homogenosti i uniformnosti od analognod uzorka dobijenog sel-gel metodom sinteze.

Iz prikazanih SEM mikrografa može se primetiti da je uvećanje temperature termijskog tretmana sintetisanih uzoraka nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ -Al₂O₃ dovelo do uvećanja dijametara, kako primarnih tako i sekundarnih aglomerisanih čestica, koje je praćeno redukcijom specifične površine sintetisanih/pripremljenih materijala.

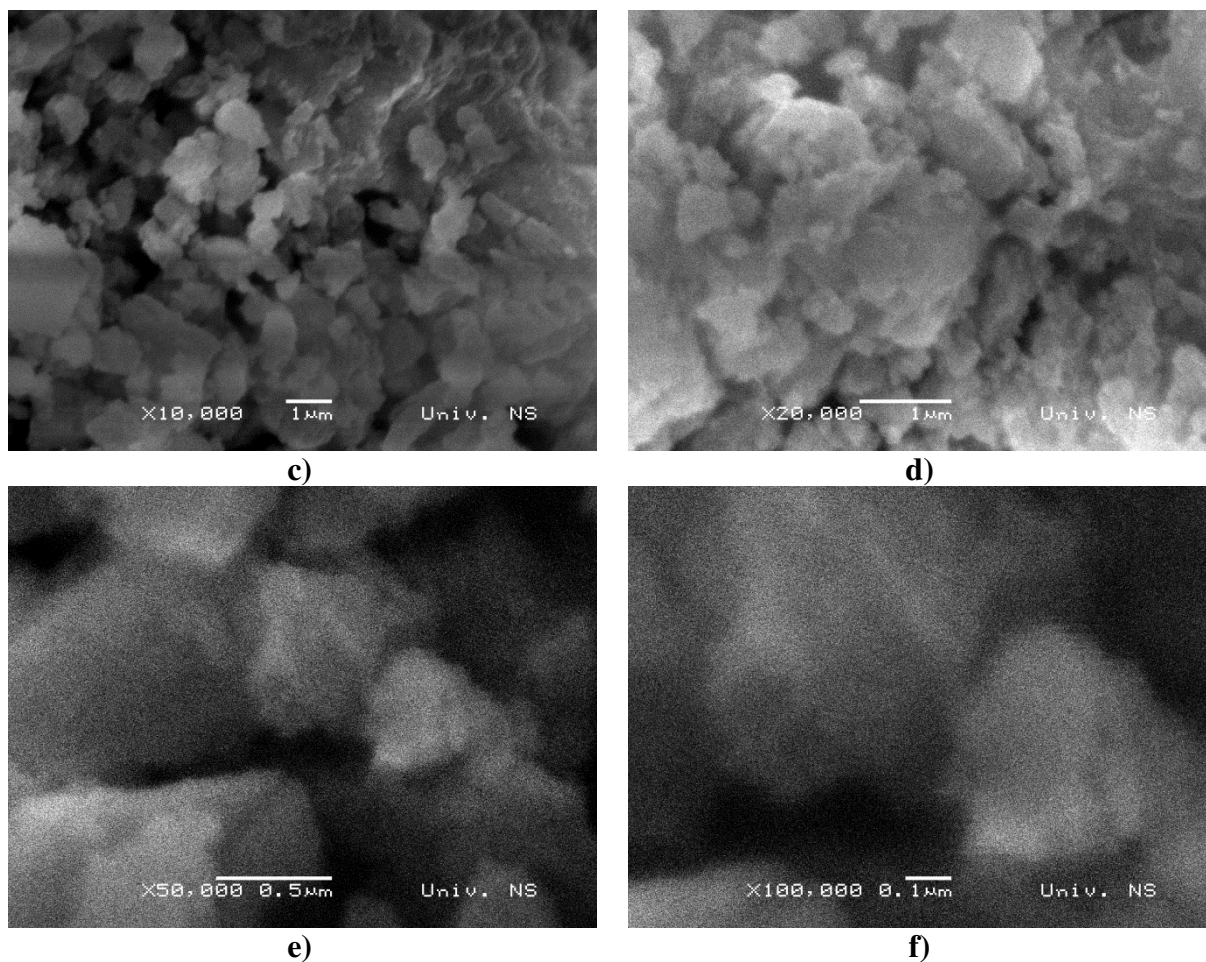
Dobijeni/prikupljeni rezultati SEM analize, odnosno morfoloških svojstava u saglasnosti su sa rezultatima ispitivanja teksturalnih i strukturnih svojstava materijala.



a)

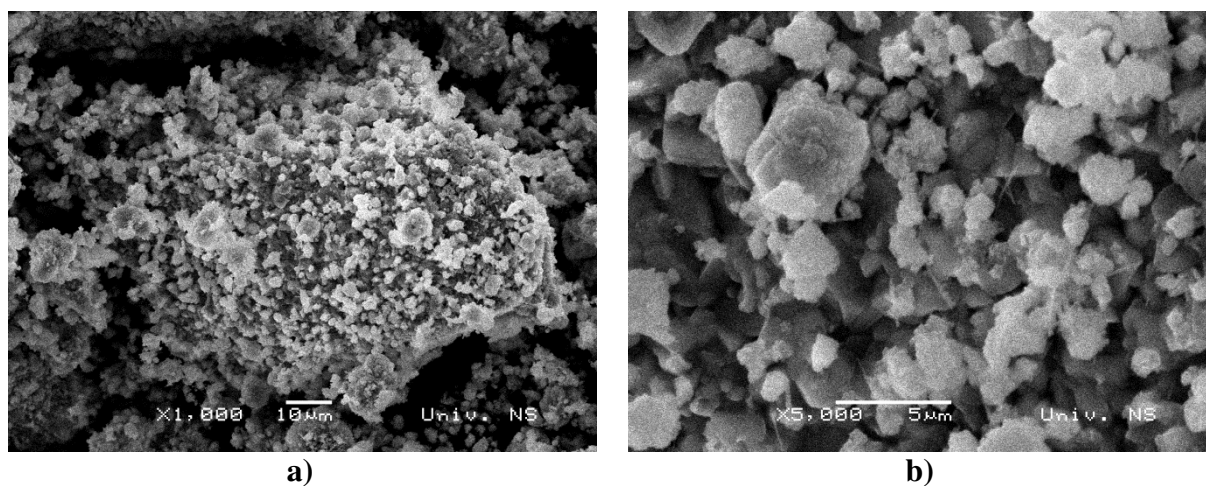


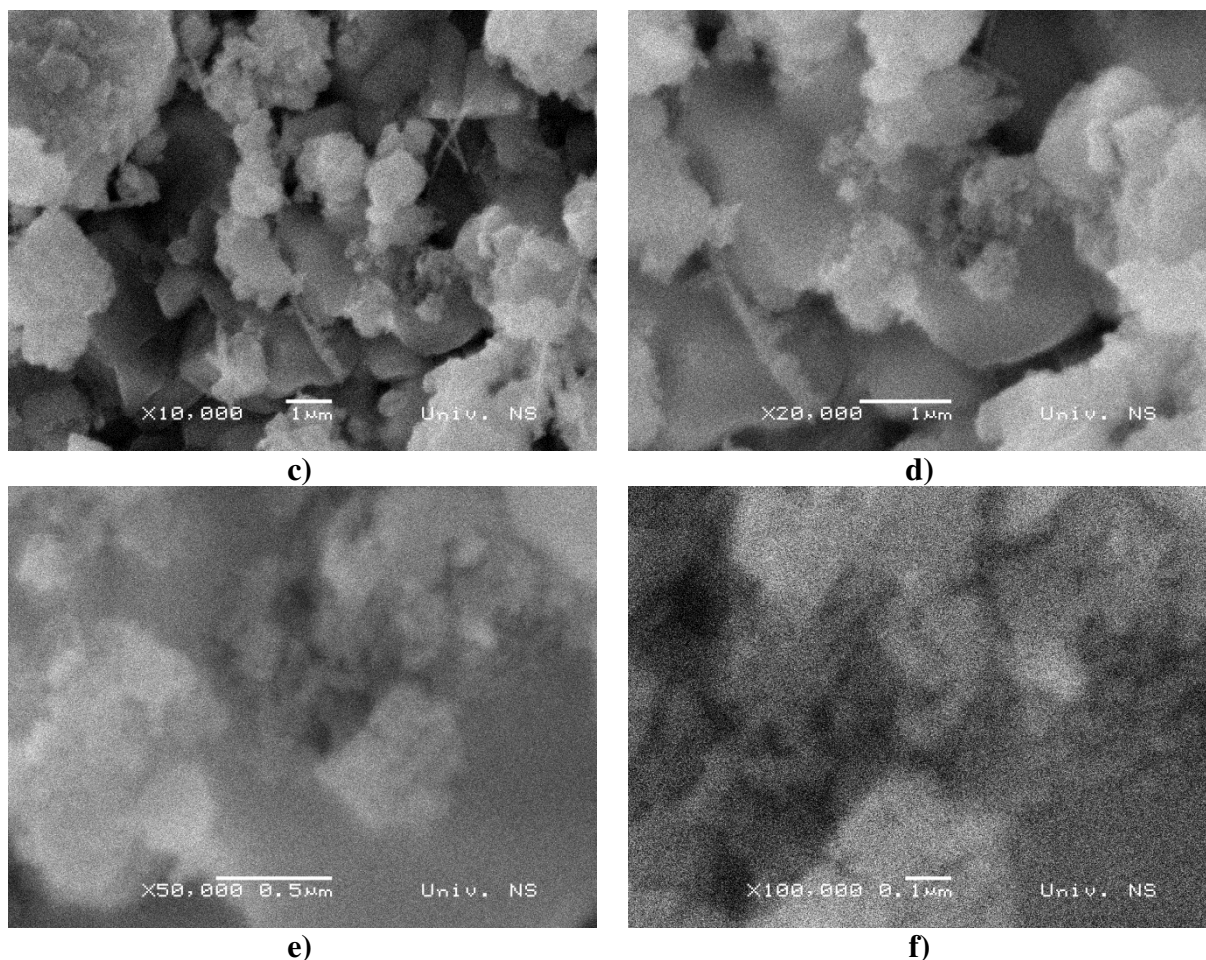
b)



Slika 4.13. SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , sintetisanog iz aluminijum-izopropoksida, refluks metodom i kalcinisanog na $750\text{ }^\circ\text{C}$ (RE-IP-750- γ - Al_2O_3) pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000; d) 20.000; e) 50.000; f) 100.000 puta

Na Slici 4.14., prikazani su SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , sintetisanog iz aluminijum-izopropoksida, hidrotermalnom metodom i kalcinisanog na $750\text{ }^\circ\text{C}$ pri različitim uvećanjima.





Slika 4.14. SEM mikrografi nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , sintetisanog iz aluminijum-izopropoksida, hidrotermalnom metodom i kalcinisanog na 750 °C (HT-IP-750- γ - Al_2O_3) pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 5.000; c) 10.000; d) 20.000; e) 50.000; f) 100.000 puta

Analizom SEM mikrografa za pripremljeni/sintetisani uzorak HT-IP-750- γ - Al_2O_3 prikazan na Slici 4.14., može se ustanoviti da je uvećanje temperature primenjenog termijskog tretmana u odnosu na uzorak HT-IP-550- γ - Al_2O_3 dovelo do formiranja većeg broja sekundarnih aglomerisanih čestica heksagonalne forme. Takođe, primetna je značajna redukcija specifične površine ovog uzorka u odnosu na uzorak kalcinisan na nižoj temperaturi kalcinacije. Može se primetiti da je uvećanje temperature primenjenog termijskog tretmana u odnosu na uzorak HT-IP-550- γ - Al_2O_3 , takođe, dovelo do formiranja većeg broja sekundarnih aglomerisanih čestica uredenog prizmatičnog oblika, što ukazuje na (uvećanje stepena kristaličnosti)/(uvećanje uredenosti strukture) pomenutog uzorka. Primetna redukcija specifične površine praćena rastom sekundarnih aglomerisanih čestica, u odnosu na uzorak kacinisan na nižoj temperaturi kalcinacije, verovatna je posledica već pomenutog procesa prekomernog sinterovanja (primenjena visoka temperatura i duži termijski tretman). Takođe

može se uočiti smanjenje udela interkristaltnih pora i povećanje udela interaglomeratnih pora (Slika 4.14. d), e), f) (pri uvećanju od 20.000; 50.000; 100.000 puta)). Sva opažanja sa prikazanih SEM mikrografa u saglasnosti su sa teksturalnim i strukturnim svojstvima za pomenuti uzorak.

Navedene razlike u morfološkim svojstvima serije sintetisanih/pripremljenih uzoraka nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ -Al₂O₃, u sinergiji sa navedenim razlikama u strukturnim i teksturalnim svojstvima, mogu potencijalno dovesti do razlika u fizičko-hemijskim svojstvima i finalnoj katalitičkoj aktivnosti serije pripremljenih katalizatora nakon promotorovanja/ugradnje kalijum jodida. Može se pretpostaviti da bi navedene razlike u specifičnoj površini, zapremini, veličini i obliku pora, u sinergiji sa razlikama u uređenosti strukture, odnosno stepenu kristalčnosti i morfologiji pripremljenih/sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanostrukturne γ -Al₂O₃, potencijalno mogle prouzrokovati razlike u formiranju katalitičkih aktivnih centara na i/ili u površini/zapremini promotorovanog katalizatora.

Prema sumiranim/dobijenim rezultatima morfoloških, strukturnih i teksturalnih karakteristika, potencijalno se mogu očekivati razlike u katalitičkoj aktivnosti serije promotorovanih uzoraka (katalizatora) u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja.

Može se pretpostaviti potencijalno uspostavljanje korelacije fizičko-hemijskih svojstava nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ -Al₂O₃ sa ispoljenom katalitičkom aktivnošću serije sintetisanih katalizatora. Evidentno je da postoji značajan uticaj procesnih uslova/parametara sinteze (odabir metode sinteze, izbor prekursora prema hemijskom sastavu i prirodi, pH sredine, izbor rastvarača, molarni odnos alkoksid/alkohol/voda, temperatura procesa hidrolize i kondenzacije) nanostrukturnog γ -Al₂O₃ na fizičko-hemijska svojstva serije pripremljenih/sintetisanih nosača katalizatora, a samim tim potencijalno i na fizičko-hemijska svojstva serije odgovarajućih pripremljenih/sintetisanih katalizatora nakon hemijske modifikacije, dopiranja aktivnim komponentama i aktivacije.

4.1.4. Površinska svojstva/karakteristike nosača katalizatora na bazi γ - Al_2O_3

Metoda infracrvene spektroskopije (FTIR) sa Furijeovom transformacijom upotrebljena je za određivanje površinskih svojstava katalizatora. Za određivanje baznih karakteristika sintetisanih/pripremljenih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3 , izvršeno je neparavanje serija uzoraka (fenolom, kao referentnim jedinjenjem za određivanje površinske baznosti katalizatora. Takođe, bazna svojstva sintetisanih nosača katalizatora ispitivana su i korišćenjem Hammett-ovih indikatora. Hammett-ova metoda se zasniva na praćenju promene boje indikatora koji su u kontaktu sa površinom katalizatora. U sprovedenom istraživanju, korišćeni su sledeći indikatori: bromtimol plavo ($H_{0-} = 7.2$), fenolftalein ($H_{0-} = 9.8$), 2,4-dinitroamin ($H_{0-} = 15.0$) i 4-nitroanilin ($H_{0-} = 18.4$). Opseg baznosti (H_0 funkcije) koju su primenjeni indikatori pokrivali kreće se u granicama od 7,2 do 18,4 [163,165].

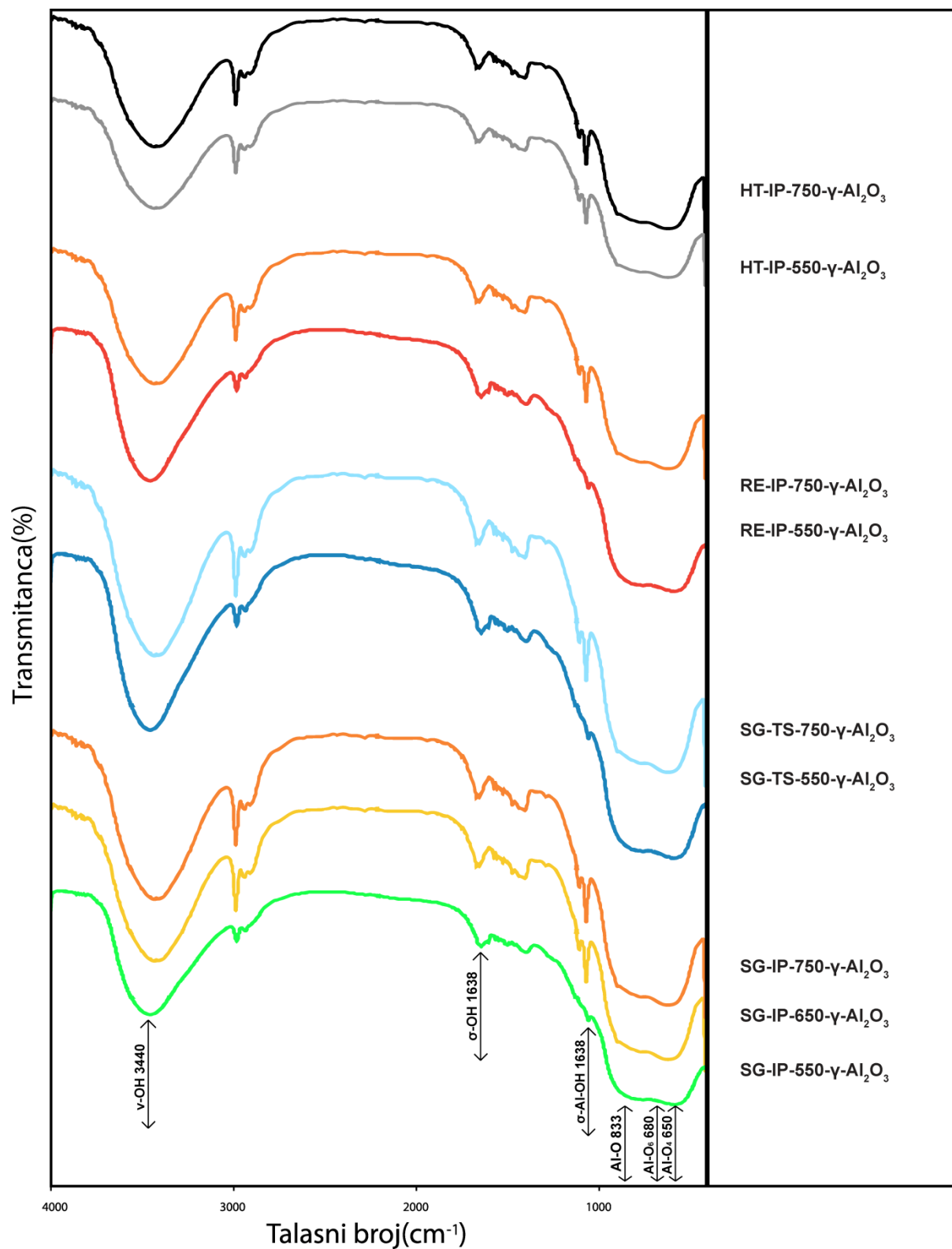
Rezultati sprovedenih ispitivanja površinskih svojstava prikazani su na Slici 4.15. (FTIR-spektri serije sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3) i u Tabeli 4.3. (procena Hammettove funkcije - baznosti (H_0) serije dobijenih/sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3).

Kako je već navedeno, serije uzoraka nosača katalizatora pre ispitivanja FTIR metodom neparavane su fenolom koji je slaba kiselina, pa može interagovati sa baznim centrima koji se nalaze na površini sintetisanih nosača katalizatora u zavisnosti od njihove jačine (hemisorpcija fenolatnih jona). Osim toga, fenol može biti fizisorbovan na kiseonikovim atomima.

FTIR spektri konkretnih pojedinačnih uzoraka razlikuju se u zavisnosti od prisustva površinskih funkcionalnih grupa, kao i broja i/ili jačine baznih površinskih aktivnih centara. Integraljenjem površine ispod pika može se doći do razlika u udelu/broju baznih centara koji je proporcionalan integralu površine ispod odgovarajućeg maksimuma. Pomenute razlike mogu biti korelisane sa razlikama u katalitičkoj aktivnosti/efikasnosti baznih heterogenih katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja.

Na Slici 4.15., prikazani su FTIR spektri serije nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3 koji su sintetisani iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i

aluminijum-trisekbutoksid), pri različitim temperaturama kalcinacije (550, 650, 750 °C), te različitim metodama sinteze (sol-gel, hidrotermalna, refluks).



Slika 4.15. FTIR spektri serije nosača katalizatora na bazi nanokristalnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sa prikazanih FTIR spektara serije nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ -Al₂O₃ na Slici 4.15., mogu se uočiti široke intenzivne vibracione trake u opsegu talasnih brojeva od 3200-3700 cm⁻¹ i 600-900 cm⁻¹, koje su registrovane kod svih sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ -Al₂O₃. Široka vibraciona traka u oblasti talasnih brojeva od 3200-3700 cm⁻¹ (sa maksimumom oko 3440 cm⁻¹), potiče od istežućih (angl. stretching) vibracija hidroksilnih grupa direktno vezanih na/po površini γ -Al₂O₃ (npr. hemisorbovane vode) [163]. Traka u oblasti talasnih brojeva 600-900 cm⁻¹, potiče od Al-O (AlO₄ i AlO₆ poliedara) istežućih (eng. stretching) i deformacionih/savijajućih (eng. bending) vibracija [180].

Prisustvo fizisorbovane vode može se ustanoviti registrovanim maksimumom/vibracionom trakom na oko 1638 cm⁻¹, koji potiče od deformacionih vibracija OH grupe [181]. Vibraciona traka na oko 1100 cm⁻¹ potiče od deformacionih vibracija Al-OH grupa [180].

Vibracione trake u oblasti talasnih brojeva od 600 do 900 cm⁻¹ koje su registrovane kod svih sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih/nanostrukturnih γ -Al₂O₃ potvrđuju prisustvo (ciljane) polimorfne kristalne faze alumine (aluminijum(III)-oksida), γ -Al₂O₃ koja se može ispostaviti kao veoma značajna u katalitičkoj aktivnosti modifikovane alumine u transesterifikaciji suncokretovog ulja [181].

Vibracione trake na oko 833, 650 i 630 cm⁻¹ potiču od istežućih i deformacionih vibracija Al-O veza iz AlO₄ i AlO₆ grupa – tetraedara i/ili oktaedara. Prisustvo vibracionih traka u oblasti talasnih brojeva oko 620 cm⁻¹, koje potiču od deformacione vibracije Al-O-Al grupe, karakteristično je za polimorfnu kristalnu fazu alumine, γ -Al₂O₃ [181].

Vibracione trake u oblasti od oko 1150 do 1270 cm⁻¹, potiču od deformacionih vibracija OH-grupe direktno vezane za aromatični prsten fenola. Prisustvo ovih traka može ukazivati na moguću fizisorpciju fenola u molekulskom obliku. Može se pretpostaviti da je ovaj vid adsorpcije fenola povezan sa postojanjem baznih centara relativno male jačine na površini materijala čija se svojstva ispituju. Takvi (bazni) centri nemaju odgovarajuću jačinu baznosti kako bi bili mogući katalitički aktivni centri u heterogeno-katalizovanoj transesterifikaciji suncokretovog ulja. Napred navedene konstatacije/diskusije, potvrđene su preliminarnim istraživanjem katalitičke aktivnosti u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, kada je ustanovljeno odsustvo katalitičke aktivnosti ispitane serije sintetisanih/pripremljenih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ -Al₂O₃.

Uslovne - potencijalne razlike u količini/broju ovih relativno slabih baznih (aktivnih) centara na površini sintetisanih nosača katalizatora nisu imale efekta na potencijalnu aktivnost uzoraka u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja. Naime, ustanovljeno je da uzorci γ - Al_2O_3 sintetisani iz različitih prekursora, različitim metodama i tretirani na različitim temperaturama nisu aktivni u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja pri primenjenim procesnim uslovima. Otuda su ovi materijali korišćeni kao nosači katalizatora, koji su dalje promotorovani uvođenjem baznih funkcija.

U Tabeli 4.3., prikazane su vrednosti o proceni ukupne Hammett-ove funkcije (H_0) serije sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3 .

Tabela 4.3. Hammett-ove vrednosti u funkciji procene baznosti (H_0) serije sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3

Uzorak	Hammett-ova baznost (H_0)
SG-IP-550- γ - Al_2O_3	< 7.2
SG-IP-650- γ - Al_2O_3	< 7.2
SG-IP-750- γ - Al_2O_3	< 7.2
HT-IP-550- γ - Al_2O_3	< 7.2
HT-IP-750- γ - Al_2O_3	< 7.2
RE-IP-550- γ - Al_2O_3	< 7.2
RE-IP-750- γ - Al_2O_3	< 7.2
SG-TS-550- γ - Al_2O_3	< 7.2
SG-TS-750- γ - Al_2O_3	< 7.2

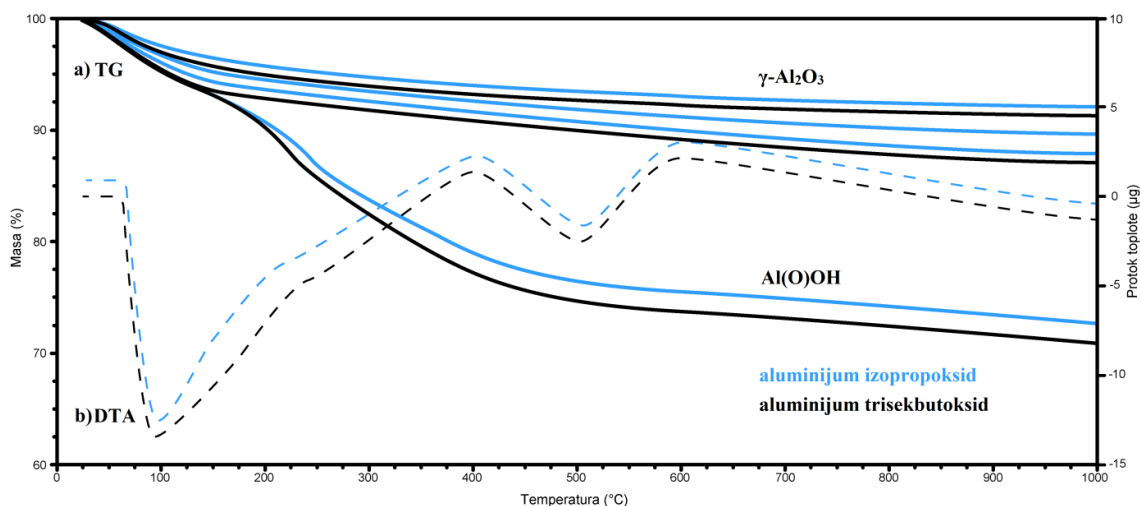
Ispitana/procenjivana ukupna površinska baznost Hammett-ovim indikatorima za seriju sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3 , ukazuje na odsustvo jakih/jačih baznih katalitički aktivnih centara na površini (prema dobijenim vrednostima H_0 < 7,2), koji mogu biti katalitički aktivni u transesterifikaciji suncokretovog ulja u slučaju svih sintetisanih nosača na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3 . Preliminarnim istraživanjima katalitičke aktivnosti serije sintetisanih nosača katalizatora, ustanovljeno je odsustvo katalitičke aktivnosti ovih uzoraka čime se mogu potvrditi navedene pretpostavke.

Prema rezultatima dobijenim za površinske karakteristike serije sintetisanih uzoraka, može se pretpostaviti nešto manji uticaj ovih svojstava nosača katalizatora u odnosu na morfološka, teksturalna i strukturna svojstva, na fizičko-hemijske osobine kalijum-jodidom promotorovanih katalizatora, kao i potencijalno značajan njihov uticaj na katalitičke performanse u transesterifikaciji suncokretovog ulja serije promotorovanih katalizatora.

4.1.5. Termijske karakteristike nosača katalizatora na bazi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

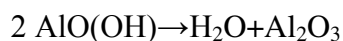
U cilju određivanja termičkih stabilnosti ispitivanih katalizatora, kao i mogućih faznih transformacija na visokim temperaturama, izvršena je termogravimetrijska analiza (TG) i diferencijalna termijska analiza (DTA).

Na Slici 4.16., prikazani su rezultati termogravimetrijske analize (TG) serije nosača katalizatora na bazi nanokristalnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ koji su sintetisani sol-gel metodom iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid), pri različitim temperaturama kalcinacije (550, 650, 750 °C) i bemita (Al(O)OH) dobijenog iz različitih prekursora, kao i diferencijalna termalna analiza (DTA) bemita (Al(O)OH) iz različitih prekursora.



Slika 4.16. a) Termogravimetrijska analiza (TG) serije nosača katalizatora na bazi nanokristalnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ koji su sintetisani sol-gel metodom iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid), pri različitim temperaturama kalcinacije (550, 650, 750 °C) i bemita (Al(O)OH) iz različitih prekursora, b) diferencijalna termalna analiza (DTA) bemita (Al(O)OH) iz različitih prekursora

Sa Slike 4.16 a) (TG krive), može se primetiti da svi uzorci nosača katalizatora sintetisani sol-gel metodom iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid) i tretirani na različitim temperaturama i bemita (intermedijerna vrsta), imaju veoma sličan oblik TG krive koji ukazuje na slična termijska svojstva (gubitke mase). Ukupan gubitak mase za sintetisane bemite iz različitih prekursora, sol-gel metodom, ukazuju na gubitak mase od oko 26 % (iz aluminijum-izopropoksida) i oko 28 % (iz aluminijum-trisekbutoksid), što je nešto veći gubitak od teorijskog. Teorijski gubitak mase pri transformaciji potpuno anhidrovanog bemita u γ -Al₂O₃ prema hemijskoj jednačini:



bio bi 15 mas. %.

Registrovani, nešto veći gubitak mase može se povezati sa higroskopnošću dobijenih bemita i mogućim ostacima organske faze (izo-propil alkohol) koja je korišćena pri sintezi. Sa Slike 4.16 a) (TG kriva) prilikom termijskog tretmana dobijenih bemita, mogu se primetiti 3 (tri) stepena gubitka mase, odnosno dehidracija bemita se odvija u tri koraka. Prvi stepen/faza gubitka mase na temperaturama od 60 do 170 °C povezan je sa gubitkom/uklanjanjem fizisorbovane vode (površinski vezane vode) i/ili isparavanjem eventualno zaostalog organskog rastvarača, ova faza praćena je pojavom asimetričnog endotermnog pika (endotermnog efekta) na temperaturi od oko 100 °C (Slika 4.16 b) (DTA kriva). U drugoj fazi/stepenu gubitka mase koja se odvija postepeno u opsegu temperatura od 180 do 400 °C dolazi do uklanjanja hemisorbovane vode i/ili konstitucione vode i/ili formiranja amorfnе faze alumine [150]. U poslednjoj fazi/stepenu dehidracije uzoraka bemita na temperaturama preko 400 °C dolazi do fazne transformacije bemita u γ -Al₂O₃ koja je praćena pojavom simetričnog endotermnog pika (endotermnog efekta) u opsegu temperatura od 400 do 600 °C.

Na Slici 4.17., prikazani su rezultati termogravimetrijske analize (TG) serije nosača katalizatora na bazi nanokristalnih γ -Al₂O₃ koji su sintetisani refluks metodom iz aluminijum-izopropoksida pri različitim temperaturama kalcinacije (550 i 750 °C) i bemita (Al(O)OH), kao i diferencijalna termalna analiza (DTA) bemita (Al(O)OH) dobijenog refluks metodom.

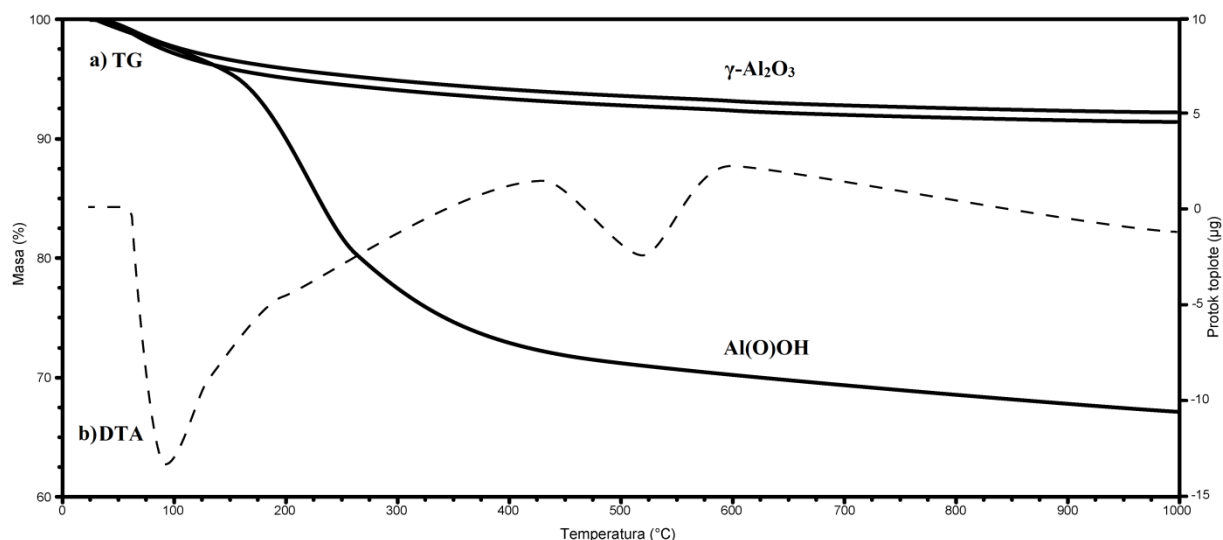
Sa Slike 4.17 a) (TG kriva) može se primetiti da se uzorci sintetisani iz aluminijum-izopropoksida refluks metodom odlikuju sličnim termijskim svojstvima uzorcima sintetisanim sol-gel postupkom. Za bemit pripremljen refluks metodom, sa TG krive, može se uočiti ukupni gubitak mase od 32 %. Takođe, ovaj gubitak mase je iznad teorijskog, što se može

dovesti u vezu sa higroskopnošću dobijenog bemita i mogućim ostacima organske faze (izopropil alkohol) koja je korišćena pri sintezi.

Dehidratacija bemita, pripremljenog refluks metodom, kao i u slučaju bemita pripremljenih sol-gel metodom odvija se u tri koraka/stepena. Prva faza gubitka mase na temperaturama od 60 do 170 °C povezana je sa gubitkom/uklanjanjem fizisorbovane vode (površinski vezane vode) i/ili sa isparavanjem eventualno zaostalog organskog rastvarača, i praćena je pojavom asimetričnog endotermnog pika (endotermnog efekta) na temperaturi od oko 100 °C (Slika 4.17 b) (DTA kriva). Nešto oštrij endotermni pik registrovan za ovaj uzorak u odnosu na odgovarajući pik kod uzorka sintetisanog refluks metodom, povezan je sa porastom veličine zrna registrovanim u strukturnim svojstvima sintetisanog bemita refluks metodom u odnosu na bemit pripremljen sol-gel metodom, što je u skladu sa rezultatima drugih autora [176].

Gubitak mase koji se registruje u opsegu temperatura od 180 do 410 °C povezan je sa uklanjanjem hemisorbovane vode i/ili formiranjem (i rastom) amorfne faze alumine [150]. Na Slici 4.17. b) TG kriva ima nešto veći nagib, koji ukazuje da se, kinetički posmatrano, ova faza kod uzorka dobijenog refluks metodom odvija nešto brže nego u slučaju bemita dobijenog sol-gel metodom, što je u skladu sa uvećanim stepenom kristaličnosti bemita dobijenog refluks metodom.

U poslednjem stepenu dehidratacije bemita, na temperaturama preko 410 °C dolazi do fazne transformacije bemita u γ -Al₂O₃ koja je praćena pojavom simetričnog endotermnog pika (endotermnog efekta) u opsegu temperatura od 450 do 600 °C. Nešto veća termijska stabilnost bemita sintetisanog refluks postupkom verovatna je posledica uvećanja zrna kristalita i stepena kristaličnosti ovog uzorka (u odnosu na dobijen sol-gel metodom), slično opažanju drugih autora [176].



Slika 4.17 a) Termogravimetrijska analiza (TG) serije nosača katalizatora na bazi nanokristalnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ koji su sintetisani refluks metodom, pri različitim temperaturama kalcinacije (550, 750 °C) i bemita (Al(O)OH), b) diferencijalna termalna analiza (DTA) bemita (Al(O)OH) pripremljenog refluks metodom

Na Slici 4.18., prikazani su rezultati termogravimetrijske analize (TG) serije nosača katalizatora na bazi nanokristalnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ koji su sintetisani hidrotermalnom metodom iz aluminijum-izopropoksida pri različitim temperaturama kalcinacije (550 i 750 °C) i bemita (Al(O)OH), kao i diferencijalna termalna analiza (DTA) bemita (Al(O)OH) dobijenog hidrotermalnom metodom.

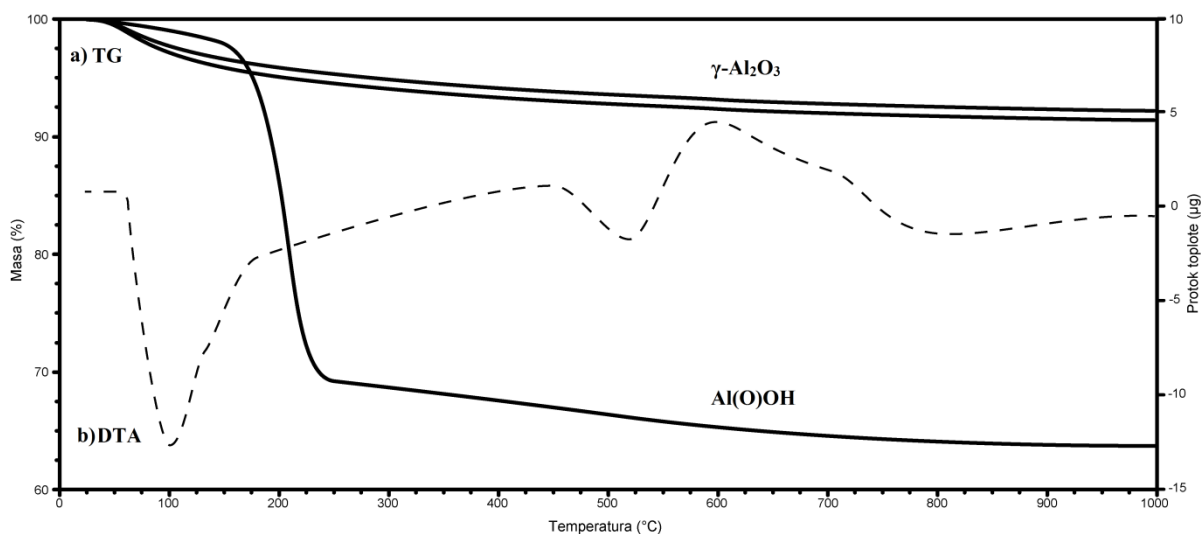
Iz prikazanih rezultata termijskih svojstava sa Slike 4.18 a) (TG kriva), može se primetiti da se uzorak bemita sintetisan iz aluminijum-izopropoksida hidrotermalnom metodom, karakteriše najvećim gubitkom mase od 35 %, znatno iznad teorijskog, verovatno usled velike količine zaostale vode i zbog mogućih ostataka organske faze (izo-propil alkohola) koja je korišćena pri sintezi.

Dehidracija bemita dobijenog hidrotermalnim postupkom odvija se, takođe, u tri koraka. U prvom koraku/fazi gubitka mase u opsegu temperatura od 60 do 170 °C dolazi do uklanjanja/gubitka, fisorbovane vode (površinski vezane vode) i/ili isparavanja eventualno zaostalog organskog rastvarača, takođe, ova faza praćena je pojavom asimetričnog endotermnog pika (endotermnog efekta) na temperaturi od 100 °C (Slika 4.18 b) (DTA kriva), nešto oštrijeg oblika/promene što je u relaciji sa većim dijametrima kristalita (u skladu sa strukturnim svojstvima, Tabela 4.2., dimenzije dijametara kristalita preko 2 puta veće u odnosu na uzorke sintetisane sol-gel metodom). Drugi korak/faza naglog gubitka mase koji se

pojavljuje u temperaturnom opsegu od 180 do 250 °C, povezan je sa uklanjanjem hemisorbovane vode i/ili konstitucione vode. Nakon ove faze, dolazi do formiranja i rasta amorfne faze alumine [150], koja se odvija postepeno. Poslednja faza dehidracije bemita povezana je sa faznom transformacijom u $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a praćena je pojavom simetričnog endotermnog pika (endotermnog efekta) u opsegu temperatura od 460 do 560 °C. Veća termijska stabilnost bemita sintetisanog hidrotermalnom metodom u odnosu na uzorke dobijene sol-gel i refluks metodama, verovatna je posledica uvećanja (zrna) kristalita i stepena kristaličnosti ovog uzorka, što je slično rezultatima drugih autora [176].

Prema rezultatima DTA analize (Slika 4.18. b) (DTA kriva) može se primetiti pojava asimetričnog egzotermnog pika (egzotermnog efekta) u opsegu temperatura od 560 do 800 °C, koji je verovatna posledica uklanjanja konstitucione vode iz zaostalog hidroksida.

Kako je u izradi ove disertacije dobijen/pripremljen bemit ($\gamma\text{-AlOOH}$ aluminijum(III)-oksidhidroksid) različitih fizičko-hemijskih svojstava usled korišćenja dva različita prekursora i tri različite metode sinteze, za očekivati je da postoje i razlike u termijskim svojstvima dobijenih uzoraka nosača na bazi oksida.



Slika 4.18. a) Termogravimetrijska analiza (TG) serije nosača katalizatora na bazi nanokristalnih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ koji su sintetisani hidrotermalnom metodom, pri različitim temperaturama kalcinacije (550, 750 °C) i bemita (Al(O)OH),
b) diferencijalna termalna analiza (DTA) bemita (Al(O)OH) pripremljenog hidrotermalnom metodom

Prilikom dehidracije bemita (γ -AlOOH, aluminijum-oksihidroksida) na povišenoj temperaturi (termijskim tretmanom/kalcinacijom) dolazi do fazne transformacije u γ -Al₂O₃. Kinetika ovog procesa je kompleksna i dešava se u nekoliko koraka od kojih zavisi ukupna brzina procesa. Mehanizam fazne transformacije uključuje nukleaciju γ -Al₂O₃ kristala na aktivnim mestima na površini bemita (γ -AlOOH), potom sledi faza rasta kristala γ -Al₂O₃ koji konačno prekrivaju čitavu površinu čestica bemita i formiraju kontinualni monosloj koji se sastoji od γ -Al₂O₃. Nakon ove faze, dehidracija bemita postaje difuziono-kontrolisana, zato što voda mora da difunduje kroz kompaktni površinski sloj nastalog γ -Al₂O₃ [176].

Razlike u stepenu kristaličnosti različitih bemita utiču na kinetiku procesa fazne transformacije u γ -Al₂O₃, tako manjak strukturnih defekata i ujedno (potencijalnih) aktivnih nukleacionih centara na bemitu sa visokim stepenom kristaličnosti dovodi do toga da je dehidracija kontrolisana-ograničena fazom nukleacije, dok kod dehidracije bemita sa manjim stepenom kristaličnosti (veći broj površinskih defekata i aktivnih centara) i većom poroznošću, korak nukleacije ne utiče na kinetiku procesa. Termalna stabilnost sintetisanog bemita bitnije zavisi i od veličine čestica, pa tako veće čestice imaju veću termalnu stabilnost [176].

4.2. Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃

Kao što je već pomenuto, preliminarna sprovedena istraživanja ukazivala su na odsustvo aktivnosti sintetisanih nanokristalnih γ -Al₂O₃ nosača katalizatora u širokom opsegu procesnih/reakcionih parametara reakcije transesterifikacije suncokretovog ulja, usled (verovatno) nedovoljne baznosti površine i nedostatka katalitički aktivnih centara na površini. Da bi se obezbedila katalitička aktivnost sintetisanih/pripremljenih uzoraka (katalizatora) u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, pristupilo se promotorovanju/hemijskoj modifikaciji kalijum-jodidom serija pripremljenih nosača katalizatora, a potom i termijskom tretmanu na odabranim temperaturama kako bi se omogućila inkorporacija kalijum-jodida u kristalnu rešetku γ -Al₂O₃.

Modifikacija/promotorovanje kalijum-jodidom serija pripremljenih nosača katalizatora, izvršeno je metodom tzv. vlažne impregnacije, tako da konačni sadržaj kalijum-

jodida na nosaču bude 37% masenih procenata. U izradi ove disertacije korišćen je nešto veći maseni udeo promotora (kalijum-jodida) na nosaču katalizatora na bazi nanokristalnih γ - Al_2O_3 u odnosu na istraživanja drugih autora u nedavno publikovanim radovima u cilju postizanja veće baznosti površine katalizatora, imajući u vidu da se realni inkorporirani udeo (manji je) razlikuje od nominalnog [111, 138, 171].

Takođe pri termijskom tretmanu kalijum-jodidom impregnisanih uzoraka, tj. pripremljenih/sintetisanih nosača katalizatora na bazi nanostrukturne γ - Al_2O_3 upotrebljena je veća temperatura kalcinacije, odnosno termijskog tretmana pri sintezi finalno dobijenih katalizatora u odnosu na istraživanja drugih autora u nedavno publikovanim radovima radi dobijanja željene – isključive/(dominantne) kristalne faze aluminijum(III)-oksida [111, 138, 171].

4.2.1. Teksturalne karakteristike katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3

Rezultati teksturalnih karakteristika (BET specifična površina, srednji prečnik pora i zapremina pora određena prema BJH metodi) serije finalno sintetisanih katalizatora na bazi nanostrukturnih kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3 sintetisanih/pripremljenih tzv. vlažnom impregnacijom iz različitih nosača katalizatora, pri različitim temperaturama kalcinacije (570, 670, 770 °C), sumirani su u Tabeli 4.4. [163, 165, 170].

Tabela 4.4. Teksturalne karakteristike serije katalizatora na bazi nanostrukturnih kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3 (BET specifična površina, srednji prečnik pora i zapremina pora prema BJH metodi)

Uzorak	Specifična površina $S_{\text{BET}}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	Srednji prečnik pora (nm)	Zapremina pora (cm^3g^{-1})
SG-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3	10,58	35,78	0,1957
SG-IP-750/770-KI- γ - Al_2O_3	9,85	33,59	0,2417

SG-IP-550/570-KI- γ -Al ₂ O ₃	94,12	8,22	0,1961
SG-IP-650/670-KI- γ -Al ₂ O ₃	48,22	16,32	0,2015
HT-IP-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	7,74	32,94	0,1727
HT-IP-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	7,59	30,40	0,2314
RE-IP-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	9,17	33,62	0,1978
RE-IP-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	8,77	31,20	0,2215
SG-TS-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	11,22	36,65	0,1987
SG-TS-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	10,39	34,48	0,2458

Na osnovu dobijenih/prikupljenih rezultata teksturalnih svojstava nosača katalizatora i finalno pripremljenih/sintetisanih katalizatora prikazanih u Tabeli 4.1. i 4.4., može se primetiti da se finalno dobijeni katalizator SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ sintetisan/pripremljen iz aluminijum-izopropoksida sol-gel metodom, te kalcinisan na 550 °C, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na 770 °C, karakteriše značajnim smanjenjem specifične površine (oko 30 puta; na 10,58 m²g⁻¹) i zapremine pora (oko 2 puta; 0,1957), što prema literaturnim podacima predstavlja nešto nižu vrednost od ranije publikovanih [171], ali usled primenjenih različitih metoda sinteze i termijskih tretmana na nešto većoj temperaturi za očekivati je razlike u teksturalnim svojstvima finalno dobijenih katalizatora u ovom istraživanju i ispitivanjima drugih istraživača. Takođe se može primetiti da je inkorporacija/ugrađivanje kalijum-jodida u gore navedeni uzorak dovela do proširenja srednjeg prečnika pora (oko 7 puta; na 35,78 nm). Prema tvrdnjama drugih autora, depozicija alkalnih halogenida na alumini dovodi do značajnog smanjenja specifične površine, a ukoliko procenat masenog udela dopanta na mezoporoznoj alumini prelazi 30%, može se očekivati potpuna supresija specifične površine [152]. Ove činjenice mogu se objasniti potencijalnim formiranjem sloja po površini ili deponovanjem intermedijernih jedinjenja kalijum-jodida na površini i/ili u zapremini katalizatora čime se utiče na smanjenje zapremine pora, verovatno prvenstveno pora manjeg srednjeg prečnika [163].

Finalni korak prilikom promotorovanja/modifikovanja nosača katalizatora bio je termijski tretman na relativno visokoj temperaturi od 770 °C, te se može pretpostaviti da je redukcija specifične površine kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃ rezultat nepoželjne konsolidacije materijala, odnosno rezultat prekomernog sinterovanja

čestica katalizatora usled visoke temperature kalcinacije. Svakako da uvećanje srednjeg prečnika pora za uzorak SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ omogućava lakši transfer reaktanata u reakciji transesterifikacije do katalitički aktivnih centara, kao i difuziju produkata reakcije sa istih. Slična opažanja primećena su i za uzorak SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, kod koga je došlo do dodatnog smanjenja specifične površine (na 9,85 m²g⁻¹), usled razlika u termalnoj istoriji (primenjenim termijskim tretmanima) ovog uzorka u odnosu na uzorak SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ (Tabela 4.4.).

Za uzorak SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃, može se primetiti da je znatno niža temperatura finalnog termijskog tretmana uticala na smanjenje specifične površine od svega 3 puta (94,12 m²g⁻¹) (Tabela 4.1. i 4.4.), ali i da je uvećanje srednjeg prečnika pora neznatno (do 8,22 nm). Usled primene znatno niže temperature termijskog tretmana za pomenuti uzorak, registrovana je mala konsolidacija materijala, te se može očekivati da će i veličina čestica za ovaj uzorak biti manja u odnosu na ostale uzorke.

Kod uzorka SG-IP-650/670-KI- γ -Al₂O₃, može se primetiti da dodatno uvećanje temperature termijskih tretmana (od 100 °C) u odnosu na uzorak SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃, utiče na (dodatno) smanjenje specifične površine (na 48,22 m²g⁻¹), odnosno dodatnu konsolidaciju i prekomerno sinterovanje katalitičkog materijala, ali i dodatno proširenje srednjeg prečnika pora (na 16,32 nm, Tabela 4.4.).

Uzorci HT-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i HT-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ karakterišu se najnižim vrednostima specifične površine u seriji sintetisanih katalizatora (od 7,74 i 7,59 m²g⁻¹) i najnižim vrednostima srednjeg prečnika pora (od 32,94 i 30,40 nm), te se mogu očekivati nešto lošije performanse ovih katalizatora u transesterifikaciji suncokretovog ulja.

Za uzorke RE-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i RE-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ u odnosu na serije ostalih sintetisanih katalizatora, primećen je srednji stepen konsolidacije materijala i redukcija specifične površine do vrednosti (9,17 i 8,77 m²g⁻¹), kao i uvećanje srednjih prečnika pora do vrednosti (33,62 i 31,20 nm) (Tabela 4.4.).

Finalno dobijeni katalizator SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃ sintetisan iz aluminijum-trisekbutoksida sol-gel metodom, te kalcinisan na 550 °C, a potom impregnisiran kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na 770 °C, karakteriše se najvećom specifičnom površinom (od 11,22 m²g⁻¹) i srednjim prečnikom pora (od 36,65 nm), te se može očekivati da će ovaj katalizator u seriji sintetisanih katalizatora primenom temperature termijskih tretmana 550 i 770 °C, ostvariti najveću katalitičku aktivnost u reakciji transesterifikacije sudeći

samo/isključivo na osnovu teksturalnih svojstava. Neznatne razlike u specifičnoj površini u odnosu na katalizatore sintetisane iz aluminijum-izopropoksida verovatna su posledica upotrebe drugačijeg prekursora.

Katalizator SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ takođe se karakteriše najpovoljnijom specifičnom površinom (od 10,39 m²g⁻¹) i srednjim prečnikom pora (od 34,48 nm), ali i zapreminom pora (od 0,2458 cm³g⁻¹) u seriji sintetisanih katalizatora na temperaturama termijskih tretmana na 750 i 770 °C, te se mogu očekivati dobre performanse ovog katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja. Nešto manja specifična površina i neznatno veća zapremina pora uzorka SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ u odnosu na uzorak SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, verovatna su posledica različite termalne istorije (primenjenih temperatura termijskih tretmana) ovih uzoraka.

Za sve sintetisane uzorke katalizatora može se primetiti da je inkorporacija/ugrađivanje kalijum-jodida dovelo do značajne redukcije specifične površine i zapremine pora, ali i do (značajnog) uvećanja srednjeg prečnika pora.

Evidentno je da upotreba različitih nosača katalizatora prilikom sinteze promotorovanih/modifikovanih katalizatora na bazi nanostrukturnih kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃, sintetisanih tzv. vlažnom impregnacijom ima značajan uticaj na vrednosti BET specifične površine, srednjeg prečnika pora i zapremine pora, što je prikazano u Tabeli 4.4.

Može se pretpostaviti da su razlike u teksturalnim svojstvima nosača katalizatora prouzrokovale registrovane razlike u teksturalnim svojstvima finalno sintetisanih katalizatora. Primećene razlike verovatna su posledica razlika u disperziji modifikatora/promotora na površini i/ili u zapremini nosača katalizatora nakon inkorporacije.

Takođe, na osnovu primećenih razlika u teksturalnim svojstvima finalno sintetisanih katalizatora, mogu se očekivati i razlike u katalitičkoj aktivnosti ovih katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja.

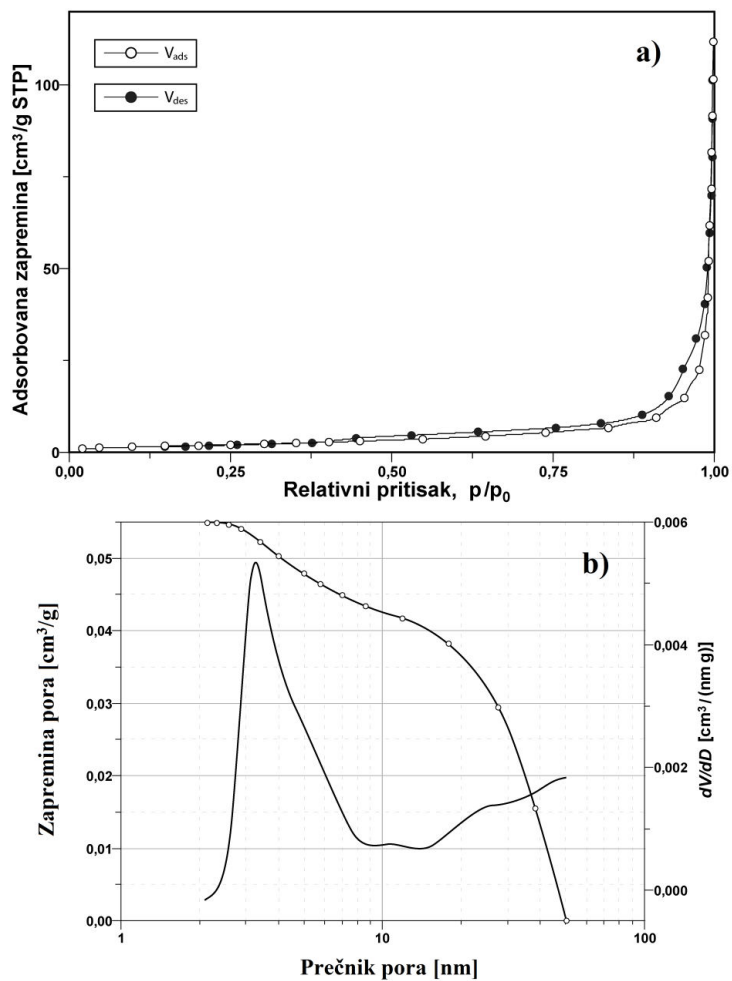
Prema dobijenim rezultatima za vrednosti srednjeg prečnika pora, može se primetiti da se serije svih sintetisanih katalizatora mogu okarakterisati dominantnim prisustvom mezopora, tj. da se porozni sistem sintetisanih uzoraka katalizatora može okarakterisati kao mezoporozni. Takođe, primećuje se da povećanje temperature kalcinacije i inkorporacija kalijum-jodida, utiče na širenje srednjeg prečnika pora, ali i na smanjenje BET specifične površine, kao verovatna posledica/rezultat konsolidacije materijala, usled procesa neželjenog

sinterovanja katalizatora primenom većih temperatura kalcinacije, što je registrovano kod svih uzoraka. Može se primetiti da pomenute karakteristike direktno zavise od izbora prekursora, metoda sinteze, procesnih uslova sinteze, kao i primenjenog termijskog tretmana sušenja, predkalcinacije i kalcinacije.

Na Slici 4.19. prikazane su (a) krive izoterme adsorpcije/desorpcije azota i (b) distribucije/raspodele pora po veličini za katalizator SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃. Sa Slike 4.19. a) može se primetiti da finalno dobijeni katalizator SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ sintetisan iz aluminijum-izopropoksida sol-gel metodom, te kalcinisan na 550 °C, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na 770 °C, ima tipičan *s*-oblik tipa IV sorpcione izoterme sa tipom H2/H4 histerezisa prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [173, 174]. Karakterističan *s*-oblik tipa IV sorpcione izoterme povezan je sa kapilarnom kondenzacijom koja se javlja u porama na granici mikro-mezopore, dok tip H2/H4 histerezisa ukazuje da je oblik pora, oblik pukotina i/ili neparalelnih ravni. Sve navedeno karakteristično je za mezoporozne materijale [173, 174].

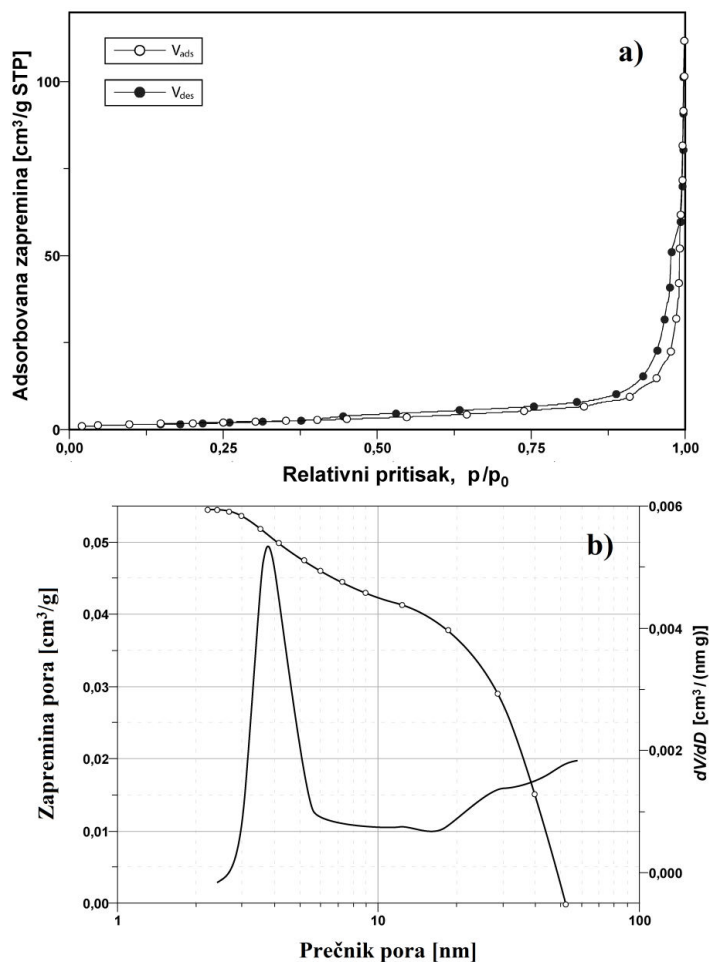
Može se primetiti da je adsorpciono/desorpciona izoterma N₂, promotorovane kalijum-jodidom nanostrukturne γ -Al₂O₃ pomerena ka manjim vrednostima zapremine adsorbovanog N₂ po gramu materijala, te da je histerezisna petlja pomerena ka većem relativnom pritisku u poređenju sa nedopiranim nosačem katalizatora SG-IP-550- γ -Al₂O₃ (Slika 4.1. a). Ove primećene promene koje nastaju nakon ugradnje kalijum-jodida u/na nosač katalizatora na bazi nanostrukturne γ -Al₂O₃ u saglasnosti su sa registrovanim smanjenjem BET specifične površine modifikovanog/promotorovanog katalizatora SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃.

Raspodela veličina pora prikazana na Slici 4.19. b) za uzorak SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ ukazuje na bimodalnu distribuciju pora, što znači da uzorak poseduje pore po dimenziji/dijametri blizu granice mikro-mezo pora (veći udeo pora) i tipične mezopore pore sa srednjim prečnikom pora od oko 36 nm (manji udeo pora). Pretpostavlja se da su manje pore, srednjeg prečnika pora, oko 4 nm prisutne u pukotinama između primarnih kristalita γ -Al₂O₃, dok su veće pore dimenzija oko 36 nm verovatno prisutne u pukotinama između sekundarnih aglomerata i slabo dispergovanog promotora (Slika 4.19. b). Evidentno je formiranje mezopora koje se karakterišu većim srednjim prečnikom pora kod uzorka SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ u odnosu na odgovarajući nedopirani nosač katalizatora SG-IP-550- γ -Al₂O₃, gde izostaju pore srednjeg prečnika većih od oko 30 nm (Slika 4.1. b).



Slika 4.19. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma N_2 i b) distribucija/raspodela pora po veličini za nanostrukturni katalizator SG-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3

Na Slici 4.20. prikazane su (a) krive izoterme adsorpcije/desorpcije azota i (b) distribucija/raspodela pora po veličini za katalizator SG-IP-750/770-KI- γ - Al_2O_3 .



Slika 4.20. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma N₂ i b) distribucija/raspodela pora po veličini za nanostrukturalni katalizator SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃

Sa Slike 4.20. a) može se primetiti da finalno dobijeni katalizator SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ sintetisan iz aluminijum-izopropoksida sol-gel metodom, te kalcinisan na 750 °C, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na 770 °C, ima tipičan s-oblik tipa IV sorpcione izoterme sa tipom H2 histerezisa prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [173, 174]. Već je navedeno da se karakterističan s-oblik tipa IV sorpcione izoterme vezuje za moguću kapilarnu kondenzaciju koja se javlja na granici mikro-mezopore, dok tip H2 histerezisa ukazuje da je oblik pora - oblik pukotina.

Slično uzorku SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i za uzorak SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ primećuje se da je adsorpciono-desorpciona izoterma N₂ promotorovane kalijum-jodidom nanostrukturalne γ -Al₂O₃ pomešana ka manjim vrednostima zapremine adsorbovanog N₂ po gramu materijala, te da je histerezisna petlja pomešana ka većem relativnom pritisku u poređenju sa odgovarajućim nedopiranim nosačem katalizatora SG-IP-750- γ -Al₂O₃ (Slika 4.2.

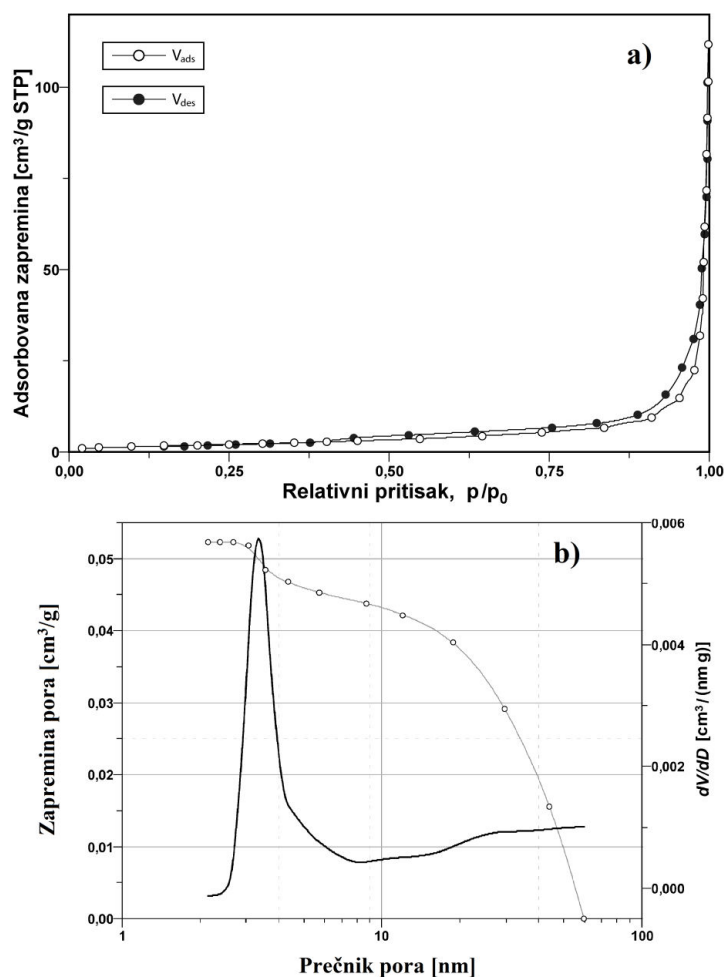
a). Nakon dopiranja kalijum-jodidom nosača katalizatora SG-IP-750- γ -Al₂O₃ dolazi do redukovanja BET specifične površine, što je u saglasnosti sa gore navedenim registrovanim promenama.

Na Slici 4.20. b) prikazana je raspodela veličina pora za uzorak SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ koja ukazuje na bimodalnu distribuciju pora. Slično uzorku SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i za uzorak SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, može se primetiti da je impregnacija kalijum-jodidom nosača katalizatora SG-IP-750- γ -Al₂O₃ dovela do pojave mezopora većih dimenzija (prečnika oko 46 nm) koje izostaju kod korespondentnog nosača katalizatora (Slika 4.2. b).

Na Slici 4.21. prikazane su (a) krive izoterme adsorpcije-desorpcije azota i (b) distribucije/raspodele pora po veličini za nanostrukturni γ -Al₂O₃ katalizator HT-IP-750/570-KI- γ -Al₂O₃.

Prema dobijenim rezultatima za adsorpciono-desorpcionu izotermu azota prikazanu na Slici 4.21. a) za nanostrukturni katalizator HT-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ pomenuti uzorak može se okarakterisati tipom IV sorpcione izoterme sa H2/(H4) histerezisom prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [173, 174]. Kao i kod prethodno navedenih promotorovanih uzoraka (katalizatora) radi se o mezoporoznom materijalu sa porama oblika pukotina i/ili neparalelnih ravni. Takođe, inkorporacija kalijum-jodida dovela je do pomeranja histerezisne petlje ka manjim vrednostima zapremine adsorbovanog N₂ po gramu materijala i većim relativnim pritiscima u poređenju sa odgovarajućim nemodifikovanim nosačem katalizatora.

Prema rezultatima raspodele veličine pora prikazanoj na Slici 4.21. b) za uzorak HT-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ može se, takođe, primetiti bimodalna distribucija pora, ali i veoma mala zapremina pora većih dimenzija (prečnika oko 45-50 nm), koja može uticati (potencijalno) na nešto slabije performanse ovog katalizatora u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Takođe, primetno je formiranje pora (izvestan udeo) većih dimenzija u odnosu na nosač katalizatora iz koga je ovaj katalizator dobijen.



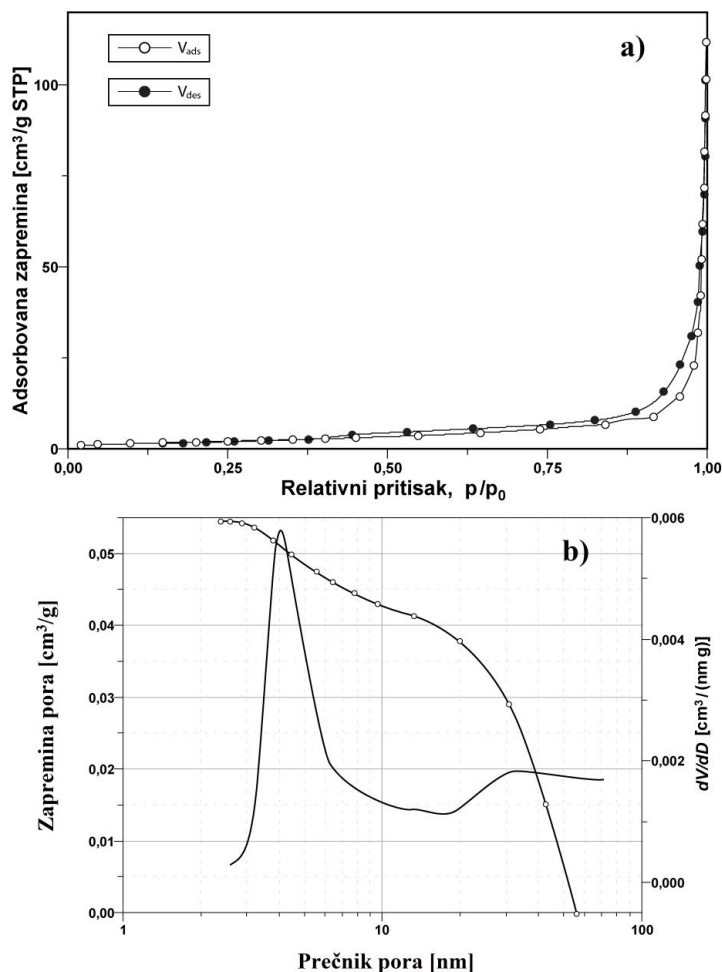
Slika 4.21. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma N_2 i b) distribucija/raspodela pora po veličini za nanostrukturni katalizator HT-IP-750/770-KI- γ - Al_2O_3

Na Slici 4.22. prikazane su (a) krive izoterme adsorpcije-desorpcije azota i (b) distribucije/raspodele pora po veličini za nanostrukturni γ - Al_2O_3 katalizato SG-TS-550/770-KI- γ - Al_2O_3 .

Sa Slike 4.22. a) može se primetiti da finalno dobijeni katalizator SG-TS-550/770-KI- γ - Al_2O_3 sintetisan iz aluminijum-trisekbutoksida sol-gel metodom, te kalcinisan na $550\text{ }^\circ\text{C}$, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na $770\text{ }^\circ\text{C}$, ima tipičan s-oblik tipa IV sorpcione izoterme sa tipom H2/(H4) histerezisa prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [173, 174], što ukazuje na to da se dobijeni materijal karakteriše prisustvom mezopora, uglavnom oblika pukotina.

Raspodela veličina pora prikazana na Slici 4.22. b) za uzorak SG-TS-550/770-KI- γ - Al_2O_3 ukazuje na bimodalnu distribuciju pora, što znači da uzorak poseduje pore po

dimenziji/dijametri blizu granice mikro-mezo pora (veći udeo) i tipične mezopore pore sa srednjim prečnikom pora oko 35 nm (manji udeo).



Slika 4.22. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma N_2 i b) distribucija/raspodela pora po veličini za nanostrukturalni katalizator SG-TS-550/770-KI- γ - Al_2O_3

U odnosu na prekursor (nosač katalizatora) iz koga je uzorak SG-TS-550/770-KI- γ - Al_2O_3 sintetisan, primećuje se formiranje mezopora većih dimenzija po srednjem prečniku slično prethodno navedenim serijama uzoraka.

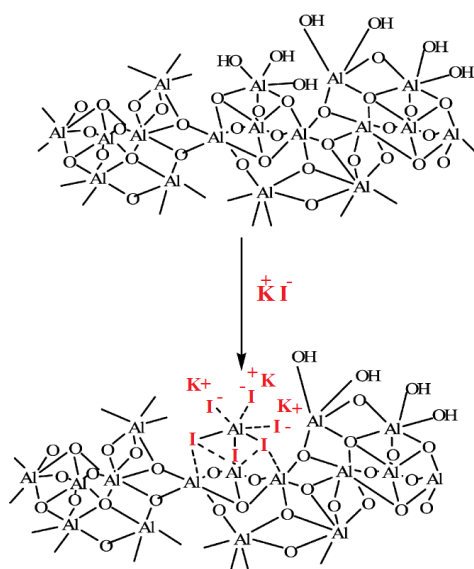
Prema dobijenim rezultatima teksturalnih svojstava za seriju sintetisanih katalizatora na bazi nanokristalnih kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3 sintetisanih iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid), pri različitim temperaturama kalcinacije (550, 650, 750 °C) i različitim metodama sinteze (sol-gel, hidrotermalna, refluks), može se primetiti da se porozni sistem svih uzoraka (katalizatora) može okarakterisati kao dominantno mezoporozni, ali i da raspodela pora po veličini zavisi

direktno od izbora prekursora, metode sinteze, procesnih uslova sinteze, kao i primenjenog termijskog tretmana sušenja, predkalcinacije i kalcinacije.

Takođe iz dobijenih/prikupljenih podataka teksturalnih svojstava serije sintetisanih uzoraka katalizatora (Tabela 4.4., Slike 4.19 - 4.22.), može se primetiti da je uticaj promotora (kalijum-jodida) na teksturalna svojstva dobijenih katalizatora uniforman/jednoznačan u pogledu formiranja bimodalne raspodele distribucije pora po veličini i znatne redukcije BET specifične površine, uzrokovane verovatno visokom koncentracijom promotora, slabijom disperzijom promotora na i/ili u površini sintetisanih katalizatora i primenom visokih temperatura termijskih tretmana.

4.2.2. Struktur(al)ne karakteristike katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3

Prema tvrdnjama grupe istraživača modifikovanje/promotorovanje kalijum jodidom mezoporozne nanostrukturne γ - Al_2O_3 , metodom tzv. vlažne impregnacije, a potom i termijske aktivacije, može dovesti do formiranja različitih jedinjenja kalijuma na površini katalizatora (K_2O , K_3AlI_6) koja nastaju dekompozicijom kalijum-jodida na povišenoj temperaturi i inkorporacijom kalijum-jodida u kristalnu rešetku γ - Al_2O_3 [182].

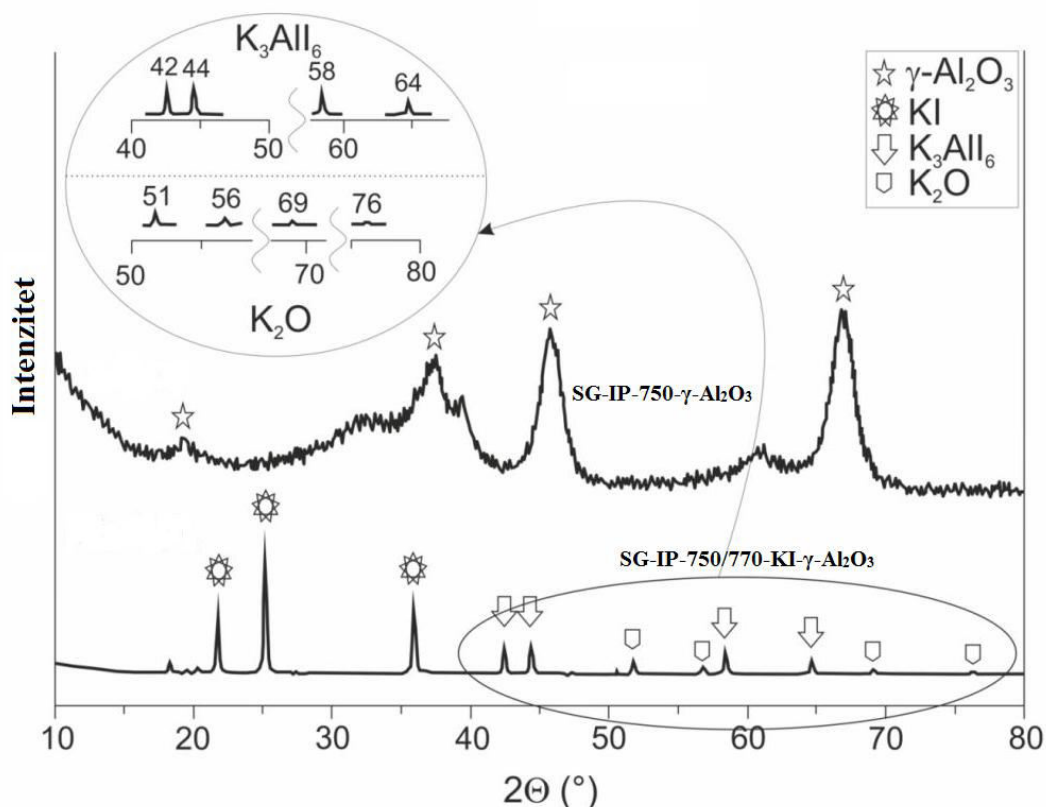


Slika 4.23. Mehanizam formiranja aktivnih centara na i/ili u površini kalijum jodidom modifikovane/promotorovane mezoporozne nanostrukturne γ - Al_2O_3 [182]

Mehanizam formiranja aktivnih centara na i/ili u površini kalijum-jodidom modifikovane/promotorovane mezoporozne nanostrukturne γ - Al_2O_3 , prikazan je na Slici 4.23. [182].

Takođe, formirana jedinjenja (K_2O , K_3AlI_6) zajedno sa nastalim grupama Al-O-K na i/ili u površini/zapremini finalno pripremljenih katalizatora, nastalih modifikovanjem/promotorovanjem kalijum-jodidom mezoporozne nanostrukturne γ - Al_2O_3 , označena su kao katalitički aktivni centri u reakciji transesterifikacije biljnih ulja [182].

Na Slici 4.24. prikazan je uticaj modifikatora/promotora (KI) na stuktorna svojstva finalno sintetisanih katalizatora na bazi nanokristalnih kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3 za uzorke (SG-IP-750- γ - Al_2O_3 i SG-IP-750/770-KI- γ - Al_2O_3).



Slika 4.24. Uticaj modifikatora/promotora (KI) na stuktorna svojstva finalno pripremljenih katalizatora na bazi nanokristalnih kalijum jodidom promotorovanih/dopiranih γ - Al_2O_3

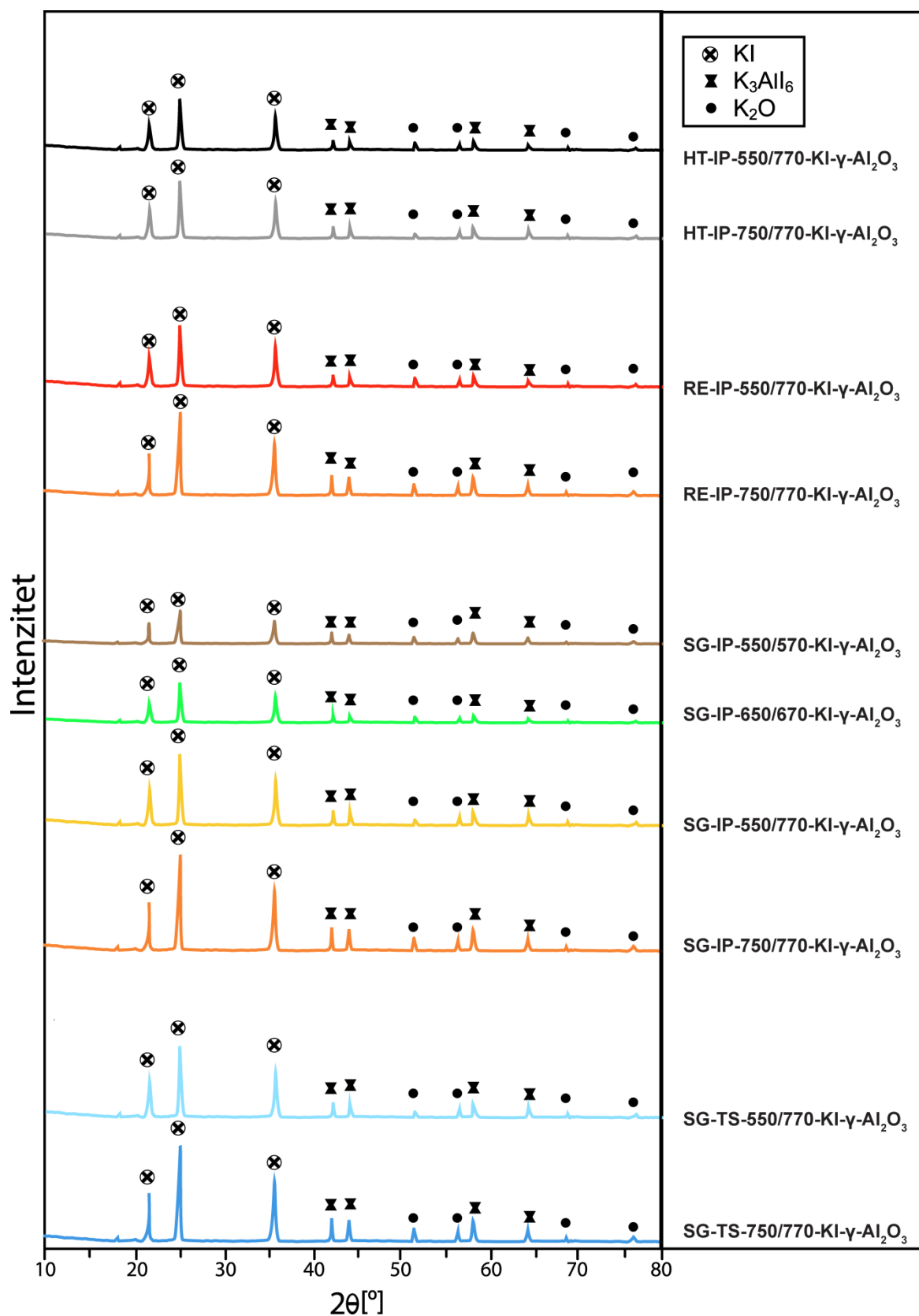
Prema dobijenim rezultatima strukturnih karakteristika za finalno dobijeni katalizator SG-IP-750/770-KI- γ - Al_2O_3 sintetisan iz aluminijum-izopropoksida sol-gel metodom, te kalcinisan na 750 °C, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan)

na 770 °C, prikazanim na Slici 4.24., može se primetiti da je impregnacija KI na nosač katalizatora dovela do stvaranja katalizatora, koji se karakteriše većim stepenom kristaličnosti, odnosno da je došlo do uvećanja uređenosti strukture nakon impregnacije. Ugrađivanje/inkorporacija (eng. "grafting") kalijum-jodida na površini i/ili u zapremini nosača na bazi nanostrukturne $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dovelo je do formiranja oštih jasno definisanih intenzivnih XRD linija/maksimuma, koji se dovode u vezu sa materijalom visokog stepena kristaličnosti. U slučaju katalizatora SG-IP-750/770-KI- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dodatni difrakcioni maksimumi/linije, koje se pojavljuju na 2θ vrednostima ($2\theta \sim 21^\circ$; 25° i 35°) mogu se pripisati rezidualnim kristalima kalijum-jodida [138, 163, 171]. Formiranje nove kristalne faze/hem. vrste (K_2O) može se uočiti registrovanjem tipičnih difrakcionih maksimuma/linija za K_2O na 2θ vrednostima ($2\theta \sim 51^\circ$; 56° ; 69° i 76°) [138, 163, 171]. Formiranje intermedijarne structure/hemijske vrste K_3AlI_6 može se okarakterisati pojavom difrakcionih maksimuma/pikova na 2θ vrednostima ($2\theta \sim 42^\circ$; 44° ; 58° i 64°) [138, 163, 171].

Različite istraživačke grupe [138, 171], već su tvrdile, da su K_2O i K_3AlI_6 hemijske vrste katalitički aktivne u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Geneza Al-O-K grupa na površini i/ili u zapremini ("bulk") katalizatora, kao rezultat jake metal-nosač interakcije (eng. "Metal Support Interaction-MSI") može igrati ulogu dodatnih katalitičkih aktivnih centara u reakciji transesterifikacije biljnih ulja. Formiranje K_2O i K_3AlI_6 hemijskih vrsta na finalno sintetisanom katalizatoru, kao i uvećanje ukupnog masenog udela ovih hemijskih vrsta u katalizatoru može se povezati sa povećanjem broja katalitički aktivnih baznih centara. Na osnovu sumiranih rezultata može se očekivati katalitička aktivnost finalno dobijenog katalizatora u transesterifikaciji suncokretovog ulja, a takođe se može očekivati i uvećanje Hammett-ove ukupne baznosti finalno dobijenog katalizatora [163].

Potencijalne razlike u katalitičkoj aktivnosti serija sintetisanih katalizatora na bazi nanokristalnih kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ finalno pripremljenih vlažnom impregnacijom iz različitih nosača katalizatora i aktiviranih pri različitim temperaturama kalcinacije (570, 670, 770 °C), mogu se očekivati, na osnovu razlika u (ukupnim) masenim udelima katalitički aktivnih vrsta, tačnije na bazi razlika u ukupnoj baznosti površine, kao i broju, tipu i jačini baznih katalitički aktivnih centara.

Na Slici 4.25. prikazani su XRD difraktogrami serije katalizatora na bazi nanokristalnih kalijum-jodidom modifikovanih/dopiranih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, finalno dobijenih vlažnom impregnacijom iz različitih nosača katalizatora, pri različitim temperaturama kalcinacije (570, 670, 770 °C).



Slika 4.25. XRD difraktogrami serije katalizatora na bazi nanokristalnih kalijum jodidom modifikovanih/dopiranih γ - Al_2O_3 , finalno sintetisani vlažnom impregnacijom iz različitih nosača katalizatora, pri različitim temperaturama kalcinacije (570, 670, 770 °C)

Sa XRD difraktograma prikazanih na Slikama 4.5. i 4.25. može se uočiti da je impregnacija KI na različite nosače katalizatora dovela do stvaranja katalizatora koji se karakterišu većim stepenom kristaličnosti, odnosno da je došlo do uvećanja uređenosti kristalne strukture nakon impregnacije kod svih modifikovanih/promotorovanih uzoraka.

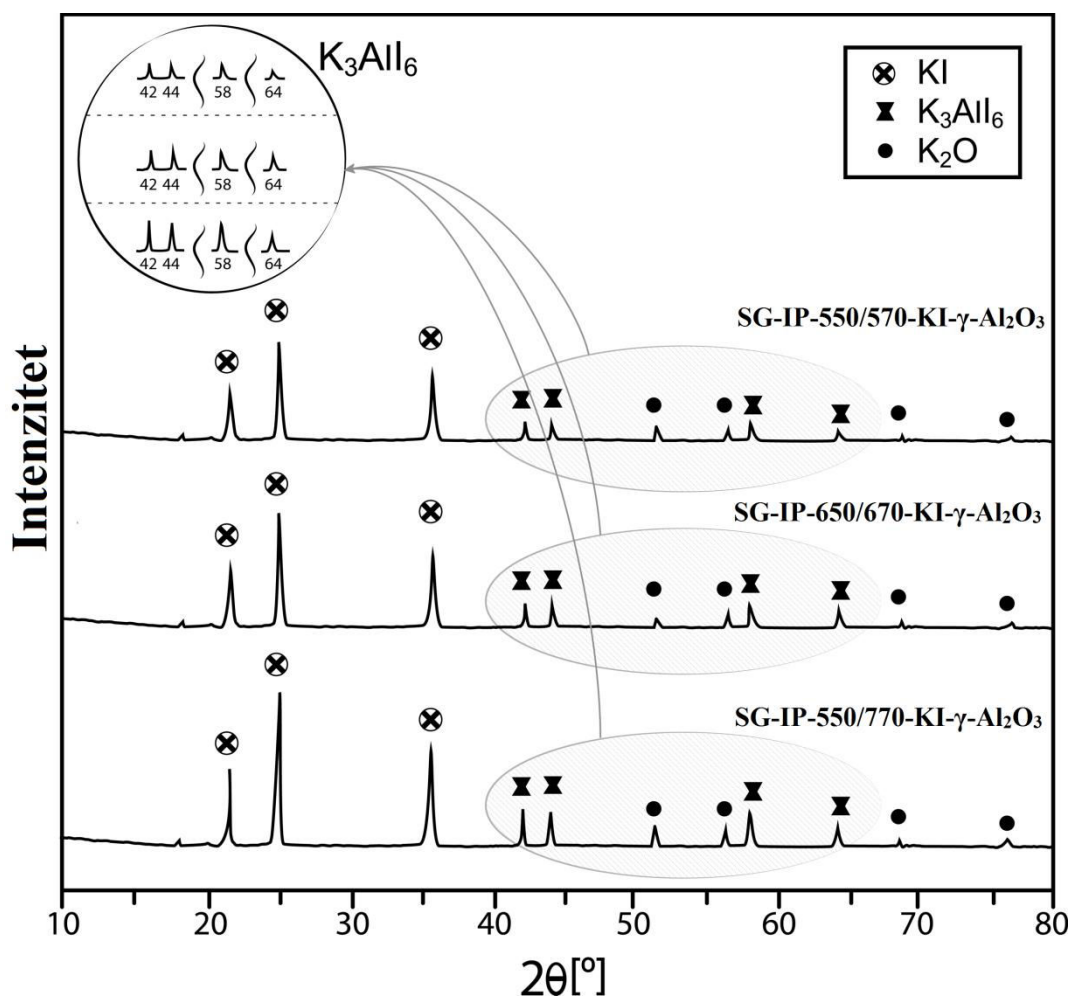
Ugrađivanje/inkorporacija (eng. "grafting") kalijum-jodida na površini i/ili u zapremini ("bulk") svih sintetisanih nosača katalizatora, dovela je do formiranja oštih jasno definisanih intenzivnih XRD linija/maksimuma, koji se dovode u vezu sa materijalom visokog stepena kristaličnosti. Kod svih sintetisanih modifikovanih/promotorovanih katalizatora, registrovani su dodatni difrakcioni maksimumi/linije, koji/koje se pojavljuju na 2θ vrednostima ($2\theta \sim 21^\circ$; 25° i 35°), a mogu se pripisati rezidualnim kristalima kalijum-jodida [138, 163, 171]. Takođe, potvrđeno je formiranje nove kristalne faze/vrste (K_2O), koja se uočava pojavom tipičnih difrakcionih maksimuma/linija za K_2O na 2θ vrednostima ($2\theta \sim 51^\circ$; 56° ; 69° i 76°) [138, 163, 171], ali i formiranje intermedijarne strukture K_3AlI_6 koja se može okarakterisati pojavom difrakcionih maksimuma/linija na 2θ vrednostima ($2\theta \sim 42^\circ$; 44° ; 58° i 64°) [138, 163, 171]. Iz prikazanih XRD difraktograma na Slici 4.25. serije sintetisanih modifikovanih/promotorovanih katalizatora, takođe se mogu uočiti razlike u masenim udelima formiranih katalitički aktivnih vrsta K_2O i K_3AlI_6 , te se potencijalno mogu očekivati razlike u njihovoj finalnoj katalitičkoj efikasnosti u reakciji transesterifikacije.

Na Slici 4.26., prikazani su XRD difraktogrami katalizatora na bazi nanokristalnih kalijum-jodidom modifikovanih/promotorovanih $\gamma-Al_2O_3$, finalno sintetisanih vlažnom impregnacijom iz različitih nosača katalizatora (pripremljenih sol-gel metodom sinteze, te kalciniranih na $550^\circ C$ i $650^\circ C$, a potom impregniranih kalijum-jodidom i termijski tretiranih (kalciniranih) na 570 , 670 i $770^\circ C$).

Može se uočiti sa Slike 4.26. da se uzorak SG-IP-550/770-KI- $\gamma-Al_2O_3$ (koji je nakon impregnacije kalijum-jodidom termijski tretiran (kalcinisan) na temperaturi od $770^\circ C$), karakteriše najvećim udelom zapreminskih frakcija (tačnije, nešto većim udelom) formiranih katalitički aktivnih vrsta K_2O i K_3AlI_6 u odnosu na uzorke SG-IP-650/670-KI- $\gamma-Al_2O_3$ i SG-IP-550/570-KI- $\gamma-Al_2O_3$, koji su nakon impregnacije kalijum-jodidom, prilikom finalnog termijskog tretmana tretirani na nižim temperatura kalcinacije $570^\circ C$ i $670^\circ C$, repsektivno. Takođe, uzorak SG-IP-550/770-KI- $\gamma-Al_2O_3$ u grupi prikazanih uzoraka na Slici 4.26. karakteriše se najvećom veličinom zrna kristalita ($43,24$ nm) u odnosu na uzorke SG-IP-650/670-KI- $\gamma-Al_2O_3$ i SG-IP-550/570-KI- $\gamma-Al_2O_3$ kod kojih su odgovarajuće proračunate vrednosti veličine zrna kristalita $40,23$ nm i $37,45$ nm, redom, što je u skladu sa dodatnim

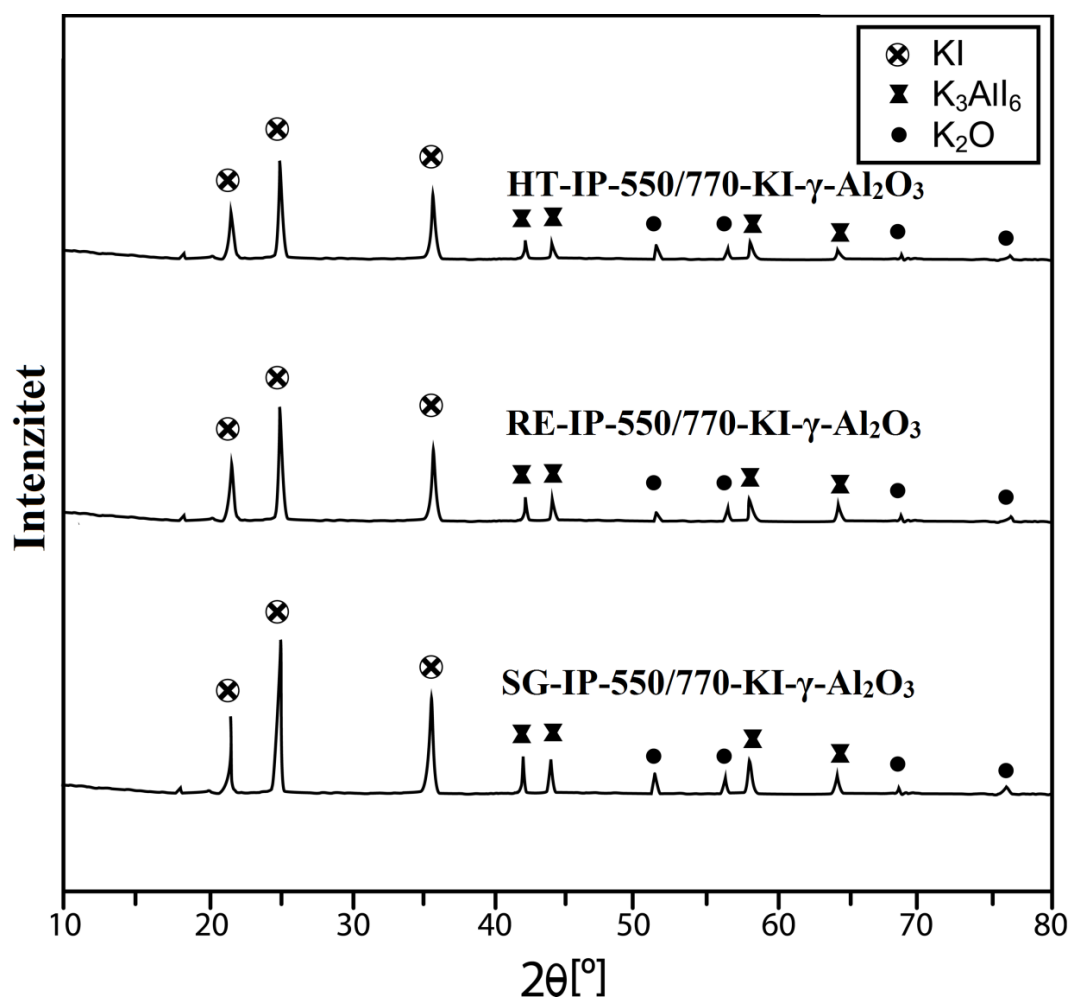
uvećanjem čestica katalizatora (neželjeno sinterovanje) primenom većih temperatura termijskih tretmana.

Prema dobijenim podacima o strukturnim svojstvima Slika 4.26., može se primetiti da je primenjena temperatura finalnog termijskog tretmana nakon impregnacije uzoraka kalijum-jodidom ključni faktor u formiranju katalitički aktivnih centara na površini i/ili u zapremini katalizatora, te da se optimizovanjem temperature finalnog termijskog tretmana (nakon impregnacije) u sintezi katalizatora, omogućava bolja dekompozicija KI i povećava ukupni maseni udeo hemijskih vrsta K_2O i K_3AlI_6 vrsta, koje su označene kao katalitički aktivni centri u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Uvećanje masenih udela K_2O i K_3AlI_6 u katalizatoru može se povezati sa povećanjem broja katalitički aktivnih baznih centara i uvećanjem aktivnosti sintetisanih katalizatora.



Slika 4.26. XRD difraktogrami katalizatora na bazi nanokristalnih kalijum jodidom promotorovanih/modifikovanih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, finalno sintetisanih vlažnom impregnacijom iz različitih nosača katalizatora (pripremljenih različitim termijskim tretmanima): SG-IP-550/770-KI- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SG-IP-650/670-KI- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SG-IP-550/570-KI- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Na Slici 4.27. prikazani su XRD difraktogrami katalizatora na bazi nanokristalnih kalijum jodidom promotorovanih/modifikovanih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, finalno dobijenih vlažnom impregnacijom iz različitih nosača katalizatora (pripremljenih različitim metodom sinteze: sol-gel, refluks, hidrotermalna), te kalciniranih na $550\text{ }^\circ\text{C}$, a potom impregniranih kalijum-jodidom i termijski tretiranih (kalciniranih) na $770\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 4.27. XRD difraktogrami katalizatora na bazi nanokristalnih kalijum jodidom promotorovanih/modifikovanih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, finalno pripremljenih vlažnom impregnacijom iz različitih nosača katalizatora (pripremljenih različitim metodom sinteze): SG-IP-550/770-KI- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, RE-IP-550/770-KI- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, HT-IP-550/770-KI- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ono što je primetno sa XRD difraktograma, prikazanog na Slici 4.27. je da se uzorak SG-IP-550/770-KI- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (koji je dobijen iz nosača katalizatora sintetisanog sol-gel metodom sinteze), karakteriše (naj)većim udelom formiranih katalitički aktivnih hemijskih

vrsta K_2O i K_3AlI_6 u odnosu na uzorke RE-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3 i HT-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3 (pripremljenih iz nosača katalizatora sintetisanih refluks i hidrotermalnom metodom sinteze, redom). Iako je prilikom finalnog termijskog tretmana nakon impregnacije kalijum-jodidom upotrebljena ista relativno visoka temperatura kalcinacije (770 °C), došlo je do razlika u broju/udelu formiranih baznih katalitički aktivnih centara na pripremljenim katalizatorima prikazanim na Slici 4.27.

Na površini sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanokristalnih γ - Al_2O_3 , postoje potencijalni strukturni defekti rešetke, stoga je impregnacija i disperzija alkanih halogenida na γ - Al_2O_3 moguća u skladu sa jakim metal-nosač interakcijama. Moguće je da nakon inkorporacije KI, posebno K^+ jon, koji može biti ugrađen (eng. "inserted") u šupljine u podrešetki kiseonika na i/ili u alumini, direktno ubrzava razlaganje KI, da bi se formirali bazni katalitički aktivni centri u procesu aktivacije katalizatora. Na osnovu razlika u broju defekata (potencijalnih aktivnih centara za formiranje katalitičkih aktivnih centara) na nanokristalnim γ - Al_2O_3 uzorcima nosača katalizatora, mogu se očekivati i razlike u broju nastalih katalitički aktivnih centara finalno sintetisanih katalizatora [163]. Prema dobijenim rezultatima strukturnih svojstava može se očekivati da će katalizatori pripremljeni iz nosača dobijenih sol-gel metodom, ostvariti nešto veću katalitičku aktivnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja i bolje katalitičke performanse.

Tabela 4.5. XRD rezultati serije katalizatora na bazi nanokristalnih kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3 , finalno dobijenih vlažnom impregnacijom iz različitih nosača katalizatora, pri različitim temperaturama kalcinacije (570, 670, 770 °C)

Uzorak	Veličina zrna kristalita (nm)
SG-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3	43,24
SG-IP-750/770-KI- γ - Al_2O_3	45,22
SG-IP-550/570-KI- γ - Al_2O_3	37,45
SG-IP-650/670-KI- γ - Al_2O_3	40,23
HT-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3	58,33
HT-IP-750/770-KI- γ - Al_2O_3	60,41
RE-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3	48,27

RE-IP-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	50,22
SG-TS-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	40,24
SG-TS-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	42,31

4.2.3. Morfološke karakteristike katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃

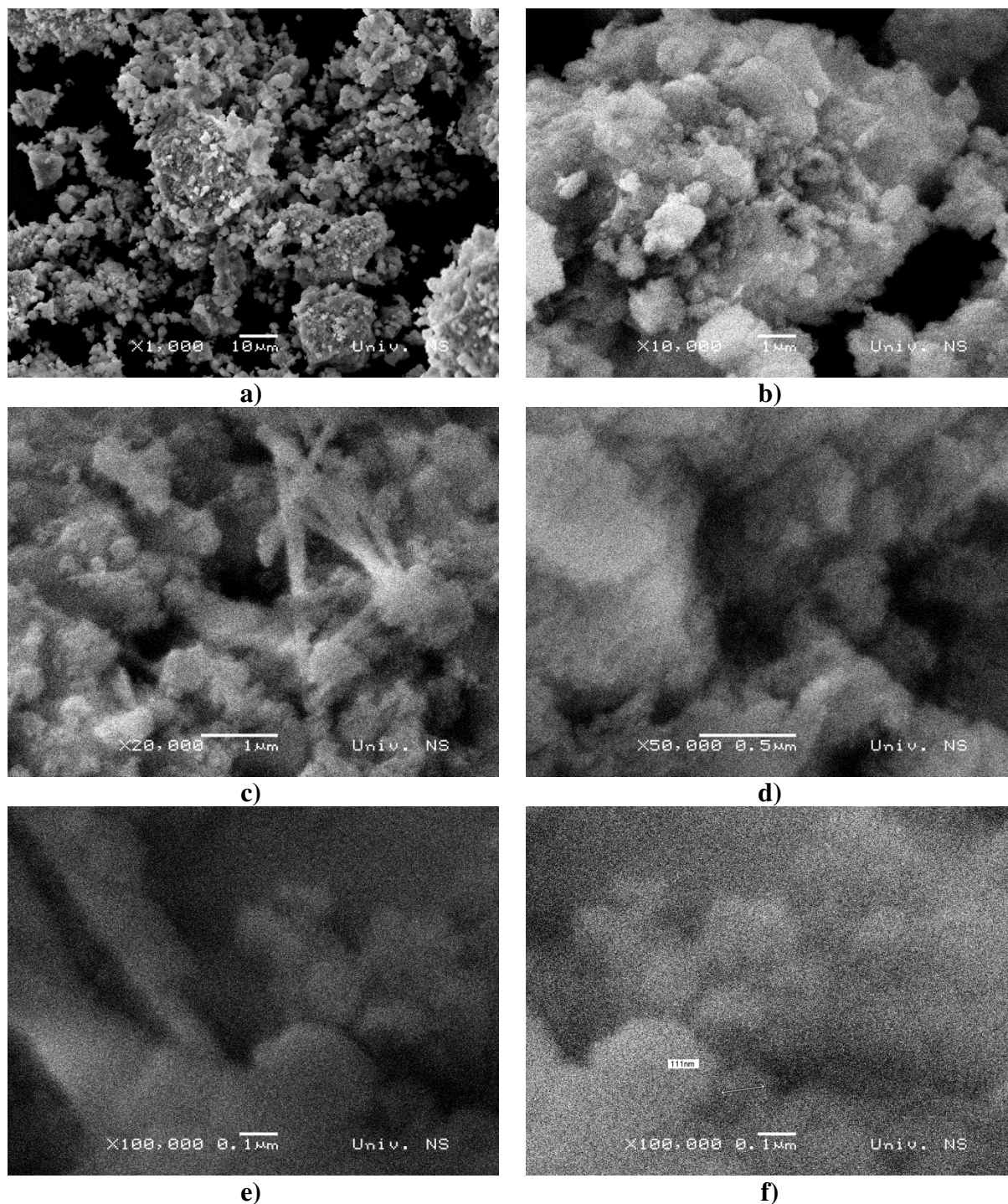
Na Slici 4.28., prikazani su SEM mikrografi katalizatora na bazi nanostrukturnog γ -Al₂O₃, koji je sintetisan iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom, te kalcinisan na 550 °C, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na 770 °C (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃), pri različitim uvećanjima.

Sa prikazanih SEM mikrografa, može se pre svega uočiti, da je nakon impregnacije nosača, kalijum jodidom i primenjenog termijskog tretmana na povišenoj temperaturi od 770 °C došlo do drastičnog smanjenja specifične površine (Slika 4.28.a), b), c), d)).

Morfologija zapremine (tzv. "bulk") katalizatora ostala je generalno neizmenjena (tzv. memorijski efekat). Primetna redukcija specifične površine praćena rastom sekundarnih aglomerisanih čestica, u odnosu na odgovarajući uzorak nosača katalizatora, verovatna je posledica već pomenutog procesa sinterovanja.

Dodatno se sa priloženih SEM mikrografa katalizatora (Slika 4.28.) na bazi kalijum-jodidom promotorovane nanostrukturne γ -Al₂O₃, može uočiti da je impregnacija kalijum-jodida na i/ili u površini nosača katalizatora, dovela do formiranja nešto uniformnijeg reljefa površine finalno sintetisanog katalizatora.

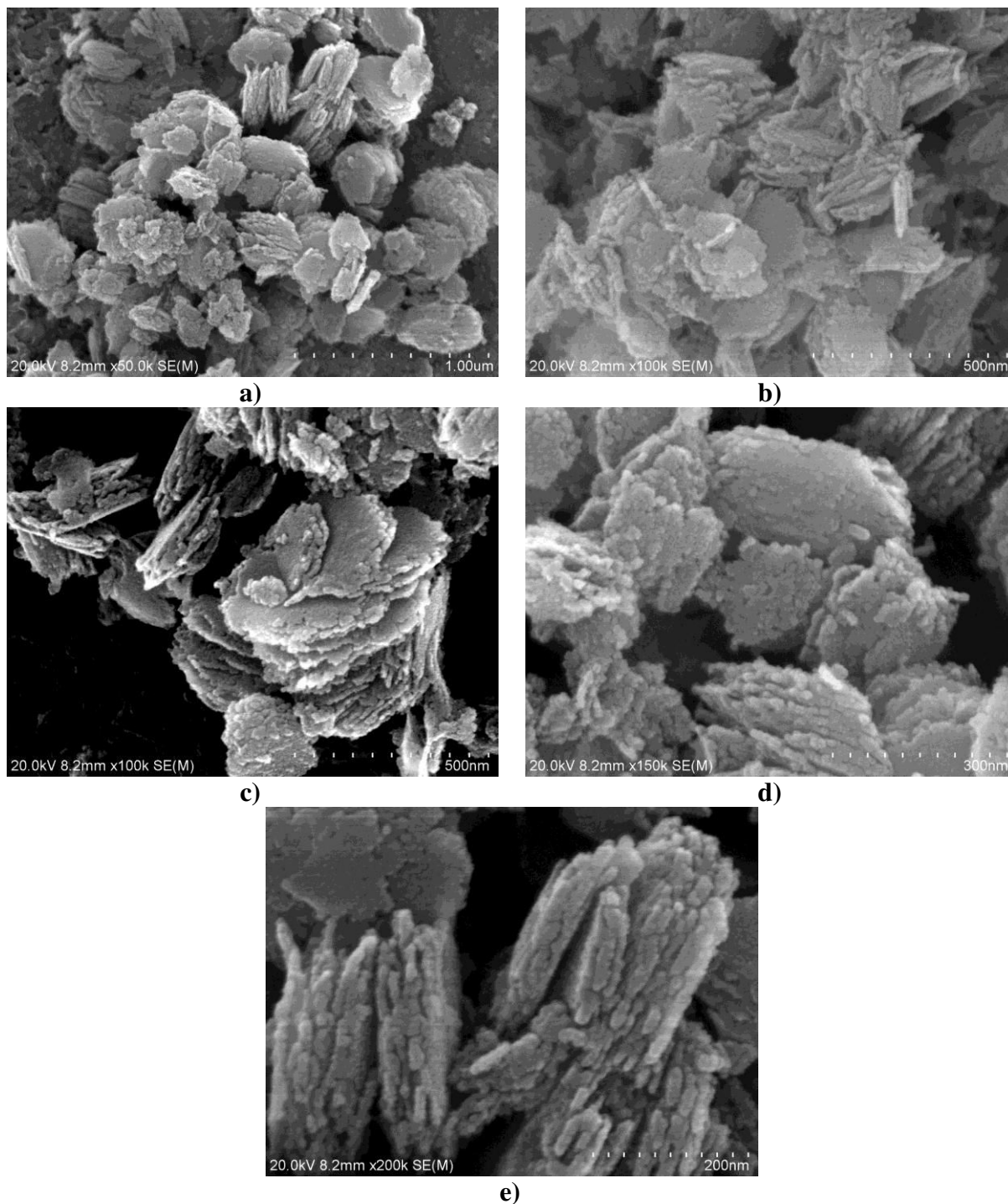
Takođe, može se uočiti smanjenje ukupne zapremine interkristalitnih pora i povećanje broja interaglomeratnih pora, kao i uvećanje prečnika interaglomeratnih pora tj. njihove zapremine. Pri uvećanju od 100.000x (Slika 4.28. f)), može se uočiti (čestica)/agregat katalizatora procenjene veličine oko 111 nm. Sa Slike 4.28. c) i e), može se videti da je došlo do daljeg formiranja aglomerisanih čestica prizmatičnog/štapičastog oblika, koje su većih dijametara u odnosu na grozdaste aglomerisane čestice, što ukazuje na uvećanje stepena kristalčnosti/uvećanje uređenosti strukture pomenutog uzorka. Ovi rezultati su u slaganju sa rezultatima teksturalnih i strukturnih karakteristika katalizatora.



Slika 4.28. SEM mikrografi katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , koji je sintetisan iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom, te kalcinisan na $550\text{ }^\circ\text{C}$, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na $770\text{ }^\circ\text{C}$ (SG-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3) pri različitim uvećanjima: a) 1.000; b) 10.000; c) 20.000; d) 50.000; e) 100.000; f) 100.000x

Na Slici 4.29. prikazani su SEM mikrografi katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , koji je sintetisan iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom, te kalcinisan na 550

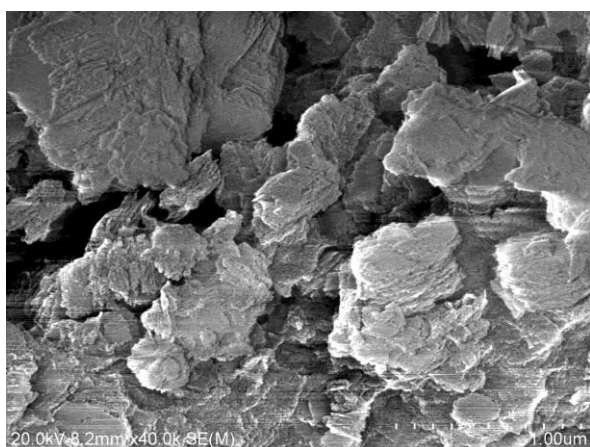
°C, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na 570 °C (SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃), pri različitim uvećanjima.



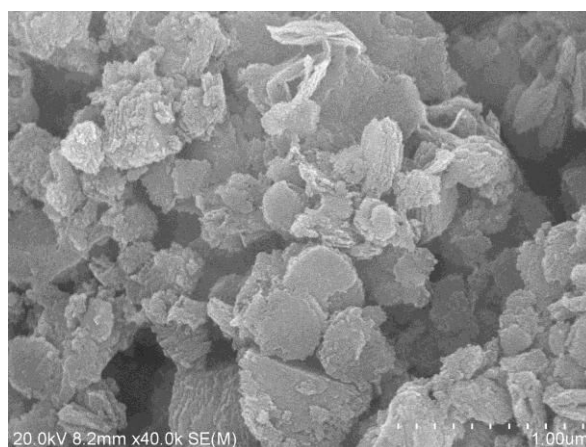
Slika 4.29. SEM mikrografi katalizatora na bazi nanostrukturnog γ -Al₂O₃, koji je sintetisan iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom, te kalcinisan na 550 °C, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na 570 °C (SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃) pri različitim uvećanjima: a) 50.000; b) 100.000; c) 100.000; d) 150.000; e) 200.000x

Sa SEM mikrografa prikazanih na Slici 4.29. može se uočiti efekat impregnacije/ugradnje KI na reljef površine finalno sintetisanog katalizatora SG-IP-550/570-KI- γ - Al_2O_3 . Može se primetiti pri većim uvećanjima (Slika 4.29. d) i e)) da je nakon impregnacije kalijum-jodidom došlo do formiranja sekundarnih aglomerisanih čestica nalik klasteru čestica dijametra oko 300 nm koje formiraju slojevite strukture, sastavljene od primarnih čestica dijametra do 100 nm (preciznije, približno oko 35 nm). Sa Slike 4. 29. e) pri uvećanju od 200.000 puta može se proceniti da je debljina/širina formiranih slojevitih struktura oko 30 nm. Primećuje se da je došlo do formiranja veoma uređenih klasternih - aglomerisanih struktura. Mogu se registrovati interkristalitne pore oblika pukotina i interaglomeratne pore nepravilnog oblika.

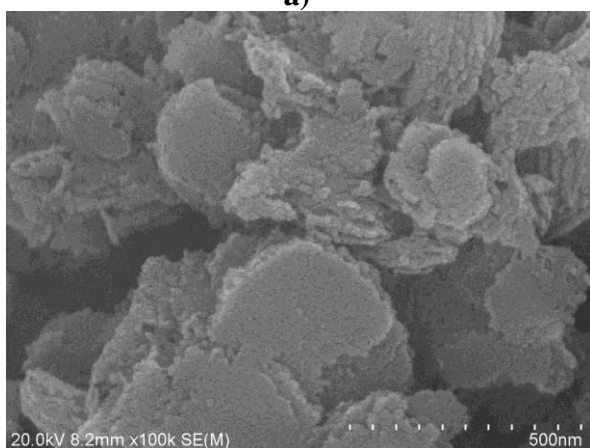
Na Slici 4.30. prikazani su SEM mikrografi katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , koji je sintetisan iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom, te kalcinisan na 650 °C, a potom impregnisiran kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na 670 °C (SG-IP-650/670-KI- γ - Al_2O_3), pri različitim uvećanjima.



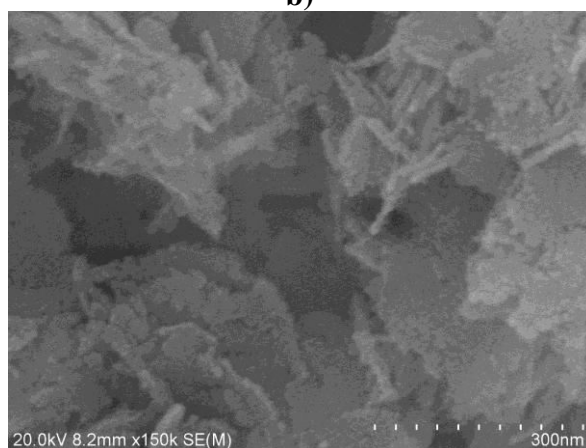
a)



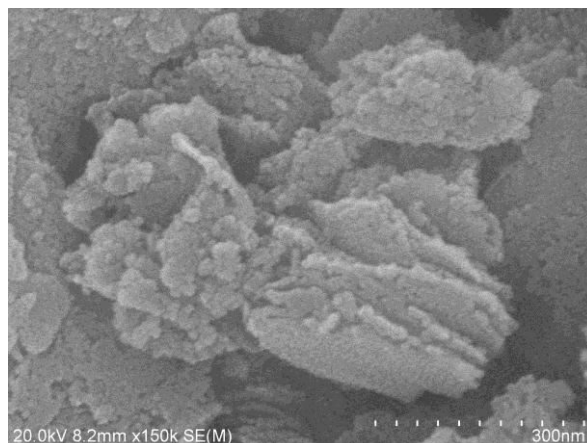
b)



c)



d)



e)

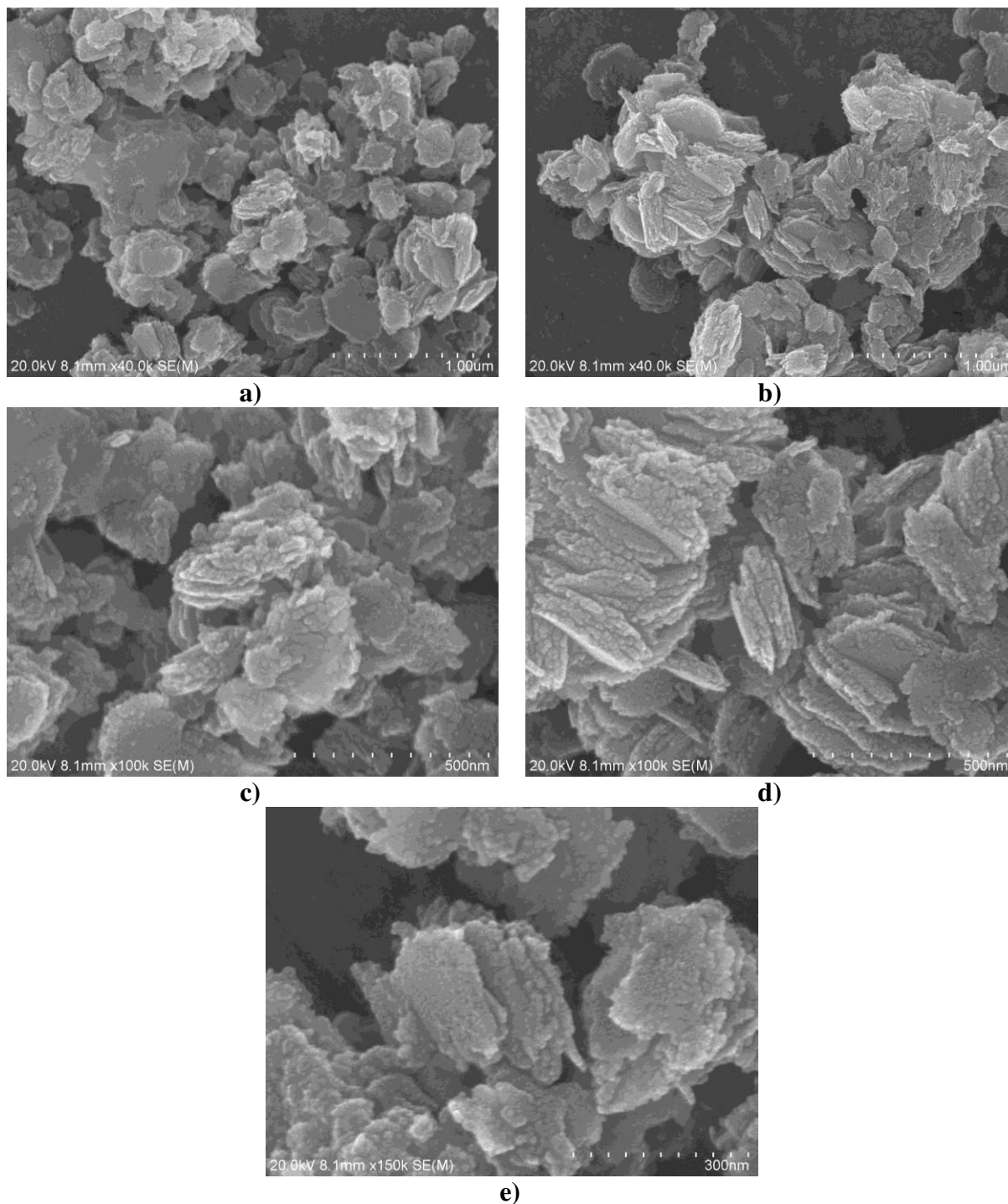
Slika 4.30. SEM mikrografi katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , koji je sintetisan iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom, te kalcinisan na $650\text{ }^\circ\text{C}$, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na $670\text{ }^\circ\text{C}$ (SG-IP-650/670-KI- γ - Al_2O_3) pri različitim uvećanjima: a) 40.000; b) 40.000; c) 100.000; d) 150.000; e) 150.000x

Sličan efekat impregnacije nosača katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 kalijum-jodidom može se registrovati i u slučaju katalizatora SG-IP-650/670-KI- γ - Al_2O_3 . Primećuje se da je nakon impregnacije kalijum-jodidom došlo do formiranja veoma uređenih klasternih struktura slojevite forme približno dimenzija do oko 350 nm, sastavljenih od primarnih čestica dijametra do oko 40 nm. Primetne su i aglomerisane čestice prizmatičnog/štapičastog oblika dimenzija oko 350 nm (Slika 4.30. d) pri uvećanju od 150.000 puta. Takođe se mogu registrovati interkristaljne pore oblika pukotina i interaglomeratne pore nepravilnih oblika.

Na Slici 4.31. prikazani su SEM mikrografi katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , koji je sintetisan iz aluminijum-trisekbutoksida, sol-gel metodom, te kalcinisan na $550\text{ }^\circ\text{C}$, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na $770\text{ }^\circ\text{C}$ (SG-TS-550/770-KI- γ - Al_2O_3), pri različitim uvećanjima.

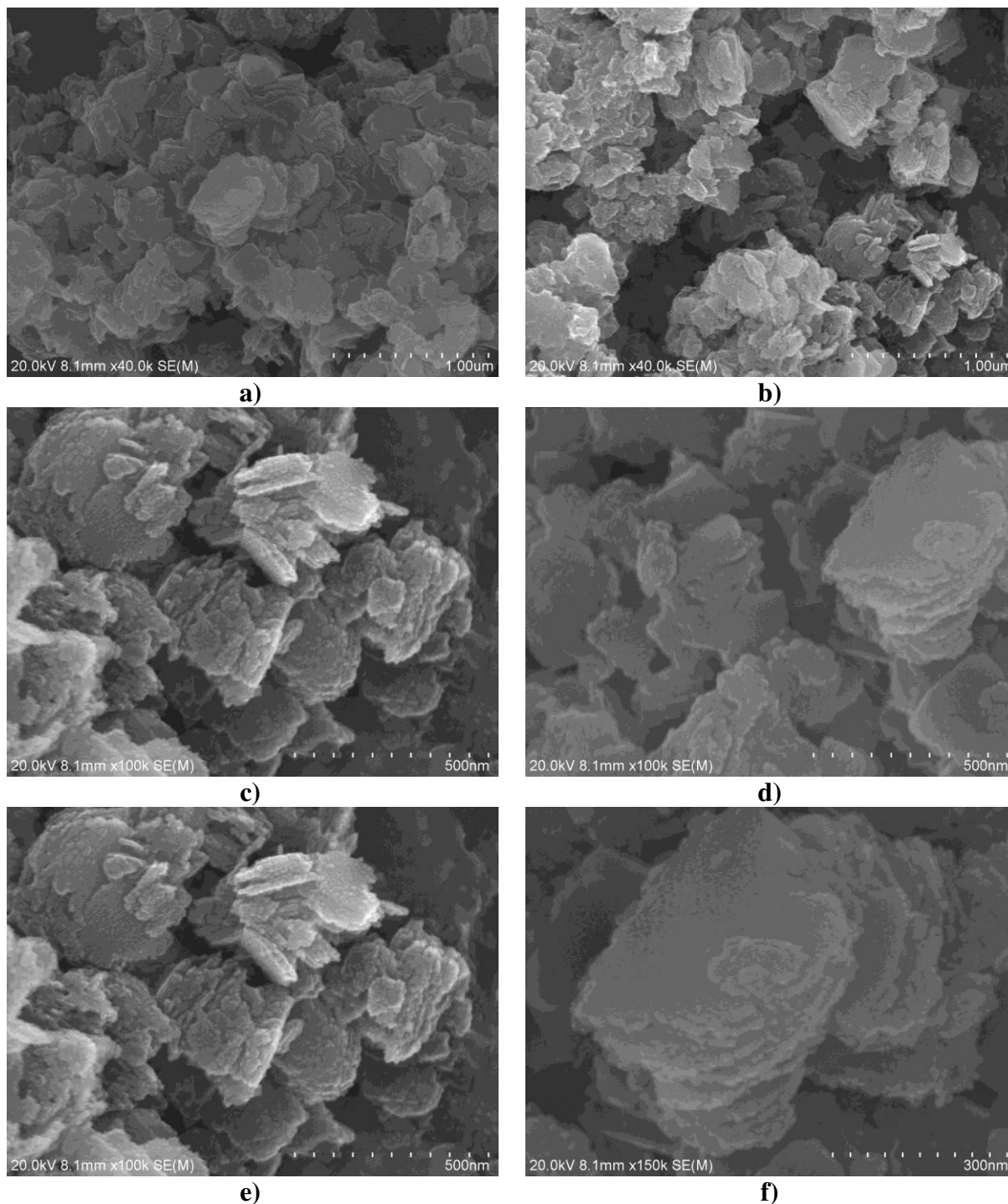
Sa SEM mikrografa prikazanih na Slici 4.31. za uzorak katalizatora SG-TS-550/770-KI- γ - Al_2O_3 , slično situaciji kod prethodnih uzoraka katalizatora, može se primetiti uticaj dopanta (KI) na morfološke karakteristike finalno sintetisanog/dobijenog katalizatora. Impregnacijom je i kod ovog uzorka katalizatora došlo do značajnog/drastičnog smanjenja specifične površine, koje je uzrokovano formiranjem algomerisanih čestica/klasternih struktura uređene slojevite forme dimenzija od oko 400 nm (do oko 800 nm). Uniforman

efekat promotora na teksturalna i morfološka svojstva verovatna je posledica visoke koncentracije promotora na finalno dobijenim katalizatorima.



Slika 4.31. SEM mikrografi katalizatora na bazi nanostrukturnog γ - Al_2O_3 , koji je sintetisan iz aluminijum-trisekbutoksida, sol-gel metodom, te kalcinisan na 550 °C, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na 770 °C (SG-TS-550/770-KI- γ - Al_2O_3) pri različitim uvećanjima: a) 40.000; b) 40.000; c) 100.000; d) 150.000; e) 150.000x

Na Slici 4.32. prikazani su SEM mikrografi katalizatora SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ pri različitim uvećanjima.



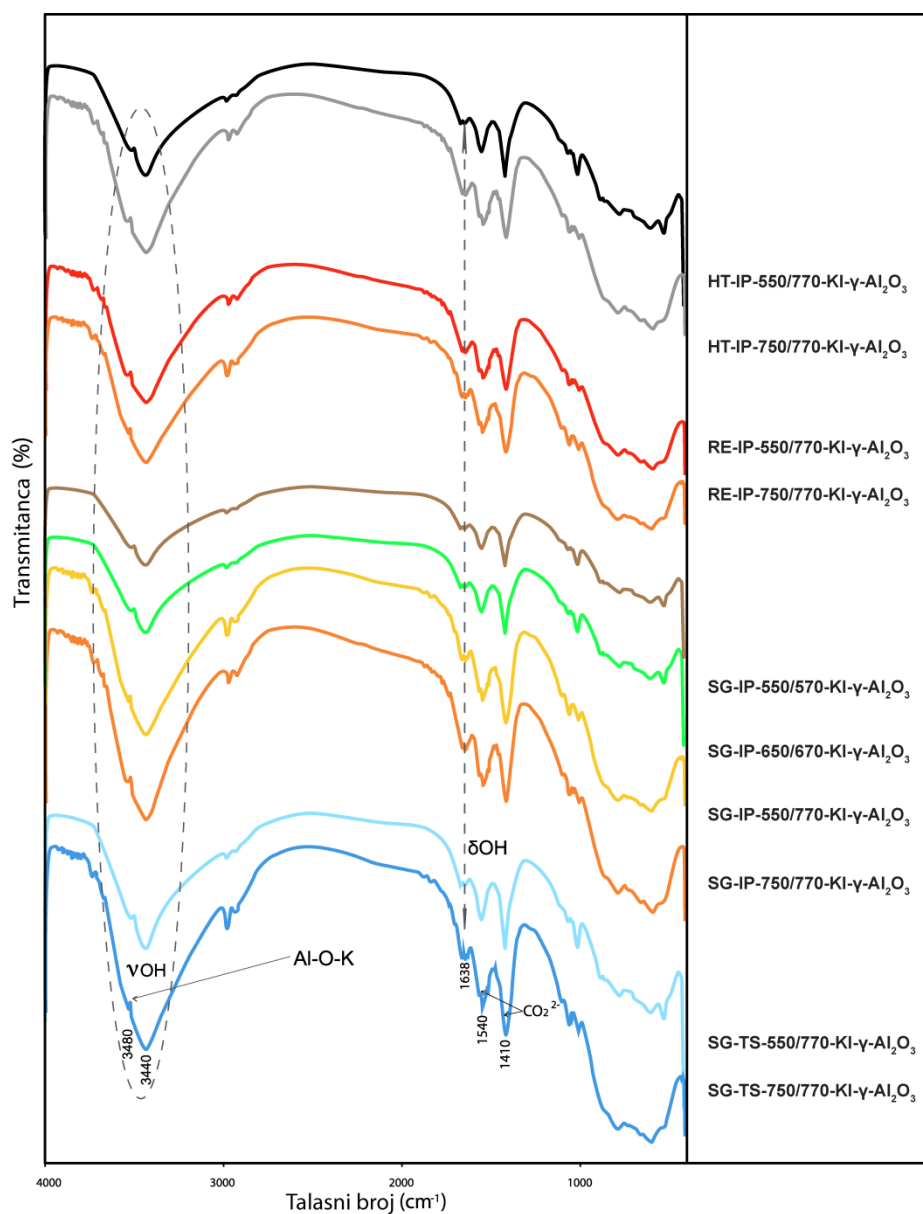
Slika 4.32. SEM mikrografi katalizatora na bazi nanostrukturnog γ -Al₂O₃, koji je sintetisan iz aluminijum-trisekbutoksida, sol-gel metodom, te kalcinisan na 750 °C, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na 770 °C (SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃) pri različitim uvećanjima: a) 40.000; b) 40.000; c) 100.000; d) 100.000; e) 100.000 f) 150.000x

SEM mikrografi prikazani na Slici 4.32. za uzorak katalizatora sintetisan iz aluminijum-trisekbutoksida, te kalcinisan na 750 °C, a potom impregnisan kalijum-jodidom i termijski tretiran (kalcinisan) na 770 °C (SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃) potvrđuju srodan efekat pokušaja ugradnje visoke koncentracije promotora (37 mas. %) na finalno sintetisanim katalizatorima na njihova morfološka svojstva. I u slučaju ovog uzorka katalizatora, došlo je do primetnog smanjenja specifične površine, koje je praćeno formiranjem klasternih sekundarnih struktura uređene slojevite forme, što ukazuje na porast stepena kristaličnosti finalno dobijenih promotorovanih katalizatora, koja je potvrđena i XRD analizom/difraktogramima. Impregnacija površine/zapremine materijala relativno visokom koncentracijom kalijum-jodida (većom od 30 mas. %) može dovesti do supresije/redukcije površine, što je u saglasnosti i sa tvrdnjama drugih autora [152]. Primećuje se smanjenje zapremine interkristalitnih pora verovatno usled činjenice da dolazi do formiranja aglomerisanih slojevitih struktura i/ili deponovanja intermedijernih jedinjenja koja potiču iz kalijum-jodida na površini i/ili u zapremini katalizatora čime se utiče na smanjenje zapremine pora [163].

Dobijeni/sumirani rezultati morfoloških svojstava za serije svih sintetisanih katalizatora potvrđuju uniforman/srodan efekat impregnacije γ -Al₂O₃ kalijum-jodidom, kako na morfološka, tako i na teksturalna i/ili strukturalna svojstva finalno dobijenih dopiranih katalizatora. Može se primetiti da je kod svih finalno sintetisanih katalizatora nakon impregnacije istom relativno visokom nominalnom koncentracijom KI (37 mas. %) došlo do značajnog smanjenja specifične površine, te uvećanja stepena kristaličnosti katalitičkog materijala, bitnog uvećanja dijametara primarnih čestica, formiranja aglomerisanih čestica uređene slojevite strukture, kao i uvećanja srednjeg prečnika pora/smanjenja zapremine pora. Uprkos primetnom smanjenju specifične površine, ostala teksturalna svojstva, a posebno porozni sistem sa srednjim prečnikom pora veličina od oko 8 nm do oko 36 nm (Tabela 4.4.), omogućava (relativno) nelimitiranu difuziju/penetraciju (nema unutrašnjih difuzionih ograničenja) reaktanata do katalitički aktivnih centara u zapremini katalizatora.

4.2.4. Površinska svojstva/karakteristike katalizatora na bazi kalijum-jodidom modifikovanih/dopiranih γ -Al₂O₃

Na Slici 4.33. prikazani su FTIR spektri serije kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih katalizatora na bazi nanokristalnih γ -Al₂O₃ koji su sintetisani iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid), pri različitim temperaturama kalcinacije (570, 670, 770 °C), te različitim metodama sinteze (sol-gel, hidrotermalna, refluks).



Slika 4.33. FTIR spektri serije kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih katalizatora na bazi nanokristalnih γ -Al₂O₃

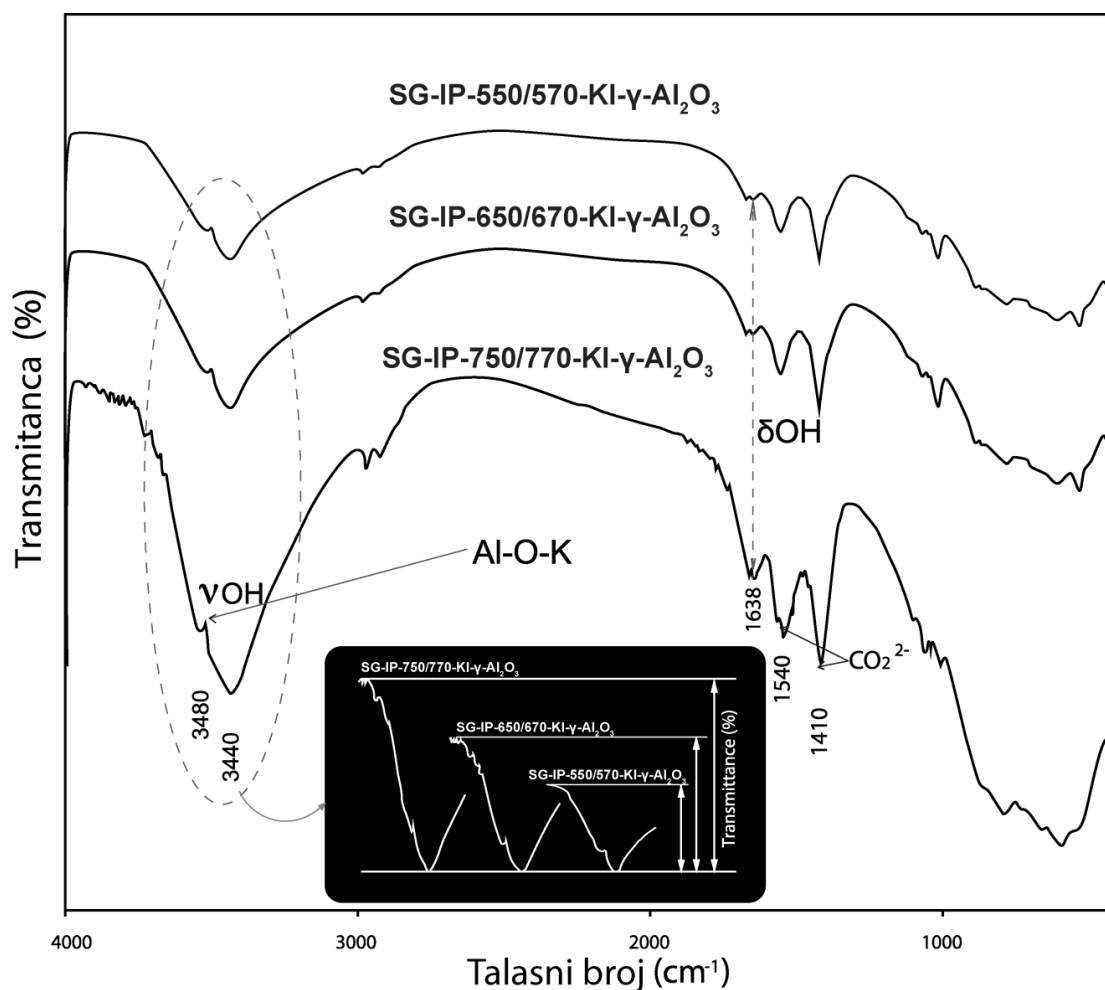
Sa prikazanih FTIR spektara za serije svih finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanokristalnih γ -Al₂O₃ (Slika 4.33.) može se primetiti da je nakon impregnacije KI na nosač katalizatora došlo do formiranja (dodatnih) vibracionih traka (transmisije) na vrednostima talasnih brojeva 1540 i 1410 cm⁻¹, koji se mogu pripisati karbonatima [163, 183, 184]. Prisustvo kalijum-karbonata na površini finalno sintetisanih katalizatora, može se objasniti kroz hemijsku interakciju novo formirane katalitički aktivne K₂O vrste, nastale dekompozicijom kalijum-jodida i ugljen-dioksida prisutnog u atmosferi prilikom termijske aktivacije katalizatora na povišenoj temperaturi [163].

Široka vibraciona traka u opsegu talasnih brojeva od 3400 do 3500 cm⁻¹ (3440-3480 cm⁻¹) može se pripisati istežućim (eng. "stretching") vibracijama Al-O-K grupa, što je još jedna od potvrda jake metal-nosač interakcije (MSI efekat), koja može imati ulogu katalitičkih aktivnih centara u reakciji transesterifikacije biljnih ulja [163, 185, 186].

Na površini hidroksilovane nanostrukturne γ -Al₂O₃ tokom procesa termijske aktivacije nakon impregnacije kalijum-jodidom, K⁺ -joni mogu zameniti protone izolovanih hidroksilnih grupa i formirati Al-O-K grupe/vrste [163, 187]. Ove grupe/veze, zajedno sa novoformiranim K₂O i K₃AlI₆ hemijskim vrstama na finalno sintetisanim katalizatorima, povećanje ukupnog udela ovih vrsta u finalnim katalizatorima u odnosu na korespondentne nosače može se dovesti u relaciju sa uvećanjem broja katalitički aktivnih baznih centara za primenu u test reakciji - transesterifikacije suncokretovog ulja sa metanolom.

Ukupna i pojedinačna površina ispod konkretnih vibracionih traka za pojedine uzorke katalizatora se razlikuje, integral površine ispod odgovarajućeg transmisionog maksimuma/(minimuma) proporcionalan je količini/broju baznih centara, te razlike u broju/koncentraciji baznih površinskih aktivnih centara mogu dalje biti korelisane sa razlikama u katalitičkoj aktivnosti, koje će verovatno finalno sintetisani katalizatori na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanostrukturnih γ -Al₂O₃ ostvariti u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja.

Na Slici 4.34. prikazani su FTIR spektri finalno sintetisanih katalizatora iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom, te termijski aktiviranih na različitim temperaturama kalcinacije (570, 670, 770 °C), SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-650/670-KI- γ -Al₂O₃ i SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃.

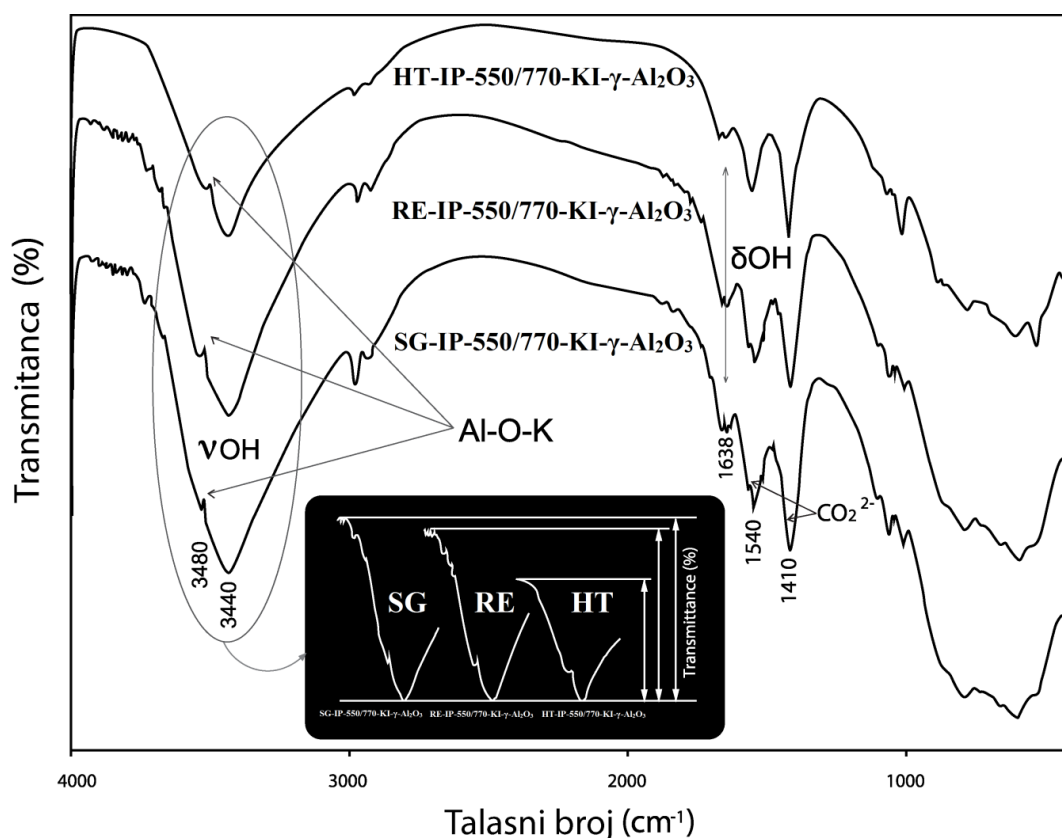


Slika 4.34. FTIR spektri finalno sintetisanih katalizatora iz aluminijum-izopropoksida, sol-gel metodom te termijski aktiviranih na različitim temperaturama kalcinacije (570, 670 , 770 °C), SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-650/670-KI- γ -Al₂O₃ i SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃

Prema dobijenim rezultatima o površinskim svojstvima (Slika 4.34.) može se primetiti da je primenjena temperatura finalnog termijskog tretmana nakon impregnacije uzoraka kalijum-jodidom bitan faktor u formiranju katalitički aktivnih centara na površini i/ili u zapremini katalizatora, te da se sa uvećanjem temperature finalnog termijskog tretmana (nakon impregnacije) u pripremi katalizatora, omogućava bolja dekompozicija KI i uvećava ukupna količina/broj baznih aktivnih centara, koji su označeni kao katalitički aktivni centri u transesterifikaciji suncokretovog ulja (veći intenziteti odgovarajućih vibracionih traka kod katalizatora aktiviranih na višim temperaturama, otuda veće površine ispod maksimuma, te veće koncentracije i/ili broj katalitički aktivnih centara). Sa Slike 4.34. može se primetiti da se katalizator SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ karakteriše najvećom količinom/brojem baznih aktivnih centara na površini u seriji upoređivanih katalizatora, te da se na osnovu

dobijenih/sumiranih rezultata površinskih svojstava može očekivati i njegova veća katalitička aktivnost u odnosu na katalizatore koji su prilikom finalnog termijskog tretmana, nakon impregnacije, tretirani na nižim temperaturama. Praktično sa smanjenjem temperature finalnog termijskog tretmana – aktivacije, nakon impregnacije kalijum-jodidom nosača katalizatora, opada i količina/broj baznih aktivnih centara na i/ili u površini (tzv. "bulk") finalno dobijenog katalizatora.

Na Slici 4.35. prikazani su FTIR spektri finalno sintetisanih katalizatora iz aluminijum-izopropoksida, različitim metodama sinteze (sol-gel, refluks, hidrotermalna), te termijski aktiviranih na identičnim temperaturama kalcinacije (550 i 770 °C), SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, RE-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i HT-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃.



Slika 4.35. FTIR spektri finalno sintetisanih katalizatora iz aluminijum-izopropoksida, različitim metodama sinteze (sol-gel, refluks, hidrotermalna), te termijski aktiviranih na identičnim temperaturama kalcinacije (550 i 770 °C), SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, RE-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i HT-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃

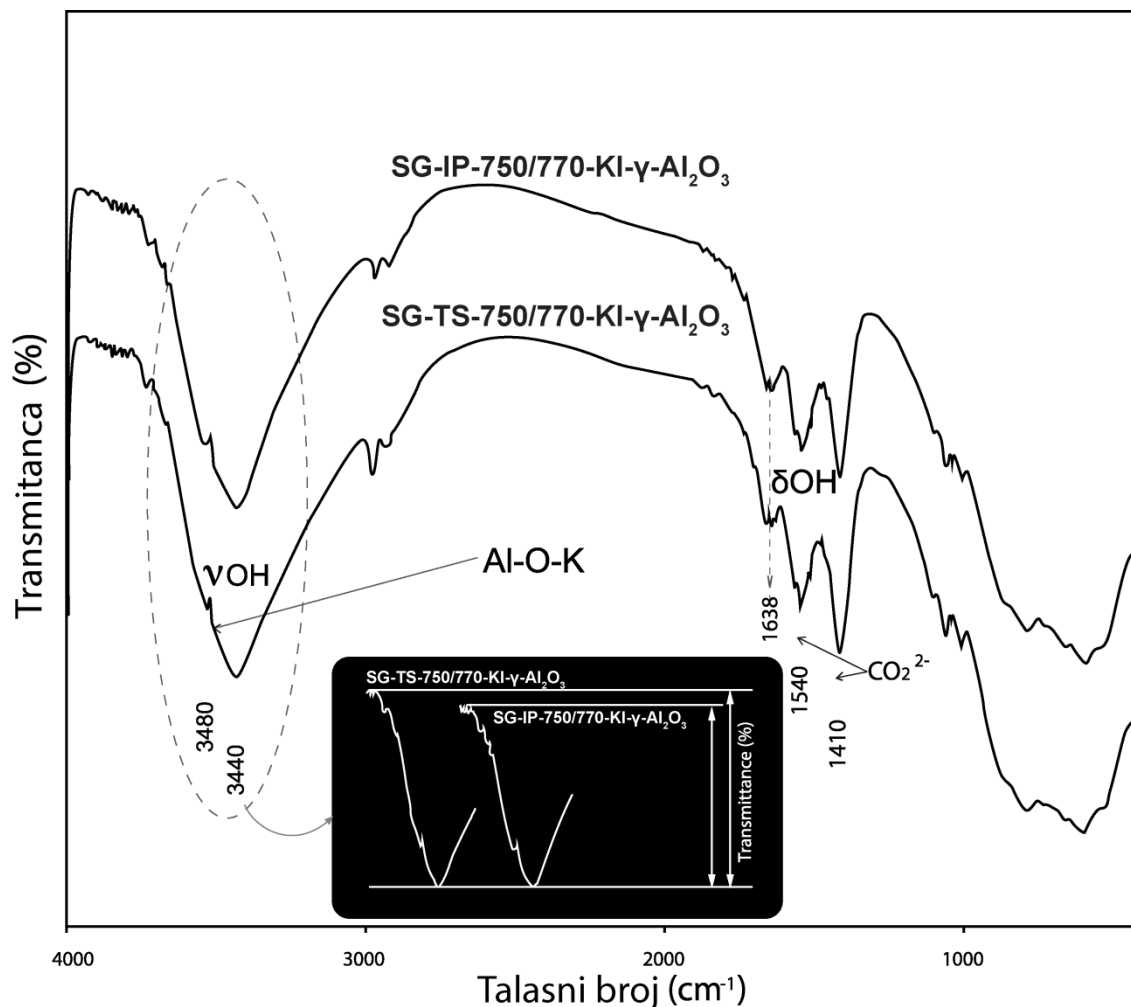
Prema dobijenim/sumiranim rezultatima o površinskim svojstvima, Slika 4.35., može se primetiti da je primenjeni metod sinteze nosača katalizatora (uticaj prirode prekursora i odgovarajuće metode sinteze materijala), odnosno da su razlike u procesnim parametrima

sinteze korišćene prilikom dobijanja nosača katalizatora, uticale na ostvarene/rezultujuće razlike u površinskim svojstvima finalno sintetisanih katalizatora u pogledu koncentracije/broja baznih katalitički aktivnih centara na i/ili u površini katalizatora.

Kako na površini sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanostrukturnim γ -Al₂O₃, postoje (potencijalni) strukturni defekti rešetke, disperzija KI na γ -Al₂O₃ (posebno - nakon aktivacije) se dešava zbog (jakih) metal-nosač interakcija (MSI efekat). Pretpostavlja se da je nakon inkorporacije KI, došlo do ugradnje K⁺ -jona u praznine u podrešetki kiseonika na i/ili u alumini tako da su formirani bazni katalitički aktivni centri u procesu sinteze i nakon toga - aktivacije katalizatora. Na osnovu razlika u broju kristalnih defekata (potencijalnih aktivnih mesta za formiranje katalitičkih aktivnih centara) na nanostrukturnim γ -Al₂O₃ uzorcima nosača katalizatora, ostvarene su rezultujuće razlike u broju formiranih katalitički aktivnih centara finalno sintetisanih katalizatora [163]. Prema dobijenim rezultatima o površinskim svojstvima katalizatora (Slika 4.35.), može se očekivati da katalitička efikasnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja finalno sintetisanih katalizatora opada u sledećem nizu: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ > RE-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ > HT-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃. Takođe, prema ovim rezultatima, ispostavlja se da je izbor procesnih parametara sinteze prilikom dobijanja nosača katalizatora imao značajan efekat na površinska svojstva finalno sintetisanih katalizatora. Na osnovu dobijenih i prikazanih rezultata, sledi da su primenjeni uslovi sinteze nosača katalizatora na bazi nanokstrukturnih γ -Al₂O₃, korišćenjem sol-gel metode, najpovoljniji, u pogledu dobijanja veće koncentracije/broja nastalih katalitički aktivnih centara na finalno pripremljenim katalizatorima, te se može očekivati nešto veća katalitička aktivnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja i ukupno povoljnije katalitičke performanse (selektivnost, stabilnost, tzv. radni vek, itd.) finalno dobijenih katalizatora iz nosača koji su sintetisani sol-gel metodom.

Na Slici 4.36., prikazani su FTIR spektri finalno sintetisanih katalizatora iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksida i aluminijum-trisekbutoksida), sol-gel metodom, te termijski aktiviranih na identičnim temperaturama kalcinacije (750 i 770 °C), SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃.

Na osnovu prikazanih/dobijenih rezultata o površinskim svojstvima (Slika 4.36.) može se primetiti da je izbor prekursora pri sintezi finalnih katalizatora rezultirao manjim efektom na površinska svojstva finalno sintetisanih katalizatora u odnosu na odgovarajući efekat kod dobijanja nosača katalizatora pri korespondentnim uslovima.



Slika 4.36. FTIR spektri finalno sintetisanih katalizatora iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksida i aluminijum-trisekbutoksida), sol-gel metodom, te termijski aktiviranih na identičnim temperaturama kalcinacije (750 i 770 °C), SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃

Prema rezultatima prikazanim na Slici 4.36., mogu se očekivati neznatno bolje katalitičke performanse u transesterifikaciji suncokretovog ulja primenom katalizatora dobijenih iz aluminijum-trisekbutoksida u odnosu na katalizatore sintetisane iz aluminijum-izopropoksida (zbog veće koncentracije funkcionalnih i/ili površinskih grupa odgovornih za katalitičku aktivnost).

U Tabeli 4.6., prikazane su vrednosti ispitivanja ukupne površinske baznosti Hammett-ovim indikatorima (Hammett-ove funkcije/vrednosti (H_0) serija finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanostrukturnih γ -Al₂O₃).

Na osnovu rezultata u Tabeli 4.6., može se primetiti da je nakon impregnacije kalijum-jodidom došlo do značajnog uvećanja ukupne Hammett-ove baznosti površine svih sintetisanih katalizatora nezavisno od procesnih parametara sinteze, primenjenih termijskih tretmana i (izbora) nosača katalizatora. Ispitana/procenjivana ukupna površinska baznost Hammett-ovim indikatorima za serije sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanostrukturnih γ -Al₂O₃, ukazuje na prisustvo jačih/jakih baznih katalitički aktivnih centara na površini (prema dobijenim vrednostima Hammett-ove funkcije $15.0 < H_0 < 18.4$), koji mogu biti aktivni u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kod svih finalno sintetisanih katalizatora pri temperaturi finalnog termijskog tretmana od 770 °C. Za katalizatore finalno sintetisane na nižim temperaturama termijskog tretmana (570 i 670 °C), nakon impregnacije kalijum-jodidom, registrovana je manja ukupna Hammett-ova baznost, moguće usled nešto slabije dekompozicije KI, te disperzije i ugradnje jedinjenja kalijuma na nižim temperaturama termijskog tretmana.

Tabela 4.6. Ukupna Hammett-ova vrednost površine (H_0) serija finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom modifikovanih/promotorovanih nanostrukturnih γ -Al₂O₃

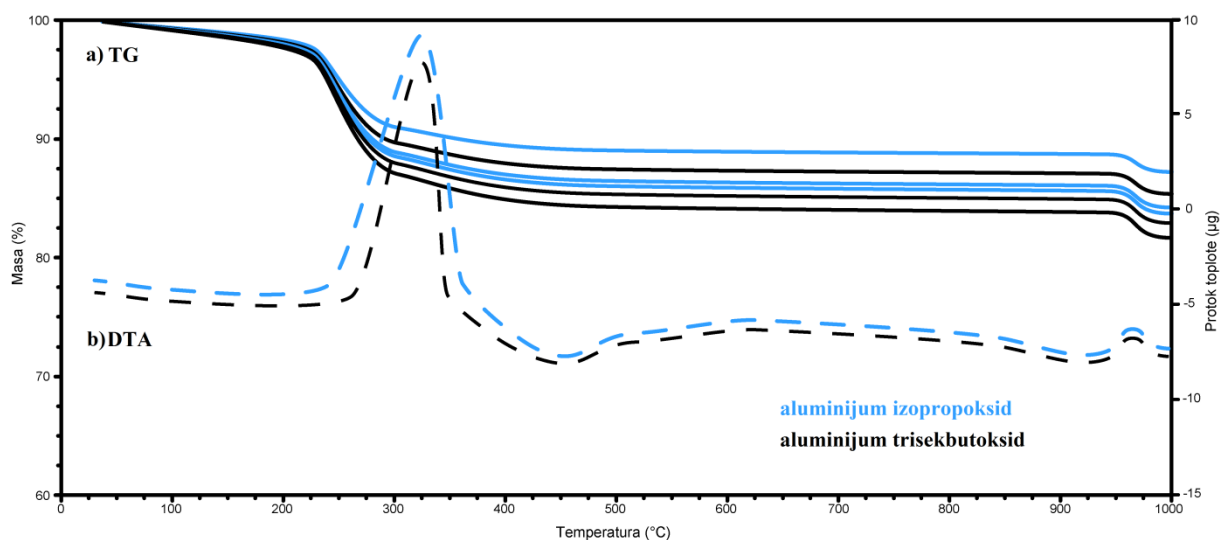
Uzorak	Hammett-ova baznost (H_0)
SG-IP-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	$15.0 < H_0 < 18.4$
SG-IP-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	$15.0 < H_0 < 18.4$
SG-IP-550/570-KI- γ -Al ₂ O ₃	$9.8 < H_0 < 15.0$
SG-IP-650/670-KI- γ -Al ₂ O ₃	$9.8 < H_0 < 15.0$
HT-IP-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	$15.0 < H_0 < 18.4$
HT-IP-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	$15.0 < H_0 < 18.4$
RE-IP-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	$15.0 < H_0 < 18.4$
RE-IP-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	$15.0 < H_0 < 18.4$
SG-TS-550/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	$15.0 < H_0 < 18.4$
SG-TS-750/770-KI- γ -Al ₂ O ₃	$15.0 < H_0 < 18.4$

Prema rezultatima dobijenim za površinske karakteristike serija sintetisanih uzoraka katalizatora, može se pretpostaviti da će razlike u ukupnoj koncentraciji/broju nastalih

katalitički aktivnih centara na i/ili u površini/zapremini finalno sintetisanih katalizatora, bitno uticati na njihove katalitičke performanse u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Takođe se iz prikazanih/dobijenih rezultata površinskih svojstava, može primetiti da je izbor prekursora (hemijski sastav, broj C atoma, stereochemija) pri sintezi finalno dobijenih katalizatora, imao manji efekat na ukupnu baznost katalizatora u odnosu na izbor i primenu ostalih parametara procesa sinteze i aktivacije katalizatora (temperature termijskih tretmana, dinamički uslovi, izbor pogodne atmosfere).

4.2.5. Termijske karakteristike katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃

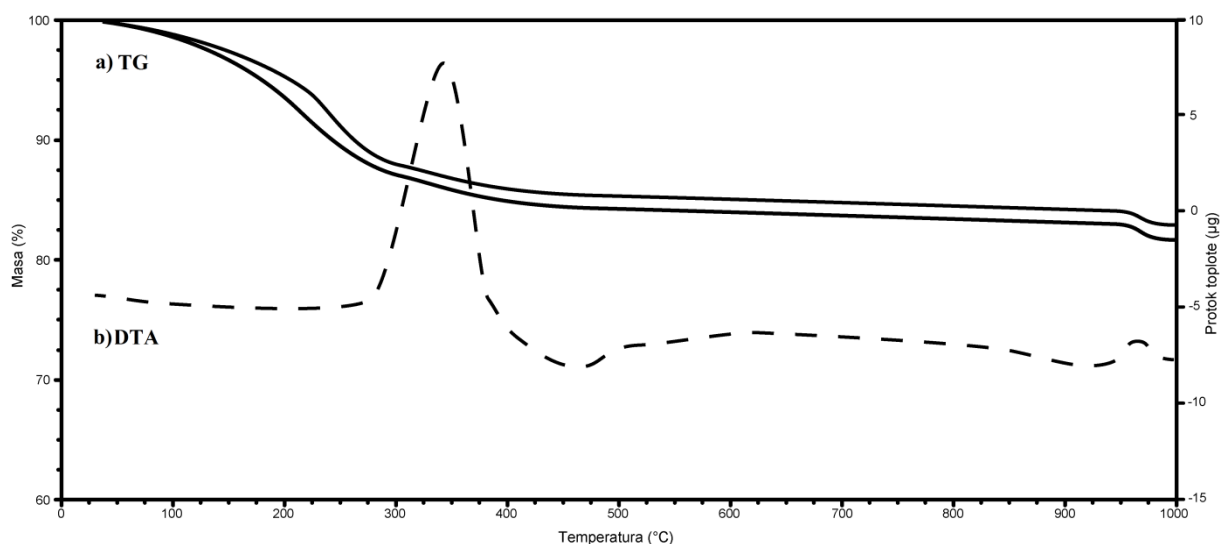
Na Slici 4.37. prikazani su rezultati termogravimetrijske analize (TG) serije katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanokristalnih γ -Al₂O₃ koji su sintetisani sol-gel metodom iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksida i aluminijum-trisekbutoksida), pri različitim temperaturama kalcinacije (570, 670, 770 °C), kao i diferencijalna termalna analiza (DTA) uzoraka SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃.



Slika 4.37. a) Termogravimetrijska analiza (TG) serije katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanokristalnih γ -Al₂O₃ koji su sintetisani sol-gel metodom iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksida i aluminijum-trisekbutoksida), pri različitim temperaturama kalcinacije (570, 670, 770 °C), b) Diferencijalna termalna analiza (DTA) uzoraka SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃

Sa Slike 4.37. a) (TG kriva) može se primetiti da uzorci katalizatora sintetisani iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksida i aluminijum-trisekbutoksida) i pri različitim temperaturama kalcinacije, sol-gel metodom, imaju veoma sličan oblik TG krive/krivih koje ukazuju na slična termijska svojstva. Može se primetiti gubitak mase u opsegu temperatura od ~ 250 do ~ 400 °C, koji je praćen pojavom simetričnog egzotermnog efekta, povezanog sa verovatnim formiranjem novih (potencijalno) katalitički aktivnih hemijskih vrsta K_3AlI_6 i/ili K_2O , prilikom sinteze i aktivacije katalizatora. Pojava asimetričnog endotermnog efekta/maksimuma malog intenziteta (moguća izvesna manja heterogenost površine) u temperaturnom opsegu od ~ 400 do 500 °C, verovatna je posledica uklanjanja/dehidroksilacije rezidualnih hidroksilnih grupa. Gubitak mase na temperaturama preko 960 °C, može se povezati sa razlaganjem/dekompozicijom formiranih katalitički aktivnih hemijskih vrsta, koji je praćen pojavom simetričnog egzotermnog efekta veoma malog intenziteta.

Na Slici 4.38., prikazani su rezultati termogravimetrijske analize (TG) katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanostrukturnih $\gamma-Al_2O_3$ koji su sintetisani refluks metodom, kao i diferencijalna termalna analiza (DTA) uzorka RE-IP-750/770-KI- $\gamma-Al_2O_3$.

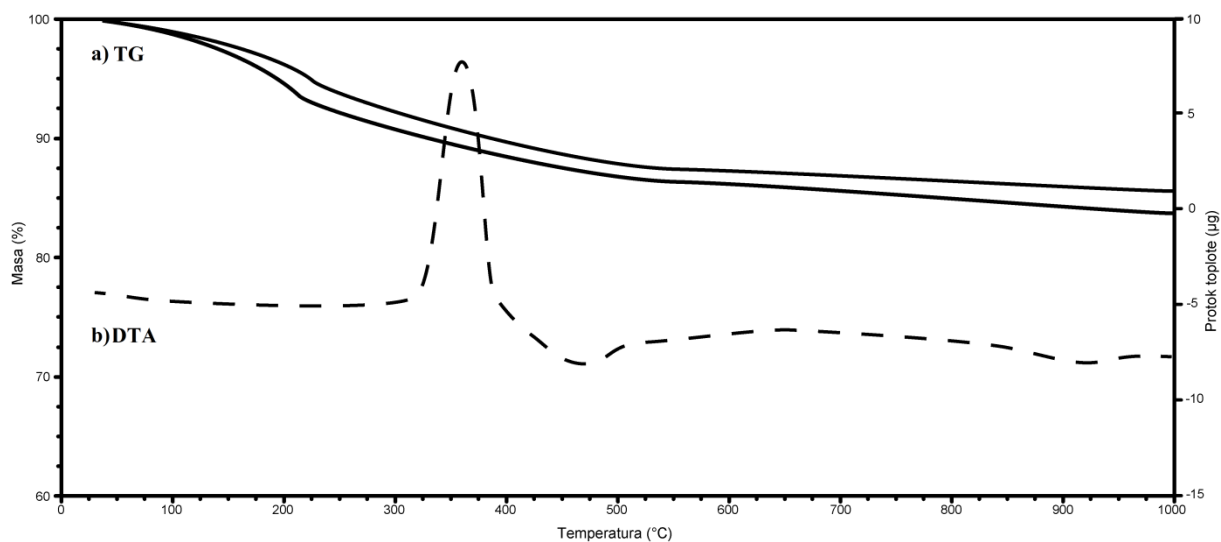


Slika 4.38. a) Termogravimetrijska analiza (TG) serije katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanostrukturnih $\gamma-Al_2O_3$ koji su sintetisani refluks metodom, RE-IP-550/770-KI- $\gamma-Al_2O_3$, RE-IP-750/770-KI- $\gamma-Al_2O_3$

b) Diferencijalna termalna analiza (DTA) uzorka RE-IP-750/770-KI- $\gamma-Al_2O_3$

Sa Slike 4.38. a) (TG kriva) može se primetiti da uzorci katalizatora sintetisani iz aluminijum-izopropoksida, refluks metodom, nakon primene različitih termalnim tretmana (550 i 650 °C), imaju sličan oblik TG krive onima uzoraka katalizatora sintetisanih sol-gel metodom, koji ukazuje na slična termijska svojstva. Može se registrovati gubitak mase u opsegu temperatura od ~ 250 do ~ 450 °C, koji je praćen pojavom simetričnog egzotermnog efekta/maksimuma povezanog sa dekompozicijom KI i verovatnim formiranjem novih katalitički aktivnih hemijskih vrsta K_3AlI_6 i/ili K_2O , nastalih prilikom sinteze i aktivacije katalizatora (slično uzorcima katalizatora sintetisanim sol-gel postupkom). Takođe primetan je isti endotermni efekat u temperaturnom opsegu od ~ 400 do 500 °C, kao verovatna posledica uklanjanja/dehidroksilacije rezidualnih hidroksilnih grupa. Gubitak mase na temperaturama preko 960 °C, može se povezati sa razlaganjem/dekompozicijom formiranih katalitički aktivnih hemijskih vrsta, koji praćen pojavom simetričnog egzotermnog efekta slabog intenziteta.

Na Slici 4.39. prikazani su rezultati termogravimetrijske analize (TG) serije katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanokristalnih $\gamma-Al_2O_3$ koji su sintetisani hidrotermalnom metodom, kao i diferencijalna termalna analiza (DTA) uzorka HT-IP-750/770-KI- $\gamma-Al_2O_3$.



Slika 4.39. a) Termogravimetrijska analiza (TG) serije katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanokristalnih $\gamma-Al_2O_3$ koji su sintetisani hidrotermalnom metodom, HT-IP-550/770-KI- $\gamma-Al_2O_3$, HT-IP-750/770-KI- $\gamma-Al_2O_3$

b) Diferencijalna termalna analiza (DTA) uzorka HT-IP-750/770-KI- $\gamma-Al_2O_3$

Sa Slike 4.39. a) (TG kriva) i b) (DTA kriva) može se primetiti da uzorci katalizatora sintetisani hidrotermalnom metodom u odnosu na uzorke pripremljene sol-gel i refluks metodama, imaju nešto veću termijsku stabilnost (manji gubici mase, egzoterman efekat stabilizacije i geneze katalitički aktivnih centara najvećeg intenziteta unutar te tri serije katalizatora), kao verovatnu posledicu većeg stepena kristalčnosti i rasta zrna ovih uzoraka katalizatora. Primećeni gubitak mase pomera se do nešto viših vrednosti temperaturnog opsega, a takođe i prateći egzotermni efekat koji je posledica dekompozicije KI i verovatnog formiranja novih katalitički aktivnih hemijskih vrsta K_3AlI_6 i/ili K_2O . Osim toga, simetrični egzotermni maksimum/efekat nešto većeg intenziteta (u odnosu na prethodne dve serije uzoraka katalizatora) u temperaturnom opsegu od ~ 310 do ~ 400 °C, ukazuje na uvećanje/rast zrna, što je u saglasnosti sa rezultatima strukturnih karakteristika ispitanih/upoređenih uzoraka katalizatora, prikazanim u Tabeli 4.5.

4.3. Ispitivanje katalitičkih aktivnosti sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3 u reakciji transesterifikacije: proces dobijanja biogoriva-biodizela

Kao što je već pomenuto u eksperimentalnom delu, preliminarna sprovedena istraživanja ukazivala su na odsustvo aktivnosti sintetisanih nanostrukturnih γ - Al_2O_3 nosača katalizatora u širokom opsegu korišćenih procesnih/reakcionih parametara, usled verovatno nedovoljne baznosti površine i nedostatka katalitički aktivnih centara na površini. Iz tog razloga, navedena diskusija ispitivanja katalitičkih aktivnosti u reakciji transesterifikacije (u procesu dobijanja biogoriva-biodizela), fokusirana je na seriju sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanog/modifikovanog γ - Al_2O_3 .

4.3.1. Korelacija fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃ i katalitičke aktivnosti u transesterifikaciji suncokretovog ulja

Uspostavljena je korelacija fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃ i katalitičke aktivnosti u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja (prinosu metil-estara), pri optimalnim/optimizovanim procesnim parametrima.

U cilju određivanja razlika u katalitičkim performansama serija sintetisanih katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, odabrani su sledeći optimalni reakcioni/procesni parametri:

- reakciono vreme: 5h;
- brzina mešanja: 600 o/min;
- maseni udeo katalizatora u reakcionoj smeši: 3%;
- molarni odnos metanola prema ulju: 12:1;
- temperatura reakcije: 65 °C.

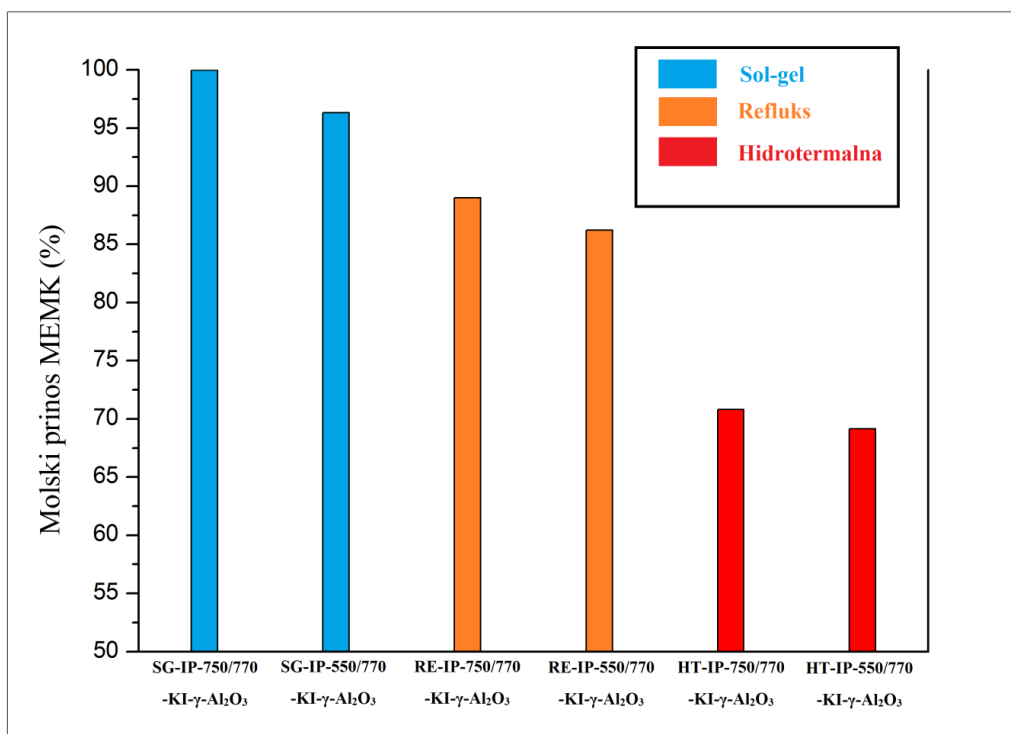
4.3.1.1. Uticaj različitih metoda sinteze nosača katalizatora (sol-gel, refluks, hidrotermalna) na katalitičku aktivnost finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃ u transesterifikaciji suncokretovog ulja

Na osnovu dobijenih rezultata fizičko-hemijskih karakteristika finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃, moglo se već u delu karakterizacije serije katalizatora, doći do zapažanja/zaključka da je izbor procesnih parametara sinteze nosača katalizatora, rezultovao značajnim efektom na fizičko-hemijska svojstva finalno sintetisanih katalizatora. Prema rezultatima - fizičko-hemijskim karakteristikama, odnosno prema primećenim razlikama, moglo se očekivati da će se razlikovati i katalitička aktivnost finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃ u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja.

Na Slici 4.40. prikazani su molarni prinosi metil-estara viših masnih kiselina (MEMK), dobijeni primenom različitih finalno sintetisanih katalizatora (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, RE-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, RE-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, HT-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i HT-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃).

Iz prikazanih rezultata ostvarene aktivnosti katalizatora u transesterifikaciji suncokretovog ulja (preko dobijenog MEMK) (Slika 4.40.), može se uočiti da su najveću aktivnost u seriji ispitanih/upoređenih aktivnosti katalizatora, ostvarili/pokazali katalizatori sintetisani iz IP prekursora, dobijeni sol-gel metodom, SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃: 96,32 i 99,99%, respektivno. Sledeći u nizu registrovanih aktivnosti su katalizatori sintetisani iz IP prekursora dobijeni, refluks metodom, RE-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, RE-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, pri čemu je molarni prinos MEMK: 86,24 i 89,02 %, respektivno. Najlošije katalitičke performanse u transesterifikaciji suncokretovog ulja ostvarili su katalizatori sintetisani iz IP prekursora, dobijeni hidrotermalnom metodom, HT-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i HT-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, pri čemu je molarni prinos MEMK: 69,14 i 70,82%, respektivno.

Prema teksturalnim karakteristikama katalizatora, diskutovanim u podpoglavlju 4.2.1., može se primetiti da katalizatori sintetisani iz IP prekursora, dobijeni sol-gel metodom, imaju najveću BET specifičnu površinu u seriji upoređenih katalizatora (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃: 10,58 m²g⁻¹ i SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃: 9,85 m²g⁻¹), a katalizatori sintetisani iz IP prekursora, dobijeni hidrotermalnom metodom, imaju najmanju BET specifičnu površinu (HT-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃: 7,74 m²g⁻¹ i HT-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃: 7,59 m²g⁻¹). Takođe, uočena je bimodalna distribucija pora za sve upoređene ispitivane katalizatore, katalizatori sintetisani iz IP prekursora, dobijeni sol-gel metodom, imaju najveći/(nešto veći) srednji prečnik pora u serijima upoređenih katalizatora. Usled razlika u termalnoj istoriji, odnosno termijskim tretmanima primenjenim nad sintetisanim katalizatorima na različitim temperaturama (550 i 750 °C), došlo je do razlika u ukupnoj zapremini pora, tako svi katalizatori tretirani na višim temperaturama kalcinacije (SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, RE-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ i HT-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃) imaju nešto veću zapreminu pora u odnosu na katalizatore sintetisane na nižim temperaturama kalcinacije (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, RE-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i HT-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃) (Tabela 4.4.). Povoljnija teksturalna svojstva katalizatora termijski tretiranih na 750 °C, mogu se dovesti u (ko)relaciju sa dobijenim većim molarnim prinosima MEMK.



Slika 4.40. Molarni prinosi metil-estara viših masnih kiselina (MEMK), dobijeni upotrebom različitih finalno sintetisanih katalizatora (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, RE-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, RE-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, HT-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i HT-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃) [163,165,170]

Primećene razlike u BET specifičnoj površini, srednjem prečniku pora i zapremini pora upoređenih katalizatora se mogu dovesti u vezu sa razlikama u ostvarenim/registrovanim aktivnostima katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja. Katalizatori sintetisani iz IP prekursora, dobijeni sol-gel metodom, imaju najpovoljnija teksturalna svojstva u serijama ispitanih katalizatora i najveću aktivnost, a aktivnost serija ispitanih katalizatora (indirektno određena preko molarnog prinosa MEMK) opada u skladu sa lošijim teksturalnim svojstvima konkretnih uzoraka katalizatora u sledećem nizu: SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ > SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ > RE-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ > RE-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ > HT-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ > HT-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃.

Prema strukturnim karakteristikama katalizatora, diskutovanim u podpoglavlju 4.2.2., može se primetiti da katalizatori sintetisani iz IP prekursora, dobijeni sol-gel metodom, imaju najmanju veličinu zrna kristalita (Tabela 4.5.) (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃: 43,24 nm i SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃: 45,22 nm) u seriji upoređenih ispitivanih/testiranih katalizatora, kao i najveću katalitičku aktivnost, a registrovana katalitička aktivnost upoređenih katalizatora opada sa uvećanjem veličine zrna kristalita. Osim toga, zapreminski udeo formiranih katalitički aktivnih

hemijskih vrsta K_2O i K_3AlI_6 , najveći je kod katalizatora sintetisanih iz IP prekursora dobijenih sol-gel metodom, koji su pokazali najveću efikasnost.

Prema dobijenim rezultatima o površinskim svojstvima katalizatora (Slika 4.35.), može se primetiti da je primenjeni metod sinteze nosača katalizatora, odnosno da su razlike u procesnim parametrima sinteze nosača katalizatora, uticale na ostvarene razlike u površinskim svojstvima finalno sintetisanih katalizatora u pogledu koncentracije/broja baznih katalitički aktivnih centara na i/ili u površini/zapremini katalizatora (ukupna i jedinična/konkretna baznost površine), tako koncentracija/broj baznih katalitički aktivnih centara na površini testiranih katalizatora opada u sledećem nizu: SG-IP-750/770-KI- γ - Al_2O_3 > SG-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3 > RE-IP-750/770-KI- γ - Al_2O_3 > RE-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3 > HT-IP-750/770-KI- γ - Al_2O_3 > HT-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3 , što je u saglasnosti sa rezultatima ispitane katalitičke aktivnosti (najveću aktivnost pokazuje katalizator sa najpovoljnijim površinskim svojstvima (SG-IP-750/770-KI- γ - Al_2O_3), najvećom ukupnom baznošću i najvećim brojem baznih katalitički aktivnih centara).

Vrlo slična morfološka i termijska svojstva upoređenih testiranih katalizatora nemaju presudan uticaj na ostvarene razlike u katalitičkoj aktivnosti upoređenih ispitanih katalizatora.

Očigledno je da katalizatori sintetisani iz IP prekursora, dobijeni sol-gel metodom, imaju nešto povoljnija/optimalnija fizičko-hemijska svojstva u odnosu na katalizatore sintetisane iz IP prekursora, dobijene refluks i hitrotermalnom metodom, u heterogeno-katalizovanoj transesterifikaciji suncokretovog ulja. Može se pretpostaviti da je sinergijskih efekat svih povoljnih fizičko-hemijskih svojstava kod katalizatora sintetisanih iz IP prekursora, dobijenih sol-gel metodom sinteze, dovela do ostvarivanja znatno boljih katalitičkih performansi u transesterifikaciji suncokretovog ulja, u odnosu na katalizatore sintetisane drugim metodama sinteze i primenom drugačijih parametara procesa sinteze.

4.3.1.2. Uticaj različitih termijskih tretmana katalizatora na katalitičku aktivnost finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3 u transesterifikaciji suncokretovog ulja

Na osnovu dobijenih/prikazanih rezultata fizičko-hemijskih karakteristika finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3 , u delu karakterizacije svih serija katalizatora, moglo se doći do zapažanja/zaključka da finalna

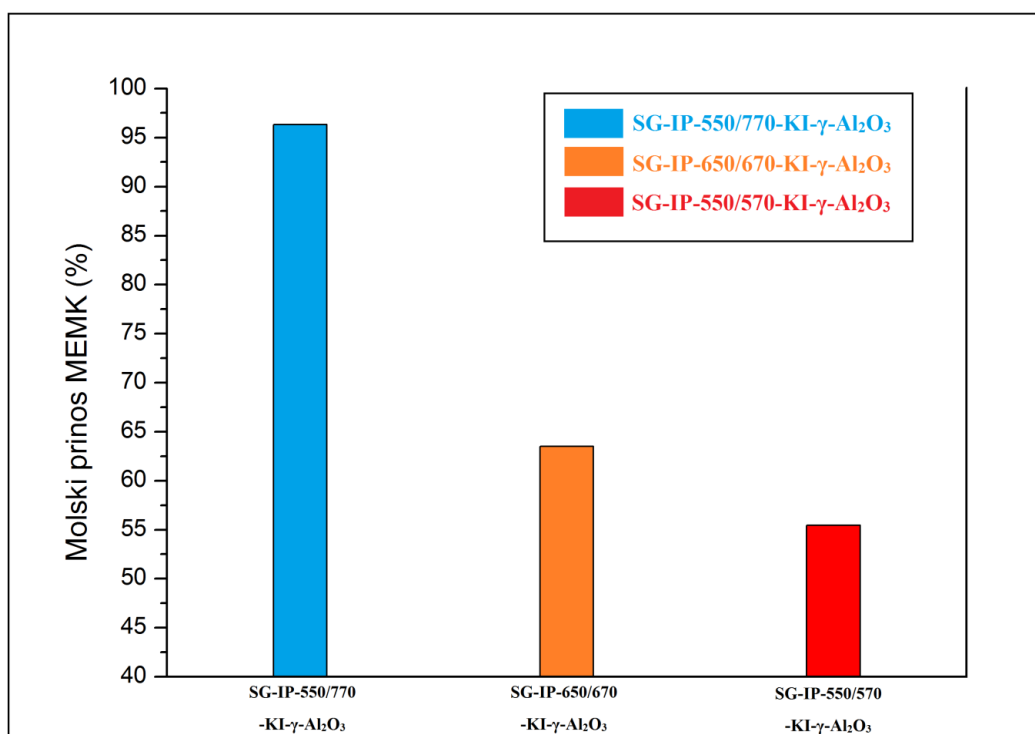
temperatura termijskog tretmana nakon impregnacije uzoraka nosača kalijum-jodidom, ima značaj efekat na fizičko-hemijska svojstva finalno sintetisanih katalizatora. Prema rezultatima fizičko-hemijskih karakteristika, odnosno prema registrovanim razlikama u svojstvima katalizatora, može se očekivati da će se razlikovati i katalitička aktivnost finalno sintetisanih katalizatora termijski tretiranih na različitim temperaturama kalcinacije (570, 670 i 770 °C), dobijenih iz aluminijum-izopropoksida sol-gel metodom.

Na Slici 4.41. prikazani su molarni prinosi metil-estara viših masnih kiselina (MEMK), dobijeni upotrebom različitih finalno sintetisanih katalizatora: SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-650/670-KI- γ -Al₂O₃, i SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃.

Iz prikazanih rezultata ostvarene aktivnosti katalizatora u transesterifikaciji suncokretovog ulja (Slika 4.41.), može se uočiti da je najveću aktivnost u seriji ispitanih/upoređenih katalizatora, demonstrirao katalizator tertian/aktiviran na najvećoj temperaturi termijskog tretmana nakon impregnacije kalijum-jodidom: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, postignut molarni prinos MEMK od 96,32%. Sledeći u nizu aktivnosti je katalizator tretiran na temperaturi finalnog termijskog tretmana nakon impregnacije kalijum-jodidom od 670°C, katalizator: SG-IP-650/670-KI- γ -Al₂O₃, postignut molarni prinos MEMK od 63,48%. Najlošije katalitičke performanse u transesterifikaciji suncokretovog ulja pokazao je/ostvarene su primenom katalizatora sintetisanog/aktiviranog pri najmanjoj temperaturi termijskog tretmana nakon impregnacije kalijum-jodidom: SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃ postignut molarni prinos MEMK od 55,47%.

Prema teksturalnim karakteristikama katalizatora, diskutovanim u podpoglavlju 4.2.1. (Tabela 4.4.), može se primetiti da najveću BET specifičnu površinu ima katalizator: SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃, S_{BET} : 94,12 m²g⁻¹), potom sledi katalizator: SG-IP-650/670-KI- γ -Al₂O₃, S_{BET} : 48,22 m²g⁻¹), a najmanju BET specifičnu površinu u seriji upoređivanih katalizatora ima katalizator: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, S_{BET} : 10,58 m²g⁻¹), smanjenje vrednosti specifične površine katalizatora sa porastom temperature termijskog tretmana je rezultat neželjenog procesa sinterovanja na višim temperaturama termijskih tretmana. Uprkos znatno većoj BET specifičnoj površini katalizatora: SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃ (oko 9 puta) u odnosu na katalizator: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, prvonavedeni katalizator ostvario/pokazao je znatno lošije performanse u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Može se pretpostaviti da ostala teksturalna svojstva (srednji prečnik pora i zapremina pora), mogu imati izvestan uticaj na finalne katalitičke performanse u transesterifikaciji biljnog ulja (katalizator SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ ima najveći srednji prečnik pora od 35,78 nm u seriji upoređenih katalizatora i

pokazuje najvišu katalitičku efikasnost u test-reakciji). Poređenjem ostalih teksturalnih svojstava (Tabela 4.4.) dolazi se do zaključka da sa porastom srednjeg prečnika pora raste i katalitička aktivnost u seriji upoređenih ispitivanih katalizatora. Pretpostavlja se da specifična površina ne mora biti od presudnog značaja za katalitičke performanse, već je to pre sinergija/sinergijski uticaj svih fizičko-hemijskih svojstava katalizatora koji su sintetisani različitim metodama sinteze.



Slika 4.41. Molarni prinosi metil-estara viših masnih kiselina (MEMK), dobijeni upotrebom različitih finalno sintetisanih katalizatora: SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-650/670-KI- γ -Al₂O₃ i SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ [163,170]

Prema strukturnim karakteristikama katalizatora, diskutovanim u podpoglavlju 4.2.2., može se primetiti da katalizator sintetisan pri najmanjoj temperaturi termijskog tretmana ima najmanju veličinu kristalita, (Tabela 4.5.) (SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃, kristalit dijametara: 37,45 nm) u seriji upoređenih katalizatora, takođe, navedeni katalizator ima i najmanji udeo formiranih katalitički aktivnih hemijskih vrsta K₂O i K₃AlI₆. Najveći udeo formiranih katalitički aktivnih vrsta K₂O i K₃AlI₆ ima katalizator sintetisan pri najvećoj temperaturi termijskog tretmana nakon impregnacije kalijum-jodidom (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃), što je jedan od razloga da je primenom tog katalizatora postignut najveći molarni prinos MEMK. Pretpostavlja se da se uvećanjem temperature finalnog termijskog tretmana (nakon impregnacije

promotorom) u pripremi i aktivaciji katalizatora, omogućava bolja dekompozicija KI i uvećava ukupni udeo K_2O i K_3AlI_6 hemijskih vrsta, koje su označene kao katalitički aktivni centri u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Uvećanje udela hemijskih vrsta/jedinjenja K_2O i K_3AlI_6 u katalizatoru može se dalje korelisati sa uvećanjem broja katalitički aktivnih baznih centara, te rezultujućim uvećanjem aktivnosti sintetisanih katalizatora.

Prema diskutovanim/dobijenim rezultatima o površinskim svojstvima (Slika 4.34. i Tabela 4.6.), može se primetiti da je primenjena temperatura finalnog termijskog tretmana nakon impregnacije nosača katalizatora kalijum-jodidom, veoma značajan faktor u formiranju katalitički aktivnih centara na i/ili u površini/zapremini sintetisanog katalizatora. Razlike u procesnim parametrima sinteze dobijenih katalizatora, uticale su na ostvarene razlike u površinskim svojstvima finalno sintetisanih katalizatora u pogledu koncentracije/broja baznih katalitički aktivnih centara na i/ili u površini/zapremini katalizatora (ukupna i pojedinačna baznost površine), tako koncentracija/broj baznih katalitički aktivnih centara na površini upoređenih/testiranih katalizatora opada u sledećem nizu: SG-IP-550/770-KI- γ - Al_2O_3 > SG-IP-650/670-KI- γ - Al_2O_3 > SG-IP-550/570-KI- γ - Al_2O_3 , što je u korelaciji sa dobijenim prinosima MEMK, tj. finalnog proizvoda procesa za dobijanje biodizela, primenom ispitivanih katalizatora; katalizator koji se karakteriše većom baznošću (koncentracija, broj i tip baznih centara), pokazuje veću efikasnost u pomenutoj test-reakciji.

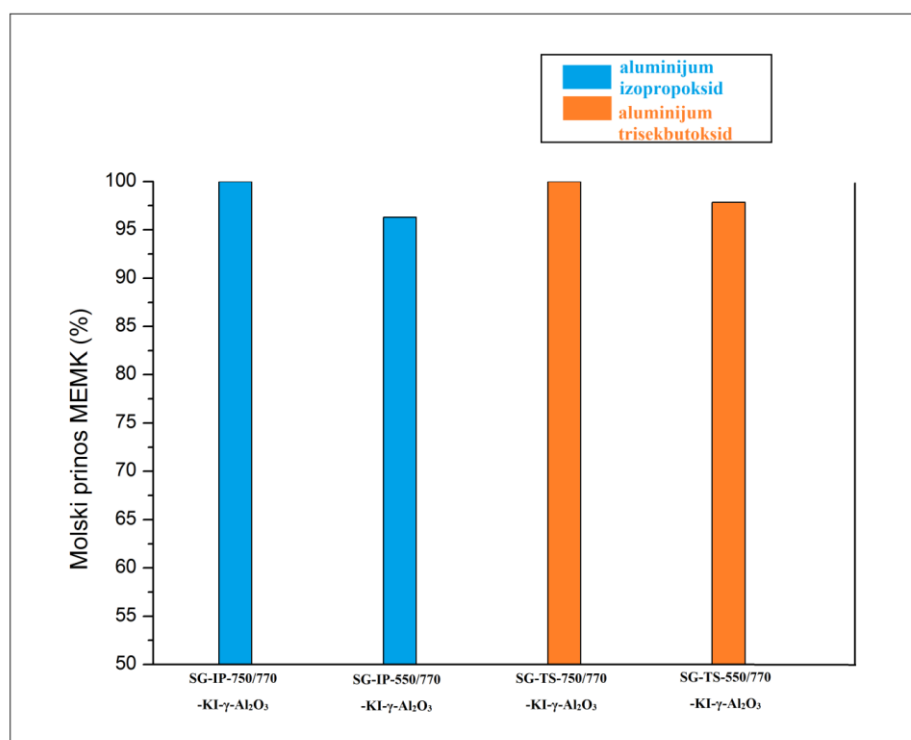
Vrlo slična morfološka i termijska svojstva testiranih katalizatora nemaju presudan/važan uticaj na ostvarene razlike u katalitičkoj aktivnosti ispitivanih katalizatora.

4.3.1.3. Uticaj različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid) na katalitičku aktivnost finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3 u transesterifikaciji suncokretovog ulja

Na osnovu dobijenih/prikazanih rezultata fizičko-hemijskih karakteristika finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ - Al_2O_3 , u delu karakterizacije serija katalizatora, moglo se doći do zapažanja da katalizatori dobijeni iz aluminijum-trisekbutoksida imaju nešto/neznatno povoljnije fizičko-hemijske karakteristike u odnosu na katalizatore sintetisane iz aluminijum-izopropoksida, ali i da su primećene razlike u

fizičko-hemijskim svojstvima znatno manje u odnosu na razlike nastale upotrebom različitih procesnih parametara pri sintezi katalizatora.

Na Slici 4.42. prikazani su molarni prinosi metil-estara viših masnih kiselina (MEMK), dobijeni upotrebom različitih finalno sintetisanih katalizatora iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksida i aluminijum-trisekbutoksida), sol-gel metodom (katalizatori: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃).



Slika 4.42. Molarni prinosi metil-estara viših masnih kiselina (MEMK), dobijeni upotrebom različitih finalno sintetisanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ [163,170]

Iz prikazanih rezultata ostvarene aktivnosti katalizatora u transesterifikaciji suncokretovog ulja (Slika 4.42.), može se uočiti da postoje neznatne razlike u katalitičkoj aktivnosti katalizatora sintetisanih iz različitih prekursora sol-gel metodom sinteze. Najveću aktivnost u seriji ispitanih/upoređenih katalizatora, ostvarili su katalizatori: SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, približno prinos MEMK, %: 99,99%). Nešto slabije katalitičke performanse ostvarili su katalizatori: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, približno prinos MEMK: 96,32 i 97,85 %, respektivno).

Prema teksturalnim karakteristikama katalizatora, diskutovanim u podpoglavlju 4.2.1. (Tabela 4.4.), može se primetiti da katalizatori sintetisani iz aluminijum-trisekbutoksida imaju nešto povoljnija teksturalna svojstva od katalizatora sintetisanih iz aluminijum-izopropoksida u pogledu veće BET specifične površine, većeg srednjeg prečnika pora i veće zapremine pora, te je primećena razlika aktivnosti između katalizatora SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃ (97,85%) i SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ (96,32%) u korelaciji sa primećenim neznatnim razlikama u njihovim teksturalnim svojstvima (specifična površina: 11,22 i 10,58 m²g⁻¹; srednji prečnik pora: 36,65 i 35,78 nm i zapremina pora: 0,1987 i 0,1957 cm³g⁻¹, testiranih/upoređivanih katalizatora, respektivno).

Prema strukturnim karakteristikama katalizatora, diskutovanim u podpoglavlju 4.2.2., (Tabela 4.5.), može se primetiti da katalizatori sintetisani iz aluminijum-trisekbutoksida imaju nešto manju veličinu kristalita (SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃: 40,24 nm i SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃: 42,31 nm) u odnosu na katalizatore pripremljene iz aluminijum-izopropoksida, što je takođe u korelaciji sa dobijenim minornim razlikama u katalitičkoj aktivnosti (katalizator sa manjim zrnima je pokazao veću aktivnost u test reakciji). Upoređeni katalizatori imaju sličan udeo formiranih katalitički aktivnih hemijskih vrsta K₂O i K₃AlI₆, koje su označene kao katalitički aktivni centri u transesterifikaciji suncokretovog ulja.

Prema dobijenim rezultatima o površinskim svojstvima (Slika 4.36.), može se primetiti da je izbor prekursora (hemijski sastav, vrsta, struktura) pri sintezi katalizatora, imao manji/neznatan uticaj/efekat na formiranje katalitički aktivnih centara na i/ili u površini/zapremini sintetisanih katalizatora. Sa (Slike 4.36.), primećuje se da su katalizatori sintetisani pri ostalim istim procesnim parametrima sinteze samo iz različitih prekursora, vrlo sličnih površinskih svojstava u pogledu koncentracije/broja baznih katalitički aktivnih centara na i/ili u površini/zapremini katalizatora (ukupna i pojedinačna konkretna baznost površine), što je u korelaciji sa ostvarenim katalitičkim performansama u transesterifikaciji suncokretovog ulja upoređenih katalizatora (nešto viša aktivnost katalizatora dobijenog iz TS prekursora u odnosu na katalizator iz IP prekursora pri istim procesnim uslovima).

Vrlo slična morfološka i termijska svojstva upoređenih katalizatora nemaju presudan uticaj na ostvarene/registrovane manje razlike u katalitičkoj aktivnosti upoređenih katalizatora.

Na osnovu ispitanih aktivnosti serija svih sintetisanih katalizatora iz različitih prekursora, pri različitim odgovarajućim procesnim uslovima sinteze, može se ustanoviti da su najveću aktivnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja ostvarili katalizatori: SG-IP-

750/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ sa skoro kvantitativnim molarnim prinosom MEMK od 99,99%.

U odnosu na rezultate drugih autora koji se odnose na sličan katalitički sistem [138, 171], katalizatori sintetisani tokom izrade ove disertacije, ostvarili su bolje katalitičke performanse u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Pretpostavlja se da su (znatno) drugačiji procesni parametri sinteze i aktivacije katalizatora doveli do boljih rezultata aktivnosti sintetisanih i ispitanih katalizatora.

Ne postoje podaci u literaturi koji se odnose na identičnu sintezu i postupak aktivacije čvrstog katalizatora baziranog na modifikovanom γ -Al₂O₃ kalijum-jodidom, zatim na istu količinu modifikatora/promotora koji se koristi na i/ili u nosaču katalizatora i nema potpuno jednakih parametara procesa pri kojima se testiraju slični katalizatori. Zbog toga u naučnoj literaturi o sličnim katalitičkim sistemima u procesu proizvodnje biodizela nema istih rezultata na temu [163].

Autori/autor veruju/sugerišu da su korišćeni poboljšani postupci sinteze katalizatora i nosača katalizatora, i dodatno da je aktivacija nosača i katalizatora optimizovana u ovoj istraživanju, a potom su optimizovani i parametri procesa za dobijanje biodizela pri kojima se mogu dobiti visoki prinosi MEMK. Osim toga, fizičko-hemijske osobine katalizatora, kao i nosača katalizatora su unapređene poboljšanjem postupka sinteze i aktivacionog tretmana [163].

4.3.2. Uticaj procesnih parametara na katalitičke aktivnosti/performance u transesterifikaciji suncokretovog ulja katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃

Za određivanje uticaja procesnih parametara u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja na katalitičke aktivnosti/performance sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃, odabrani su katalizatori koji su pokazali najveću aktivnost, odnosno najaktivniji katalizatori: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃.

Takođe, u cilju određivanja uticaja pojedinačnog od ispitanih parametara, prilikom njegovog variranja, ostali parametri su fiksirani/postavljeni da budu konstantni prema preliminarno određenim optimalnim procesnim uslovima:

- reakciono vreme: 5h;
- brzina mešanja: 600 o/min;
- maseni udeo katalizatora u reakcionoj smeši: 3%;
- molarni odnos metanola prema ulju: 12:1;
- temperature reakcije: 65 °C.

4.3.2.1. Uticaj molarnog odnosa metanol : ulje

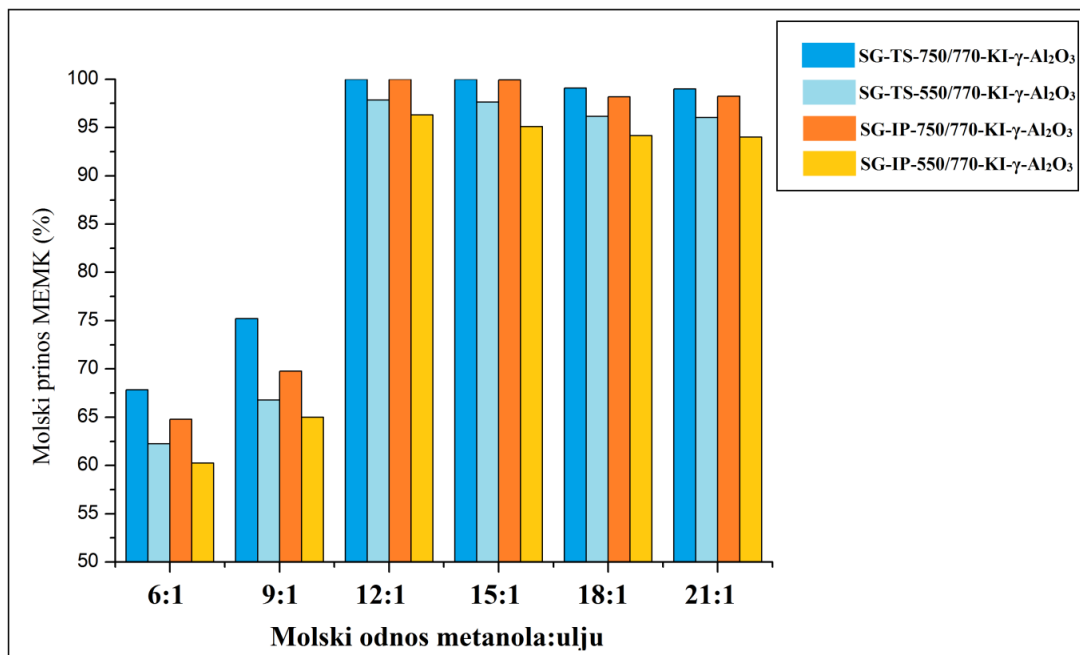
Kako je već navedeno u teorijskom delu disertacije, reakcija transesterifikacije triglicerida (ulja), stehiometrijski zahteva minimalno 3 mola metanola na svaki mol triglicerida. Međutim i homogeno- i heterogeno- katalizovana reakcija transesterifikacije odigrava se u (određenom) višku metanola. Za svaki različiti katalitički sistem neophodno je optimizovati molarni odnos metanola i ulja. U dosadašnjim istraživanjima u heterogeno-katalizovanoj transesterifikaciji molarni odnos metanola i ulja ispitivan je u veoma širokom opsegu od 4,5 : 1 do 275 : 1 [118,119,138,153]. Reakcioni prinos u heterogeno-katalizovanoj transesterifikaciji ulja, usled postojanja trofaznog reakcionog sistema, može biti veoma uslovljen molarnim odnosom metanola i ulja.

Takođe, prema Eley-Rideal mehanizmu heterogeno-katalizovane reakcije transesterifikacije, reakcija se odvija između površinski adsorbovanog metanola na katalitički aktivnim centrima i triglicerida u rastvoru, gde je limitirajući stepen/faza adsorpcija metanola na površini katalizatora, te sledi da je molarni odnos metanola prema ulju jako bitan za ostvarivanje željenog prinosa reakcije [118,119,138,153].

Molarni odnos metanola i ulja može uticati na brzinu reakcije, tako da uvećanje molarnog odnosa metanola : ulju utiče na povećanje brzine reakcije do određene granice, kada dalje povećanje molarnog odnosa bitno ne utiče na prinos i brzinu reakcije, a takođe može doći do smanjenja konverzije reaktanata usled otežanog mešanja reakcione smeše i pomeranja termodinamičke ravnoteže. Pri upotrebi viših reakcionih temperatura, optimalni molarni odnos se takođe povećava [118,119,138,153].

U sprovedenom istraživanju nastojano je da se optimizuje procesni parametar - molarni odnos metanola : ulju. Ispitivanje uticaja molarnog odnosa metanola : ulju, izvršeno je u granicama od 6:1 do 21:1.

Na Slici 4.43., prikazan je uticaj molarnog odnosa metanola : ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, za primenu odabranih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃.



Slika 4.43. Prikaz uticaja molarnog odnosa metanola : ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja za odabrane katalizatore: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃

[163,170]

Sa Slike 4.43. može se jasno primetiti da u slučaju sva četiri ispitana katalizatora (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃), uvećanje molarnog odnosa metanola : ulju, tj. uvećanje količine/zapremine metanola u reakcionoj smeši pozitivno utiče na molarni prinos MEMK reakcije. Već pri molarnom odnosu metanola : ulju od 12:1 dolazi do postizanja maksimuma katalitičke aktivnosti ispitanih katalizatora, te daljim uvećanjem količine/zapremine metanola u reakcionoj smeši, može se primetiti stagnacija u uvećanju katalitičke aktivnosti i/ili čak blagi pad aktivnosti sa uvećanjem molarnog odnosa metanola i ulja. Sa slike, takođe se može uočiti da katalizatori sintetisani iz aluminijum-tresekbutoksida ostvaruju (nešto) bolje

katalitičke performanse pri nižim molarnim odnosima metanola prema ulju od optimalnog odnosa 12:1 zahvaljujući (nešto) boljim fizičko-hemijskim karakteristikama. Dodatno uvećanje molarnog odnosa preko optimalne vrednosti, verovatno usled otežanog mešanja (katalizator, ulje i metanol: tri različite faze) reakcione smeše (sa uvećanjem količine metanola), utiče negativno na katalitičke performanse ispitanih katalizatora.

4.3.2.2. Uticaj brzine i tipa mešanja

Već je pomenuto da se reakcija transesterifikacije odvija u najmanje trofaznom sistemu, koji se sastoji od dve nemešljive tečne faze (metanol i ulje) i jedne čvrste faze (katalizator), te je jasno da brzina i tip mešanja značajno utiču na ovaj višefazni sistem (kao i (in)direktno na katalitičku aktivnost katalizatora). U dosadašnjoj naučnoj literaturi mogu se naći podaci o brzinama mešanja od 100 rotacija u min (o/min) pa do 1100 o/min, a takođe se mogu naći podaci o upotrebi različitih tipova mešanja (mehanička i magnetna mešalica i ultrazvučno mešanje) [96,155,156].

Prema podacima se ispostavlja da povećanje brzine mešanja pozitivno utiče na brzinu reakcije i reakcioni prinos do određene granice, kada dalje povećanje brzine mešanja ili ne utiče bitno ili ima negativan uticaj. Ograničenja u prenosu mase mogu biti ublažena upotrebom ultrazvuka. Takođe se ispostavlja i da je optimalni odabir brzine mešanja u šaržnom reaktoru u zavisnosti od prečnika impelera i veličine suda, gustine tečne faze i količine čvrste faze [96,155,156].

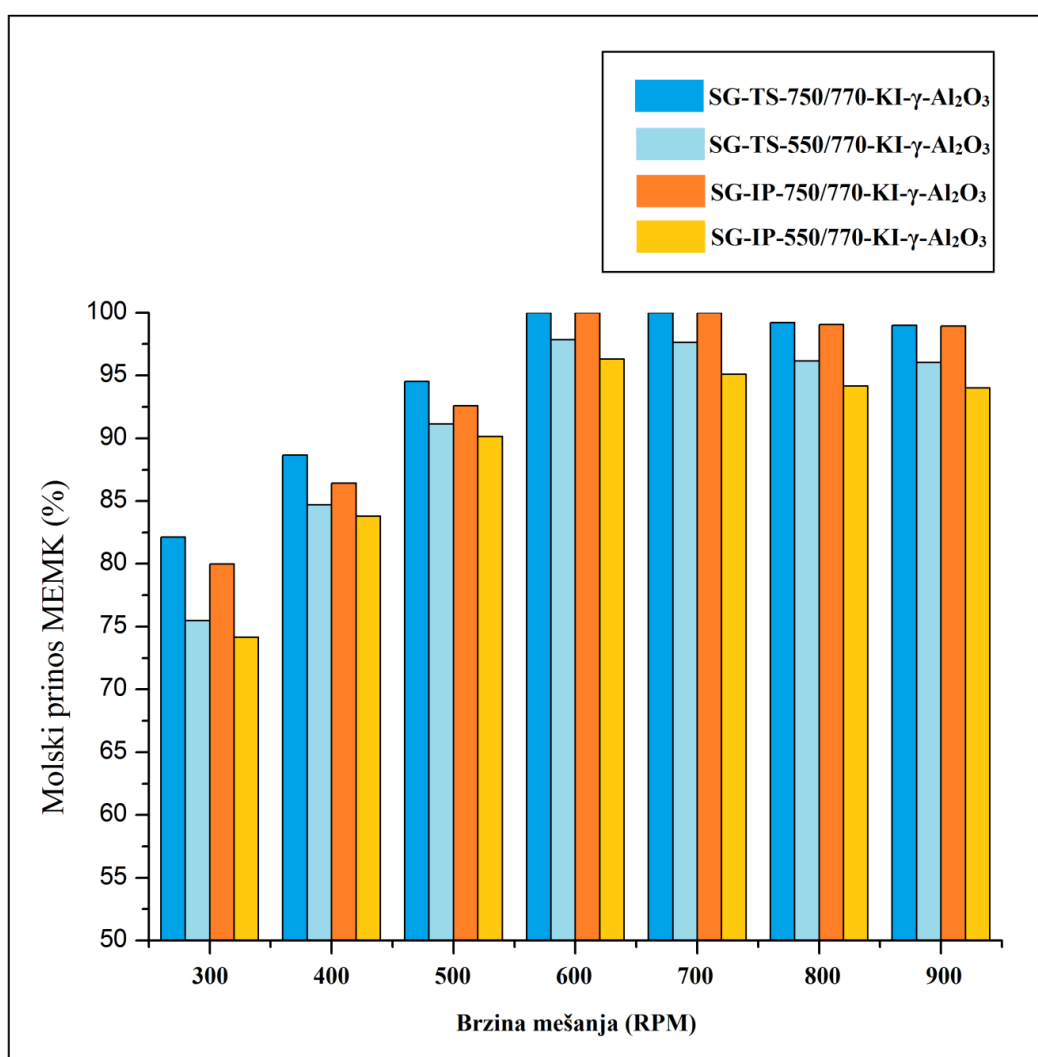
U sprovedenom istraživanju, nastojano je da se optimizuje procesni parametar - brzina mešanja. Ispitivanje uticaja brzine mešanja na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, izvršeno je u granicama od 300 do 900 o/min.

Na Slici 4.44., prikazan je uticaj brzine mešanja na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, za odabrane/ispitane katalizatore: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃.

Sa Slike 4.44., može se jasno primetiti da u slučaju sva četiri ispitana katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, uvećanje brzine mešanja pozitivno utiče na molarni prinos MEMK reakcije. Takođe, evidentno je da brzine mešanja ispod vrednosti od 600 o/min

limitiraju/umanjuju katalitičke performanse sintetisanih/primenjenih katalizatora. Već pri brzini mešanja od 600 o/min dolazi do postizanja maksimuma katalitičke aktivnosti ispitanih katalizatora, tako da se daljim uvećanjem brzine mešanja, može se primetiti stagnacija u uvećanju katalitičke aktivnosti ili čak blagi pad aktivnosti sa uvećanjem brzine mešanja.

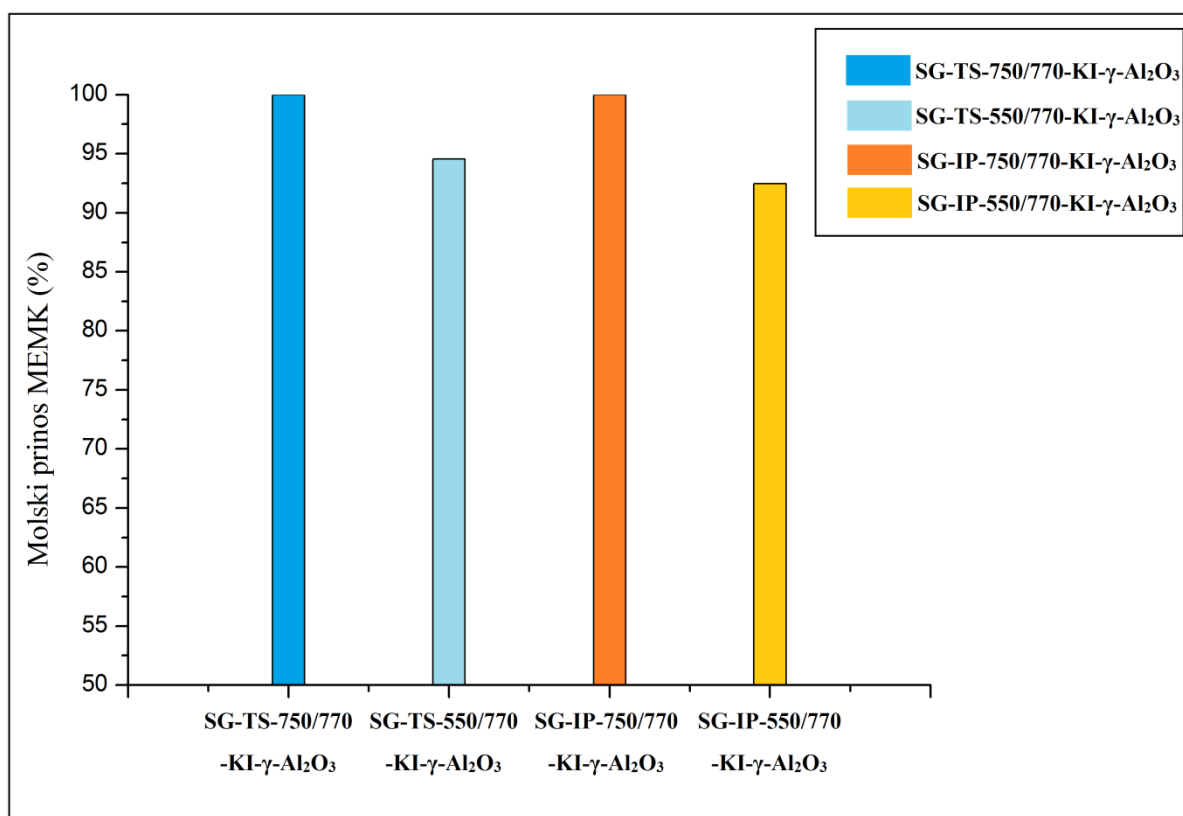
Potrebno je napomenuti da optimalna brzina mešanja za odabrani katalitički sistem može zavisiti od velikog broja mehaničkih i tehničkih parametara (oblik reaktora, tip mešalice (mehanička i magnetna), oblik impelera, osobine ulja (gustina i viskoznost), itd. U ovom istraživanju korišćena je magnetna mešalica, a posuda reaktora (šaržni) je balon sa okruglim dnom.



Slika 4.44. Uticaj brzine mešanja na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, za odabrane/ispitane katalizatore: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ [163, 170]

Kako je u heterogeno-katalizovanoj transesterifikaciji ulja veoma važan efikasan/optimizovan kontakt faza na granici površina faza, prilikom izrade ove disertacije u okviru istraživanja utvrđen je uticaj ultrazvučnog mešanja reakcione smeše na molarni prinos metil-estara i katalitičke performanse sintetisanih/primenjenih katalizatora. Ispitivanje ultrazvučnog mešanja reakcione smeše izvršeno je u ultrazvučnoj kadi u refluks aparaturi, pri optimalnim procesnim parametrima, uz primenu ultrazvuka frekvencije 40 KHz.

Na Slici 4.45., prikazan je uticaj ultrazvučnog mešanja na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, za odabrane/primenjene katalizatore: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃.



Slika 4.45. Uticaj ultrazvučnog mešanja na molski prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, za odabrane/ispitane katalizatore (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃)

Sa Slike 4.45. može se uočiti da je primena ultrazvuka frekvencije 40 KHz, pri optimalnim procesnim parametrima reakcije transesterifikacije suncokretovog ulja u prisustvu sintetisanih/primenjenih katalizatora imala neznatan negativan uticaj na katalitičke performanse uzoraka: SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, kod kojih je

primećena umanjena aktivnost i nešto niži molarni prinos MEMK reakcije (94,55 i 92,45 %, respektivno) u odnosu na primenu mehaničkog mešanja pri brzini od 600 o/min, kada je molarni prinos MEMK za korišćenje pomenutih katalizatora iznosio: 97,85 i 96,32 %, respektivno. Sa Slike 4.45. može se takođe uočiti, da upotreba ultrazvučnog mešanja nije imala negativan efekat na katalitičke performanse najaktivnijih sintetisanih katalizatora: SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, kod čije primene je dobijeni molarni prinos MEMK pri upotrebi ultrazvuka ostao nepromenjen u odnosu na mehaničko mešanje i iznosi 99,99%.

Iz dobijenih rezultata uticaja brzine i tipa mešanja može se primetiti da brzina, odnosno tip mešanja, imaju uticaj na ispitani heterogeni katalitički sistem. Maseno-prenosna ograničenja uvećana su pri brzinama mehaničkog mešanja reakcione smeše ispod 600 o/min. Takođe, primećeno je da primena ultrazvučnog mešanja ima blagi nepovoljan efekat na katalitičke performanse sintetisanih katalizatora verovatno usled povećanih unutrašnjih difuzionih ograničenja zbog otežanog transfera/prenosa mase.

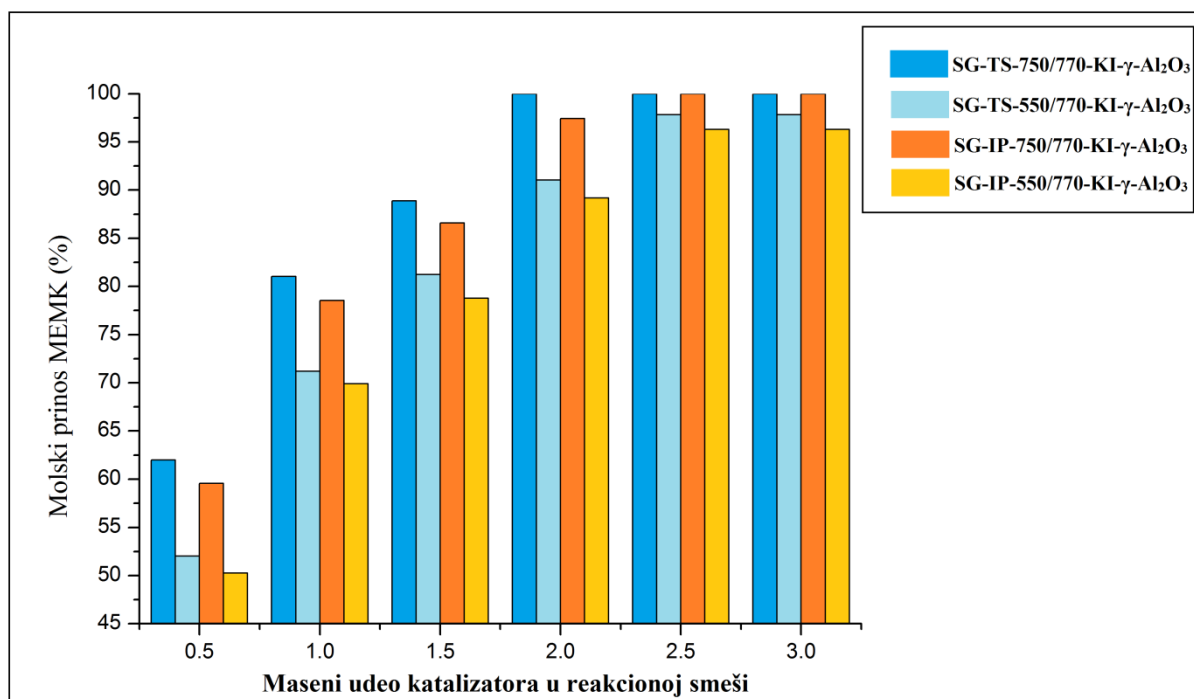
4.3.2.3. Uticaj količine katalizatora

Proces heterogeno-katalizovane reakcije transesterifikacije odigrava se na površini čvrstih katalizatora, tj. katalitički aktivnih centara koji se nalaze na i/ili u površini katalizatora, stoga molarni prinos MEMK jako zavisi od količine katalizatora prisutnog/upotrebljenog u reakcionoj smeši. U dosadašnjim istraživanjima ispitano je veliko brojeva različitih količina katalizatora u jako širokom opsegu do čak 40 mas.%. Brzina reakcije i konverzija triglicerida do metil-estara, uvećava se povećavanjem količine katalizatora prisutnog u reakcionoj smeši do određenih granica, kada dalje povećanje količine prisutnog katalizatora bitno ne utiče na prinos i brzinu reakcije, a takođe može doći do smanjenja konverzije reaktanata usled otežanog mešanja reakcione smeše u prisustvu velikih količina čvrste faze [118,119,138,153].

U sprovedenom istraživanju, nastojano je da se optimizuje procesni parametar - maseni udeo katalizatora u reakcionoj smeši. Ispitivanje uticaja masenog udela katalizatora u reakcionoj smeši na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, izvršeno je u granicama od 0,5 do 3% masenog udela/procenta katalizatora. U odnosu na homogenu katalizu, heterogeni katalizatori se značajno lakše uklanjaju iz reakcione smeše (lakša

separacija faza), ali kako može biti neophodno njihovo čišćenje i/ili druga obrada, potrebno je optimizovati minimalnu količinu katalizatora koja će obezbediti željeni prinos u reakciji transesterifikacije.

Na Slici 4.46., prikazan je uticaj količine katalizatora na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, za odabrane katalizatore: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃.



Slika 4.46. Uticaj količine katalizatora na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, za odabrane/ispitane katalizatore: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ [163, 170]

Sa Slike 4.46., može se primetiti da je minimalna količina katalizatora koja obezbeđuje maksimalnu ostvarenu katalitičku aktivnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja ispitanih/upoređenih katalizatora, jedinstvena karakteristika svakog pojedinačnog sintetisanog katalizatora, koja zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika ispitanih katalizatora. Sinergija svih fizičko-hemijskih karakteristika, dovodi do razlika u katalitičkim performansama ispitanih/upoređenih katalizatora. U slučaju katalizatora: SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, optimalna minimalna količina katalizatora koja može obezbediti maksimalni molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja je 2 % (masenih % u odnosu na

reakcionu smešu), dok je za ostale ispitane/upoređene katalizatore optimalna minimalna količina katalizatora od 2,5 %.

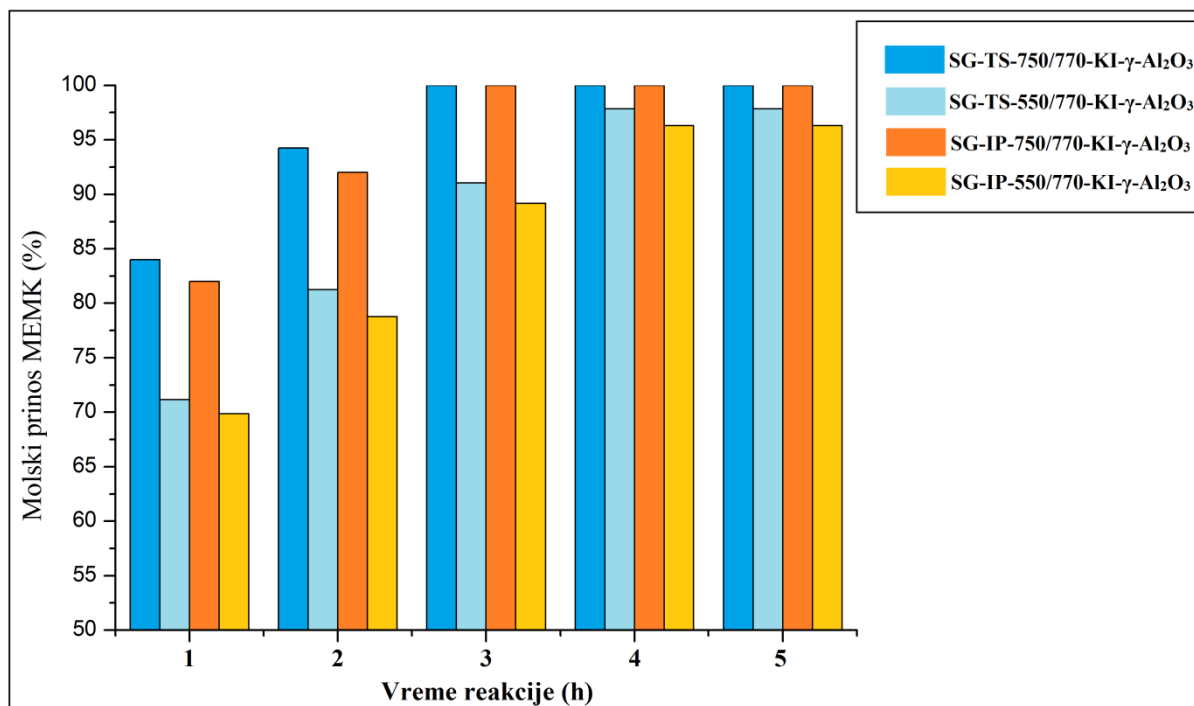
Prema dobijenim rezultatima aktivnosti ispitanih/upoređenih katalizatora i određivanja uticaja masenog udela katalizatora u reakcionoj smeši, može se primetiti da količina katalizatora u reakcionoj smeši ispod 2,5 % limitira/umanjuje katalitičke performanse/efekte primene sintetisanih katalizatora, a dalje uvećanje količine katalizatora u reakcionoj smeši nema dodatnog uticaja na maksimalni molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Uvećanjem količine katalizatora u reakcionoj smeši, uvećava se i broj katalitički aktivnih baznih centara, a samim time primenom katalizatora uvećava se i prinos glavnog proizvoda reakcije.

4.3.2.4. Uticaj reakcionog vremena

U cilju određivanja optimalnog vremena reakcionog toka u sprovedenom istraživanju, ispitan je uticaj reakcionog vremena na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Ispitani su molarni prinosi MEMK, uzimanjem alikvota/uzoraka na svaki sat u vremenu od 5 h za ispitane/upoređene katalizatore.

Na Slici 4.47., prikazan je uticaj reakcionog vremena na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, za odabrane/ispitane katalizatore: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃.

Sa Slike 4.47., može se uočiti da je minimalno reakciono vreme koje obezbeđuje maksimalnu ostvarenu katalitičku aktivnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja pri primeni ispitanih/upoređenih katalizatora pri optimalnim procesnim parametrima, jedinstvena karakteristika svakog pojedinačnog sintetisanog katalizatora, koja zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika ispitanih katalizatora. U slučaju najaktivnijih katalizatora: SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ minimalno/najkraće reakciono vreme za koje se može ostvariti maksimalni molarni prinos MEMK je 3 h, pri optimalnim ostalim parametrima procesa, što predstavlja značajno bolji rezultat u odnosu na publikacije drugih autora, koji su ispitivali sličan katalitički sistem [138, 171].



Slika 4.47. Uticaj reakcionog vremena na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, za odabrane/ispitane katalizatore: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ [163, 170]

Za katalizatore: SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, koji su nešto slabijih katalitičkih performansi u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, minimalno/najkraće reakciono vreme za koje se može ostvariti maksimalni molarni prinos MEMK je 4 h, pri optimalnim ostalim parametrima procesa.

4.3.2.5. Uticaj temperature reakcije

Kao što je već navedeno u teorijskom delu disertacije, temperatura reakcije-procesa predstavlja jedan od značajnih faktora koji utiču na brzinu reakcije transesterifikacije, ali i na ukupno ostvareni prinos i katalitičke performanse koje će odabrani katalizator ostvariti u reakciji. U zavisnosti od samog heterogenog katalizatora koji se primenjuje, zavisice i optimalna temperatura na kojoj će taj katalizator pokazati najveću katalitičku aktivnost; za različite katalitičke sisteme, optimalna temperatura se jako razlikuje.

U cilju određivanja optimalne temperature reakcije u sprovedenom istraživanju ispitan je uticaj temperature reakcije na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kao i njen uticaj na katalitičke performanse, odabranih/ispitanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃.

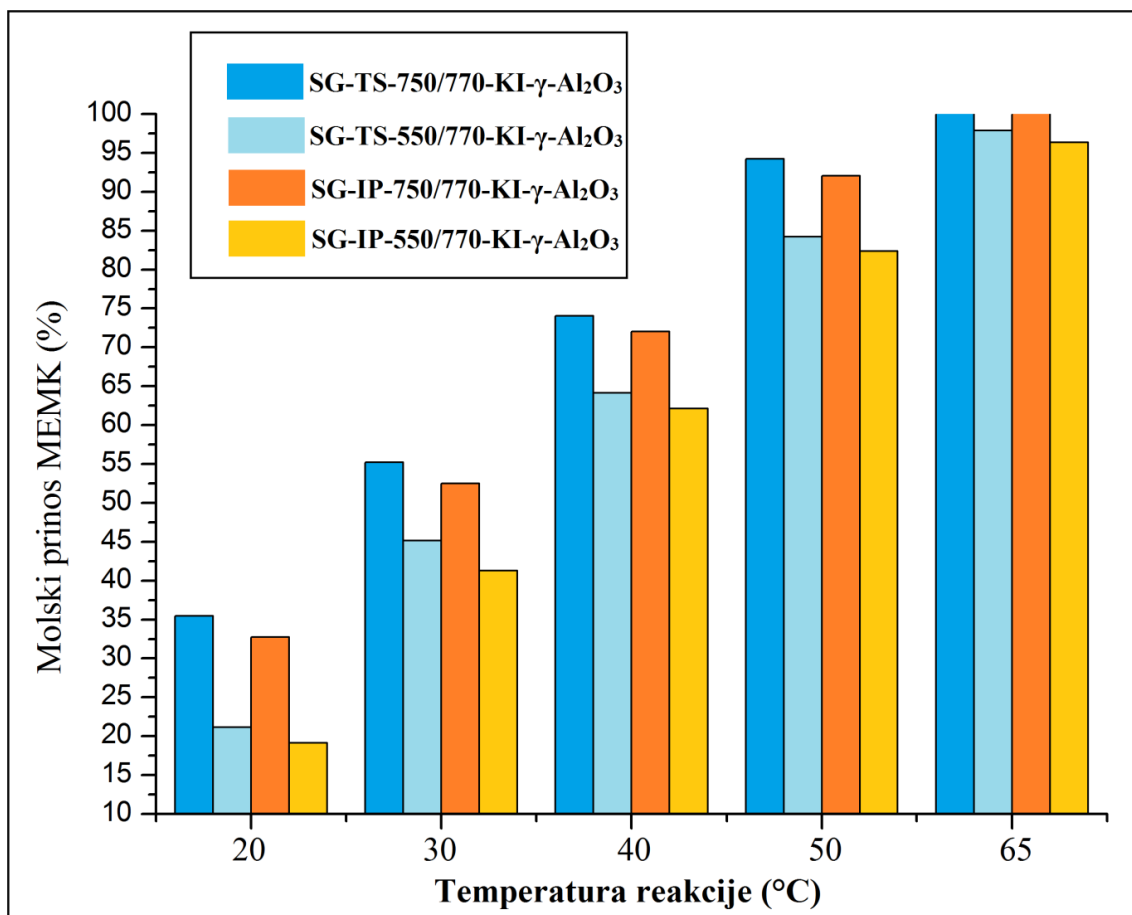
Na Slici 4.48., prikazan je uticaj temperature reakcije na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Eksperimentalno je određen uticaj/efekat primene sledećih temperatura reakcije: 20; 30; 40; 50; 65 °C.

Sa Slike 4.48., može se primetiti da temperatura reakcije značajno utiče na katalitičke performanse koje ispitani/odabrani katalizatori ostvaruju u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Može se primetiti da je pri temperaturama reakcije nižim od refluks temperature metanola, došlo do limitiranja katalitičkih performansi, tj. aktivnosti ispitanih katalizatora i opadanja/pada molarnog prinosa MEMK.

Već pri temperaturi reakcije od 50 °C, molarni prinos MEMK ostvaren primenom odabranih katalizatora je: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃: 82,32; 92,01; 84,24; i 94,24 %, (respektivno), ispod vrednosti maksimalne ostvarene katalitičke aktivnosti u transesterifikaciji suncokretovog ulja.

Pri temperaturi reakcije od 20 °C, molarni prinos MEMK je za odabrane katalizatore značajno umanjen, tj. došlo je do značajnog limitiranja katalitičkih performansi, tj. aktivnosti ispitanih katalizatora, te na ovoj temperaturi molarni prinos MEMK za upotrebu odabranih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ iznosi redom: 19,13; 32,74; 21,14 i 35,45 %.

Prema dobijenim rezultatima ispitivanja uticaja temperature reakcije na katalitičke performanse sintetisanih katalizatora, može se primetiti da je optimalna temperatura reakcije za odabrani katalitički sistem ispitan u izradi ove doktorske disertacije, refluks temperatura metanola.



Slika 4.48. Uticaj temperature reakcije na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja odabranih/ispitanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃

4.3.2.6. Uticaj prisustva slobodnih masnih kiselina

Prema publikovanim istraživanjima, katalitička aktivnost baznih heterogenih katalizatora u reakciji transesterifikacije biljnih ulja može zavistiti od prisustva slobodnih masnih kiselina (SMK) i vode u reakcionoj smeši. Uvećanje udela SMK i vode u reakcionom sistemu, generalno ima negativan efekat na prinos reakcije usled mogućnosti nastajanja sapuna. Takođe, esterifikacijom SMK dolazi do formiranja vode koja može inhibirati reakciju (pomeranje ravnoteže) - katalitičku aktivnost [96]. Neka od interesantnijih istraživanja koja su sprovedena ukazuju da postoje određeni pozitivni efekti prisustva minimalnih količina SMK i vode na aktivnost katalizatora na bazi CaO i soli alkalnih metala dopiranih na alumini [116].

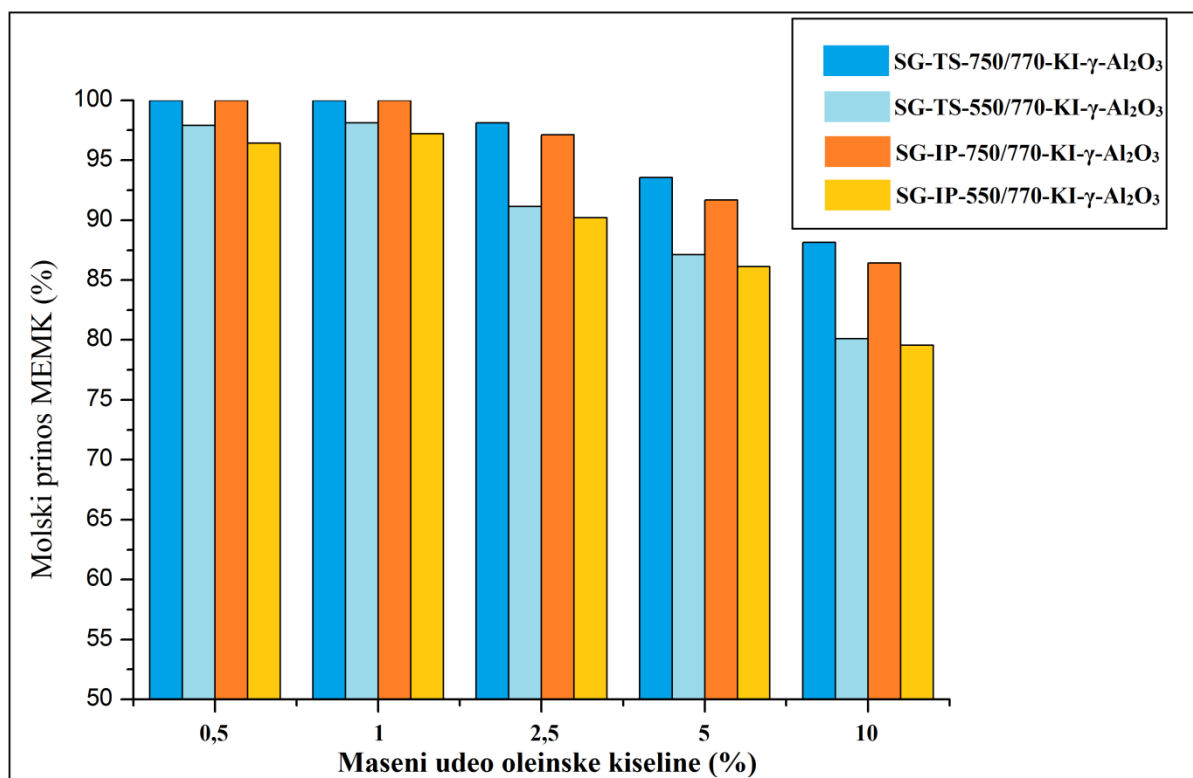
U cilju određivanja uticaja udela SMK u reakcionoj smeši na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kao i njihov uticaj na katalitičke performanse, odabranih/ispitanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, u ovom sprovedenom istraživanju ispitan je uticaj sa sledećim masenim udelima oleinske kiseline u ulju: 0,5; 1; 2,5; 5,0 i 10 mas. %

Na Slici 4.49., prikazan je uticaj udela SMK u reakcionoj smeši na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Eksperimentalno je određen uticaj masenog udela oleinske kiseline u ulju: 0,5; 1; 2,5; 5,0 i 10 mas. % na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja i katalitičke performanse odabranih/ispitanih katalizatora.

Sa Slike 4.49., može se primetiti da prisustvo SMK u ulju do masenog udela od 1,0 mas. % ne utiče na katalitičke performanse najaktivnijih ispitanih katalizatora: SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, a dalje uvećanje masenog udela oleinske kiseline (preko vrednosti od 2,5 mas. % u ulju), inhibira katalitičku aktivnost i umanjuje katalitičke performanse, kao i molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja.

Za katalizatore nešto slabijih katalitičkih performansi: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, može se primetiti blagi/neznatan pozitivan efekat na prinos MEMK i katalitičku aktivnost do vrednosti masenog udela oleinske kiseline u ulju od 1,0 mas. %. Dalje uvećanje masenog udela oleinske kiseline (preko vrednosti od 2,5 mas. % u ulju), inhibira značajno katalitičku aktivnost i umanjuje katalitičke performanse (navedenih katalizatora), utiče i na smanjenje molarnog prinosa MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja.

Može se primetiti sa Slike 4.49. da katalitičke performanse ispitanog katalitičkog sistema u izradi ove disertacije, jako zavise od udela SMK u ulju, te da su optimalne količine SMK u ulju, koje bitnije neće uticati na katalitičku aktivnost ispitanog katalitičkog sistema, do vrednosti od 1 mas. % SMK u ulju.

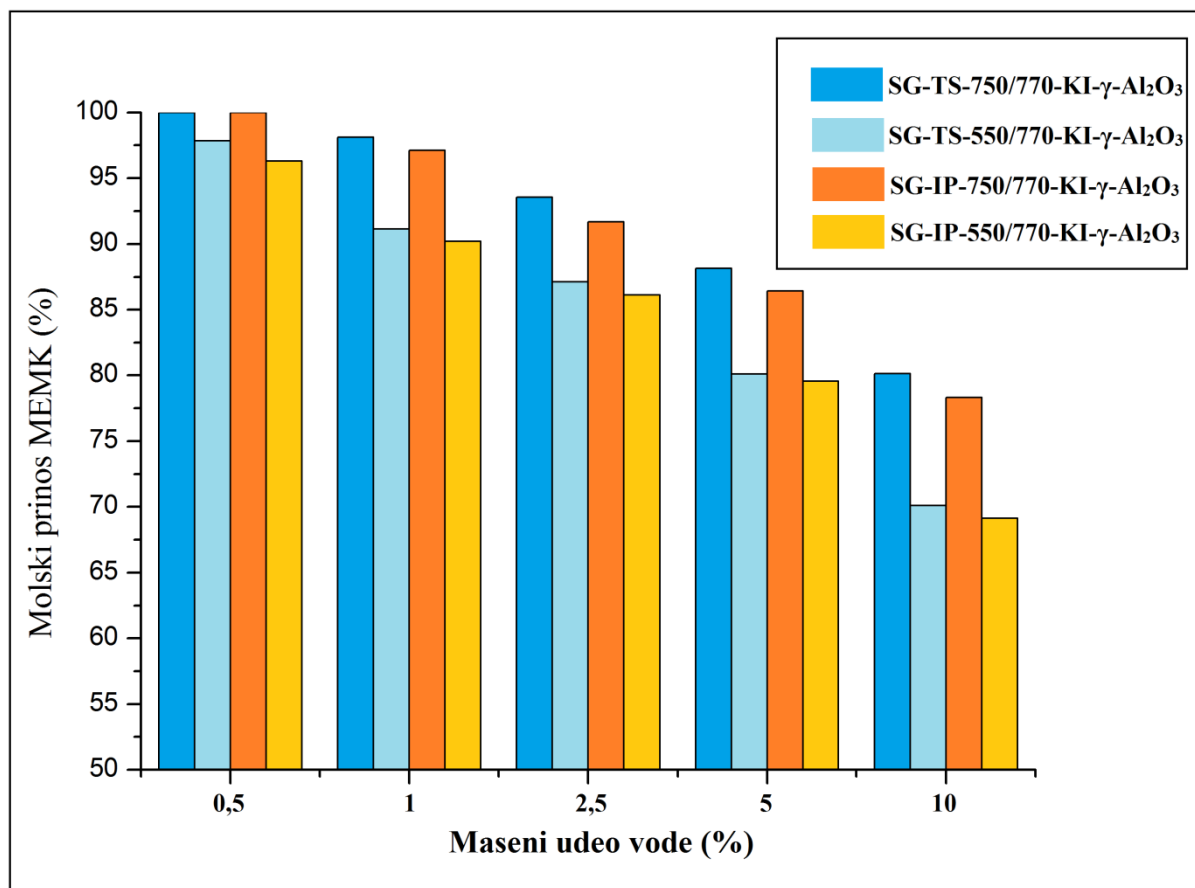


Slika 4.49. Uticaj udela SMK u reakcionoj smeši na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kao i njihov uticaj na katalitičke performanse, odabranih/ispitanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃

4.3.2.7. Uticaj prisustva vode

U cilju određivanja uticaja masenog udela vode u ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kao i njen uticaj na katalitičke performanse, odabranih/ispitivanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, u sprovedenom istraživanju ispitan je uticaj sledećih masenih udela vode u ulju: 0,5; 1; 2,5; 5,0 i 10 mas. %.

Na Slici 4.50., prikazan je uticaj udela vode u ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Eksperimentalno je određen uticaj masenog udela vode u ulju: 0,5; 1; 2,5; 5,0 i 10 mas. %; na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja i katalitičke performanse odabranih/ispitivanih katalizatora.



Slika 4.50. Uticaj udela vode u reakcionoj smeši na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kao i njen uticaj na katalitičke performanse, odabranih/ispitivanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃

Sa Slike 4.50., može se primetiti da prisustvo vode u ulju do masenog udela od 0,5 mas. % ne utiče bitnije na katalitičke performanse (naj)aktivnijih ispitanih katalizatora: SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, a dalje uvećanje masenog udela vode (preko vrednosti od 0,5 mas. % u ulju), značajno inhibira katalitičku aktivnost i umanjuje katalitičke performanse, kao i molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja.

Može se primetiti sa Slike 4.50. da katalitičke performanse ispitanog katalitičkog sistema u izradi ove disertacije jako zavise od prisustva vode u ulju, te da maseni udeo vode u ulju, koji bitnije neće uticati na katalitičku aktivnost ispitanog katalitičkog sistema, ne sme preći vrednost od 0,5 mas. %. Takođe, može se primetiti da se katalitička aktivnost ispitanih katalizatora inhibira u značajnijoj meri, uvećanjem količine/zapremine vode prisutne u ulju u odnosu na efekat, koji na ovaj katalitički sistem, ima prisustvo SMK.

4.3.2.8. Uticaj prisustva ko-solventa

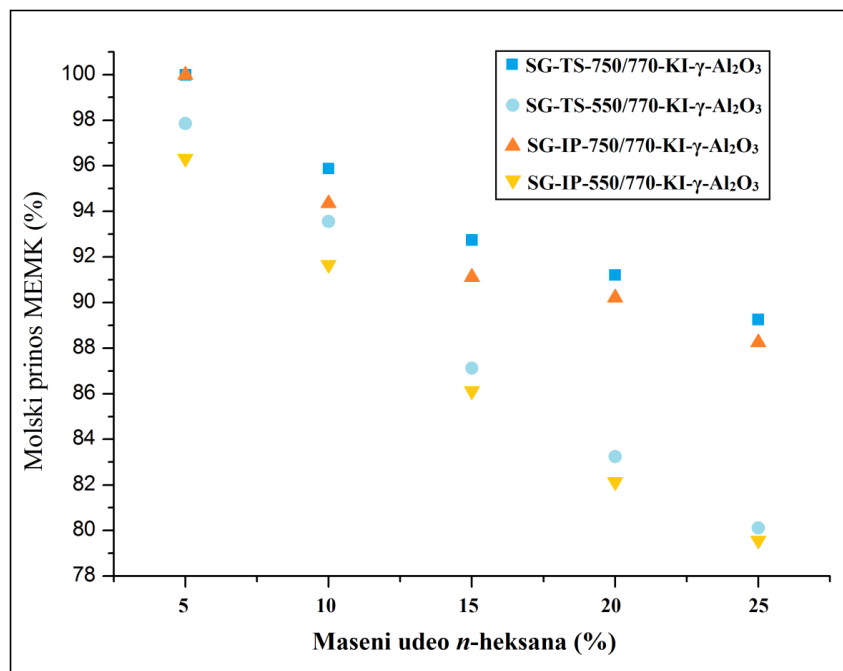
Ograničenja koja se javljaju u više-faznoj reakcionoj smeši mogu se ublažiti upotrebom ko-solvenata, odnosno upotrebom rastvarača koji doprinose uvećanju međusobne rastvorljivosti ulja i metanola (tačnije, mešanju), te dalje doprinose boljem međusobnom kontaktu sa čvrstim katalizatorom. Brojni su rastvarači koji su ispitivani u svrhe smanjenja difuzionih ograničenja, a između ostalih je ispitan *n*-heksan, tetrahidrofur, aceton, dihlormetan i dr. Prema tvrdnjama istraživača, upotreba ko-solvenata (jako) ubrzava heterogeno-katalizovanu transesterifikaciju [157,158].

Usled ispitivanja mogućeg pozitivnog uticaja ko-solvenata u više-faznoj reakcionoj smeši na smanjenje unutrašnjih difuzionih ograničenja zbog otežanog prenosa masa, pri izradi ove disertacije u svrhu određivanja uticaja ko-solvenata na metanolizu suncokretovog ulja u prisustvu odabranih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, izabrani su i korišćeni sledeći ko-solventi (rastvarači): *n*-heksan, tetrahidrofur, aceton, dihlormetan, hloroform.

Ovaj uticaj ispitivan je na sledeći način: ispitivanje uticaja prisustva ko-solventa - pri odabranim ostalim optimalnim reakcionim uslovima, koji su fiksirani, ispitan je uticaj sadržaja ko-solventa, tako što je u reakcionu smešu umesto čistog suncokretovog ulja, dodata smeša (ulja i ko-solventa) sa sledećim masenim udelima ko-solventa u ulju: 5; 10; 15; 20 i 25 mas. %.

Na Slici 4.51. A), prikazan je uticaj mas. udela *n*-heksana u ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja i katalitičke performanse odabranih/ispitivanih katalizatora.

Sa Slike 4.51. A), može se primetiti da prisustvo *n*-heksana u ulju do masenog udela od 5 mas. % ne utiče na katalitičke performanse (naj)aktivnijih ispitanih katalizatora: SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, a dalje uvećanje masenog udela *n*-heksana (preko vrednosti od 5 mas. % u ulju), značajno inhibira katalitičku aktivnost i umanjuje katalitičke performanse, kao i molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja.

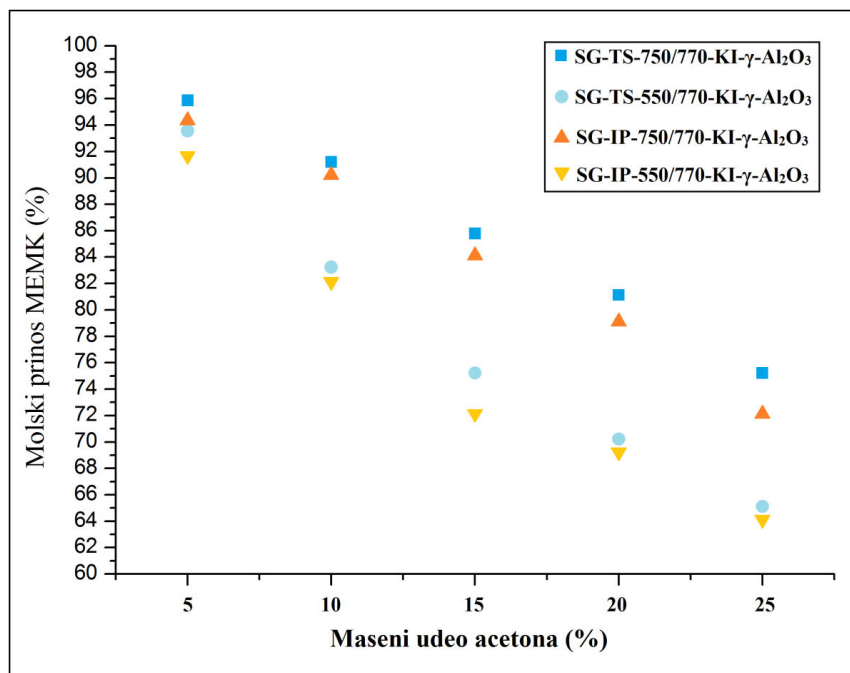


Slika 4.51. A) Uticaj udela *n*-heksana u ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja i katalitičke performanse odabranih/ispitivanih katalizatora

Na Slici 4.51. B), prikazan je uticaj udela acetona u ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja i katalitičke performanse odabranih/ispitivanih katalizatora.

Sa Slike 4.51. B), može se primetiti da prisustvo acetona u ulju, već od masenog udela 5 mas. %, utiče na inhibiranje katalitičkih performansi (naj)aktivnijih ispitanih katalizatora: SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, a dalje uvećanje masenog udela acetona (preko vrednosti od 5 mas. % u ulju), značajno inhibira katalitičku aktivnost i umanjuje katalitičke performanse i molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja.

Može se primetiti sa Slika 4.51. A) i 4.51. B) da prisustvo acetona u reakcionoj smeši značajnije inhibira katalitičku aktivnost od prisustva *n*-heksana.

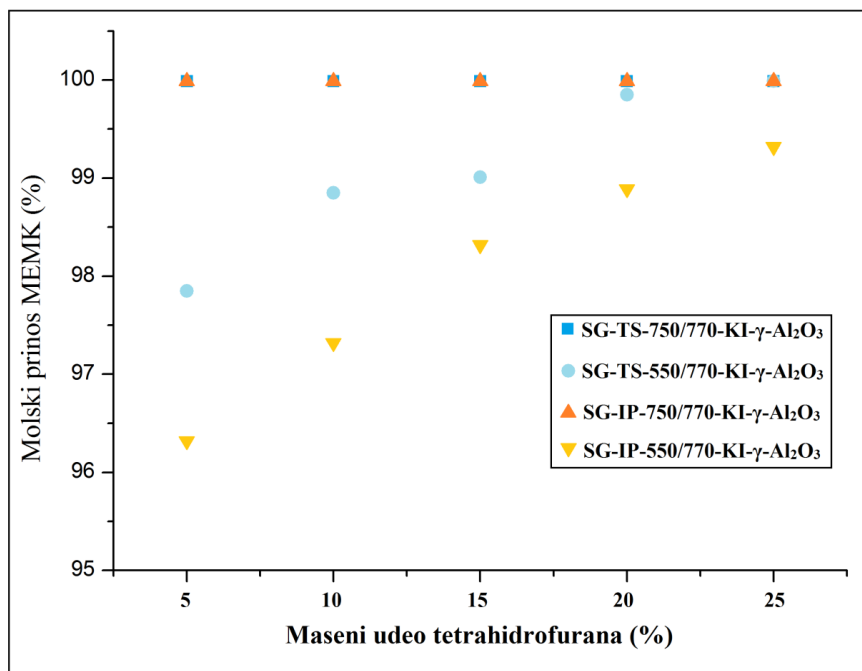


Slika 4.51. B) Uticaj udela acetona u ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja i katalitičke performanse odabranih/ispitivanih katalizatora

Na Slici 4.51. C), prikazan je uticaj udela tetrahidrofurana u ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja i katalitičke performanse odabranih/ispitivanih katalizatora.

Sa Slike 4.51. C), može se primetiti da upotreba tetrahidrofurana kao ko-solventa u transesterifikaciji suncokretovog ulja utiče pozitivno na uvećanje katalitičkih performansi i molarnog prinosa MEMK ispitanih katalizatora. Može se primetiti da prisustvo tetrahidrofurana u ulju veće od 10 mas. %, dovodi do ublažavanja difuzionih ograničenja zbog otežanog – sada olakšanog prenosa masa, koja se javljaju u više-faznoj reakcionoj smeši, te se omogućava bolja međusobna rastvorljivost ulja i metanola, koja doprinosi boljem međusobnom kontaktu na granici površina faza sa čvrstim katalizatorom.

Kao posledica smanjenih difuzionih ograničenja zbog otežanog – sada olakšanog prenosa masa, uvećava se maksimalno ostvarena katalitička aktivnost za katalizatore: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, te oni nakon upotrebe 25 mas. % tetrahidrofurana u ulju ispoljavaju uvećanu katalitičku aktivnost i dovode do molarnog prinosa MEMK od 99,32 i 99,99 %, respektivno.



Slika 4.51. C) Uticaj udela tetrahidrofurana u ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja i katalitičke performanse odabranih/ispitivanih katalizatora

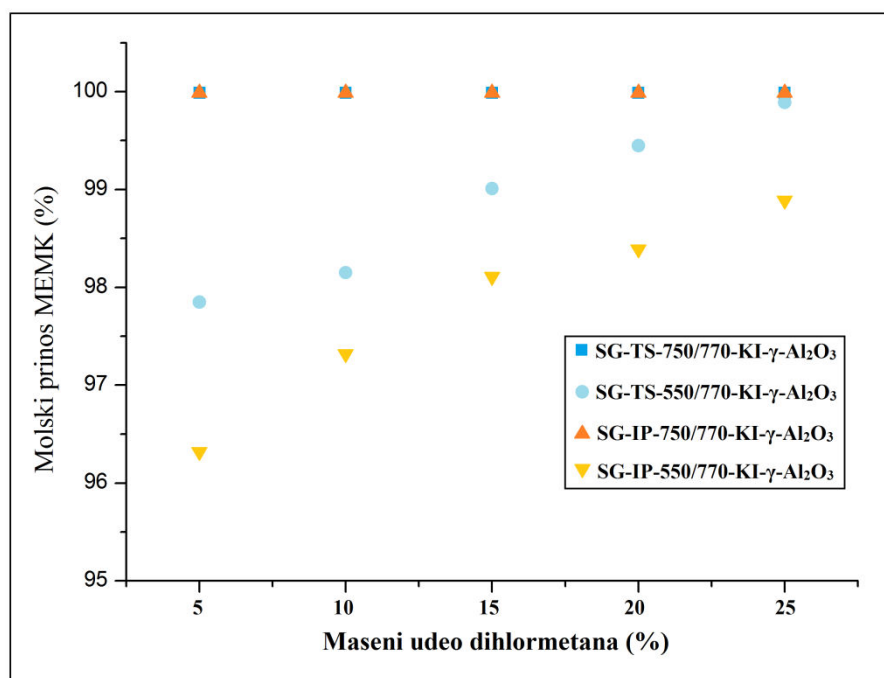
Na Slici 4.51. D) i E), prikazani su uticaji udela dihlormetana i hloroforma (redom) u ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja i katalitičke performanse odabranih/ispitivanih katalizatora.

Sa Slika 4.51. D) i E), može se primetiti da prisustvo dihlormetana i hloroforma u ulju veće od 10 mas. %, kao i u slučaju primene tetrahidrofurana, dovodi do ublažavanja difuzionih ograničenja zbog sada olakšanog prenosa masa, koja se javljaju u više-faznoj reakcionoj smeši, te se omogućava bolja međusobna rastvorljivost ulja i metanola, koja doprinosi boljem međusobnom kontaktu sa čvrstim katalizatorom.

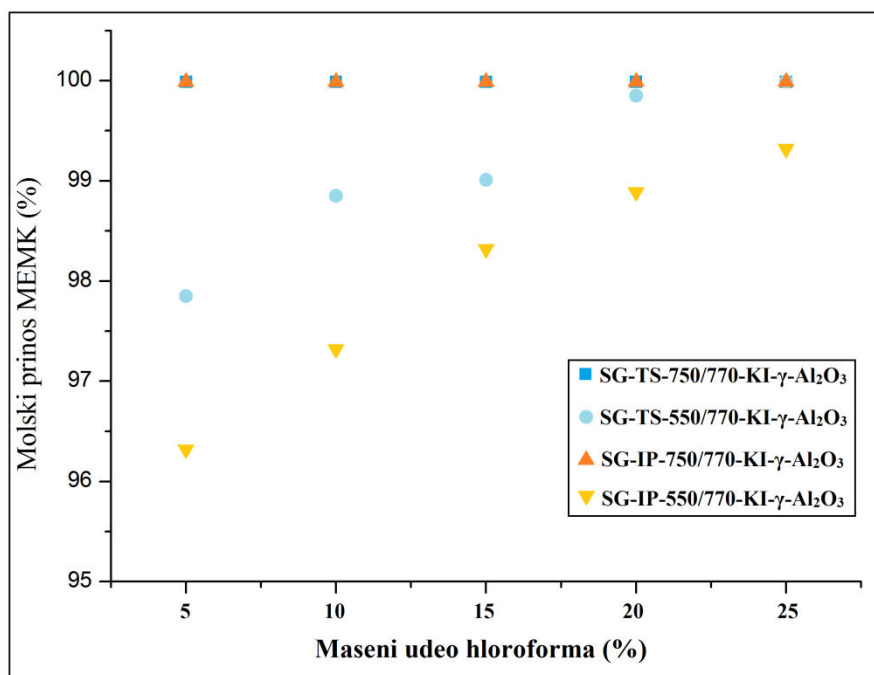
Može se primetiti da su nešto pozitivniji ukupni efekat na katalitičke performanse u transesterifikaciji suncokretovog ulja na ispitivane/testirane katalizatore ostvarili tetrahidrofur i hloroform u odnosu na dihlormetan.

Kao posledica smanjenih difuzionih ograničenja zbog prenosa masa uvećava se maksimalno ostvarena katalitička aktivnost za upotrebu katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, te oni nakon primene 25 mas. % hloroforma u ulju ispoljavaju uvećanu katalitičku aktivnost i dovode do molarnog prinosa MEMK od 99,34 i 99,99 %, respektivno (skoro identično primeni tetrahidrofurana).

U slučaju primene dihlormetana, maksimalno ostvarena katalitička aktivnost za upotrebu katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃ pri masenom udelu 25 mas. % dihlormetana u ulju iznosi: 98,89 i 99,89 %, respektivno.



Slika 4.51. D) Uticaj udela dihlormetana u ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja i katalitičke performanse odabranih/ispitivanih katalizatora

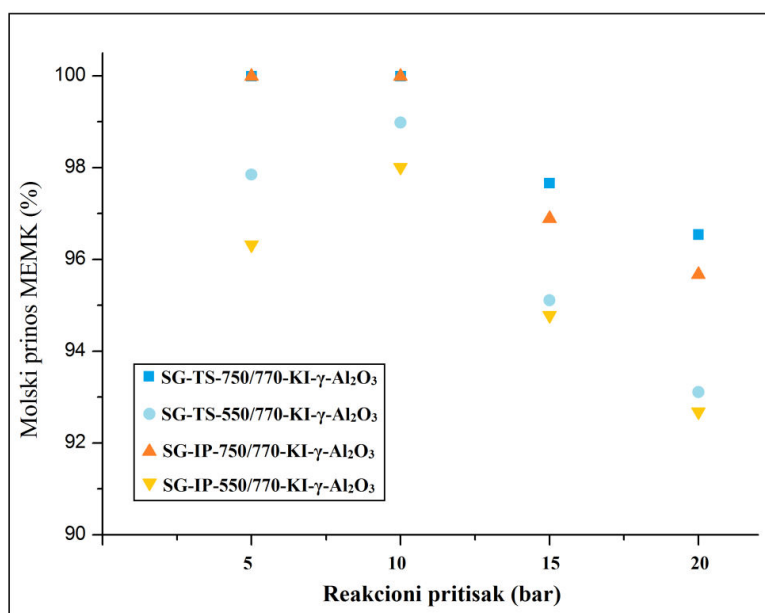


Slika 4.51. E) Uticaj udela hloroforma u ulju na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja i katalitičke performanse odabranih/ispitivanih katalizatora

4.3.2.9. Uticaj povišenog pritiska reakcije

U cilju određivanja uticaja povišenog reakcionog pritiska u sprovedenom istraživanju ispitan je uticaj povišenog pritiska na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kao i uticaj povišenog pritiska na katalitičke performanse, odabranih/ispitivanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃. Reakcioni pritisak variran je u opsegu od 5 do 20 bar na temperaturi reakcije od 65 °C.

Sa Slike 4.52., može se uočiti da uvećanje reakcionog pritiska do vrednosti od 10 bar(i) pozitivno utiče na katalitičke performanse ispitivanih katalizatora i na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Dalje uvećanje pritiska reakcije inhibira katalitičku aktivnost i umanjuje katalitičke performanse, kao i molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja primenom ispitivanih katalizatora. Verovatno je da je uticaj reakcionog pritiska na ovaj katalitički sistem višestruk i složen. Prema sumiranim rezultatima ispitane aktivnosti katalizatora na povišenom pritisku, može se primetiti da je optimalni reakcioni pritisak za ispitani katalitički sistem u izradi ove disertacije, pritisak od 10 bar.



Slika 4.52. Uticaj povišenog reakcionog pritiska na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kao i uticaj povišenog pritiska na katalitičke performanse odabranih/ispitivanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃

4.3.2.10. Uticaj povišene temperature reakcije

Kao što je već navedeno u teorijskom delu disertacije, temperatura predstavlja jedan od značajnih faktora koji utiču na brzinu reakcije transesterifikacije, ali i na ukupno ostvareni prinos i katalitičke performanse koje će odabrani katalizator ostvariti u reakciji. Smatra se da povećanje temperature utiče na aktivaciju nedovoljno aktivnih centara na površini katalizatora, pa tako i aktivni centri srednjeg i/ili niskog stepena baznosti/kiselosti mogu biti aktivni/postati u transesterifikaciji na povišenim temperaturama [98]. Do sada je realizovan veliki broj istraživanja i uglavnom se najveći broj tih istraživanja uticaja reakcione temperature odnosi na temperaturu ključanja metanola (refluks metanola na 64,7 °C), ali je uticaj temperature ispitivan u opsegu od 20 do 260 °C. U zavisnosti od samog heterogenog katalizatora koji se primenjuje, zavisice i optimalna temperatura na kojoj će taj katalizator pokazati najveću katalitičku aktivnost; za različite katalitičke sisteme (naravno) optimalna temperatura se jako razlikuje.

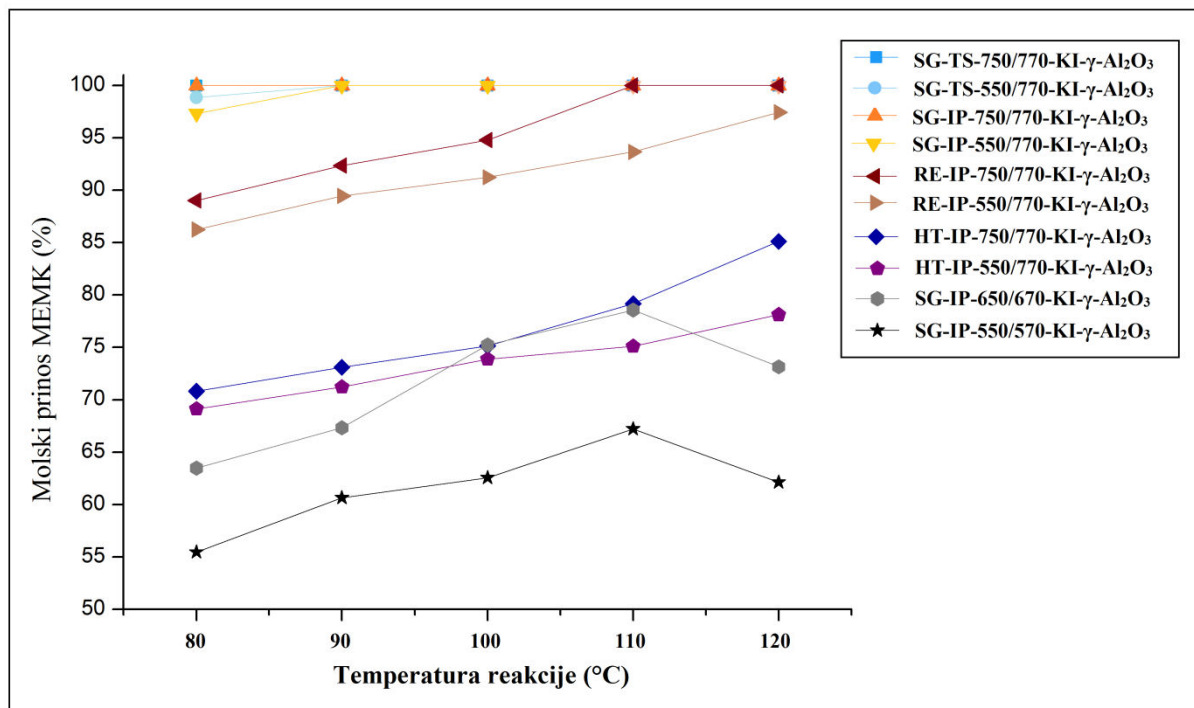
U cilju određivanja uticaja povišene temperature reakcije u sprovedenom istraživanju, ispitan je uticaj povišene temperature reakcije (iznad tačke ključanja metanola) na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kao i njen uticaj na katalitičke performanse svih sintetisanih/testiranih katalizatora.

Na Slici 4.53., prikazan je uticaj povišene temperature reakcije na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Eksperimentalno je određen uticaj sledećih temperatura reakcije: 80; 90; 100; 110 i 120 °C.

Sa Slike 4.53., može se uočiti da temperatura reakcije značajno utiče na katalitičke performanse koje ispitanii katalizatori ostvaruju u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Može se primetiti da je pri temperaturama reakcije višim od refluks temperature metanola, došlo do unapređenja/poboljšanja katalitičkih performansi, tj. aktivnosti ispitanih katalizatora i uvećanja molarnog prinosa MEMK. Za određeni broj ispitanih katalizatora uvećanje temperature iznad 110 °C, dovodi do blagog pada u ostvarenoj katalitičkoj aktivnosti, koji može biti posledica povećanja difuzionih ograničenja na međufaznim površinama, uzrokovanih isparavanjem metanola i uvećanjem viskoznosti i gustine suncokretovog ulja na povišenoj temperaturi.

Za katalizatore: SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃ i SG-IP-650/670-KI- γ -Al₂O₃ primećen je pad aktivnosti (Slika 4.53.) sa uvećanjem temperature reakcije iznad 110 °C, koji je verovatna

posledica nešto lošijih teksturalnih svojstava ovih katalizatora (srednji prečnik pora 8,22 i 16,32 nm, respektivno (Tabela 4.4.), što su niže vrednosti u odnosu na iste ostalih sintetisanih katalizatora), usled niže temperature finalnog termijskog tretmana (570 i 670 °C) i uvećanja difuzionih ograničenja na međufaznim površinama, uzrokovanih isparavanjem metanola, kao i uvećanjem viskoznosti i gustine suncokretovog ulja na povišenoj temperaturi.



Slika 4.53. Uticaj povišene temperature reakcije (iznad tačke ključanja metanola) na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kao i njen uticaj na katalitičke performanse svih sintetisanih/testiranih katalizatora

4.3.3. Ispitivanje ponovne upotrebe katalizatora (u ciklusima) i ispitivanje deaktivacije katalizatora usled mogućeg izdvajanja kalijuma

Kao što je u teorijskom delu ove disertacije navedeno, jedna od osnovnih prednosti heterogeno-katalizovane reakcije transesterifikacije je jednostavno izdvajanje katalizatora iz reakcione smeše (lakša separacija faza) i njegova ponovna upotreba. Veoma je bitno da ponovna upotreba katalizatora, zahteva što jednostavniju moguću međuciklusnu obradu katalizatora. Iz navedenih razloga, ispitana su tri različita tipa ponovne upotrebe katalizatora, a to su: rad katalizatora u ciklusima bez međuciklusne obrade, rad katalizatora u ciklusima sa međuciklusnom obradom i rad katalizatora nakon regeneracije.

U cilju određivanja razlika u katalitičkim performansama serija sintetisanih katalizatora u transesterifikaciji suncokretovog ulja, pri ponovnoj upotrebi katalizatora, odabrani su sledeći ostali fiksni/stalni optimalni reakcioni/procesni parametri:

- reakciono vreme: 5h;
- brzina mešanja: 600 o/min;
- maseni udeo katalizatora u reakcionoj smeši: 3 %;
- molarni odnos metanola prema ulju: 12:1;
- temperature reakcije: 65 °C.

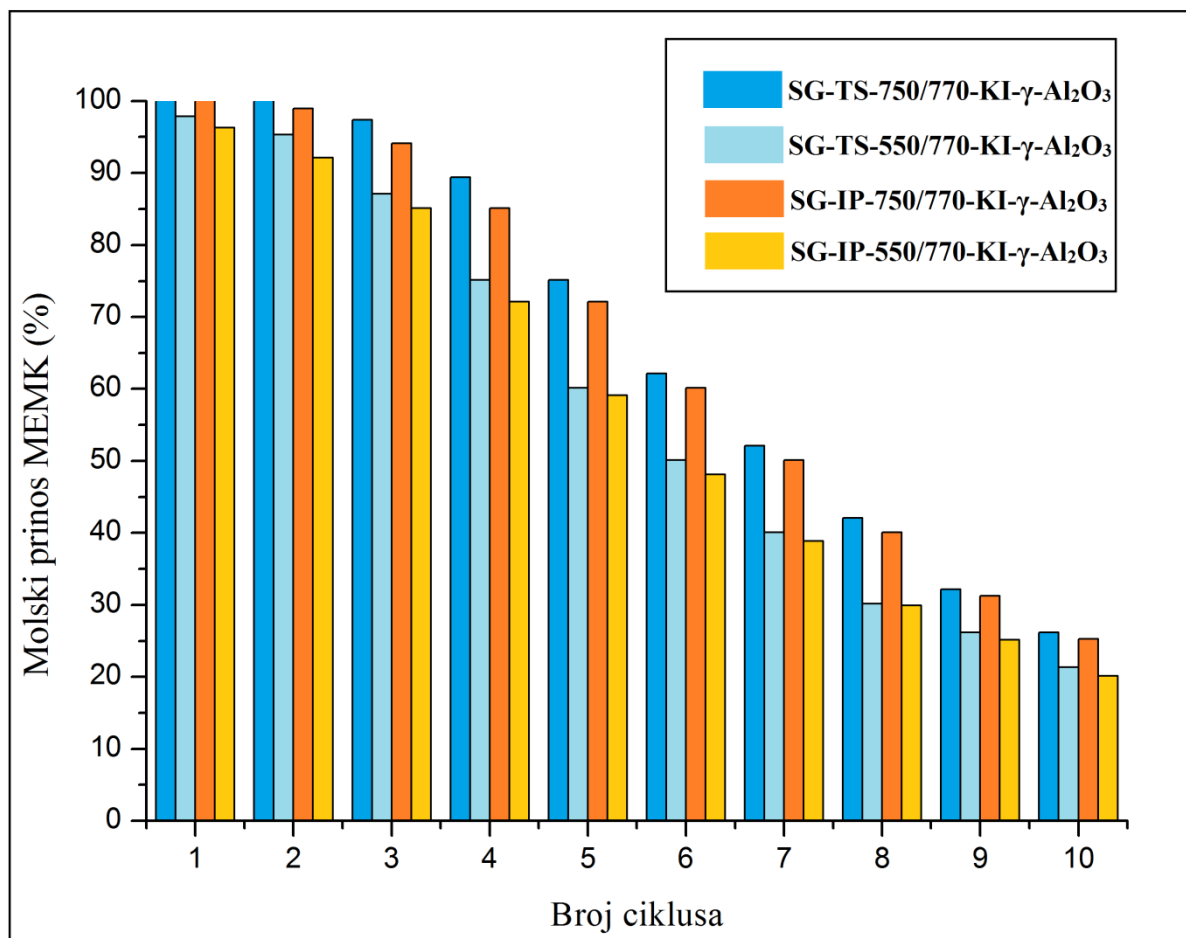
4.3.3.1. Rad katalizatora u ciklusima bez međuciklusne obrade

Ispitivanje uticaja ponovne upotrebe katalizatora u ciklusima, bez međuciklusne obrade, na molarni prinos MEMK, odnosno katalitičke performanse i katalitičku aktivnost ispitivanih katalizatora, podrazumevalo je ponovnu upotrebu korišćenog katalizatora jednostavnim odvajanjem katalizatora putem centrifugiranja u sledećem šaržnom ciklusu pri ostalim istim procesnim parametrima.

Na Slici 4.54., prikazani su rezultati test-reakcija ponovne upotrebe katalizatora bez prethodne međuciklusne obrade, tj. prikazana je zavisnost katalitičke aktivnosti odnosno molarnog prinosa MEMK u funkciji broja reakcionih ciklusa.

Sa Slike 4.54., može se primetiti da katalitičke performanse odnosno ostvarena katalitička aktivnost i molarni prinos MEMK za ispitivane/upoređene katalizatore, opada značajno tek nakon 3 ciklusa ponovne upotrebe ovih katalizatora, bez međuciklusne obrade. U poslednjem (desetom) primenjenom ciklusu, aktivnost katalizatora značajno je opala, pa ostvareni molarni prinos MEMK, nakon upotrebe ispitivanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃) iznosi: 20,15; 25,24; 21,34 i 26,16 %, rspektivno.

U toku rada heterogenih katalizatora, postoji više mogućih razloga (fizičkih i hemijskih) za njihovu deaktivaciju, od kojih su osnovni uzroci moguće deaktivacije sledeći: umanjnje koncentracije/broja katalitički aktivnih centara na i/ili u površini/zapremeni katalizatora, umanjnje jačine katalitički aktivnih centara i blokiranje dostupnosti katalitički aktivnim centrima (naročito u porama katalizatora) [188].

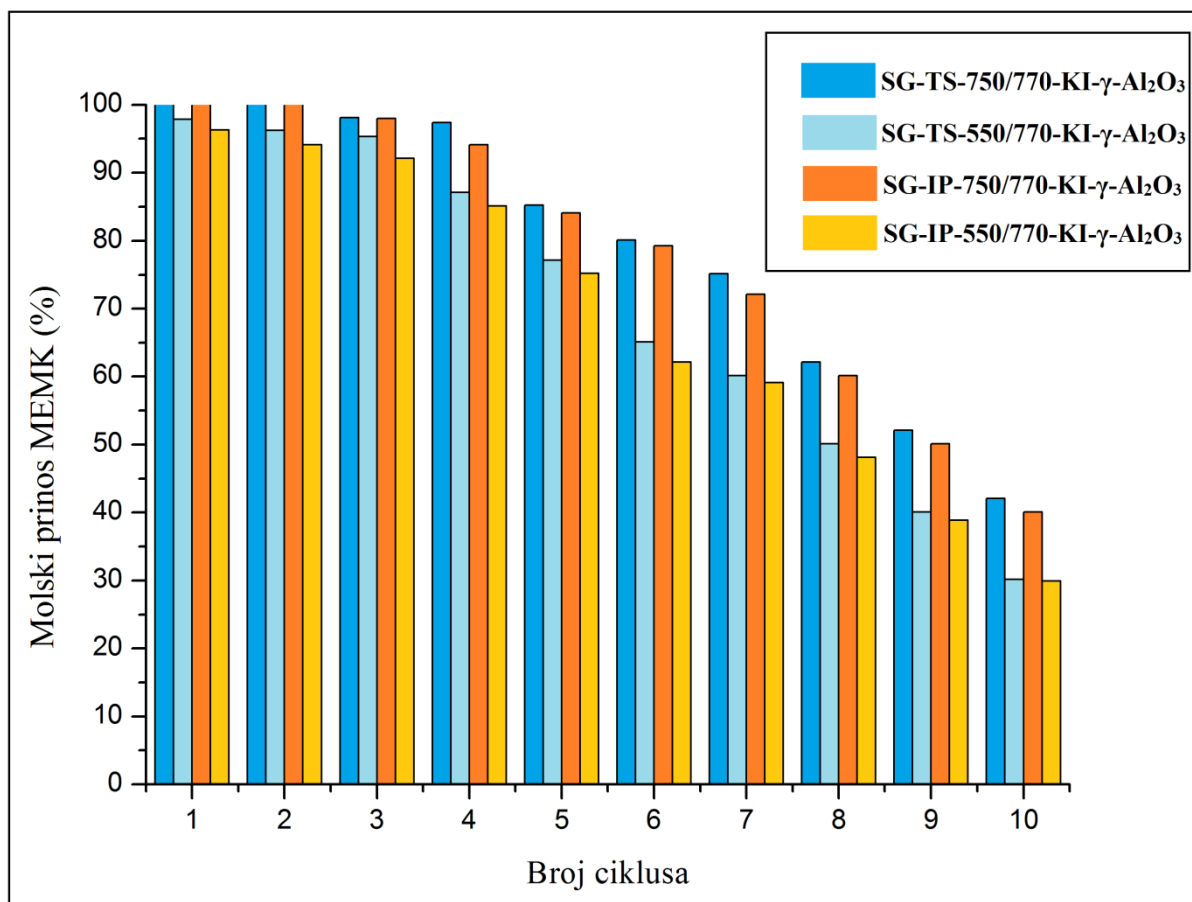


Slika 4.54. Zavisnost molarnog prinosa MEMK u funkciji broja ciklusa (ponovne upotrebe katalizatora) bez međuciklusne obrade odabranih/ispitivanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃

4.3.3.2. Rad katalizatora u ciklusima sa međuciklusnom obradom

Ispitivanje uticaja ponovne upotrebe katalizatora u ciklusima sa međuciklusnom obradom, na molarni prinos MEMK, odnosno katalitičke performanse i katalitičku aktivnost ispitivanih katalizatora, podrazumevalo je ponovnu upotrebu korišćenog katalizatora jednostavnim odvajanjem katalizatora putem centrifugiranja, njegovo intenzivno ispiranje *n*-heksanom, potom sušenje u sušnici na 110 °C i ponovljenu upotrebu katalizatora u sledećem šaržnom ciklusu pri ostalim istim procesnim parametrima.

Na Slici 4.55., prikazani su rezultati test-reakcija ponovne upotrebe katalizatora sa prethodnom međuciklusnom obradom, tj. prikazana je zavisnost katalitičke aktivnosti, odnosno molarnog prinosa MEMK u funkciji broja reakcionih ciklusa.



Slika 4.55. Zavisnost molarnog prinosa MEMK u funkciji broja ciklusa (ponovne upotrebe katalizatora) sa međuciklusnom obradom, nakon primene odabranih/ispitivanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃

Sa Slike 4.55., može se primetiti da katalitičke performanse odnosno ostvarena katalitička aktivnost i molarni prinos MEMK za upotrebu ispitanih/upoređivanih katalizatora, opada značajno (tek) nakon 4 ciklusa ponovne upotrebe ovih katalizatora sa međuciklusnom obradom. U poslednjem (desetom) ispitanom ciklusu aktivnost katalizatora značajno je opala, pa ostvareni molarni prinos MEMK, nakon upotrebe ispitivanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃) iznosi: 28,89; 40,11; 30,16 i 42,11 %, respektivno.

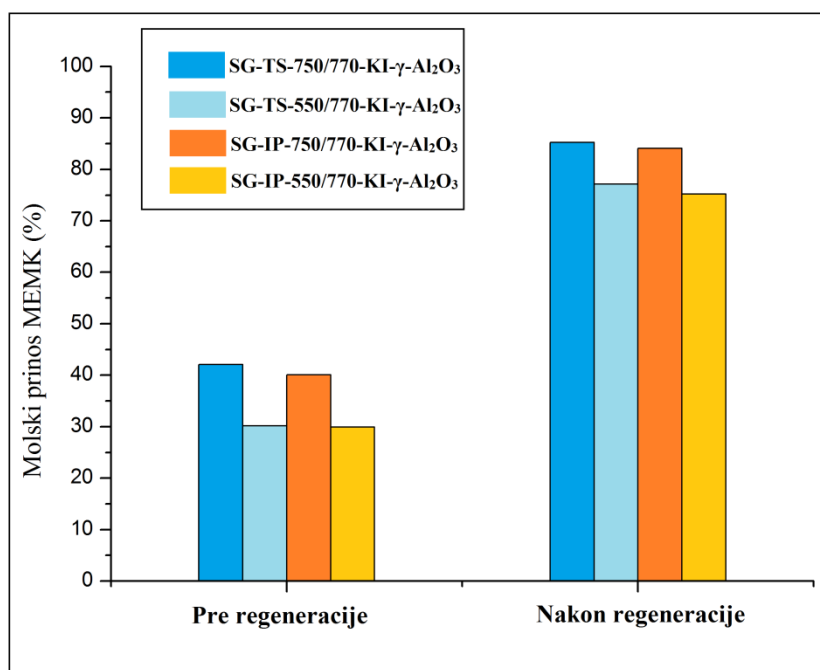
U odnosu na rezultate ponovne upotrebe katalizatora bez prethodne međuciklusne obrade, može se primetiti da intenzivno ispiranje testiranih katalizatora *n*-heksanom, potom

sušenje u sušnici na 110 °C, ostavlja pozitivan efekat na molarni prinos MEMK, odnosno katalitičke performanse i katalitičku aktivnost ispitivanih katalizatora u ciklusima.

4.3.3.3. Rad katalizatora nakon regeneracije

Ispitivanje uticaja ponovne upotrebe katalizatora nakon regeneracije, na molarni prinos MEMK, odnosno katalitičke performanse i katalitičku aktivnost ispitivanih katalizatora, podrazumevalo je ponovnu upotrebu korišćenog katalizatora (jednostavnim) odvajanjem katalizatora putem centrifugiranja, njegovo intenzivno ispiranje *n*-heksanom, potom sušenje u sušnici na 110 °C i ponovnu aktivaciju (kalcinaciju) pri identičnim temperaturnim uslovima pod kojima je prvobitno aktiviran i na kraju ponovnu upotrebu katalizatora u sledećem šaržnom ciklusu, pri ostalim istim procesnim parametrima.

Na Slici 4.56., prikazani su rezultati iz test-reakcija ponovne upotrebe katalizatora sa prethodnom regeneracijom, tj. prikazana je zavisnost katalitičke aktivnosti odnosno molarnog prinosa MEMK u funkciji uticaja regeneracije ispitivanih katalizatora.



Slika 4.56. Rezultati test reakcija ponovne upotrebe katalizatora sa prethodnom regeneracijom odabranih/ispitivanih katalizatora: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃

Sa Slike 4.56., može se uočiti da regeneracija ispitivanih katalizatora (ponovna aktivacija pri identičnim termijskim tretmanima prvobitnoj aktivaciji/kalcinaciji), dovodi do značajnog uvećanja ostvarene katalitičke aktivnosti nakon regeneracionog tretmana. Međutim, ostvarena katalitička aktivnost, ispitivanih regenerisanih katalizatora, u odnosu na prvobitnu aktivnost pri prvom radnom ciklusu je (ipak) niža, za ispitivane katalizatore: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, dobijeni molarni prinos MEMK nakon regenacije iznosi: 75,19; 84,11; 77,12 i 85,22 %, respektivno.

Dobijeni rezultati ispitivanja ponovne upotrebe katalizatora ukazuju da je fenomen deaktivacije katalizatora kompleksan. Prema literaturnim podacima deaktivacija katalizatora može biti uslovljena sledećim razlozima: selektivnim i neselektivnim trovanjem katalitički aktivnih centara i/ili celokupne površine katalizatora, dodatnim aglomerisanjem čestica katalizatora sinterovanjem, stvaranjem depozita/nanosa na i/ili u porama katalizatora – blokiranjem pora, luženjem aktivne faze i/ili gubljenjem aktivne faze mehaničkom abrazijom [188].

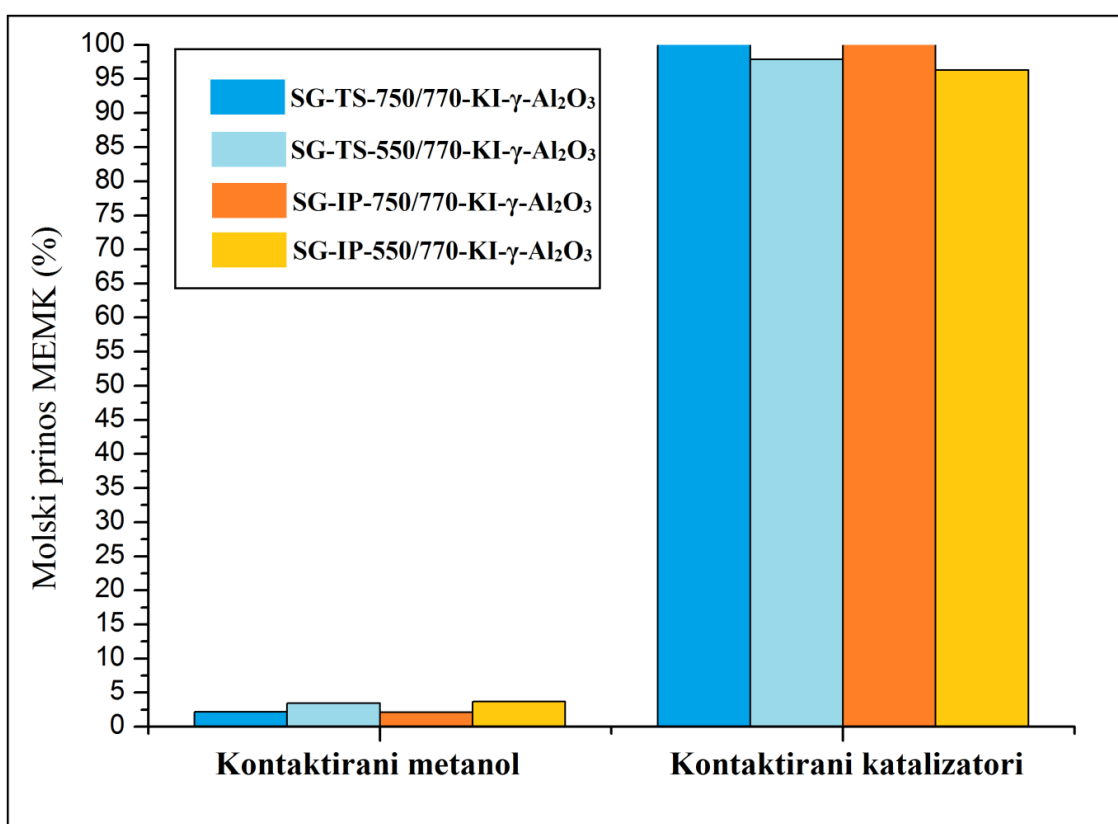
Prema dobijenim rezultatima ispitivanja ponovne upotrebe katalizatora može se primetiti da je moguća deaktivacija ispitivanog katalitičkog sistema u ovoj disertaciji, kompleksna i predstavlja sinergiju različitih fizičkih i hemijskih uzroka koji mogu dovesti do inhibiranja aktivnosti odnosno do deaktivacije katalizatora. Da bi detaljnije definisali razloge za deaktivaciju ovog katalitičkog sistema, neophodno je uraditi dodatna istraživanja kojima bi se sveobuhvatnije definisala registrovana deaktivacija ovog katalitičkog sistema u transesterifikaciji suncokretovog ulja.

4.3.3.4. Ispitivanje izdvajanja/luženja kalijuma/baznih jedinjenja/hemijskih vrsta sa površine katalizatora

Da bi se utvrdila mogućnost otpuštanja baznih grupa sa površine katalizatora u toku reakcije, koja može dovesti do deaktivacije katalizatora usled gubitka katalitički aktivnih centara, izvršeno je ispitivanje pomenutog efekta u test-reakciji. Za ovo ispitivanje, upotrebjeni su odabrani optimalni uslovi/parametri reakcije, serija katalizatora postavljena je u reakcionu probu koja sadrži samo metanol, bez suncokretovog ulja. Nakon završetka reakcione probe, metanol je odvojen od katalizatora centrifugiranjem i odvojeni metanol (koji

potencijalno sadrži kalijumova jedinjenja), iskorišćen je u sledećem reakcionom ciklusu sa suncokretovim uljem bez prisustva katalizatora. Katalizator koji je prethodno bio u reakcionoj probi samo sa metanolom, upotrebljen je za novi reakcioni ciklus, ali uz prisustvo nove zapremine čistog metanola i suncokretovog ulja. Poređenjem dobijenih rezultata izvedenih reakcionih proba za konverziju suncokretovog ulja do metil-estara može se utvrditi potencijalno otpuštanje baznih grupa sa površine katalizatora i potencijalni doprinos homogene katalize ukupnom katalizovanom procesu.

Na Slici 4.57., prikazani su rezultati test reakcija ispitivanja izdvajanja/luženja kalijuma/baznih jedinjenja/hemijskih vrsta sa površine katalizatora u toku reakcije.



Slika 4.57. Rezultati test reakcija ispitivanja izdvajanja/luženja kalijuma sa površine katalizatora u toku reakcije

Prema rezultatima prikazanim na Slici 4.57., može se uočiti da je u slučaju upotrebe kontaktiranog metanola u transesterifikaciji suncokretovog ulja došlo do minimalne katalitičke aktivnosti kontaktiranog metanola, koja ukazuje na minimalni udeo homogene katalize u ispitivanom katalitičkom sistemu. Moguće je da višak slabo dispergovanih jedinjenja kalijuma koja nisu čvrsto vezana, biva otpušten u reakcionu smešu te dovodi do minimalnog udela homogene katalize u ukupno katalizovanom procesu. Rezultati upotrebe

kontaktiranih katalizatora ukazuju da ne dolazi do smanjenja katalitičkih performansi i aktivnosti nakon otpuštanja minimalnih količina kalijumovih jedinjenja sa površine katalizatora, tj. da je izdvajanje/luženje aktivnih hemijskih vrsta na bazi kalijuma sa površine zanemarljivo. Ovi rezultati ukazuju na visok stepen stabilnosti sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovane γ -Al₂O₃, pri navedenim primenjenim reakcionim uslovima i odabranim procesnim parametrima sinteze katalizatora.

4.3.4. Ispitivanje i modelovanje kinetike reakcije transesterifikacije

U cilju ispitivanja i modelovanja kinetike reakcije transesterifikacije, odabrani su sledeći ostali fiksni/stalni optimalni reakcioni/procesni parametri:

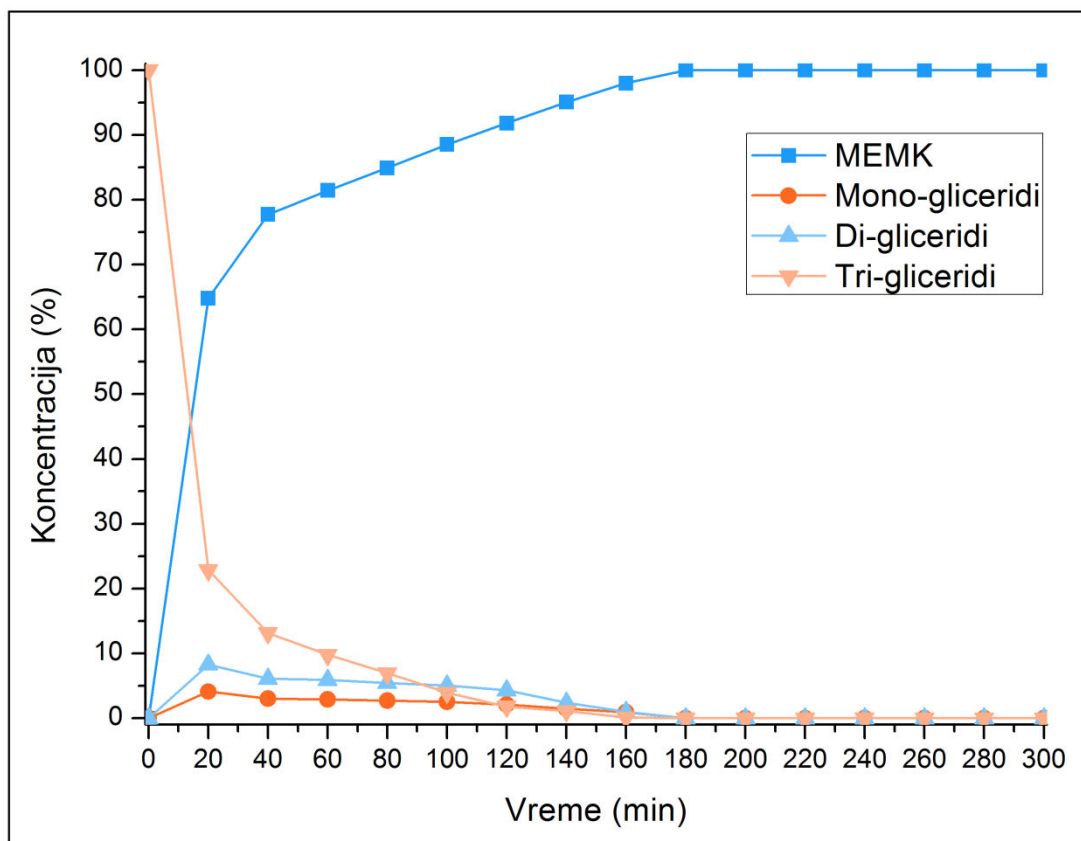
- reakciono vreme: 5h;
- brzina mešanja: 600 o/min;
- maseni udeo katalizatora u reakcionoj smeši: 3 %;
- molarni odnos metanola prema ulju: 12:1;
- temperature reakcije: 65 °C.

Reakcioni tok praćen je uzimanjem uzoraka na svakih 20 min., u trajanju od 5 h. Kinetika reakcije transesterifikacije ispitivana je za odabrane/ispitane katalizatore (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃).

Na Slici 4.47. prikazan je uticaj reakcionog vremena na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, za odabrane/ispitane katalizatore (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃) [163, 170]. Sa Slike 4.47. može se primetiti da je zavisnost/promena molarnog prinosa MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja za sve ispitane katalizatore (SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-550/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃) u funkciji vremena vrlo slična.

Prema mehanizmu bazno katalizovane reakcije transesterifikacije prikaznom na Slici 2.10. reakcija se odvija u 3 konsektivna koraka/stepena, koji su reverzibilni, te je za određivanje kinetike reakcije neophodno pratiti promenu koncentracija triglicerida, diglicerida, monoglicerida i MEMK u reakcionom toku. Kako je trend promene koncentracija

(triglicerida, diglicerida, monoglicerida i MEMK) u funkciji vremena vrlo sličan za sve ispitane/odabrane katalizatore, na Slici 4.58. prikazane su promene koncentracija (reaktanata i proizvoda reakcije) u funkciji vremena za katalizator SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃.



Slika 4.58. Promene koncentracija reaktanata i proizvoda reakcije transesterifikacije u funkciji vremena, pri odabranim reakcionim uslovima, uz primenu/upotrebu katalizatora SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃

U cilju određivanja kinetike transesterifikacije, odnosno reda reakcije, za ispitani katalitički sistem u ovom istraživanju, razvijen je kinetički model uz uvažavanje/korišćenje sledećih pretpostavki:

- idealno mešanje reakcione smeše (moguća maseno prenosna ograničenja nisu uzeta u razmatranje);
- zanemaren je uticaj moguće homogene katalize u ukupno katalizovanom procesu;
- koncentracija katalizatora se ne menja u vremenu;
- zanemaren je mogući uticaj slobodnih masnih kiselina i vlage prisutnih u suncokretovom ulju;

- difuzija/transfer reaktanata do katalitičkih aktivnih centara ne limitira proces, jer je katalizator mezoporozan sa srednjim prečnikom pora reda veličine većim od najvećeg molekula prisutnog u reakcionoj smeši (oko 2,5 nm je dimenzija molekula metil-oleata) [163];
- u aproksimativnom pristupu korišćena je uprošćena reakcija transesterifikacije koja je posmatrana kao reakcija iz jednog koraka/stepena, te su reverzibilne reakcije izuzete iz razmatranja [189].

Uprošćena reakcija transesterifikacije pri odabranim uslovima/procesnim parametrima može se predstaviti sledećom jednačinom:



gde je:

- A – triglicerid
- B – metanol
- C – metil-estar
- D – glicerol.

Brzina reakcije transesterifikacije predstavljena je jednačinom:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (2)$$

gde je:

- $-\frac{dC_A}{dt}$ – smanjenje koncentracije reaktanta A u jedinici vremena
- k – konstanta brzine reakcije
- C_A – koncentracija reaktanta A posle vremena t
- C_B – koncentracija reaktanta B posle vremena t
- α – red reaktanta A
- β – red reaktanta B .

Koncentracije reaktanata C_A i C_B mogu se predstaviti sledećim jednačinama:

$$C_A = C_{A0}(1 - X) \quad (3)$$

$$C_B = C_{A0}(\theta_B - 3X) \quad (4)$$

$$\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \quad (5)$$

gde je:

- C_{A0} – inicijalna koncentracija reaktanta A
- C_{B0} – inicijalna koncentracija reaktanta B
- X – konverzija triglicerida
- θ_B – molarni odnos, u ovom istraživanju 12.

Jednačina (2) uvođenjem smene može biti predstavljena sledećim izrazom:

$$\frac{dX}{dt} = kC_{A0}^{(\alpha+\beta-1)}(1-X)^\alpha(\theta_B - 3X)^\beta \quad (6)$$

U cilju određivanja reda reakcije osam mogućih različitih teorijskih modela uzeto je u razmatranje i to:

- Teorijski model 1: ($\alpha=0$, $\beta=0$)
- Teorijski model 2: ($\alpha=1$, $\beta=0$)
- Teorijski model 3: ($\alpha=0$, $\beta=1$)
- Teorijski model 4: ($\alpha=1$, $\beta=1$)
- Teorijski model 5: ($\alpha=2$, $\beta=0$)
- Teorijski model 6: ($\alpha=0$, $\beta=2$)
- Teorijski model 7: ($\alpha=2$, $\beta=1$)
- Teorijski model 8: ($\alpha=1$, $\beta=2$).

Nakon smene vrednosti za α i β u jednačini (6), izračunati su integrali za konverziju od 0 do X za vreme od 0 do t . Nakon integraljenja dobijene su linearne zavisnosti/jednačine (tipa $y=mx$) čije krive prolaze kroz koordinatni početak. Nakon integraljenja dobijene su sledeće jednačine:

- Teorijski model 1: ($\alpha=0$, $\beta=0$)

$$C_{A0}X = kt \quad (7)$$

- Teorijski model 2: ($\alpha=1, \beta=0$)

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = kt \quad (8)$$

- Teorijski model 3: ($\alpha=0, \beta=1$)

$$-\frac{1}{3} \left[\ln \frac{(\theta_B - 3X)}{\theta_B} \right] = kt \quad (9)$$

- Teorijski model 4: ($\alpha=1, \beta=1$)

$$\frac{1}{(\theta_B - 3)} \ln \left[\frac{(\theta_B - 3X)}{(1-X)\theta_B} \right] = kC_{A0}t \quad (10)$$

- Teorijski model 5: ($\alpha=2, \beta=0$)

$$\frac{X}{(1-X)} = kC_{A0}t \quad (11)$$

- Teorijski model 6: ($\alpha=0, \beta=2$)

$$\frac{X}{(\theta_B - 3X)\theta_B} = kC_{A0}t \quad (12)$$

- Teorijski model 7: ($\alpha=2, \beta=1$)

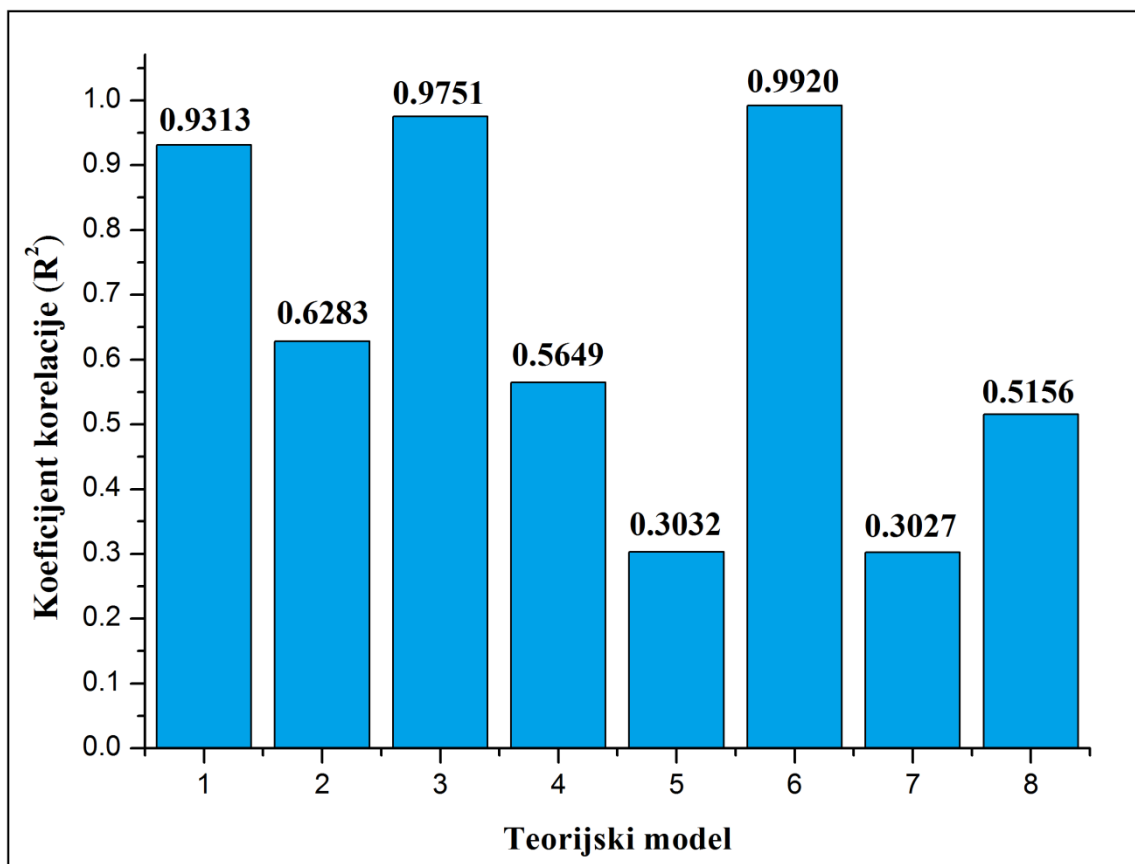
$$\frac{1}{(\theta_B - 3)} \left\{ \frac{X}{(1-X)} - \frac{3}{(\theta_B - 3)} \ln \left[\frac{(\theta_B - 3X)}{(1-X)\theta_B} \right] \right\} = kC_{A0}^2t \quad (13)$$

- Teorijski model 8: ($\alpha=1, \beta=2$)

$$\frac{1}{(3 - \theta_B)} \left\{ \frac{3X}{(\theta_B - 3X)\theta_B} - \frac{1}{(3 - \theta_B)} \ln \left[\frac{(1 - X)\theta_B}{(\theta_B - 3X)} \right] \right\} = kC_{A0}^2 t \quad (14)$$

Nakon izvedenog izračunavanja za svaki od osam teorijskih modela, za dobijene linearne zavisnosti je određen stepen/koefficient korelacije sa linijom/krivom dobijenom za promenu koncentracija u vremenu, za ovde sprovedeno istraživanje. Konstanta brzine reakcije (k) predstavlja nagib pomenute linije/krive. Nakon određivanja koefficienta korelacije (R^2) za svaki od teorijskih modela, koefficient korelacije sa najvećom vrednošću iskorišćen/upotrebljen je kao validan za određivanje reda reakcije [189].

Na Slici 4.59. prikazana je zavisnost koefficienta korelacije (R^2) u funkciji primenjenog teorijskog (kinetičkog) modela.



Slika 4.59. Koefficient korelacije (R^2) za primenu/upotrebu katalizatora: SG-TS-750/770-KI- γ - Al_2O_3

Sa Slike 4.59. može se uočiti da je najveći koeficijent korelacije (R^2) dobijen za primenu teorijskog kinetičkog modela (6) koji iznosi (0,9920), a ima karakteristike/parametre ($\alpha=0$, $\beta=2$), što znači da brzina reakcije zavisi od koncentracije metanola, odnosno da je red reakcije 0 u odnosu na tri-gliceride, a 2 u odnosu na metanol, pa je ukupan red reakcije $0+2=2$. Dakle, reakcija transesterifikacije pri odabranim optimalnim reakcionim/procesnim parametrima i u prisustvu ispitanih katalizatora, odnosno katalitičkog sistema u izradi ove disertacije je drugog reda.



5. Zaključak

Na osnovu dobijenih/prikupljenih, predstavljenih i diskutovanih rezultata u ovoj doktorskoj disertaciji mogu se izvući sledeći zaključci:

I

Fizičko-hemijska svojstva/karakteristike sintetisanih katalizatora su u zavisnosti/korelaciji sa izborom prekursora, metodom sinteze, kao i uslovima-procesnim parametrima pripreme/sinteze (uključujući temperature termijskih tretmana sušenja/(predkalcinacije) i kalcinacije i/ili (dodatne) aktivacije)

U zavisnosti od izbora prekursora i metode sinteze, kao i primenjenih temperatura termijskih tretmana (kalcinacije i/ili (dodatne) aktivacije) dobijaju se katalizatori/(katalitički materijali) različitih teksturalnih, strukturnih, morfoloških, površinskih i termijskih svojstava. Prema navedenoj relaciji može se doći do sledećih zaključaka:

- Upoređujući primenu istog metoda sinteze/pripreme (sol-gel) nanostrukturnih γ -Al₂O₃ nosača katalizatora korišćenjem različitih prekursora, ispostavlja se da je upotreba aluminijum-trisekbutoksida povoljnija u odnosu na upotrebu aluminijum-izopropoksida (različit broj C atoma i različite dimenzije (molekula) alkoksida) u pogledu dobijanja materijala sa većom BET specifičnom površinom, što dalje može imati bitniji uticaj na finalne teksturalne karakteristike katalizatora (bez obzira što je opšta hemijska formula/sastav isti). Ovaj uticaj može biti afirmativan po pitanju finalnih katalitičkih performansi katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, pri čemu uticaj parametara teksture može, ali ne mora biti od dominantnog/presudnog značaja za ostvarivanje ukupne katalitičke efikasnosti.
- Prema dobijenim rezultatima teksturalnih svojstava za seriju sintetisanih/pripremljenih nosača katalizatora na bazi nanokristalnih/nanostrukturnih γ -Al₂O₃ sintetisanih iz različitih prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid), pri različitim temperaturama kalcinacije (550, 650, 750 °C) i različitim metodama sinteze (sol-gel, hidrotermalna, refluks), može se primetiti da se porozni sistem svih uzoraka može okarakterisati kao dominantno mezoporozni, ali i da oblik i veličina pora (zapremina i srednji prečnik) zavise direktno od izbora prekursora, metoda sinteze, procesnih uslova sinteze, kao i primenjenog termijskog tretmana kalcinacije.
- Povećanje temperature kalcinacije utiče na širenje-povećanje srednjeg prečnika pora (verovatna reorganizacija strukture (rast zrna) i/ili poroznog sistema (promena veličine, oblika i zapremine pora) na visokim temperaturama), ali i na smanjenje BET

specifične površine, kao verovatna posledica/rezultat konsolidacije materijala, usled procesa prekomernog/neželjenog sinterovanja i densifikacije čestica nosača katalizatora primenom većih temperatura kalcinacije, što je primećeno kod svih uzoraka.

- Uticaj izbora prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid) na fizičko-hemijska svojstva dobijenih nosača katalizatora ima verovatno manji efekat u odnosu na odabir metode sinteze, odnosno veći uticaj na fizičko-hemijska svojstva dobijenih uzoraka imaju razlike u uslovima-procesnim parametrima sinteze u odnosu na izbor prekursora prema različitoj prirodi.
- Uticaj promotora (kalijum-jodida) na teksturalna svojstva dobijenih katalizatora je uniforman/jednoznačan u pogledu formiranja bimodalne raspodele distribucije pora po veličini i znatne redukcije BET specifične površine, uzrokovane verovatno visokom koncentracijom promotora, slabijom disperzijom promotora na i/ili u površini sintetisanih katalizatora i primenom visokih temperatura termijskih tretmana.
- Dobijeni/sumirani rezultati morfoloških svojstava za serije svih sintetisanih katalizatora potvrđuju uniforman/srodan efekat impregnacije $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kalijum-jodidom, kako na morfološka, tako i na teksturalna i/ili strukturna svojstva finalno dobijenih dopiranih katalizatora. Može se primetiti da je kod svih finalno sintetisanih katalizatora nakon impregnacije istom relativno visokom nominalnom koncentracijom KI (37 mas. %) došlo do značajnog smanjenja specifične površine, te uvećanja stepena kristaličnosti katalitičkog materijala, bitnog uvećanja dijametara primarnih čestica, formiranja aglomerisanih čestica uređene slojevite strukture, kao i uvećanja srednjeg prečnika pora/smanjenja zapremine pora. Uprkos primetnom smanjenju specifične površine, ostala teksturalna svojstva, a posebno porozni sistem sa srednjim prečnikom pora veličina od oko 8 nm do oko 36 nm, omogućava relativno nelimitiranu difuziju/penetraciju (nema unutrašnjih difuzionih ograničenja) reaktanata do katalitički aktivnih centara u zapremini katalizatora.
- Primenjena temperatura finalnog termijskog tretmana nakon impregnacije uzoraka kalijum-jodidom je bitan faktor u formiranju katalitički aktivnih centara na površini i/ili u zapremini katalizatora, uvećanjem temperature finalnog termijskog tretmana (nakon impregnacije) u pripremi katalizatora, omogućava se bolja dekompozicija KI i uvećava ukupna količina/broj baznih aktivnih centara, koji su označeni kao katalitički aktivni centri u transesterifikaciji suncokretovog ulja.

- Nakon impregnacije kalijum-jodidom došlo je do značajnog uvećanja ukupne Hammett-ove baznosti površine svih sintetisanih katalizatora nezavisno od procesnih parametara sinteze, primenjenih termijskih tretmana i (izbora) nosača katalizatora. Ispitana/procenjivana ukupna površinska baznost Hammett-ovim indikatorima za serije sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih nanostrukturnih γ -Al₂O₃, ukazuje na prisustvo jačih/jakih baznih katalitički aktivnih centara na površini (prema dobijenim vrednostima Hammett-ove funkcije $15.0 < H_o < 18.4$), koji mogu biti aktivni u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kod svih finalno sintetisanih katalizatora pri temperaturi finalnog termijskog tretmana od 770 °C. Za katalizatore finalno sintetisane na nižim temperaturama termijskog tretmana (570 i 670 °C), nakon impregnacije kalijum-jodidom, registrovana je manja ukupna Hammett-ova baznost, moguće usled nešto slabije dekompozicije KI, te disperzije i ugradnje jedinjenja kalijuma na nižim temperaturama termijskog tretmana.
- Izbor prekursora (hemijski sastav, broj C atoma, stereochemija) pri sintezi finalno dobijenih katalizatora, ima manji efekat na ukupnu baznost katalizatora u odnosu na izbor i primenu ostalih parametara procesa sinteze i aktivacije katalizatora (temperature termijskih tretmana, dinamički uslovi, izbor pogodne atmosfere).
- Uslovi-procesni parametri unapređene/modifikovane sol-gel sinteze katalizatora na bazi γ -Al₂O₃ predstavljaju najbolji izbor metode sinteze katalitičkog materijala i obezbeđuju dobijanje katalizatora povoljnih/odgovarajućih teksturalnih, strukturnih morfoloških, površinskih i termijskih svojstava.

II

Aktivnosti/katalitičke performanse u reakciji transesterifikacije sintetisanih katalizatora su u zavisnosti/korelaciji sa njihovim fizičko-hemijskim svojstvima

Može se uspostaviti korelacija fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora (teksturalnih, strukturnih, morfoloških, površinskih i termijskih karakteristika) na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃ i katalitičke aktivnosti u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja (dobijenog molarnog prinosa metil-estara), pri optimalnim/optimizovanim procesnim parametrima (reakciono vreme: 5h; brzina mešanja: 600 o/min; maseni udeo katalizatora u reakcionoj smeši: 3%; molarni odnos metanola prema ulju: 12:1; temperatura reakcije: 65 °C). Prema navedenoj relaciji može se doći do sledećih zaključaka:

- Katalizatori sintetisani iz aluminijum-izopropoksida, dobijeni sol-gel metodom, imaju nešto povoljnija/optimalnija fizičko-hemijska svojstva u odnosu na katalizatore sintetisane iz istog prekursora, dobijene refluks i hitrotermalnom metodom, u heterogeno-katalizovanoj transesterifikaciji suncokretovog ulja. Može se pretpostaviti da je sinergijski efekat svih povoljnih fizičko-hemijskih svojstava kod katalizatora sintetisanih iz aluminijum-izopropoksida, dobijenih sol-gel metodom sinteze, doveo do ostvarivanja znatno boljih katalitičkih performansi u transesterifikaciji suncokretovog ulja, u odnosu na katalizatore sintetisane drugim metodama sinteze i primenom drugačijih parametara procesa sinteze.
- Primenjena temperatura finalnog termijskog tretmana nakon impregnacije nosača katalizatora kalijum-jodidom, veoma je značajan faktor u formiranju katalitički aktivnih centara na i/ili u površini/zapremini sintetisanog katalizatora. Razlike u procesnim parametrima sinteze dobijenih katalizatora, uticale su na ostvarene razlike u površinskim svojstvima finalno sintetisanih katalizatora u pogledu koncentracije/broja baznih katalitički aktivnih centara na i/ili u površini/zapremini katalizatora (ukupna i pojedinačna baznost površine), tako koncentracija/broj baznih katalitički aktivnih centara na površini upoređenih/testiranih katalizatora opada u sledećem nizu: SG-IP-550/770-KI- γ -Al₂O₃ > SG-IP-650/670-KI- γ -Al₂O₃ > SG-IP-550/570-KI- γ -Al₂O₃, što je u korelaciji sa dobijenim prinosima MEMK, tj. finalnog proizvoda procesa za dobijanje biodizela, primenom ispitivanih katalizatora; katalizator koji se karakteriše većom baznošću (koncentracija, broj i tip baznih centara), pokazuje veću efikasnost u pomenutoj test-reakciji.
- Na osnovu dobijenih/prikazanih rezultata fizičko-hemijskih karakteristika finalno sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih γ -Al₂O₃, u delu karakterizacije serija katalizatora, moglo se doći do zapažanja da katalizatori dobijeni iz aluminijum-trisekbutoksida imaju nešto/neznatno povoljnije fizičko-hemijske karakteristike u odnosu na katalizatore sintetisane iz aluminijum-izopropoksida, ali i da su primećene razlike u fizičko-hemijskim svojstvima znatno manje u odnosu na razlike nastale upotrebom različitih procesnih parametara pri sintezi katalizatora. Na osnovu ispitanih aktivnosti serija svih sintetisanih katalizatora iz različitih prekursora, pri različitim odgovarajućim procesnim uslovima sinteze, može se ustanoviti da su najveću aktivnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja ostvarili katalizatori: SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃ sa skoro kvantitativnim molarnim prinosom MEMK od 99,99%.

III

Svi ispitivani (procesni parametri)/(parametri reakcije transesterifikacije) imaju uticaj na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja primenom katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja metanolom, primenom katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zavisi od procesnih parametara na sledeći način:

- Uvećanje molarnog odnosa metanol : ulju, tj. uvećanje količine/zapremine metanola u reakcionoj smeši pozitivno utiče na molarni prinos MEMK reakcije. Već pri molarnom odnosu metanola : ulju od 12:1 dolazi do postizanja maksimuma katalitičke aktivnosti ispitanih katalizatora, te daljim uvećanjem količine/zapremine metanola u reakcionoj smeši, može se primetiti stagnacija u uvećanju katalitičke aktivnosti i/ili čak blagi pad aktivnosti sa uvećanjem molarnog odnosa metanola i ulja.
- Uvećanje brzine mešanja pozitivno utiče na molarni prinos MEMK reakcije. Takođe, evidentno je da brzine mešanja ispod vrednosti od 600 o/min limitiraju/umanjuju katalitičke performanse sintetisanih/primenjenih katalizatora. Već pri brzini mešanja od 600 o/min dolazi do postizanja maksimuma katalitičke aktivnosti ispitanih katalizatora, tako da se daljim uvećanjem brzine mešanja, može primetiti stagnacija u uvećanju katalitičke aktivnosti ili čak blagi pad aktivnosti sa uvećanjem brzine mešanja.
- Minimalna količina katalizatora koja obezbeđuje maksimalnu ostvarenu katalitičku aktivnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja ispitanih/upoređenih katalizatora, jedinstvena je karakteristika svakog pojedinačnog sintetisanog katalizatora, koja zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika ispitanih katalizatora. Sinergija svih fizičko-hemijskih karakteristika, dovodi do razlika u katalitičkim performansama ispitanih/upoređenih katalizatora. U slučaju katalizatora: SG-TS-750/770-KI- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, optimalna minimalna količina katalizatora koja može obezbediti maksimalni molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja je 2,0 % (masenih % u odnosu na reakcionu smešu), dok je za ostale ispitane/upoređene katalizatore optimalna minimalna količina katalizatora od 2,5 %. Prema dobijenim rezultatima aktivnosti ispitanih/upoređenih katalizatora i određivanja uticaja masenog udela katalizatora u reakcionoj smeši, može se zaključiti da količina katalizatora u reakcionoj smeši ispod 2,5 % limitira/umanjuje katalitičke performanse/efekte primene sintetisanih

katalizatora, a dalje uvećanje količine katalizatora u reakcionoj smeši nema dodatnog uticaja na maksimalni molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Uvećanjem količine katalizatora u reakcionoj smeši, uvećava se i broj katalitički aktivnih baznih centara, a samim tim primenom katalizatora uvećava se i prinos glavnog proizvoda reakcije.

- Temperatura reakcije značajno utiče na katalitičke performanse koje ispitani/odabrani katalizatori ostvaruju u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Može se primetiti da je pri temperaturama reakcije nižim od refluks temperature metanola, došlo do limitiranja katalitičkih performansi, tj. aktivnosti ispitanih katalizatora i opadanja/pada molarnog prinosa MEMK. Optimalna temperatura reakcije za odabrani katalitički sistem ispitan u izradi ove doktorske disertacije je refluks temperatura metanola.
- Prisustvo SMK u ulju do masenog udela od 1,0 mas. % ne utiče na katalitičke performanse najaktivnijih ispitanih katalizatora: SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃ i SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, a dalje uvećanje masenog udela oleinske kiseline (preko vrednosti od 2,5 mas. % u ulju), inhibira katalitičku aktivnost i umanjuje katalitičke performanse, kao i molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja.
- Performanse ispitanih katalitičkog sistema u izradi ove disertacije jako zavise od prisustva vode u ulju, te maseni udeo vode u ulju, koji bitnije neće uticati na katalitičku aktivnost ispitanih katalitičkog sistema, ne sme preći vrednost od 0,5 mas. %. Takođe, može se primetiti da se katalitička aktivnost ispitanih katalizatora inhibira u značajnijoj meri, uvećanjem količine/zapremine vode prisutne u ulju u odnosu na efekat, koji na ovaj katalitički sistem, ima prisustvo SMK.
- Upotreba ko-solvenata u ispitanom reakcionom sistemu nema jednoznačan efekat na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja, pa se za upotrebu acetona i *n*-heksana u ulju do masenog udela od 5 mas. %, može primetiti da ne utiče na katalitičke performanse (naj)aktivnijih ispitanih katalizatora: SG-IP-750/770-KI- γ -Al₂O₃, SG-TS-750/770-KI- γ -Al₂O₃, a dalje uvećanje masenog udela acetona ili *n*-heksana (preko vrednosti od 5 mas. % u ulju), značajno inhibira katalitičku aktivnost i umanjuje katalitičke performanse, kao i molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Dok, upotreba tetrahidrofurana, di-hlormetana i hloroforma, kao ko-solventa u transesterifikaciji suncokretovog ulja utiče pozitivno na uvećanje katalitičkih performansi i molarnog prinosa MEMK ispitanih katalizatora. Može se primetiti da prisustvo ovih ko-solvenata u ulju veće od 10 mas. %, dovodi do

ublažavanja difuzionih ograničenja zbog otežanog - sada olakšanog prenosa masa, koja se javljaju u više-faznoj reakcionoj smeši, te se omogućava bolja međusobna rastvorljivost ulja i metanola, koja doprinosi boljem međusobnom kontaktu na granici površina faza sa čvrstim katalizatorom.

- Uvećanje reakcionog pritiska do vrednosti od 10 bar(i) pozitivno utiče na katalitičke performanse ispitivanih katalizatora i na molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Dalje uvećanje pritiska reakcije inhibira katalitičku aktivnost i umanjuje katalitičke performanse, kao i molarni prinos MEMK u transesterifikaciji suncokretovog ulja primenom ispitivanih katalizatora. Verovatno je da je uticaj reakcionog pritiska na ovaj katalitički sistem višestruk i složen. Prema sumiranim rezultatima ispitane aktivnosti katalizatora na povišenom pritisku, može se primetiti da je optimalni reakcioni pritisak za ispitani katalitički sistem u izradi ove disertacije, pritisak od 10 bar.
- Temperatura reakcije značajno utiče na katalitičke performanse koje ispitani katalizatori ostvaruju u transesterifikaciji suncokretovog ulja. Može se primetiti da je pri temperaturama reakcije višim od refluks temperature metanola, došlo do unapređenja/poboljšanja katalitičkih performansi, tj. aktivnosti ispitanih katalizatora i uvećanja molarnog prinosa MEMK. Za određeni broj ispitanih katalizatora uvećanje temperature iznad 110 °C, dovodi do blagog pada u ostvarenoj katalitičkoj aktivnosti, koji može biti posledica povećanja difuzionih ograničenja na međufaznim površinama, uzrokovanih isparavanjem metanola i uvećanjem viskoznosti i gustine suncokretovog ulja na povišenoj temperaturi.

IV

Katalizatori u ciklusima (ponovnoj upotrebi) bez međuciklusne obrade relativno brzo gube katalitičku aktivnost. Nešto bolji rezultati (ponovne upotrebe) katalizatora ostvaruju se primenom međuciklusne obrade. Regeneracija katalizatora utiče na vraćanje/regeneraciju dela katalitičke aktivnosti. Izdvajanje/luženje aktivnih hemijskih vrsta na bazi kalijuma sa površine je zanemarljivo, te ovi rezultati ukazuju na visok stepen stabilnosti sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovane γ -Al₂O₃, pri navedenim primenjenim reakcionim uslovima i odabranim procesnim parametrima sinteze katalizatora. Reakcija transesterifikacije pri odabranim optimalnim reakcionim/procesnim parametrima i u prisustvu ispitanih katalizatora, odnosno katalitičkog sistema u izradi ove disertacije je drugog reda.

Iz test reakcija ponovne upotrebe katalizatora, regeneracije katalizatora, ispitivanja otpuštanja aktivnih grupa sa površine katalizatora i ispitivanja i modelovanja kinetike mogu se izvući sledeći zaključci:

- Katalitičke performanse odnosno ostvarena katalitička aktivnost i molarni prinos MEMK za ispitivane/upoređene katalizatore, opada značajno tek nakon 3 ciklusa ponovne upotrebe ovih katalizatora, bez međuciklusne obrade.
- Katalitičke performanse odnosno ostvarena katalitička aktivnost i molarni prinos MEMK za upotrebu ispitanih/upoređivanih katalizatora, opada značajno (tek) nakon 4 ciklusa ponovne upotrebe ovih katalizatora sa međuciklusnom obradom.
- Regeneracija ispitivanih katalizatora (ponovna aktivacija pri identičnim termijskim tretmanima prvobitnoj aktivaciji/kalcinaciji), dovodi do značajnog uvećanja ostvarene katalitičke aktivnosti nakon regeneracionog tretmana.
- Izdvajanje/luženje aktivnih hemijskih vrsta na bazi kalijuma sa površine je zanemarljivo. Ovi rezultati ukazuju na visok stepen stabilnosti sintetisanih katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovane $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pri navedenim primenjenim reakcionim uslovima i odabranim procesnim parametrima sinteze katalizatora.
- Najveći koeficijent korelacije (R^2) dobijen za primenu teorijskog kinetičkog modela (6) koji iznosi (0,9920), a ima karakteristike/parametre ($\alpha=0$, $\beta=2$), što znači da brzina reakcije zavisi od koncentracije metanola, odnosno da je red reakcije 0 u odnosu na tri-gliceride, a 2 u odnosu na metanol, pa je ukupan red reakcije $0+2=2$. Dakle, reakcija transesterifikacije pri odabranim optimalnim reakcionim/procesnim parametrima i u prisustvu ispitanih katalizatora, odnosno katalitičkog sistema u izradi ove disertacije je drugog reda.



6. Literatura

- [1] Rai, M. and Da Silva, S.S. eds., 2017. *Nanotechnology for Bioenergy and Biofuel Production*. Springer.
- [2] Liu, S., Lu, H., Hu, R., Shupe, A., Lin, L. and Liang, B., 2012. A sustainable woody biomass biorefinery. *Biotechnology Advances*, 30(4), pp. 785-810.
- [3] Xie, W. and Ma, N., 2010. Enzymatic transesterification of soybean oil by using immobilized lipase on magnetic nano-particles. *Biomass and Bioenergy*, 34(6), pp. 890-896.
- [4] Mehrani, R., Barati, M., Tavasoli, A. and Karimi, A., 2015. Hydrogen production via supercritical water gasification of bagasse using Ni–Cu/ γ -Al₂O₃ nano-catalysts. *Environmental technology*, 36(10), pp. 1265-1272.
- [5] Schobert, H., 2013. *Chemistry of fossil fuels and biofuels*. Cambridge University Press.
- [6] Triantafyllidis, K., Lappas, A. and Stöcker, M. eds., 2013. *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*. Newnes.
- [7] Singh, A., Olsen, S.I. and Nigam, P.S., 2011. A viable technology to generate third generation biofuel. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(11), pp. 1349-1353.
- [8] Reijnders, L., 2006. Conditions for the sustainability of biomass based fuel use. *Energy policy*, 34 (7), pp. 863-876.
- [9] Demirbas, A., 2008. Biodiesel from triglycerides via transesterification. *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, pp. 121-140.
- [10] Zabed, H., Sahu, J.N., Suely, A., Boyce, A.N. and Faruq, G., 2017. Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, pp. 475-501.
- [11] Nigam, P.S. and Singh, A., 2011. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in energy and combustion science*, 37(1), pp. 52-68.
- [12] Lynd, L.R., 1996. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy. *Annual review of energy and the environment*, 21(1), pp. 403-465.

- [13] Kar, Y. and Deveci, H., 2006. Importance of P-series fuels for flexible-fuel vehicles (FFVs) and alternative fuels. *Energy Sources, Part A*, 28(10), pp.909-921.
- [14] Pickett, J., Anderson, D., Bowles, D., Bridgwater, T., Jarvis, P., Mortimer, N., Poliakoff, M. and Woods, J., 2008. Sustainable biofuels: prospects and challenges. *The Royal Society, London, UK*.
- [15] Zabed, H., Sahu, J.N., Suely, A., Boyce, A.N. and Faruq, G., 2017. Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, pp.475-501.
- [16] Anonymus 1: <http://technopow.com/bioethanol-market-2/>
- [17] Nitske, W.R., 1965. Wilson CM. Rudolf diesel, pioneer of the age of power. Norman.
- [18] Bart, J.C., Palmeri, N. and Cavallaro, S., 2010. *Biodiesel science and technology: from soil to oil*. Elsevier.
- [19] Knothe, G., Dunn, R.O. and Bagby, M.O., 1996. Technical aspects of biodiesel standards. *Inform*, 7(8), pp.827-829.
- [20] Igwe, I.O., 2004. The effects of temperature on the viscosity of vegetable oils in solution. *Industrial crops and products*, 19(2), pp.185-190.
- [21] Nabi, M.N., Akhter, M.S. and Shahadat, M.M.Z., 2006. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. *Bioresource Technology*, 97(3), pp.372-378.
- [22] Salvi, B.L., Subramanian, K.A. and Panwar, N.L., 2013. Alternative fuels for transportation vehicles: a technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, pp.404-419.
- [23] Glišić, S., Lukic, I. and Skala, D., 2009. Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: analysis of energy consumption on industrial scale. *Bioresource technology*, 100(24), pp.6347-6354.
- [24] Anonymus 2: <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/684>
- [25] Anonymus 3: BP Statistical Review of World Energy 2017

- [26] Conti, J., Holtberg, P., Diefenderfer, J., LaRose, A., Turnure, J.T. and Westfall, L., 2016. *International Energy Outlook 2016 With Projections to 2040* (No. DOE/EIA--0484 (2016)). USDOE Energy Information Administration (EIA), Washington, DC (United States). Office of Energy Analysis.
- [27] Yamaguchi, K., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K. and Kaneda, K., 2000. Creation of a monomeric Ru species on the surface of hydroxyapatite as an efficient heterogeneous catalyst for aerobic alcohol oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 122(29), pp.7144-7145.
- [28] Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, D.K., Lee, J.S. and Lee, K.Y., 2004. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis today*, 93, pp.315-320.
- [29] Mori, K., Hara, T., Mizugaki, T., Ebitani, K. and Kaneda, K., 2004. Hydroxyapatite-supported palladium nanoclusters: a highly active heterogeneous catalyst for selective oxidation of alcohols by use of molecular oxygen. *Journal of the American Chemical Society*, 126(34), pp.10657-10666.
- [30] Lynd, L.R., Wyman, C., Laser, M., Johnson, D. and Landucci, R., 2005. *Strategic biorefinery analysis: analysis of biorefineries* (No. NREL/SR-510-35578). National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
- [31] Kamm, B., Gruber, P.R. and Kamm, M., 2007. *Biorefineries—industrial processes and products*. Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [32] Kamm, B., 2007. Production of platform chemicals and synthesis gas from biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(27), pp.5056-5058.
- [33] Serrano-Ruiz, J.C., Luque, R. and Clark, J.H., 2013. The role of heterogeneous catalysis in the biorefinery of the future. In *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals* (pp. 557-576).
- [34] Song, C., Hsu, C.S. and Mochida, I., 2000. Introduction to chemistry of diesel fuels. *Chemistry of diesel fuels*, pp.1-60.
- [35] Speight, J.G., 2015. *Handbook of petroleum product analysis*(Vol. 182). John Wiley & Sons.

- [36] Dabelstein, W., Reglitzky, A., Schütze, A., Reders, K. and Brunner, A., 2002. Automotive fuels. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [37] Version: BS EN 590:2013 - Incorporating corrigenda November 2013, March 2014 and August 2015 Last Updated: 13/10/2015
- [38] Van Gerpen, J., 2010. Basics of Diesel Engines and Diesel Fuels. In *The Biodiesel Handbook (Second Edition)* (pp. 21-30).
- [39] European Committee for Standardization. Standard EN 14214. Automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods.
- [40] Parkash, S., 2010. *Petroleum fuels manufacturing handbook: including specialty products and sustainable manufacturing techniques* (pp. 29-47). New York: McGraw-Hill.
- [41] S. A. Treese, P. R. Pujado and D. S. Jones, *Handbook of Petroleum Processing: Second Edition*, Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- [42] Knothe, G., 2005. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel processing technology*, 86(10), pp.1059-1070.
- [43] Diesel Fuel Technical Review, Chevron Corporation, 2007
- [44] Knothe, G., Matheaus, A.C. and Ryan III, T.W., 2003. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester☆. *Fuel*, 82(8), pp.971-975.
- [45] Poirier, M.A., Steere, D.E. and Krogh, J.A., ExxonMobil Research and Engineering Co, 1995. *Cetane improver compositions comprising nitrated fatty acid derivatives*. U.S. Patent 5,454,842.
- [46] Suppes, G.J., Goff, M., Burkhart, M.L., Bockwinkel, K., Mason, M.H., Botts, J.B. and Heppert, J.A., 2001. Multifunctional diesel fuel additives from triglycerides. *Energy & Fuels*, 15(1), pp.151-157.
- [47] Suppes, G.J. and Dasari, M.A., 2003. Synthesis and evaluation of alkyl nitrates from triglycerides as cetane improvers. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(21), pp.5042-5053.

- [48] Mushrush, G., Beal, E.J., Spencer, G., Wynne, J.H., Lloyd, C.L., Hughes, J.M., Walls, C.L. and Hardy, D.R., 2001. An environmentally benign soybean derived fuel as a blending stock or replacement for home heating oil. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 36(5), pp.613-622.
- [49] Ma, F. and Hanna, M.A., 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, 70(1), pp.1-15.
- [50] Thanh, L.T., Okitsu, K., Boi, L.V. and Maeda, Y., 2012. Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: a review. *Catalysts*, 2(1), pp.191-222.
- [51] Bondioli, P., 2004. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. *Topics in Catalysis*, 27(1-4), pp.77-82.
- [52] Enweremadu, C.C. and Mbarawa, M.M., 2009. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), pp.2205-2224.
- [53] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A. and Goodwin, J.G., 2005. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(14), pp.5353-5363.
- [54] Di Serio, M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M. and Santacesaria, E., 2005. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239(1-2), pp.111-115.
- [55] Cerveró, J.M., Coca, J. and Luque, S., 2008. Production of biodiesel from vegetable oils. *Grasas y aceites*, 59(1), pp.76-83.
- [56] Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M.R. and Najafi, G., 2012. Current biodiesel production technologies: a comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, pp.138-148.
- [57]. Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M.R. and Najafi, G., 2012. Current biodiesel production technologies: a comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, pp.138-148.

- [58] Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D.L. and Kates, M., 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource technology*, 89(1), pp.1-16.
- [59] Schuchardt, U., Sercheli, R. and Vargas, R.M., 1998. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3), pp.199-210.
- [60] Vicente, G., Martinez, M. and Aracil, J., 2004. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource technology*, 92(3), pp.297-305.
- [61] Hama, S., Noda, H. and Kondo, A., 2018. How lipase technology contributes to evolution of biodiesel production using multiple feedstocks. *Current opinion in biotechnology*, 50, pp.57-64.
- [62] Bueso, F., Moreno, L., Cedeño, M. and Manzanarez, K., 2015. Lipase-catalyzed biodiesel production and quality with *Jatropha curcas* oil: exploring its potential for Central America. *Journal of biological engineering*, 9(1), p.12.
- [63] Kuo, T.C., Shaw, J.F. and Lee, G.C., 2015. Conversion of crude *Jatropha curcas* seed oil into biodiesel using liquid recombinant *Candida rugosa* lipase isozymes. *Bioresource technology*, 192, pp.54-59.
- [64] Yan, J., Zheng, X. and Li, S., 2014. A novel and robust recombinant *Pichia pastoris* yeast whole cell biocatalyst with intracellular overexpression of a *Thermomyces lanuginosus* lipase: preparation, characterization and application in biodiesel production. *Bioresource technology*, 151, pp.43-48.
- [65] Yan, J., Zheng, X., Du, L. and Li, S., 2014. Integrated lipase production and in situ biodiesel synthesis in a recombinant *Pichia pastoris* yeast: an efficient dual biocatalytic system composed of cell free enzymes and whole cell catalysts. *Biotechnology for biofuels*, 7(1), p.55.
- [66] Bonet-Ragel, K., Canet, A., Benaiges, M.D. and Valero, F., 2015. Synthesis of biodiesel from high FFA alperujo oil catalysed by immobilised lipase. *Fuel*, 161, pp.12-17.

- [67] Zeng, L., He, Y., Jiao, L., Li, K. and Yan, Y., 2017. Preparation of biodiesel with liquid synergetic lipases from rapeseed oil deodorizer distillate. *Applied biochemistry and biotechnology*, 183(3), pp.778-791.
- [68] Li, Y., Du, W. and Liu, D., 2015. Efficient biodiesel production from phospholipids-containing oil: synchronous catalysis with phospholipase and lipase. *Biochemical engineering journal*, 94, pp.45-49.
- [69] Li, Y., Huang, Y., Du, W., Dai, L. and Liu, D., 2015. Combined phospholipase and lipase catalysis for biodiesel production from phospholipids-containing oil. *Biotechnology and bioprocess engineering*, 20(5), pp. 965-970.
- [70] Amoah, J., Ho, S.H., Hama, S., Yoshida, A., Nakanishi, A., Hasunuma, T., Ogino, C. and Kondo, A., 2016. Converting oils high in phospholipids to biodiesel using immobilized *Aspergillus oryzae* whole-cell biocatalysts expressing *Fusarium heterosporum* lipase. *Biochemical engineering journal*, 105, pp.10-15.
- [71] Amoah, J., Ho, S.H., Hama, S., Yoshida, A., Nakanishi, A., Hasunuma, T., Ogino, C. and Kondo, A., 2016. Lipase cocktail for efficient conversion of oils containing phospholipids to biodiesel. *Bioresource technology*, 211, pp.224-230.
- [72] Gog, A., Roman, M., Toşa, M., Paizs, C. and Irimie, F.D., 2012. Biodiesel production using enzymatic transesterification—current state and perspectives. *Renewable Energy*, 39(1), pp.10-16. [73] Fjerbaek, L., Christensen, K.V. and Norddahl, B., 2009. A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification. *Biotechnology and bioengineering*, 102(5), pp.1298-1315.
- [74] Ranganathan, S.V., Narasimhan, S.L. and Muthukumar, K., 2008. An overview of enzymatic production of biodiesel. *Bioresource technology*, 99(10), pp.3975-3981.
- [75] Peterson, G.R. and Scarrah, W.P., 1984. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(10), pp.1593-1597.
- [76] Gryglewicz, S., 1999. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, 70(3), pp.249-253.
- [77] Kulkarni, M.G. and Dalai, A.K., 2006. Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(9), pp.2901-2913.

- [78] Wilson, K., Adams, D.J., Rothenberg, G. and Clark, J.H., 2000. Comparative study of phenol alkylation mechanisms using homogeneous and silica-supported boron trifluoride catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 159(2), pp.309-314.
- [79] Aderemi, B.O. and Hameed, B.H., 2009. Alum as a heterogeneous catalyst for the transesterification of palm oil. *Applied Catalysis A: General*, 370(1-2), pp.54-58.
- [80] Santacesaria, E., Minutillo, G., Di Serio, M., Patrono, P., Pinzari, F., Ledda, M., Tesser, R., Siano, D. and Nastasi, M., 2007. Method for producing esters from vegetable oils or animal fats by using catalysts based on vanadium compounds. *PCT Application No WO*, 62825.
- [81] Di Serio, M., Cozzolino, M., Tesser, R., Patrono, P., Pinzari, F., Bonelli, B. and Santacesaria, E., 2007. Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, 320, pp.1-7.
- [82] Carrero, A., Vicente, G., Rodríguez, R., Linares, M. and Del Peso, G.L., 2011. Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from *Nannochloropsis* microalga oil. *Catalysis Today*, 167(1), pp.148-153.
- [83] Srinivas, D., Srivastava, R. and Ratnasamy, P., 2004. Transesterifications over titanosilicate molecular sieves. *Catalysis today*, 96(3), pp.127-133.
- [84] Kiss, A.A., Dimian, A.C. and Rothenberg, G., 2006. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production— Towards Sustainable Energy. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348(1- 2), pp.75-81.
- [85] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L. and Jenvanitpanjakul, P., 2006. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116(1), pp.61-66.
- [86] Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A. and Goodwin Jr, J.G., 2007. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature. *Journal of Catalysis*, 247(1), pp.43-50.
- [87] Park, Y.M., Lee, J.Y., Chung, S.H., Park, I.S., Lee, S.Y., Kim, D.K., Lee, J.S. and Lee, K.Y., 2010. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel. *Bioresource Technology*, 101(1), pp.S59-S61.

- [88] de Almeida, R.M., Noda, L.K., Goncalves, N.S., Meneghetti, S.M. and Meneghetti, M.R., 2008. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 347(1), pp.100-105.
- [89] Moreno, J.I., Jaimes, R., Gómez, R. and Niño-Gómez, M.E., 2011. Evaluation of sulfated tin oxides in the esterification reaction of free fatty acids. *Catalysis Today*, 172(1), pp.34-40.
- [90] Alba-Rubio, A.C., Vila, F., Alonso, D.M., Ojeda, M., Mariscal, R. and Granados, M.L., 2010. Deactivation of organosulfonic acid functionalized silica catalysts during biodiesel synthesis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), pp.279-287.
- [91] Cao, F., Chen, Y., Zhai, F., Li, J., Wang, J., Wang, X., Wang, S. and Zhu, W., 2008. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid. *Biotechnology and bioengineering*, 101(1), pp.93-100.
- [92] Sivasamy, A., Cheah, K.Y., Fornasiero, P., Kemausuor, F., Zinoviev, S. and Miertus, S., 2009. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. *ChemSusChem*, 2(4), pp.278-300.
- [93] Barbosa, S.L., Dabdoub, M.J., Hurtado, G.R., Klein, S.I., Baroni, A.C. and Cunha, C., 2006. Solvent free esterification reactions using Lewis acids in solid phase catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 313(2), pp.146-150.
- [94] Lien, Y.S., Hsieh, L.S. and Wu, J.C., 2010. Biodiesel synthesis by simultaneous esterification and transesterification using oleophilic acid catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(5), pp.2118-2121.
- [95] Dehkhoda, A.M., West, A.H. and Ellis, N., 2010. Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, 382(2), pp.197-204.
- [96] Sharma, Y.C., Singh, B. and Upadhyay, S.N., 2008. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel*, 87(12), pp.2355-2373.
- [97] Zabeti, M., Daud, W.M.A.W. and Aroua, M.K., 2009. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Processing Technology*, 90(6), pp.770-777.
- [98] Di Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R. and Santacesaria, E., 2006. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(9), pp.3009-3014.

- [99] Colombo, K., Ender, L. and Barros, A.A.C., 2017. The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction. *Egyptian journal of petroleum*, 26(2), pp.341-349.
- [100] Zarubica, A.R., Milicevic, D.B., Bojic, A.L., Ljupkovic, R.B., Trajkovic, M., Stojkovic, N.I. and Marinkovic, M.M., 2015. Solid Base-Catalysed Transesterification of Sunflower Oil. An Essential Oxidation State/Composition of CaO-Based Catalyst and Optimization of Selected Process Parameters. *Oxid. Comm*, 38(1), pp.183-200.
- [101] Vujcic, D., Comic, D., Zarubica, A., Micic, R. and Boskovic, G., 2010. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel*, 89(8), pp.2054-2061.
- [102] Alonso, D.M., Vila, F., Mariscal, R., Ojeda, M., Granados, M.L. and Santamaría-González, J., 2010. Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel. *Catalysis Today*, 158(1-2), pp.114-120.
- [103] Gryglewicz, S., 2000. Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 192(1), pp.23-28.
- [104] Viola, E., Blasi, A., Valerio, V., Guidi, I., Zimbardi, F., Braccio, G. and Giordano, G., 2012. Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 179(1), pp.185-190.
- [105] Albuquerque, M.C., Santamaría-González, J., Merida-Robles, J.M., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Azevedo, D.C., Cavalcante Jr, C.L. and Maireles-Torres, P., 2008. MgM (M= Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. *Applied Catalysis A: General*, 347(2), pp.162-168.
- [106] Limmanee, S., Naree, T., Bunyakiat, K. and Ngamcharussrivichai, C., 2013. Mixed oxides of Ca, Mg and Zn as heterogeneous base catalysts for the synthesis of palm kernel oil methyl esters. *Chemical engineering journal*, 225, pp.616-624.
- [107] Wen, Z., Yu, X., Tu, S.T., Yan, J. and Dahlquist, E., 2010. Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts. *Applied Energy*, 87(3), pp.743-748.

- [108] Ramos, M.J., Casas, A., Rodríguez, L., Romero, R. and Perez, A., 2008. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: a case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General*, 346(1-2), pp.79-85.
- [109] Cantrell, D.G., Gillie, L.J., Lee, A.F. and Wilson, K., 2005. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 287(2), pp.183-190.
- [110] Di Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R. and Santacesaria, E., 2006. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(9), pp.3009-3014.
- [111] Xie, W., Peng, H. and Chen, L., 2006. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 300(1), pp.67-74.
- [112] Xu, C. and Liu, Q., 2011. Catalytic performance and mechanism of KF-loaded catalysts for biodiesel synthesis. *Catalysis Science & Technology*, 1(6), pp.1072-1082.
- [113] Schuchardt, U., Vargas, R.M. and Gelbard, G., 1995. Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 99(2), pp.65-70.
- [114] Sercheli, R., Vargas, R.M. and Schuchardt, U., 1999. Alkylguanidine-catalyzed heterogeneous transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(10), pp.1207-1210.
- [115] Granados, M.L., Poves, M.Z., Alonso, D.M., Mariscal, R., Galisteo, F.C., Moreno-Tost, R., Santamaría, J. and Fierro, J.L.G., 2007. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(3-4), pp.317-326.
- [116] Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. and Piao, X., 2008. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87(2), pp.216-221.
- [117] Huaping, Z.H.U., Zongbin, W.U., Yuanxiong, C., Zhang, P., Shijie, D.U.A.N., Xiaohua, L.I.U. and Zongqiang, M.A.O., 2006. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chinese Journal of Catalysis*, 27(5), pp.391-396.

- [118] Demirbas, A., 2007. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. *Energy conversion and management*, 48(3), pp.937-941.
- [119] Wang, L. and Yang, J., 2007. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel*, 86(3), pp.328-333.
- [120] Wen, Z., Yu, X., Tu, S.T., Yan, J. and Dahlquist, E., 2010. Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts. *Applied Energy*, 87(3), pp.743-748.
- [121] Liu, X., He, H., Wang, Y. and Zhu, S., 2007. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, 8(7), pp.1107-1111.
- [122] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L. and Jenvanitpanjakul, P., 2006. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116(1), pp.61-66.
- [123] Xie, W. and Huang, X., 2006. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. *Catalysis Letters*, 107(1-2), pp.53-59.
- [124] Xie, W. and Yang, Z., 2007. Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification. *Catalysis Letters*, 117(3-4), pp.159-165.
- [125] Xie, W. L.; Yang, Z. Q. and Chun, H., (2007). Catalytic Properties of Lithium-Doped ZnO Catalysts Used for Biodiesel Preparations. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 46 (24), 7942- 7949
- [126] Øien, M., 2013. Biodiesel Production by the Esterfip-H Process. *Norwegian University of Science and Technology*.
- [127] İlgen, O. and Akin, A.N., 2009. Development of alumina supported alkaline catalysts used for biodiesel production. *Turkish journal of chemistry*, 33(2), pp.281-287.
- [128] Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, D.K., Lee, J.S. and Lee, K.Y., 2004. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis today*, 93, pp.315-320.

- [129] Arzamendi, G., Campo, I., Arguinarena, E., Sánchez, M., Montes, M. and Gandía, L.M., 2007. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH. *Chemical Engineering Journal*, 134(1-3), pp.123-130.
- [130] Zabeti, M., Daud, W.M.A.W. and Aroua, M.K., 2010. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: an optimization study. *Fuel Processing Technology*, 91(2), pp.243-248.
- [131] Umdu, E.S., Tuncer, M. and Seker, E., 2009. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts. *Bioresource Technology*, 100(11), pp.2828-2831.
- [132] Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichai, C. and Bunyakiat, K., 2009. Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), pp.468-474.
- [133] Ma, H., Li, S., Wang, B., Wang, R. and Tian, S., 2008. Transesterification of rapeseed oil for synthesizing biodiesel by K/KOH/ γ -Al₂O₃ as heterogeneous base catalyst. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(3), pp.263-270.
- [134] Vyas, A.P., Subrahmanyam, N. and Patel, P.A., 2009. Productio
- [135] Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W. and Lijing, G., 2007. Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/Al₂O₃ heterogeneous base catalyst. *Energy & Fuels*, 21(6), pp.3109-3112.
- [136] Teng, G., Gao, L., Xiao, G. and Liu, H., 2009. Transesterification of soybean oil to biodiesel over heterogeneous solid base catalyst. *Energy & Fuels*, 23(9), pp.4630-4634.
- [137] Boz, N. and Kara, M., 2008. Solid base catalyzed transesterification of canola oil. *Chemical Engineering Communications*, 196(1-2), pp.80-92.
- [138] Xie, W. and Li, H., 2006. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255(1-2), pp.1-9.
- [139] Wang, Y. and Qin, Q.Z., 2002. A nanocrystalline NiO thin-film electrode prepared by pulsed laser ablation for Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(7), pp.A873-A878.

- [140] Pérez-Tijerina, E., Pinilla, M.G., Mejía-Rosales, S., Ortiz-Méndez, U., Torres, A. and José-Yacamán, M., 2008. Highly size-controlled synthesis of Au/Pd nanoparticles by inert-gas condensation. *Faraday discussions*, 138, pp.353-362.
- [141] Creighton, J.R. and Ho, P., 2001. Introduction to chemical vapor deposition (CVD). *Chemical vapor deposition*, 2, pp.1-22.
- [142] Moghaddam, A.B., Nazari, T., Badraghi, J. and Kazemzad, M., 2009. Synthesis of ZnO nanoparticles and electrodeposition of polypyrrole/ZnO nanocomposite film. *Int J Electrochem Sci*, 4(2), pp.247-257.
- [143] Campanati, M., Fornasari, G. and Vaccari, A., 2003. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 77(4), pp.299-314.
- [144] Umdu, E.S. and Seker, E., 2012. Transesterification of sunflower oil on single step sol-gel made Al₂O₃ supported CaO catalysts: Effect of basic strength and basicity on turnover frequency. *Bioresource technology*, 106, pp.178-181.
- [145] Lu, C.L., Lv, J.G., Xu, L., Guo, X.F., Hou, W.H., Hu, Y. and Huang, H., 2009. Crystalline nanotubes of γ -AlOOH and γ -Al₂O₃: hydrothermal synthesis, formation mechanism and catalytic performance. *Nanotechnology*, 20(21), p.215604.
- [146] Soultanidis, N., Zhou, W., Kiely, C.J. and Wong, M.S., 2012. Solvothermal synthesis of ultrasmall tungsten oxide nanoparticles. *Langmuir*, 28(51), pp.17771-17777.
- [147] Shafi, K.V., Ulman, A., Yan, X., Yang, N.L., Estournes, C., White, H. and Rafailovich, M., 2001. Sonochemical synthesis of functionalized amorphous iron oxide nanoparticles. *Langmuir*, 17(16), pp.5093-5097.
- [148] Aslani, A. and Morsali, A., 2009. Sonochemical synthesis of nano-sized metal-organic lead (II) polymer: A precursor for the preparation of nano-structured lead (II) iodide and lead (II) oxide. *Inorganica Chimica Acta*, 362(14), pp.5012-5016.
- [149] Wang, Z., Huang, B., Dai, Y., Qin, X., Zhang, X., Wang, P., Liu, H. and Yu, J., 2009. Highly photocatalytic ZnO/In₂O₃ heteronanostructures synthesized by a coprecipitation method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), pp.4612-4617.

- [150] Trunov, M.A., Schoenitz, M. and Dreizin, E.L., 2006. Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminium particles. *Combustion Theory and Modelling*, 10(4), pp.603-623.
- [151] Cai, W., Yu, J. and Jaroniec, M., 2010. Template-free synthesis of hierarchical spindle-like γ -Al₂O₃ materials and their adsorption affinity towards organic and inorganic pollutants in water. *Journal of Materials Chemistry*, 20(22), pp.4587-4594.
- [152] Verziu, M., Florea, M., Simon, S., Simon, V., Filip, P., Parvulescu, V.I. and Hardacre, C., 2009. Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides—Evidences of the nature of the active site and catalytic performances. *Journal of Catalysis*, 263(1), pp.56-66.
- [153] Verma, P. and Sharma, M.P., 2016. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, pp.1063-1071.
- [154] Venkat Reddy, C.R., Oshel, R. and Verkade, J.G., 2006. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. *Energy & Fuels*, 20(3), pp.1310-1314.
- [155] Dossin, T.F., Reyniers, M.F. and Marin, G.B., 2006. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(1-2), pp.35-45.
- [156] Ho, W.W.S., Ng, H.K. and Gan, S., 2016. Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production. *Applied Thermal Engineering*, 100, pp.553-563.
- [157] Luu, P.D., Takenaka, N., Van Luu, B., Pham, L.N., Imamura, K. and Maeda, Y., 2014. Co-solvent method produce biodiesel from waste cooking oil with small pilot plant. *Energy Procedia*, 61, pp.2822-2832.
- [158] Galli, F., Bonfanti, L., Capelli, S., Manenti, F., Bianchi, C.L., Patience, G.S. and Pirola, C., 2015. Heterogeneous Oil Transesterification in a Single-Phase Liquid Mixture using a Co-Solvent for Improved Biofuels Production. *Energy Technology*, 3(12), pp.1170-1173.
- [159] Ross, J.R., 2011. *Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications*. Elsevier.

- [160] Kapil, A., Wilson, K., Lee, A.F. and Sadhukhan, J., 2011. Kinetic modeling studies of heterogeneously catalyzed biodiesel synthesis reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(9), pp.4818-4830.
- [161] Veljković, V.B., Stamenković, O.S., Todorović, Z.B., Lazić, M.L. and Skala, D.U., 2009. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. *Fuel*, 88(9), pp.1554-1562.
- [162] Boskovic, G., Zarubica, A.R. and Putanov, P., 2007. Precursor affected properties of nanostructured sulfated zirconia: morphological, textural and structural correlations. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 9(7), pp.2251-2257.
- [163] Marinkovic, M.M., Stojkovic, N.I., Vasic, M.B., Ljupkovic, R.B., Rancic, S.M., Spalovic, B.R. and Zarubica, A.R., 2016. Synthesis of biodiesel from sunflower oil over potassium loaded alumina as heterogeneous catalyst: The effect of process parameters. *Hemijska industrija*, 70(6), p.639-648.
- [164] Sharma, P.K., Jilavi, M.H., Burgard, D., Nass, R. and Schmidt, H., 1998. Hydrothermal Synthesis of Nanosize $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ from Seeded Aluminum Hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(10), pp.2732-2734.
- [165] Marinković, M.M. and Zarubica, A.R., 2016. The significance of textural and structural properties of potassium loaded γ -alumina catalyst on the final catalytic efficiency in the transesterification of sunflower oil. *Advanced Technologies*, 5(2), pp.5-11.
- [166] Haq, I.U., Akhtar, K. and Khan, Z.U., 2015. Characterization of Monodispersed $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Particles, Synthesized by Homogeneous Precipitation under Reflux Boiling. *High Temperature Materials and Processes*, 34(4), pp.325-332.
- [167] Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938. Absorption of gases in multimolecular layers J American Chemical Society 60: 309–319.
- [168] Barrett, E.P., Joyner, L.G. and Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*, 73(1), pp.373-380..

- [169] Knothe, G., 2000. Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(5), pp.489-493.
- [170] Marinkovic, M., Stojkovic, N., Vasic, M., Ljupkovic, R., Stamenkovic, T., Randjelovic, M. and Zarubica, A., 2016. $\text{KI/Al}_2\text{O}_3$ as heterogeneous catalyst in biodiesel preparation: K^+ key factor for catalyst efficiency. *Oxidation Communications*, 39(3 A), pp.2606-2617.
- [171] Evangelista, J.P., Chellappa, T., Coriolano, A.C., Fernandes Jr, V.J., Souza, L.D. and Araujo, A.S., 2012. Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil. *Fuel processing technology*, 104, pp.90-95.
- [172] Roussel, N., Lallemand, L., Durand, B., Guillemet, S., Ching, J.Y.C., Fantozzi, G., Garnier, V. and Bonnefont, G., 2011. Effects of the nature of the doping salt and of the thermal pre-treatment and sintering temperature on spark plasma sintering of transparent alumina. *Ceramics International*, 37(8), pp.3565-3573.
- [173] Sing, K.S., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), pp.603-619.
- [174] Donohue, M.D. and Aranovich, G.L., 1998. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76, pp.137-152.
- [175] Samain, L., Jaworski, A., Edén, M., Ladd, D.M., Seo, D.K., Garcia-Garcia, F.J. and Häussermann, U., 2014. Structural analysis of highly porous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of solid state chemistry*, 217, pp.1-8.
- [176] Tsuchida, T., Furuichi, R. and Ishii, T., 1980. Kinetics of the dehydration of boehmites prepared under different hydrothermal conditions. *Thermochimica Acta*, 39(2), pp.103-115.
- [177] Stumpf, H.C., Russell, A.S., Newsome, J.W. and Tucker, C.M., 1950. Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates-Reaction with 44% Technical Acid. *Industrial & Engineering Chemistry*, 42(7), pp.1398-1403.
- [178] Sickafus, K.E., Wills, J.M. and Grimes, N.W., 1999. Spinel compounds: structure and property relations. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(12), pp. 3279-3297.

- [179] Zhou, R.S. and Snyder, R.L., 1991. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 47(5), pp.617-630.
- [180] Manivasakan, P., Rajendran, V., Rauta, P.R., Sahu, B.B. and Panda, B.K., 2011. Effect of mineral acids on the production of alumina nanopowder from raw bauxite. *Powder technology*, 211(1), pp.77-84.
- [181] Renuka, N.K., Shijina, A.V. and Praveen, A.K., 2012. Mesoporous γ -alumina nanoparticles: synthesis, characterization and dye removal efficiency. *Materials letters*, 82, pp.42-44.
- [182] da Costa Evangelista, J.P., Gondim, A.D., Di Souza, L. and Araujo, A.S., 2016. Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, pp.887-894.
- [183] Jordan, A., Kappenstein, C., Colnay, E. and Zaki, M.I., 1998. Surface contribution to the interfacial chemistry of potassium modified oxide catalysts Silica-alumina versus silica and alumina. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94(8), pp.1149-1156.
- [184] Amenomiya, Y. and Pleizier, G., 1982. Alkali-promoted alumina catalysts: II. Water-gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, 76(2), pp.345-353.
- [185] Sellmann, D., 1971. K. Nakamoto: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley & Sons. New York, London, Sydney, Toronto, 1970. 338 Seiten, zahlreiche Abbildungen und Tabellen. Preis: 140s. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 75(6), pp.603-604.
- [186] Ando, T., Brown, S.J., Clark, J.H., Cork, D.G., Hanafusa, T., Ichihara, J., Miller, J.M. and Robertson, M.S., 1986. Alumina-supported fluoride reagents for organic synthesis: optimisation of reagent preparation and elucidation of the active species. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (8), pp.1133-1139.
- [187] Stork, W.H.J. and Pott, G.T., 1974. Studies of compound formation on alkali/. gamma.-aluminum oxide catalyst systems using chromium, iron, and manganese luminescence. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(24), pp.2496-2506.

[188] Boudart M. Principles of Heterogeneous Catalysis. In Ertl G, Knozinger H, Weitkamp J, editors. Handbook of heterogeneous Catalysis: VCH Verlagsgesellschaft mbH; 1997. 1-49.

[189] Singh AK, Fernando SD. Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts. Chem Eng Technol 2007;30:1716–20.



7. Izvod

U doktorskoj disertaciji pod nazivom "Dobijanje biodizela korišćenjem katalizatora na bazi hemijski modifikovanog Al_2O_3 jedinjenjima kalijuma: Korelacija između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora, procesnih parametara i prinosa biodizela", izvršena je hemijska sinteza katalizatora na bazi Al_2O_3 u obliku praha.

Katalizatori na bazi Al_2O_3 u obliku praha sintetisani su modifikovanom (sol-gel, refluks i hidrotermalnom) metodom i naknadno hemijski modifikovani ugradnjom odabranog dopanta (KJ). U cilju optimizacije i definisanja uslova sinteze katalizatora ispitivani su uticaji različitih parametara procesiranja kao što su: izbor prekursora (aluminijum-izopropoksid i aluminijum-trisekbutoksid), primena različitih termičkih tretmana i dr.

Izvršena je kompletna fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih katalizatora (ispitivanje stukturalnih, teksturalnih, morfoloških, površinskih i termijskih svojstava katalizatora). Katalitička aktivnost sintetisanih katalitičkih materijala ispitana je u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom.

U cilju optimizacije procesnih parametara reakcije transesterifikacije i dobijanja veće konverzije triglicerida do metil-estara, izvršeno je ispitivanje niza procesnih parametara kao što su: temperatura reakcije, pritisak, brzina i tip mešanja, maseni udeo katalizatora, molski odnos reaktanata, uticaj ko-solventa i dr.

Takođe ispitivan je uticaj prisustva slobodnih masnih kiselina i vode u reakcionom sistemu na molarni prinos MEMK.

Fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih katalitičkih materijala dovedene su u vezu sa ispoljenom katalitičkom aktivnošću u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja.

Izvršeno je ispitivanje kinetike reakcije, ponovne upotrebe katalizatora (deaktivacije katalizatora), regeneracije katalizatora (bez međuciklusne obrade, sa međuciklusnom obradom i ponovnom kalcinacijom katalizatora) i stabilnosti katalizatora (fenomen izdvajanja kalijuma sa površine katalizatora) u realnim uslovima test reakcija.

Dobijeni rezultati ukazuju na postojanje visoke katalitičke aktivnosti katalizatora na bazi kalijum-jodidom promotorovanih/modifikovanih $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom, i mogu se koristiti kao obećavajući katalizatori za dobijanje biodizela.

Prema dobijenim rezultatima u okviru ove doktorske disertacije može se zaključiti/primetiti da parametri sinteze/procesiranja katalizatora imaju ključan uticaj na

fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih katalitičkih materijala koje dalje determinišu efikasnost u ispitivanim reakcijama transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom.



8. Summary

In the doctoral dissertation titled "Biodiesel production using catalyst based on chemically modified Al_2O_3 with potassium based compounds: a correlation between physico-chemical properties of catalyst, process parameters and biodiesel yield", the chemical synthesis of the Al_2O_3 -based catalyst in form of powder was carried out.

Catalysts based on Al_2O_3 in powder form were synthesized by modified (sol-gel, reflux and hydrothermal) method and subsequently chemically modified by the incorporation of the selected dopant (KI). In order to optimize and define the conditions of the synthesis of the catalyst, the effects of different processing parameters were studied, such as the choice of precursors (aluminum-isopropoxide and aluminum-triisobutoxide), the application of various thermal treatments etc.

Complete physico-chemical characterization of synthesized catalysts was performed (examination of structural, textural, morphological, surface and thermal properties of the catalyst). The catalytic activity of the synthesized catalytic materials was examined in the reaction of transesterification of sunflower oil with methanol.

In order to optimize the process parameters of the transesterification reaction and obtain a higher conversion of triglycerides to methyl esters, a series of process parameters were tested, such as: reaction temperature, pressure, speed and type of mixing, mass fraction of the catalyst, molar ratio of the reactants, the influence of the co-solvent etc.

The influence of the presence of free fatty acids and water in the reaction system on the molar yield of FAME was also examined.

The physico-chemical characteristics of the synthesized catalytic materials have been correlated to the catalytic activity in the reaction of sunflower oil transesterification.

The kinetics of the reaction, the reuse of the catalyst (deactivation of the catalyst), the regeneration of the catalyst (without intermediate treatment, intercycle treatment and re-calcification of the catalyst) and the stability of the catalyst (the phenomenon of potassium leaching from the surface of the catalyst) were carried out under realistic test conditions.

The obtained results indicate the existence of a high catalytic activity of potassium-iodide promoted/modified $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ based catalysts in the transesterification of sunflower oil with methanol, and these catalysts can be used as promising catalysts for the production of biodiesel.

According to the obtained results within this doctoral dissertation, it can be concluded that the catalyst synthesis/processing parameters have a crucial impact on the physico-chemical characteristics of the synthesized catalytic materials that further determine the efficiency in the test reactions of transesterification of sunflower oil with methanol.



9. Biografija

Miloš M. Marinković je rođen 16. Septembra 1983. godine u Gnjilanu, gde je završio osnovnu školu Vuk Karadžić, a posle NATO agresije 1999. godine, preselio se u Niš i završio gimnaziju Bora Stanković.

Prirodno – matematički fakultet u Nišu, Odsek za hemiju, upisao je školske 2002/2003 godine, a studije je završio 19. Septembra 2009. godine, sa prosečnom ocenom 8,68 i ocenom 10 na diplomskom radu i time stekao zvanje “diplomirani hemičar”. Doktorske akademske studije na Odseku za hemiju Prirodno matematičkog fakulteta upisao je školske 2009/2010. godine. Položio je sve ispite predviđene studijskim programom sa ocenom 10.

Od Januara 2011. godine je angažovan na projektu “Kombinatorne biblioteke heterogenih katalizatora, prirodnih proizvoda i njihovih analoga: put ka novim biološki aktivnim agensima” Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Objavio je 6 radova u međunarodnim časopisima (M23), jedan rad u časopisu međunarodnog značaja (M24) i jedan rad u nacionalnom naučnom časopisu (M53), a rezultate svojih istraživanja saopštio je na međunarodnim i nacionalnim naučnim skupovima.



10. Bibliografija

Radovi objavljeni u međunarodnim naučnim časopisima (M23):

1. Stojković, Nikola I., Vasić, Marija B., **Marinković, Miloš M.**, Randjelović, Marjan S., Purenović, Milovan M., Putanov, Paula S., Zarubica, Aleksandra R. (2012) A comparative study of *n*-hexane isomerization over solid acids catalysts: sulfated and phosphated zirconia; *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 18 (2) 209–220 (2012). M23, IF₂₀₁₆ = 0.664, ISSN: 1451-9372, Savez hemijskih inženjera.
2. Stojković, Nikola I., Stojković, Milan B., **Marinković, Miloš M.**, Chopra, Gurbani, Kostić, Danijela A., Zarubica, Aleksandra R., (2014) Polyphenol content and antioxidant activity of *Anthemis Cretica L. (asteraceae)*; *Oxidation Communications*, Vol. 37, Book 1, 237-246. M23, IF₂₀₁₃ = 0.507, ISSN: 0209-4541, Scientific Bulgarian Communications
3. Zarubica, Aleksandra R., Dragan, Milićević, Bojić, Aleksandar Lj., Ljupković, Radomir B., M. Trajković, Nikola, Stojković I., **Marinković, Miloš M.**, Solid base – catalyzed transesterification of sunflower oil: An essential oxidation state/composition of CaO based catalyst and optimisation of selected process parameters, *Oxidation Communications* 38 (1) (2015), 183-200. M23, IF₂₀₁₃ = 0.507, ISSN: 0209-4541, Scientific Bulgarian Communications
4. **Marinković, Milos M.**, Stojković Nikola I., Vasić, Marija B., Ljupković, Radomir B., Stamenković Tijana, Randjelović, Marjan S., Zarubica, Aleksandra R., *KI/Al₂O₃ as heterogeneous catalyst in biodiesel preparation: K⁺ key factor for catalyst efficiency*, *Oxidation communications* (2016) book 3, vol 39. M23, IF₂₀₁₃ = 0.507
5. **Marinković, Milos M.**, Stojković, Nikola I., Vasić, Marija B., Ljupković, Radomir B., Rancić, Sofija M., Spalović, Boban R., Zarubica, Aleksandra R., *Synthesis of biodiesel from sunflower oil over potassium loaded alumina as heterogeneous catalyst: the effect of process parameters*, *Hemijaska industrija* (2015) DOI:10.2298/HEMIND150807001M. M23, IF₂₀₁₃ = 0.562
6. Nikola Stojkovic, Marija Vasic, Radomir Ljupkovic, **Milos Marinkovic**, Marjan Randjelovic, Aleksandra Zarubica, *Influence of catalyst properties on biodiesel production from sunflower oil via sulfated zirconia: Total acidity and sulfur in highest oxidation state – essential factors for catalytic efficiency*, *Oxidation communications* (2017) 40 (1) 313-326.

Radovi objavljeni u časopisu međunarodnog značaja (M24):

1. Hadi Waisi, Marko Milojković, Bogdan Nikolić, **Miloš Marinković**, Ivan Panić, Martina Ormai, Influence of process parameters on transesterification reaction of corn oil over base promoted γ -alumina, *Zastita Materijala*, Inženjersko društvo za koroziju, vol. 57, no. -, pp. 473 - 479, issn: 0351-9465, udc: -, doi: -, , 2016. M24

Radovi objavljeni u nacionalnim naučnim časopisima (M53):

1. **Miloš Marinković**, Александра Зарубица, The significance of textural and structural properties of potassium loaded γ -alumina catalyst on the final catalytic efficiency in the transesterification of sunflower oil, *Savremene tehnologije – Advanced Technologies* (ranije: Zbornik Tehnološkog fakulteta u Leskovcu), Tehnološki fakultet Leskovac, vol. 5, no. 2, pp. 5 - 11, issn: 2406-2979, udc: 662.756.3:664.3:66.097.3, doi: 10.5937/savteh1602005M, , 2016. M53

Radovi saopšteni na nacionalnim i međunarodnim naučnim skupovima štampani u celini (M33 u M63):

1. **Marinković, Miloš M.**, Vasić, Marija B., Stojković, Nikola I., Putanov, Paula S., Radulović, Niko S., Zarubica, Aleksandra R. (2011) Mesoporous zirconia modified by phosphates: An impact on structural and catalytic properties in isomerization of *n*-hexane, 4th International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Book of Abstracts, 6-9 September 2011, Bulgaria, P2-32, 133. M33

2. Vasić, Marija B., **Marinković, Miloš M.**, Stojković, Nikola I., Putanov, Paula S., Zarubica, Aleksandra R. (2011) Tungstate impact on mesoporous zirconia properties in isomerization of *n*-hexane, 4th International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Book of Abstracts, 6-9 September 2011, Bulgaria, P2-33, 134. M33

3. Zarubica, Aleksandra R., Stojković, Nikola I., Randjelović, Marjan S., **Marinković, Miloš M.**, Radulović, Niko S., Vasić, Marija B. (2012) Influence of different parameters on biodiesel yield using CaO heterogeneous catalyst, *Physical Chemistry 2012*, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 24-28 September 2012, C-05-P, 165-169. M33

4. Randjelović, Marjan S., Stojković, Nikola I., Ljupković, Radomir B., **Marinković, Miloš M.**, Putanov, Paula S., Zarubica, Aleksandra R. (2012) Could Calcination Temperature Stand for CaO Catalyst Real Activation Act in Transesterification of Sunflower Oil?, IX

International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, October 22-25 2012, St. Petersburg, Russia, OY-IV-5, 106. M33

5. **Marinković, Miloš M.**, Radulović, Niko S., Putanov, Paula S., Momčilović, Milan Z., Zarubica, Aleksandra R. (2012) Physical-Chemical Properties of Phosphated Zirconia in the Reaction of *n*-Hexane Isomerization, IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, October 22-25 2012, St. Petersburg, Russia, PP-III-65, 219. M33

6. Randjelović, Marjan S., Stojković, Nikola I., Vasić, Marija B., **Marinković, Miloš M.**, Zarubica, Aleksandra R., (2013) Photocatalytic decomposition of selected organic dye with TiO₂ and M-modified TiO₂ catalysts, Workshop SOE DAAD Annual Meeting, From molecules to Functionalised Materials, October 2013, Cluj-Napoca, (CD ROM). M33

7. **Marinković, Miloš M.**, Stojković, Nikola I., Vasić, Marija B., Randjelović, Marjan S., Zarubica, Aleksandra R., (2013) The influence of various reaction parameters over alumina as support with base promoter on the activity in the transesterification reaction of sunflower oil, Workshop SOE DAAD Annual Meeting, From molecules to Functionalised Materials, October 2013, Cluj-Napoca, (CD ROM). M33

8. Stojković, Nikola I., Vasić, Marija B., **Marinković, Miloš M.**, Randjelović, Marjan S., Zarubica, Aleksandra R., (2013) Influence of different parameters on the activity of sulfated zirconia catalyst in the reaction of transesterification of sunflower oil, Workshop SOE DAAD Annual Meeting, From molecules to Functionalised Materials, October 2013, Cluj-Napoca, (CD ROM). M33

9. Zarubica, Aleksandra R., Vasić, Marija B., **Marinković, Miloš M.**, Stojković, Nikola I., Nedeljković, Jovan M., (2014) Photocatalytic decolorisation of selected organic dyes by mesoporous TiO₂ thin films, Physical Chemistry 2014, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 22-26 September 2014, C-16-P, 280-283, ISBN 978-86-82475-30-9. M33

10. Stojković, Nikola I., Vasić Marija B., **Marinković, Milos M.**, Radovanović, Aleksandra, Zarubica Aleksandra R., Radovanović, Blaga, Photocatalytic decolourisation of selected dyes by TiO₂ thin films, 7th Symposium Chemistry and Environmental Protection, EnviroChem, June 9-12, 2015, Palic, Serbia, Appendix, 3-4, ISBN: 978-86-7132-058-0. M63

Radovi saopšteni na nacionalnim i međunarodnim naučnim skupovima objavljeni u izvodu (M34 u M64):

1. Stojković, Nikola I., Vasić, Marija B., **Marinković, Miloš M.**, Randjelović, Marjan S., Purenović, Milovan M., Zarubica, Aleksandra R. (2011) A comparative study of *n*-hexane isomerization over solid acids catalysts: sulfated and phosphated zirconia, Book of abstracts, 9th Symposium “Novel Technologies and Economic Development”, Leskovac, October 21-22 2011, 92. M34
2. Marija Vasić, **Miloš Marinković**, Nikola Stojković, Putanov Paula, Aleksandra Zarubica, Tungstate impact on mesoporous zirconia properties in isomerization of *n*-hexane, 4th International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, -, vol. , no. , pp. 134 - 134, issn: 1314-4375, udc: -, doi: -, Byrapcka, 6. - 9. Sep, 2011 M34
3. **Miloš Marinković**, Marija Vasić, Nikola Stojković, Putanov Paula, Niko Radulović, Aleksandra Zarubica, Mesoporous zirconia modified by phosphates: An impact on structural and catalytic properties in isomerization of *n*-hexane, 4th International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, -, vol. , no. , pp. 133 - 133, issn: 1314-4375, udc: -, doi: -, Byrapcka, 6. - 9. Sep, 2011 M34
4. Vasić, Marija B., Stojković, Nikola I., **Marinković, Miloš M.**, Randjelović, Marjan S., Radulović, Niko S., Zarubica, Aleksandra R. (2013) Process parameters affecting TiO₂ photocatalytic activity, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection, EnviroChem, May 21-24 2013, Vršac, Serbia, 344-345, ISBN: 978-86-7132-052-8. M64
5. Radomir Ljupković, Marjan Randjelović, Nikola Stojković, **Miloš Marinković**, Aleksandra Zarubica, Correlation of physical-chemical characteristics od CaO catalyst on activity in reaction of transesterification of sunflower oil, The Book of Abstracts, Materials Research Society of Serbia and Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, pp. 41 - 41, isbn: 978-86-80321-31-8, 9. - 11. Dec, 2015 M64



11. Izjave autora



ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом:

Добијање биодизела коришћењем катализатора на бази хемијски модификованог Al_2O_3 једињењима калијума: корелација између физичко-хемијских својстава катализатора, процесних параметара и приноса биодизела

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

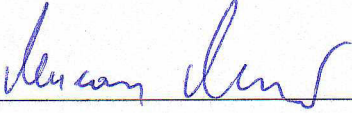
Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 04.07.2018.

Аутор дисертације:

Милош М. Маринковић

Потпис аутора дисертације:





**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације: Добијање биодизела коришћењем катализатора на бази хемијски модификованог Al_2O_3 једињењима калијума: корелација између физичко-хемијских својстава катализатора, процесних параметара и приноса биодизела


Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 04.07.2018.

Аутор дисертације:

Милош М. Маринковић

Потпис аутора дисертације:





ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

Добијање биодизела коришћењем катализатора на бази хемијски модификованог Al_2O_3 једињењима калијума: корелација између физичко-хемијских својстава катализатора, процесних параметара и приноса биодизела

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

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

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

У Нишу, 04.07.2018.

Аутор дисертације:

Милош М. Маринковић

Потпис аутора дисертације:

ТИПОВИ ЛИЦЕНЦИ КРЕАТИВНЕ ЗАЈЕДНИЦЕ

1. Ауторство (CC BY)

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

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. Уодносу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство – некомерцијално–делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце, и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

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

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце, и ако се