



UNIVERZITET U NIŠU
TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU



Dušica R. Đokić Stojanović

**UTICAJ KOSOLVENATA NA ETANOLIZU
SUNCOKRETOVOG ULJA KATALIZOVANOJ
KALCIJUM-OKSIDOM**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Leskovac, 2021.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF TECHNOLOGY, LESKOVAC



Dušica R. Đokić Stojanović

**INFLUENCE OF COSOLVENTS ON THE
SUNFLOWER OIL ETHANOLYSIS CATALYZED
BY CALCIUM OXIDE**

DOCTORAL DISSERTATION

Leskovac, 2021

Podaci o doktorskoj disertaciji

Mentor: Prof. dr Zoran B. Todorović, redovni profesor, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet u Leskovcu

Naslov: Uticaj kosolvenata na etanolizu suncokretovog ulja katalizovanoj kalcijum-oksikom

Rezime: U ovoj disertaciji analiziran je uticaj različitih organskih rastvarača (trietanolamina, dietanolamina, etilenglikola, etilmetilketona, *n*-heksana, trietilamina, etilenglikoldimetiletra, glicerola, tetrahidrofurana i dioksana) kao kosolvenata, na sintezu etil estara masnih kiselina (EEMK) iz suncokretovog ulja, primenom hemijski katalizovane etanolize. Etanoliza je izvršena kao heterogeno bazno katalizovani postupak, u kojoj je kao katalizator korišćen žareni komercijalni CaO u šaržnom reaktoru sa mešanjem. Uslovi reakcije su bili: temperatura 70°C, molski odnos etanol:ulje 12:1, koncentracija katalizatora 1,374 mol·dm⁻³ i količina kosolventa 20% u odnosu na masu ulja. Bez kosolventa, reakcija je relativno spora, jer se dobija sadržaj EEMK od 89,7±1,73% tek posle 4 h reakcije. Od korišćenih kosolvenata, samo su dietanolamin, trietanolamin i etilenglikol imali pozitivan uticaj na brzinu reakcije etanolize, pri čemu je primenom trietanolamina i etilenglikola ostvaren najveći sadržaj EEMK od 93,1±2,1 i 94,1±1,5%, redom, nakon 0,5 h reakcije. Na osnovu eksperimentalnih rezultata odabran je trietanolamin kao kosolvent, zbog najvećeg pozitivnog efekta na brzinu reakcije transesterifikacije sa etanolom i katalizatorom CaO.

Reakcija sa trietanolaminom je optimizovana u odnosu na temperaturu (61,6-78,4 °C), molski odnos etanol:ulje (7:1-17:1) i količinu kosolventa (3-36%, u odnosu na masu ulja) primenom centralnog kompozitnog rotabilnog eksperimentalnog plana (RCCD) u kombinaciji sa metodologijom površine odziva (RSM). Optimalni uslovi reakcije su: molski odnos etanol:ulje 9:1, temperatura 75 °C i količina kosolventa 30% (u odnosu na masu ulja), pri kojima je predviđena vrednost sadržaja EEMK posle samo 20 min reakcije iznosila 98,8%, uz eksperimentalno dobijenu vrednost 97,9±1,3%. Veliki sadržaji EEMK su dobijeni i prilikom primene suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe: ulja konoplje i otpadne svinjske masti. Rendgenska difrakciona analiza (XRD) je korišćena sa ciljem razumevanja strukturnih promena CaO katalizatora. CaO katalizator se mogao koristiti bez bilo kakvog dodatnog tretmana u dva uzastopna ciklusa. Usled luženja kalcijuma u proizvod, dodatni postupak prečišćavanja se mora uključiti u celokupni proizvodni proces.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Naučna disciplina: Hemija i hemijske tehnologije

Ključne reči: Etanoliza, etil-estri masnih kiselina, kalcijum-oksikid, kosolventi, optimizacija, šaržni proces, transesterifikacija, trietanolamin, XRD

UDK: 662.756.3 : 66.063 : 66.097 (043.3)

CERIF
klasifikacija: T 350 Hemijska tehnologija i inženjerstvo

Tip licence
Kreativne
zajednice:

CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor: Prof. dr Zoran B. Todorović, full professor, University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac

Title: Influence of cosolvents on the sunflower oil ethanolysis catalyzed by calcium oxide

Abstract:

In this dissertation, the influence of different organic solvents (triethanolamine, diethanolamine, ethylene glycol, methyl ethyl ketone, n-hexane, triethylamine, ethylene glycol dimethyl ether, glycerol, tetrahydrofuran and dioxane) as cosolvent ethanolysis of sunflower oil catalyzed by calcinated CaO. Ethanolysis was performed as a heterogeneous base-catalyzed process in which calcinated CaO in a stirred batch reactor was used as a catalyst. The reaction conditions were: temperature 70 °C, ethanol:oil molar ratio 12:1, catalyst concentration 1.374 mol·dm⁻³ and cosolvent amount 20% by weight of oil. Without cosolvent, the reaction is relatively slow, because the EEMK content of 89.7 ± 1.73% was obtained only after 4 h of reaction. Of the cosolvents used, only diethanolamine, triethanolamine and ethylene glycol had a positive effect on the rate of ethanolysis reaction, with the use of triethanolamine and ethylene glycol achieved the highest EEMK content of 93.1±2.1 and 94.1± 1.5%, respectively, after 0,5 h reaction. Based on the experimental results, triethanolamine and the cosolvent that had the greatest positive effect on the rate of the transesterification reaction of the safety profile were selected, triethanolamine was selected as the best cosolvent of the reaction ethanolysis reaction catalyzed by CaO.

The reaction with triethanolamine was optimized with respect to temperature (61,6-78,4 °C), ethanol:oil molar ratio (7:1-17:1) and cosolvent amount (3-36%, by weight of oil) using a central composite rotatable experimental design (RCCD) in combination with a response surface methodology (RSM). The optimal reaction conditions are: molar ratio ethanol:oil 9:1, temperature 75 °C and cosolvent amount 30% (to the mass of oil), where the predicted value of EEMK content after only 20 min of reaction was 98,8%, while the experimentally obtained value was 97,9 ± 1,3%. High EEMK contents were also obtained during the application of expired sunflower oil, hemp oil and waste lard. X-ray diffraction analysis (XRD) was used to understand the structural changes of CaO catalysts. The CaO catalyst could be used without any additional treatment in two consecutive cycles. Due to the leaching of calcium into the product, an additional purification process must be included in the entire production process.

--

Scientific Field: Technological Engineering

Scientific Discipline: Chemistry and Chemical Technologies

Key Words: batch process Ethanolysis, fatty acid ethyl esters, calcium oxide, cosolvents, optimization;, transesterification, triethanolamine, XRD

UDC: 662.756.3 : 66.063 : 66.097 (043.3)

CERIF Classification: T350 Chemical technology and engineering

Creative Commons License Type: **CC BY-NC-ND**

Autor:

Dušica R. Đokić Stojanović, diplomirani inženjer Hemijskog i biohemijskog inženjerstva
Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

Mentor:

dr Zoran B. Todorović, redovni profesor
Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

Članovi komisije:

Dopisni član SANU Vlada B. Veljković, redovni profesor
Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

dr Olivera S. Stamenković, redovni profesor
Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

dr Sandra S. Konstantinović, redovni profesor
Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

dr Jelena Avramović, docent
Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, Univerzitet u Prištini

Datum odbrane: 28.12.2021

Zahvalnica

Izuzetnu zahvalnost dugujem mentoru prof. dr Zoranu B. Todoroviću na predloženoj temi, pruženim uputstvima tokom istraživanja problematike, bogatom naučnom iskustvu, kao i dragocenoj pomoći i strpljenju tokom oblikovanja disertacije.

Zahvaljujem se dr Draganu Z. Troteru na pomoći tokom izrade disertacije i podršci tokom laboratorijskog rada.

Zahvaljujem se prof. dr Vladi B. Veljkoviću, dr Oliveri S. Stamenković, dr Miodragu Zdujću i dr Sandri S. Konstantinović na nesebično ukazanoj pomoći tokom obrade eksperimentalnih rezultata, korisnim sugestijama, iskrenoj podršci i divnoj saradnji.

Od srca se zahvaljujem porodici na neizmernoj podršci, ljubavi, strpljenju i razumevanju.

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

Dušica R. Đokić Stojanović

Spisak simbola

$b_0, b_i, b_{ii}, b_{ij}, b_{ijk}$	Koeficijenti regresione jednačine ($i=1, 2, 3, j > i, k > j$)	
c_A	Koncentracija TAG	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
c_{A0}	Početna koncentracija TAG	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
C.V.	Koeficijent varijacije	1
R^2	Koeficijent determinacije	1
R_{adj}^2	Korigovani koeficijent determinacije	1
R_{pred}^2	Predviđeni koeficijent determinacije	1
x_A	Stepen konverzije TAG	1
X_1	Faktor (nezavisne promenljive) količina kosolventa,	%
X_2	Faktor (nezavisne promenljive) temperature reakcije	$^{\circ}\text{C}$
X_3	Faktor (nezavisne promenljive) molski odnos etanol:ulje	mol/mol
Y	Odziv (zavisna promenljiva) u jednačini Sadržaj EEMK	%

Skraćenice

ANOVA	Metoda analize varijansi metode (eng. analysis of variance)
DAG	Diacilgliceroli
DEOA	Dietanolamin
DIOX	Dioksan
EEMK	Etil estri viših masnih kiselina
EG	Etilen-glikol
EtAc	Etil-acetat
GLYC	Glicerol
GLYME	Etilen-glikol-dimetil-etar
HEX	<i>n</i> -Heksan
HPLC	Tečna hromatografija visokih performansi (tečna hromatografija pod visokim pritiskom)
ICP/AES	Atomska emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (eng. inductively coupled plasma atomic emission spectrometry)
$\log P$	Particioni koeficijent
MAG	Monoacilgliceroli
MEK	Etilmetilketon
MEMK	Metil estri viših masnih kiselina
MRPD	Srednje relativno procentno odstupanje
RCCD	Rotabilni centralni kompozitni eksperimentalni plan (eng. rotatable central composite design)
RSM	Metoda površine odziva (eng. response surface methodology)
SMK	Slobodne masne kiseline
TAG	Triacilgliceroli
TEA	Trietilamin
TEOA	Trietanolamin
THF	Tetrahidrofuran

TLC
XRD

Tankoslojna hromatografija
Rendgenska difrakciona analiza (eng. X-ray diffraction)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1 Biodizel i dobijanje biodizela reakcijom transesterifikacije	5
2.2 Etanoliza biljnih ulja i poređenje sa metanolizom	8
2.3 Katalizatori	11
2.4 Rastvarači	14
2.4.1 Kosolventi	19
2.4.2 Primena kosolvenata u transesterifikaciji	20
2.4.3 Primena kosolvenata u kiselo-katalizovanoj transesterifikaciji	21
2.4.4 Primena kosolvenata u bazno-katalizovanoj transesterifikaciji	25
2.5 Mehanizam reakcije transesterifikacije sa CaO kao katalizatorom u prisustvu kosolvenata	33
3. EKSPERIMENTALNI DEO	38
3.1. Hemikalije	38
3.2. Transesterifikacija	40
3.2.1. Oprema i reakcioni uslovi	40
3.2.2. Procedura etanolize	40
3.2.3. Reciklaža i ponovno korišćenje CaO katalizatora u prisustvu i odsustvu TEOA	41
3.3. Analitičke metode	42
3.3.1. Fizičko-hemijska svojstva ulja	42
3.3.2. Kvalitativni i kvantitativni sastav reakcione smeše u toku etanolize	42
3.3.3. XRD analiza CaO katalizatora posle reakcije	44
3.3.4. Određivanje količine kalcijuma	44
3.4. Statističko modelovanje i optimizacija reakcije etanolize	44
4. REZULTATI I DISKUSIJA	47

4.1. Uticaj različitih kosolventa na CaO-katalizovanu etanolizu komercijalnog suncokretovog ulja	47
4.2. Statističko modelovanje i optimizacija reakcije etanolize	51
4.2.1. Adekvatnost modela na bazi RCCD.....	51
4.2.2. Statističko modelovanje.....	54
4.2.3. Analiza površine odziva	54
4.2.4. Optimizacija procesnih uslova primenom RSM.....	56
4.3. CaO-katalizovana etanoliza različitih uljanih sirovina u prisustvu TEOA	56
4.4. Ponovna upotreba CaO	57
4.5. Karakterizacija korišćenog CaO katalizatora	59
4.5.1. Karakterizacija korišćenog CaO katalizatora u reakcijama u prisustvu različitih kosolvenata	59
4.5.2. Karakterizacija korišćenog CaO katalizatora u reakcijama u prisustvu i odsustvu TEOA pri optimalnim reakcionim uslovima	61
4.6. Luženje kalcijuma	66
4.6.1. Luženje kalcijuma u reakcijama u prisustvu različitih kosolvenata	66
4.6.2. Luženje kalcijuma u reakcijama u prisustvu i odsustvu TEOA pri optimalnim reakcionim uslovima.....	67
5. ZAKLJUČAK	68
LITERATURA	70
PRILOG	84
BIOGRAFIJA AUTORA	90
BIBLIOGRAFIJA	91

1. UVOD

Veliko interesovanje za razvoj alternativnih goriva poslednjih decenija uslovljeno je visokom cenom nafte na tržištu, ograničenom rezervnom količinom fosilnih goriva i težnjom za smanjenjem zagađenja životne sredine. Jedno od najperspektivnijih alternativnih biogoriva, biodizel, po hemijskom sastavu predstavlja smešu alkil estara nižih alifatičnih alkohola i viših masnih kiselina, čije su osobine definisane standardom kvaliteta biogoriva, i to EN 14214 u Evropi ili ASTM D6751 u Sjedinjenim Američkim Državama (Mittelbach i Remschmidt, 2005). Biodizel se dobija postupkom transesterifikacije (alkoholize) triacilglicerola (TAG) ili esterifikacijom slobodnih masnih kiselina (SMK) iz različitih bioloških sirovina, u prisustvu ili bez prisustva katalizatora. Biodizel – mešavina alkil estara viših masnih kiselina je alternativa dizel gorivu fosilnog porekla za motore sa unutrašnjim sagorevanjem. Prednosti biodizela u odnosu na dizel fosilnog porekla su biorazgradljivost, obnovljivost, dostupnost sirovina za njegovo dobijanje, manja toksičnost, manji sadržaj štetnih jedinjenja, manja emisija štetnih gasova u odnosu na dizel fosilnog porekla, kao i mogućnost samostalnog korišćenja ili mešanja sa dizel gorivom za vozila sa dizel motorima (Veljković i Stamenković, 2012; Živković i sar. 2017). Međutim, cena proizvodnje biodizela je još uvek visoka, što izaziva stalnu potragu za poboljšanjem postojećih proizvodnih procesa korišćenjem većih proizvodnih kapaciteta, novih katalitičkih sistema i jeftinijih uljnih sirovina, kao što su nejestiva, ili otpadna ulja i masti. Trenutna proizvodnja biodizela je bazirana na korišćenju jestivih biljnih ulja, čija je primarna primena u pripremi hrane. Korišćenjem nejestivih ulja kao sirovina za dobijanje biodizela, pored niže cene, izbegava se upotreba jestivih ulja, dok se upotrebom otpadnih ulja i masti, rešava i problem njihovog odlaganja.

Iako je metanol najčešće korišćen alkohol u proizvodnji biodizela, njegova zamena etanolom postaje sve popularnija (Li i sar. 2013; Stamenković i sar. 2011). Bez obzira na brojne prednosti etanola, etanoliza je proučavana manje nego metanoliza. Etanol je manje toksičan od metanola, može se dobiti iz obnovljivih bioloških izvora i ima veću rastvorljivost u uljima od metanola. Korišćenjem etanola dobijenog iz biomaterijala u proizvodnji biodizela dobija se agrarno gorivo. U poređenju sa metil estrima masnih kiselina (MEMK), etil estri masnih kiselina (EEMK) imaju veći toplotni sadržaj i cetanski broj, veću oksidativnu stabilnost, niži jodni broj, bolja lubrikantna svojstva, nižu temperaturu zamagljenja i tečenja nego MEMK (Li i sar. 2013; Stamenković i sar. 2011). U pogledu zaštite životne sredine, EEMK se odlikuju manjom emisijom štetnih gasova prilikom sagorevanja (Stamenković i

sar. 2011) i većom biorazgradivošću u vodi (Li i sar. 2013). Reakcija etanolize ima i nekoliko nedostataka, kao što su: viša cena etanola i njegova manja reaktivnost u transesterifikaciji ulja u poređenju sa metanolom (uzrokovana sternim smetnjama dužeg ugljeničkog lanca etanola), formiranje azeotropne smeše sa vodom, veća potrošnja energije, veći uticaj vode prisutne u reakcionoj smeši na prinos EEMK, formiranje stabilnijih emulzija (što otežava razdvajanje estarske i alkoholne faze nakon završetka reakcije), dok EEMK imaju veću viskoznost i kiselinski broj od MEMK (Stamenković i sar. 2011).

Za dobijanje biodizela najčešće se koriste različiti katalizatori: homogeni (kiseli i bazni), heterogeni (kiseli i bazni) i enzimi (lipaze). Nekatalizovana transesterifikacija se odigrava na visokim temperaturama i pritiscima, tj. pri natkritičnim uslovima za alkohol i energetski je jako zahtevna. U industrijskim uslovima proizvodnje biodizela najčešću primenu imaju homogeni bazni katalizatori, poput KOH i NaOH, kako zbog lake dostupnosti, tako i zbog vrlo blagih uslova reakcije pri kojima se ostvaruje visok stepen konverzije TAG (Stamenković i sar. 2011). Nedostatak homogenih baznih katalizatora je njihova ograničena primena kod ulja slabijeg kvaliteta, tj. ulja sa većim sadržajem SMK, njihova korozivna priroda, teška rekuperacija iz reakcione smeše nakon reakcije, nemogućnost ponovnog korišćenja u reakciji transesterifikacije, kao i stvaranje velikih količina otpadnih voda u fazi prečišćavanja finalnog proizvoda (Khan i sar. 2015; Stojković i sar. 2014; Veljković i sar. 2014). Iako je industrijska proizvodnja biodizela trenutno najvećim delom bazirana na primeni homogenih katalizatora, očekuje se da važnost heterogenih katalizatora (koji su nerastvorni u reakcionoj smeši) poraste u bliskoj budućnosti. Za razliku od homogenih katalizatora, heterogeni katalizatori se lako mogu odvojiti od konačnog proizvoda i koristiti više puta, što može uticati na smanjenje troškova proizvodnje (Marinković i sar. 2016; Veljković i sar. 2015), imaju nizak rizik od korozije i manji negativan uticaj na životnu sredinu. Manja brzina reakcije i moguća deaktivacija i luženje u reakcionu smešu su neki od nedostataka heterogenih katalizatora. Jedan od najčešće korišćenih heterogenih katalizatora u reakcijama transesterifikacije ulja je kalcijum oksid (CaO) jer je jeftin, jako alkalni i katalitički aktivan, nekorozivan, netoksičan, ekološki prihvatljiv, dostupan i može se dobiti iz otpadnih i prirodnih materijala biljnog ili životinjskog porekla (Kesić i sar. 2016; Marinković i sar. 2016). Osim toga, CaO se može više puta koristiti u šaržnim i kontinualnim procesima bez značajnog gubitka katalitičke aktivnosti (Miladinović i sar. 2016), što mu daje potencijal za primenu u industrijskoj proizvodnji biodizela (Kouzu i sar. 2017). Nakon izlaganja vazduhu, CaO adsorbuje CO₂ i vlagu, obrazujući CaCO₃ i Ca(OH)₂ na površini čestica, što smanjuje njegovu katalitičku aktivnost. Stoga je neophodno aktiviranje CaO pre upotrebe,

obično termičko na visokoj temperaturi (Arzamendi i sar. 2008; Granados i sar. 2007; Kouzu i sar. 2009; Veljković i sar. 2009) ili tretiranjem metanolom (Esipovich i sar. 2014; Kawashima i sar. 2009; Kouzu i sar. 2010a), glicerolom (Avhad i sar. 2016; Esipovich i sar. 2014; Kouzu et al., 2010a), biodizelom (Lopez Granados i sar. 2009) ili biodizelom koji sadrži male količine acilglicerola i metanola (Lopez Granados i sar. 2010).

Budući da su ulja ili masti nemešljivi sa alkoholima, reakcioni sistem dobijanja biodizela se sastoji od najmanje dve faze. Brzina reakcije transesterifikacije, koja se odigrava u dvo- ili trofaznom sistemu, može se povećati povećanjem brzine prenosa mase na dva načina: intenzivnijim mešanjem, koje povećava kontaktnu površinu tečnost-tečnost i dodavanjem kosolvenata (obično organskog rastvarača) u reakcionu smešu, čime se poboljšava uzajamna mešljivost reaktanata i obezbeđuje pseudo-homogeni reakcioni sistem (Boocock i sar. 1996; Todorović i sar. 2013). Upotreba kosolvenata se preporučuje za reakcije na nižim temperaturama kada prenos mase TAG ograničava hemijsku reakciju (Banković–Ilić i sar. 2015; Kumar i sar. 2011). Poželjno je da kosolvent ima tačku ključanja sličnu ili blisku kao upotrebljeni alkohol, omogućujući njihovu istovremenu rekuperaciju destilacijom. Kosolventi treba da budu inertni, tako da ne reaguju sa reaktantima i proizvodima, niti da deaktiviraju katalizator. Pored različitih organskih rastvarača (THF, acetona, dioksana, *n*-heksana, dietiletra, etilmetilketona i MEMK) (Todorović i sar. 2013), u reakcijama transesterifikacije se kao kosolventi mogu koristiti jonske tečnosti (Troter i sar. 2016) i eutektički rastvarači (Troter i sar. 2018). Kosolventi se koriste u homogeno (Todorović i sar. 2013) i heterogeno katalizovanim reakcijama transesterifikacije (Todorović i sar. 2013; Troter i sar. 2018), kao i u superkritičnoj transesterifikaciji (Trentin i sar. 2011).

U ovoj disertaciji proučavan je uticaj organskih rastvarača kao kosolvenata na etanolizu suncokretovog ulja u prisustvu žarenog CaO kao katalizatora, koja je izvedena u šaržnom reaktoru sa mešanjem na atmosferskom pritisku i temperaturi 70°C pri molskom odnosu etanol:ulje 12:1, količini kosolventa 20% u odnosu na masu ulja i koncentraciji CaO 1,374 mol·dm⁻³. Katalizator je analiziran rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) pre i posle upotrebe.

Glavni ciljevi doktorske disertacije su bili sledeći:

- primena organskih rastvarača (TEOA, dietanolamina, etilenglikola, etilmetilketona, *n*-heksana, trietilamina, etilenglikoldimetiletra, glicerola, THF i dioksana) kao kosolvenata u etanolizi suncokretovog ulja izvedenoj u šaržnom reaktoru u prisustvu CaO;

- poređenje uticaja primenjenih organskih rastvarača na sintezu EEMK i izbor najefikasnijeg organskog rastvarača u odnosu na sadržaj EEMK, trajanje reakcije i njihov ekološki uticaj;
- statistička optimizacija reakcije etanolize suncokretovog ulja u prisustvu CaO i kosolventa koji bude imao najveći pozitivan uticaj na brzinu reakcije etanolize.
- utvrđivanje mogućnosti ponovne upotrebe CaO, u prisustvu i odsustvu kosolventa koji bude imao najveći uticaj na brzinu reakcije transesterifikacije ;
- karakterizacija svežeg i korišćenog CaO katalizatora;
- etanoliza nekih drugih sirovina, kao što su suncokretovo ulje kome je istekao rok trajanja, ulje konoplje i otpadna svinjska mast, u prisustvu CaO kao katalizatora i TEOA kao kosolventa.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Biodizel i dobijanje biodizela reakcijom transesterifikacije

Povećana potrošnja fosilnih goriva poslednjih decenija je izdvojena kao glavni uzrok zagađenja vazduha i globalnog zagrevanja. Stoga je primena alternativnih goriva (npr. bioobnovljiva goriva, odnosno goriva dobijena iz biomase) od velikog značaja jer se na taj način smanjuje upotreba fosilnih goriva. Bioetanol i biodizel, kao bioobnovljiva goriva, predstavljaju značajan supstituent goriva fosilnog porekla. Biodizel je obnovljivo, biorazgradivo i netoksično biogorivo, koje se može koristiti direktno u dizel motorima ili posle njihove minimalne modifikacije. U poređenju sa dizelom fosilnog porekla, biodizel ima veću tačku paljenja, veću efikasnost sagorevanja, dobro podmazivanje i manju emisiju štetnih gasova, kao što su CO, CO₂, oksidi sumpora i čestice (Atabani i sar. 2012; Martinot, 2006; Peters i sar., 2008; Wassell, 2006). Biodizel mora imati slične karakteristike, pre svega paljenja i sagorevanja (cetanski broj, toplota sagorevanja, temperature zapaljenja i druge), da bi mogao da predstavlja zadovoljavajuću alternativu postojećim gorivima.

Biodizel predstavlja smešu alkil estara masnih kiselina, dobijenih od obnovljivih sirovina, poput biljnih ulja i životinjskih masti, a koji zadovoljava zahteve propisane standardom kvaliteta biodizela (EN 14214 u Evropi ili ASTM D6751 u Sjedinjenim Američkim Državama). Biodizel pripada obnovljivim izvorima energije, jer se dobija iz obnovljivih sirovina, a CO₂ koji nastaje sagorevanjem, uklanja se fotosintezom biljaka. Pored toga, mnoga istraživanja su pokazala da motori na biodizel emituju manje oksida azota i sumpora u poređenju sa gorivima fosilnog porekla (Ferreira i sar, 2008). Iako biodizel kao gorivo ima brojne prednosti u odnosu na dizel fosilnog porekla, posebno sa ekološkog aspekta, potrebno je još mnogo vremena i istraživanja kako bi postao ekonomski isplativa alternativa fosilnom dizelu koji se trenutno koristi. Osnovne sirovine za proizvodnju biodizela su biljna ulja i životinjske masti (Stamenković i sar. 2008). Sirovine u postojećim tehnologijama su uglavnom jestiva biljna ulja. Primenu jestivih ulja u procesima dobijanja biodizela ograničava njihova primena u ljudskoj ishrani i visoka cena. Biljna ulja i životinjske masti čine najveći deo troškova proizvodnje biodizela. Kao posledica toga, trenutno, najveći broj istraživanja je okrenut ka optimizaciji postupaka dobijanja biodizela iz različitih ulja ili njihovih smeša. Biljna ulja za proizvodnju biodizela mogu biti jestiva (npr. ulja soje, suncokreta, masline, palme, kukuruza, uljane repice, kikirikija itd.) (Živković i sar. 2017), nejestiva (npr. ulje ricinusa, duvana i semena korovskih biljaka) (Banković–Ilić i sar. 2012),

otpadna ulja iz procesa pripreme hrane (Banković–Ilić i sar. 2012; Živković i sar. 2017) i ulja kojima je istekao rok za ljudsku upotrebu. Korišćeno jestivo ulje predstavlja jednu od najboljih sirovina (otpadna ulja nemaju upotrebnu vrednost), pri čemu se rešava i pitanje njihovog odlaganja kao otpada. Goveđa mast, svinjska mast ili riblja ulja mogu se, takođe, koristiti kao sirovine za proizvodnju biodizela. Biljna ulja i životinjske masti se najvećim delom (> 90%) sastoje od TAG, manje diacilglicerola (DAG) i monoacilglicerola (MAG), a neke poseduju i SMK (Chaiyasit i sar. 2007). U sastav TAG-a ulaze zasićene masne kiseline (najčešće miristinska, palmitinska i stearinska kiselina) i nezasićene (obično oleinska, linolna i linoleinska kiselina). Zasićene masne kiseline poseduju veći cetanski broj i manje su sklone oksidaciji od nezasićenih (Canakci, 2007). Ulja i masti su hidrofobne, nepolarne i rastvorljive u organskim rastvaračima. Na sobnoj temperaturi, većina biljnih ulja je tečna, a mnoge životinjske masti su čvrste zbog visokog sadržaja zasićenih masnih kiselina (Öner i Altun, 2009).

Najčešće korišćena hemijska reakcija za konverziju ulja i masti u biodizel je transesterifikacija, poznata i kao alkoholiza. Različiti alkoholi, kao metanol, etanol, propanol, butanol i amil-alkoholi, korišćeni su u istraživanjima postupaka dobijanja biodizela. Međutim, zbog visoke cene i složenih i skupih uslova transesterifikacije ulja najčešće se koriste metanol i etanol (Bouaid i sar. 2007; Yusoff i sar. 2014), a sam postupak transesterifikacije ulja ovim alkoholima je poznat kao metanoliza i etanoliza, redom.

Reakcija transesterifikacije može biti izvedena bez prisustva katalizatora, pri visokim temperaturama i pritiscima, iznad kritičnih vrednosti za alkohol. Faktori koji utiču na brzinu i efikasnost transesterifikacije su: sastav sirovine, sadržaji SMK i vode u sirovini, vrsta i količina alkohola i katalizatora, intenzitet mešanja, temperatura i pritisak. Izbor katalizatora zavisi od količine SMK i vode u sirovini, kao i od njihove dostupnosti i cene (Mwangi i sar. 2015; Qiu i sar. 2010; Vyas i sar. 2010).

Reakcija transesterifikacije je reverzibilna reakcija, a proizvodi koji se dobijaju su glicerol i alkil estri masnih kiselina. Reakcija se odvija u višku alkohola, tako da se ravnoteža pomera ka nastajanju proizvoda reakcije. U industrijskim uslovima, reakcija se generalno odvija u kontinualnim reaktorima (Stamenković i sar. 2009). Najčešće primenjivani kontinualni postupci su Lurgijeva tehnologija homogeno katalizovane transesterifikacije (Biswas i sar. 2008) sa nizom od dva mešač-odvajača i Esterfip proces sa dva reaktora bez mešanja i heterogenim katalizatorom (Bournay i sar. 2005). Reakcioni uslovi, koji utiču na brzinu sinteze estara su temperatura, molski odnos alkohol:ulje, količina katalizatora i brzina mešanja. Sporedna reakcija saponifikacije, koja se javlja u slučaju sirovina sa većim

sadržajem SMK, troši katalizator, što smanjuje prinos estara i otežava njihovo razdvajanje od glicerola. Voda, formirana tokom obrazovanja sapuna ili prisutna u sirovinama, može hidrolizovati TAG u DAG i MAG, pri čemu nastaju SMK.

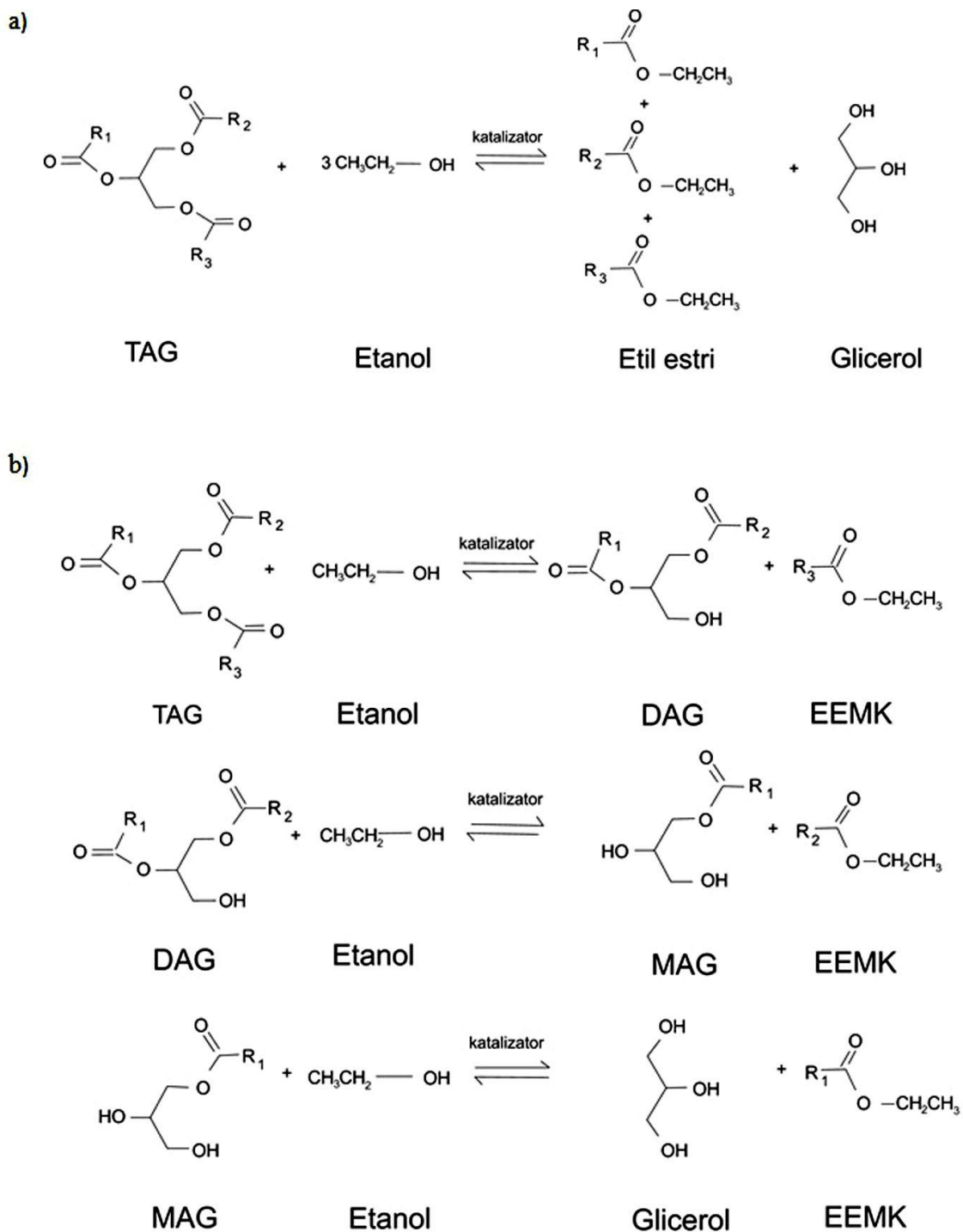
Kako su alkohol i ulje nemešljive tečnosti, nastaje heterogena smeša i reakcija se odvija na granici dveju faza. Zbog ograničenja prenosa mase između faza (Atadashi i sar. 2012; Mandolesi de Araújo i sar. 2013; Sadeghinezhad i sar. 2013), brzina reakcije je, naročito na početku mala, što se može poboljšati mešanjem reakcione smeše i povećanjem temperature reakcije. Međutim, na ovaj način se povećava potrošnja energije. Porastom temperature od 10 °C povećava se rastvorljivost komponenata (alkohola i ulja) od 2% do 3% (Ferella i sar. 2010; Khan i sar 2015; Lotero i sar. 2005).

Jednostavna i efikasna tehnologija poboljšanja prenosa mase u reakciji transesterifikacije, koja je privukla pažnju istraživača, jeste dodavanje kosolventa (obično organski rastvarač) reakcionoj smeši. Na ovaj način se povećava uzajamna mešljivost reaktanata, odnosno kontaktna površina, i obezbeđuje pseudo-homogeni reakcioni sistem (Boocock i sar. 1996; Todorović i sar. 2013). Primena kosolventa u odgovarajućoj količini može doprineti skraćenju vremena trajanja reakcije i smanjenju količine katalizatora, molskog odnosa alkohol:ulje i reakcione temperature (Alhassan i sar. 2014; Luu i sar. 2014; Thanh i sar. 2013). Kao kosolventi u reakcijama transesterifikacije korišćeni su aceton (Thanh i sar. 2013), dihlor-benzen (Alhassan i sar. 2014), dietil-etar (Luu i sar. 2014), hlorbenzen (Babaki i sar. 2015) i THF (Todorović i sar. 2013). Najčešće korišćeni kosolventi su organski rastvarači, sa tačkom ključanja bliskoj tački ključanja korišćenog alkohola. U dosadašnjim istraživanjima, uglavnom homogeno katalizovane transesterifikacije, sledeći organski rastvarači su korišćeni kao kosoventi: etilacetat, *n*-heksan (Todorović i sar. 2013), *terc*-butil metil etar (Ataya i sar., 2006, Guan i sar., 2009), diizopropil etar (Ataya i sar. 2006), dimetil etar (Guan i sar.2009). Etri su dobri kosolventi, jer povećavaju međufaznu površinu između alkohola i ulja, pošto imaju polarni i nepolarni deo (Casas i sar. 2010). Todorović i sar. (2013) su koristili THF (do 50% u odnosu na masu ulja) kao kosolvent u transesterifikaciji suncokretovog ulja u prisustvu KOH kao katalizatora. Prinos metilestara masnih kiselina od 90% postignut je korišćenjem THF u količini 50% (u odnosu na masu ulja) na reakcionoj temperaturi 20°C. Pored toga, sirovi biodizel je uspešan kosolvent u transesterifikaciji u prisustvu CaO kao katalizatora (Todorović i sar. 2019).

2.2. Etanoliza biljnih ulja i poređenje sa metanolizom

U transesterifikaciji se najčešće koriste alkoholi sa kratkim lancima, kao što su metanol, etanol i butanol. Izbor alkohola se zasniva na analizi troškova i razmatranju prinosa. Metanol se dobija sintetičkim putem, dok se etanol dobija fermentacijom prehrambenih useva bogatih šećerom, najčešće kukuruza. Etanol se može proizvoditi i iz poljoprivrednih obnovljivih izvora, čime se postiže potpuna nezavisnost od alkohola na bazi nafte u reakciji transesterifikacije. Etanol je poželjniji rastvarač od metanola zbog boljeg rastvaranja ulja, zbog čega se koristi kao pogodan alkohol za transesterifikaciju biljnih ulja. Stoga, za proizvodnju EEMK umesto MEMK postoji znatan interes, jer pored ekološke prednosti, atom ugljenika više u EEMK, koji obezbeđuje molekul etanola, blago povećava toplotni sadržaj i cetanski broj (Vicente i sar 2007). Sa ekološke tačke gledišta, upotreba EEMK je povoljnija od upotreba MEMK. Prema emisijama azotnih oksida i CO i gustine dima, EEMK imaju manje negativne efekte na životnu sredinu u poređenju sa MEMK (Makareviciene i Janulisu 2003). Kada se motor napaja čistim etil estri ulja uljane repice umesto dizelom fosilnog porekla, emisija nesagorelih ugljovodonika se smanjuje za 53%, CO emisije za 7,2%, a gustina dima za 72,6%. Takođe, kada se umesto fosilnog dizel goriva koristi etil estar uljane repice, emisija CO₂, koje doprinose efektu staklene bašte, smanjena je za 782,87 g/kVh. Pored toga, etil estri uljane repice brže se razgrađuju u životnoj sredini od metil estra ulja uljane repice, posebno kada se meša sa fosilnim dizel gorivom (Makarareviene i Janulisu, 2003). Tačke paljenja EEMK veće su nego kod dizel goriva, što predstavlja bezbednosnu garanciju sa stanovišta rukovanja i skladištenja (Anastopoulos i sar. 2009).

Etanoliza je reverzibilna hemijska reakcija između TAG i etanola, pri čemu nastaju EEMK (glavni proizvod), i glicerol (sporedni proizvod). Ova reakcija sastoji se od tri uzastopne reverzibilne reakcije. Iako je metanol najčešće korišćen alkohol u transesterifikaciji ulja u velikom broju istraživanja, poslednjih godina značajna pažnja istraživača usmerena je ka primeni etanola (Troter 2018). Na slici 2.1a prikazana je reakcija etanolize u kojoj jedan mol TAG reaguje sa tri mola etanola, pri čemu nastaju tri mola etil estara masnih kiselina (EEMK) i jedan mol glicerola. Reakcija je povratna i uzastopna, pri čemu u nizu od tri uzastopne reakcije reaguje po jedan mol etanola (slika 2.1.b).



Slika 2.1 Etanoliza TAG: a) ukupna reakcija i b) tri uzastopne reverzibilne reakcije (R₁, R₂ i R₃ – alkil grupe masnih kiselina)

Kako bi se ravnoteža reakcije pomerila u desno ka formiranju krajnjeg proizvoda, neophodan je višak etanola (obično početni molski odnos etanol:ulje 6:1 ili veći). Na kraju reakcije nastaje uljno-estarska faza, kao gornji sloj, koju najvećim delom čine nastali EEMK i

malih količina neizreagovalih TAG, DAG i MAG, i alkoholna faza, kao donji sloj, koju čine glicerol i višak etanola.

S obzirom da se etanol dobija iz poljoprivrednih proizvoda i nije štetan za okolinu, etanol je prihvatljiviji za upotrebu u transesterifikaciji u odnosu na metanol. Kako je etanol skuplji i manje reaktivan od metanola, a separacija dobijenih etil estara otežana (Stamenković i sar. 2011; Veličković i sar. 2016), metanol se najčešće koristi u reakcijama transesterifikacije. U industrijskoj proizvodnji biodizela uglavnom se koristi metanol zbog niske cene, manje potrošnje energenata, jer se reakcija odvija na umerenim temperaturama, i lakšeg razdvajanja proizvoda reakcije.

Na brzinu reakcije etanolize i prinos EEMK utiče izbor sirovina, prisustvo i tip katalizatora i reakcioni uslovi. Blaži reakcioni uslovi (niži pritisak i temperatura) su potrebni kod katalizovane etanolize za razliku od nekatalizovane. Na prinos EEMK utiče i prisustvo vode u reakcionoj smeši (Bikou i sar. 1999). S obzirom da etanolizom biljnih ulja nastaju stabilne emulzije, razdvajanje estarske i etanolno–glicerolne faze je otežano (Anastopoulos i sar. 2009; Černoch i sar. 2009; Domingos i sar. 2008), pa prisustvo MAG, DAG i sapuna otežava izdvajanje proizvoda (Černoch i sar. 2009; Domingos i sar. 2008). Uklanjanje neizreagovanog etanola iz reakcione smeše nakon završetka etanolize može se izvršiti uparavanjem pod vakuumom (Černoch i sar. 2009, Domingos i sar. 2008) ili običnom destilacijom (Anastopoulos i sar. 2009). Nastali glicerol može se ukloniti gravitacionom separacijom. Dodavanjem glicerola (Anastopoulos i sar. 2009) ili vode (Černoch i sar. 2009) u estarsku fazu može se olakšati izdvajanje glicerola. Separacija proizvoda se može olakšati i upotrebom smeše metanola i etanola u alkoholizi (Issariyakul i sar. 2007).

Upotreba etanola ima i negativne strane. Pre svega, sinteza EEMK katalizovana bazom je sporija od sinteze MEMK (Zhou i sar. 2003). Takođe, separacija MEMK je lakša od separacije EEMK zbog stvaranja stabilne emulzije tokom etanolize. Metanol i etanol se ne mešaju sa triacilglicerolima na sobnoj temperaturi, pa se reakciona smeša obično mehanički meša da bi se ubrzao prenos mase, pri čemu se formira emulzija. U slučaju metanolize, ove emulzije se brzo i lako eliminišu, pri čemu se stvara donji sloj bogat glicerolom i gornji sloj bogat MEMK-a. U etanolizi, ove emulzije su stabilnije i komplikuju odvajanje i prečišćavanje EEMK (Sanli i Canakci 2008). Pored toga, cena etanola je veća, a čistoća manja. Ako se za transesterifikaciju koriste dugolančani alkoholi, tada je reakciona temperatura viša nego kod metanola (Sanli i Canakci 2008) i koristi se veći odnos ulje:alkohol (Sanli i Canakci 2008). U slučaju primene 2-propanola ne može se dobiti visok

prinos biodizela, zbog razgranatog lanca, a potrebna je, kao i uslučaju 1-butanola, visoka temperatura da bi se alkalni katalizator rastvorio (Sanli i Canakci 2008).

2.3. Katalizatori

Za aktiviranje reakcije transesterifikacije koriste se hemijski (kiseli i bazni) i biološki katalizatori. Na osnovu rastvorljivosti u reakcionoj smeši, katalizatori mogu biti homogeni (baze ili kiseline) i heterogeni (čvrsti kiseli i čvrsti bazni katalizatori), tako da transesterifikacija u zavisnosti od primenjenog katalizatora može biti homogena ili heterogena katalizovana.

Kiseline korišćene kao katalizatori u reakcijama transesterifikacije omogućavaju upotrebu ulja sa većim sadržajem SMK (Fukuda i sar. 2001). Mogućnost kiselih katalizatora da istovremeno katalizuju reakciju esterifikacije SMK i transesterifikacije TAG (Goto i sar. 1991) je značajna prednost kod sirovina sa većim sadržajem SMK. Sumporna, fosforna, hlorovodonična i sulfonska kiselina se koriste u reakcijama esterifikacije i transesterifikacije (Fukuda i sar. 2001) Zbog niske cene i dehidratacionog svojstva, sumporna kiselina se pokazala kao najpoželjniji kiseli katalizator. Upotrebom kiselih katalizatora dobijaju se visoki prinosi, ali je brzina reakcije suviše spora, potrebna je viša temperatura, zahteva se veći molarni odnos ulja i alkohola i produženo trajanje reakcije (više od 3 h) (Marchetti i sar. 2007; Zheng i sar. 2006). Usled veće temperature reakcije, moguće je nastajanje sporednih proizvoda reakcije. Generalno, ovi katalizatori su korozivniji od baznih katalizatora.

U dosadašnjim istraživanjima najčešće primenjivani bazni katalizatori su NaOH (Fadhil i sar. 2015; Guan i sar. 2009; Martinez-Guerra i sar. 2014; Sánchez i sar. 2012; Wu i sar. 2016;) i KOH (Alhassan i sar. 2014; Encinar i sar. 2016; Fadhil i sar. 2015; Kumar i sar. 2011; Luu i sar. 2014; Park i sar. 2009; Religia i Wijanarko 2015; Thanh i sar. 2013) i CH_3ONa (Fadhil i sar. 2015) i CH_3OK (Celante i sar.2018; Patrylak i sar 2019). Kod bazno katalizovane transesterifikacije, stvarni katalizator je metoksidni jon, koji nastaje reakcijom baze i alkohola. Ako se koriste hidroksidi prilikom dobijanja metoksidnog jona, oslobađa se molekul vode koji dovodi do reakcije hidrolize triacilglicerola u diacilglicerole i SMK koje odmah reaguju sa bazom gradeći sapune (Ma i Hanna.1999). Sapun u većoj količini može se gelirati i stvoriti polučvrstu masu koju je vrlo teško ukloniti. To dovodi do smanjenja prinosa alkil estara, a takođe i otežava razdvajanje faza. U sistemu se može tolerisati izvesna količina vode jer je RO^- jača baza od OH^- , pa se reakcija transesterifikacije javlja većom brzinom od saponifikacije glicerola, što dovodi do stvaranja SMK. Kao rezultat male brzine reakcije, tokom transesterifikacije nastaju samo vrlo male količine SMK, ako je reakcija na početku

bez vode. Natrijum-hidroksid je bolji katalizator od kalijum-hidroksida jer se brže rastvara u metanolu. Pored toga, NaOH ima nižu cenu i veću čistoću i potrebna je relativno mala količina u poređenju sa KOH. (Fukuda i sar. 2001). Primenom KOH manje se grade sapuni, pa je manji gubitak MEMK rastvorenih u glicerolnom sloju (Vicente i sar.2004). Velika prednost upotrebe KOH kao katalizatora je što se glicerolni sloj može tretirati fosfornom kiselinom, i dobija se kalijum-hidrogen-fosfat, a on može da se koristi kao veštačko đubrivo (Stamenković 2008). Ovi katalizatori imaju niz prednosti u odnosu na kisele katalizatore, kao što su velika katalitička aktivnost, tj. velika brzina reakcije pri blagim reakcionim uslovima (40 do 65° C i atmosferski pritisak) i stoga se i komercijalno koriste (Pena i sar. 2009). U transesterifikaciji katalizovanoj alkalijama, čak iako su biljna ulja i alkohol bez vode, nastaje voda zbog reakcije NaOH i metanola. Prisustvo vode dovodi do formiranja sapuna hidrolizom triacilglicerola, što smanjuje prinos biodizela i utiče na kvalitet proizvoda. Iz ovog razloga, primena baznih katalizatora ograničena je na ulja sa nižim sadržajem SMK i bez prisustva vode (Ma i Hanna 1999). Sirovine sa većim sadržajem SMK mogu biti upotrebljene u baznoj metanolizi nakon odgovarajućeg pretretmana (esterifikacija masnih kiselina u prisustvu kiselog katalizatora). Sapuni dovode do smanjenja količine aktivnog katalizatora u reakcionoj smeši, a njihovo prisustvo povećava viskoznost reakcione smeše i otežava separaciju glicerola (Ma i Hanna, 1999). Pored brojnih prednosti upotrebe baznih homogenih katalizatora, postupak izdvajanja katalizatora nakon reakcije nije jednostavan i generiše velike količine otpadnih voda, što povećava ukupne troškove procesa (Stamenković 2008). Zbog svih navedenih činjenica, ukupni troškovi proizvodnje biodizela koja se zasniva na homogenoj katalizi još nisu dovoljno konkurentni u poređenju sa troškovima proizvodnje fosilnog dizel goriva.

Jedan od načina smanjenja troškova proizvodnje biodizela je razvoj heterogenih katalizatora. Lako se izdvajaju iz reakcione smeše, što smanjuje troškove njihove separacije i prečišćavanja proizvoda reakcije i količinu otpadnih voda (Romero i sar. 2011). Primena heterogenih katalizatora u proizvodnji biodizela nosi brojne prednosti u poređenju sa homogenim katalizatorima. Korišćenjem heterogenih katalizatora u reakcijama transesterifikacije smanjuje se nastajanje sapuna usled neutralizacije SMK i saponifikacije TAG (Romero i sar. 2011). Takođe, čvrsti katalizator se može koristiti više puta (Stamenković 2008). Jeftini heterogeni katalizatori pomažu u smanjenju ukupnih troškova proizvodnje biodizela (Endalew, 2011). U odnosu na homogenu alkoholizu, heterogena alkoholiza ima manju brzinu reakcije zbog difuzionih ograničenja, jer se reakcija odvija u trofaznom sistemu tečno-tečno-čvrsto. Budućnost upotrebe heterogeno katalizovane

alkoholize leži u razvoju katalitički aktivnijih i stabilnijih sistema i optimizaciji reakcionih uslova. Katalitička aktivnost heterogenih katalizatora zavisi od njihove prirode, veličine i specifične površine čestica, zapremine i prečnika pora, vrste nosača, vrste prekursora aktivnog katalizatora, načina pripreme i aktivacije katalizatora, kao i reakcionih uslova transesterifikacije (Li i Rudolph, 2008; Miladinović i sar. 2010).

Kao bazni heterogeni katalizatori u reakciji transesterifikacije koriste se oksidi zemnoalkalnih metala BeO, MgO, CaO, SrO i BaO. Chouhan i sar. (2011) su uspešno koristili MgO kao heterogen katalizator. Primenom SrO, koji ima visoku bazičnost i dugi vek dobijaju se prinosi MEMK 95% (Liu i sar. 2007). CaO je ekološki prihvatljiv katalizator koga karakteriše velika aktivnost, duži vek i umereni reakcioni uslovi (Borges i sar. 2012). Generalno, krečnjak je najvažnija sirovina za proizvodnju CaO. Pored toga upotrebljavaju se CaNO_3 i Ca(OH)_2 . Mnoge otpadne materije bogate kalcijumom dostupne u prirodi, se mogu koristiti kao sirovina za sintezu katalizatora, kao što su ljuske kokošnjih jaja, školjke, puževi i kosti. Na taj način se minimizira problem odlaganja otpada i istovremeno proizvode visoko isplativi katalizatori (Viriya-empikul i sar. 2010). Kombinacijom sa različitim materijalima, kao što su La_2O_3 (Kim i sar. 2010), CaTiO_3 , CaMnO_3 i $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Endalew i sar. 2011, Kawashima i sar. 2008), moguće je povećati aktivnost CaO. Među njima, CaZrO_3 i CaO-CeO_2 pokazali su veliku stabilnost i prinos (Endalew i sar. 2011, Kawashima i sar. 2008). Različite jonoizmenjivačke smole su, takođe, našle primenu kao katalizatori u reakcijama transesterifikacije, npr. Amberlyst-26 (Ilgen i sar. 2009) ili Dowex monosphere 550A (Marchetti i sar. 2010).

Enzimski katalizovana alkoholiza predstavlja postupak transesterifikacije ulja u prisustvu biokatalizatora, koji poslednjih godina zauzimaju značajno mesto u istraživanju postupaka dobijanja biodizela. Enzimi lipaze pokazuju katalitičku aktivnost pri blagim uslovima reakcije: niska temperatura i mala količina alkohola. Velika prednost lipaza je i što se mogu koristiti kod ulja sa visokim sadržajem SMK, jednostavnija je separacija i prečišćavanje biodizela i postoji mogućnost višestrukog korišćenja. Enzimi se mogu uzastopno koristiti do sedam puta, pri čemu se ostvaruju prinosi biodizela veći od 80% (Azócar i sar. 2014). Nedostaci primene enzima kao katalizatora su njihova visoka cena, veoma spora reakcija, kao i njihova osetljivost na prisustvo veće količine alkohola.

Eutektički rastvarači i jonske tečnosti se koriste kao katalizatori u reakcijama transesterifikacije vrlo uspešno. Eutektički rastvarači imaju različite uloge u proizvodnji biodizela, i to kao katalizatori, kosolventi i rastvarači za prečišćavanje sirovog biodizela. Eutektički rastvarači $\text{ChCl}:\text{ZnCl}_2$ (1:2) ili $\text{ChCl}:\text{FeCl}_3$ (1:2) su primenjeni kao katalizatori u

transesterifikaciji palminog ulja, pri čemu su postignuti prinosi estara 70,4% i 67,4%, redom (Isahak i sar. 2011). Jonske tečnosti su organske tečnosti koje sadrže samo jone, pa se mogu lako dizajnirati odabirom odgovarajućih početnih hemikalija, tako da budu u tečnom stanju na ili ispod sobne temperature. Jonska tečnost 1-(propil-3-sulfonat) imidazolijum-hidrogensulfat ($[\text{SO}_3\text{H}-(\text{CH}_2)_3-\text{HIM}][\text{HSO}_4]$) imobilisana na površini čestica $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{SiO}_2$, primenjena u transesterifikaciji sojinog ulja daje prinos od oko 90% posle 6 h (Wu i sar. 2014). Najnovija istraživanja procesa dobijanja biodizela usmerena su na upotrebu jonskih tečnosti zbog njihove velike katalitičke aktivnosti, lakog izdvajanja i mogućnosti ponovne primene. Mogućnost ponovne primene jonskih tečnosti daje im odliku heterogenih katalizatora. Pored toga, jonske tečnosti se svrstavaju u homogene katalizatore, jer su u istoj fazi kao i reaktanti (Troter 2016).

2.4. Rastvarači

Rastvorljivost se definiše kao koncentracija zasićenog rastvora rastvorene supstance (rastvorka) u rastvaraču koja je u ravnoteži na određenoj temperaturi i pritisku. Dve supstance se rastvaraju jedna u drugoj kada su međumolekulske sile privlačenja između čestica rastvarača i čestica supstance koja se rastvara jače od privlačnih sila između čestica rastvarača i takođe, jače od privlačnih sila između čestica supstance koja se rastvara. Rastvorljivost zavisi od prirode supstance, prirode rastvarača, temperature. Rastvaranje tečnih i čvrstih supstanci u tečnostima može, a i ne mora biti spontan proces. Prilikom rastvaranja mnogih jedinjenja dolazi do apsorpcije toplote, odnosno entalpija rastvaranja je pozitivna, pošto je energija potrebna za razaranje kristalne rešetke veća od energije hidratacije. Po pravilu, rastvorljivost tečnih i čvrstih supstanci u tečnim rastvaračima se povećava sa porastom temperature. Rastvaranje je od izuzetnog značaja za karakterizaciju neke supstance. Vrlo je bitno znati u kom rastvaraču se neka supstanca rastvara. To se najlakše može predvideti na osnovu parametara rastvorljivosti. Lakoća kojom se molekuli rastvarača mogu odvojiti jedan od drugog da bi formirali šupljine je važan faktor rastvorljivosti. Klasifikacija rastvarača prema hemijskoj prirodi omogućava izvesno predviđanje o tome u kom će se rastvaraču izvesna supstanca rastvoriti, po pravilu „slično se u sličnom rastvara“, tj. polarne supstance se rastvaraju u polarnim rastvaračima i obrnuto, nepolarne supstance se rastvaraju u nepolarnim rastvaračima. Na osnovu hemijskih veza u rastvaračima oni se mogu podeliti na: molekulske tečnosti (kovalentna veza), jonske tečnosti (jonska veza) i atomske tečnosti (metali sa niskom tačkom topljenja). Od molekulskih tečnosti treba izdvojiti vodu kao najvažniji rastvarač. Nevedeni rastvarači koji su podeljeni na alifatične i aromatične obuhvataju: alkohole, aldehide, ketone, karboksilne kiseline, etre, amine, amide, sulfone,

sulfokside i druge klase organskih jedinjenja. Poznavanjem strukture rastvarača moguće je predvideti da li će doći do neželjenih reakcija između rastvarača i rastvorene supstance (Reichardt, 2003). Tečni kristali ili mezomorfna jedinjenja zaslužuju posebnu pažnju. Za razliku od običnih izotropičnih tečnosti, koje imaju potpuno slučajni raspored molekula, tečni kristali imaju značajnu uređenost molekula. Tečni kristali se mogu klasifikovati na liotropске i termotropске u zavisnosti od načina generisanja mezomorfne faze. Liotropski tečni kristali nastaju dodatkom određene količine polarnog rastvarača u amfifilnu supstancu. Termotropски tečni kristali pak nastaju variranjem temperature (Demus i sar. 1999).

Rastvarači se mogu podeliti i na osnovu odgovarajućih vrednosti njihovih fizičkih konstanti: tačke topljenja i tačka ključanja, pritiska pare, toplote isparavanja, indeksa refrakcije, gustine, viskoznosti, površinskog napona, dipolnog momenta, polarizabilnosti, specifične provodljivosti i dr. Na osnovu tačke ključanja rastvarači se dele na: one koji imaju nisku tačku ključanja (<100 °C), srednju (100 °C do 150 °C) i visoku (>150 °C) na pritisku od 1 bar. Na osnovu isparljivosti, koristeći dietil-etar kao referencu (njegov broj isparljivosti jednak je 1 na 20 °C i relativnoj vlažnosti 65 g·kg⁻¹), rastvarači se mogu podeliti na: visoko isparljive (broj isparavanja <10), srednje (broj isparavanja od 10 do 35), nisko isparljive (od 35 do 50) i veoma nisko isparljive (>50). Koristeći viskoznost kao kriterijum rastvarači se dele na nisko viskozne, kada je njihov dinamički viskozitet <2 mPas na 20 °C, srednje viskozne (2 - 10 mPas) i veoma viskozne (<10 mPas) (Reichardt, 2003).

Stepen rastvaranja neke supstance u rastvaraču može se proceniti pomoću Trutonove konstante (Nash, 1984). Pri normalnoj temperaturi ključanja (T_{bp}), dolazi do isparavanja sa standardnim molarnim promenama entalpije (ΔH_{bp}^0) i entropije (ΔS_{bp}^0), iz kojih je izvedeno Trutonovo pravilo (jednačina 2.1):

$$\Delta S_{bp}^0 = \Delta H_{bp}^0 / T_{bp} \approx 21 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ ili } 88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2.1)$$

Ovo pravilo važi za većinu nepolarnih tečnosti a odstupanja se javljaju kod polarnih tečnosti i tečnosti sa izraženim vodoničnim vezama. Jako polarni rastvarači (tj. HF, voda, HNO₃, NH₃, alkoholi, karboksilne kiseline) imaju Trutonovu konstantu koja je viša od srednje vrednosti 88 J mol⁻¹ K⁻¹ za razliku od benzena ili dietil-etra. Rastvaranje se dešava kada je slobodna energija mešanja ΔG_m negativna. Ova je vrednost na osnovu Gibbs-ove jednačine povezana sa ΔH_m i ΔS_m (jednačina 2.2) na sledeći način:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (2.2)$$

Pošto je ΔS_m pozitivna, znak ΔG_m je određen vrednošću ΔH_m . Jedan od teorijskih pristupa za procenu stepena mešanja različitih materijala zasniva se na određivanju razlike

između parametara rastvorljivosti. Ovaj koncept je prvi put predstavljen od strane Skačard-a i Hildebrand-a koji su izveli jednačinu za izračunavanje energije mešanja (ΔE_m) rastvorene supstance i rastvarača (jednačina 2.3):

$$\Delta E_m = (n_1 V_1 + n_2 V_2) ((\Delta E_1^V / V_1)^{1/2} - (E_2^V / V_2)^{1/2})^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (2.3)$$

gde su: n - molski udeli, V - zapremina, ΔE_v - energija isparavanja i φ - zapreminski udeli, a indeksi 1 i 2 se odnose na molekule rastvarača i rastvorene supstance, respektivno. Hildebrand je za male molekule uveo veličinu $\Delta E_v / V_m$ koja predstavlja energiju potrebnu da se jedinična zapremina molekula potpuno udalji od svojih suseda do beskonačne razdvojenosti (stanje idealnog gasa) i nazvao je gustina kohezione energije (koheziona energija po jedinici zapremine). Gustina kohezione energije može biti transformisana u Hildebrandov parametar rastvorljivosti, (δ) koji predstavlja kvadratni koren gustine kohezione energije (jednačina 2.4):

$$\delta = \sqrt{\Delta E_v} / V_m \quad (2.4)$$

Hildebrand-ova jednačina koja povezuje ΔH_m sa parametrom rastvorljivosti je sledeća (jednačina 2.5):

$$\Delta H_m = V_m \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 \delta_2)^2 \quad (2.5)$$

gde je V_m - ukupna zapremina rastvora, φ - zapreminski udeli i δ - parametri rastvorljivosti, a indeksi 1 i 2 se odnose na molekule rastvarača i rastvorene supstance, respektivno. Iz ove jednačine se vidi da je $\Delta H_m = 0$ za $\delta_1 = \delta_2$. To praktično znači da je supstanca dobro rastvorna u nekom rastvaraču ako parametar rastvorljivosti te supstance δ_2 ima istu vrednost kao i parametar rastvorljivosti rastvarača δ_1 . Parametar rastvorljivosti smeše rastvarača i kosolventa se izračunava sledećom jednačinom:

$$\delta_m = n_1 \delta_1 + n_2 \delta_2 \quad (2.6)$$

gde su n_1 i n_2 - molske frakcije rastvarača i kosolventa a δ_1 i δ_2 - parametri rastvorljivosti rastvarača i kosolventa. Ovo pravilo daje dobre rezultate samo u slučaju kada se radi o rastvaranju nepolarnih supstanci u nepolarnim rastvaračima. Hildebrand-ov parametar rastvorljivosti ne daje detalje o tipu interakcija koji se javljaju kod rastvarača sa vodoničnim vezama i polarnim rastvaračima. Za ovakve rastvarače ukupni parametar rastvorljivosti je raščlanjen na pojedinačne komponente koje ukazuju na tipove interakcija koje su uslovljene disperzionim silama, polarnim silama i vodoničnim vezama (Hansen, 1967). Ukupni parametar rastvorljivosti, δ , predstavlja kvadratni koren zbira parcijalnih parametara rastvorljivosti (jednačina 2.7):

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (2.7)$$

gde je δ_t - ukupni parametar rastvorljivosti, dok δ_d , δ_p i δ_h predstavljaju parcijalne Hansen-ove parametre rastvorljivosti koji potiču od disperzionih sila, polarnih sila i vodoničnih veza, respektivno (Hansen, 1967). Smešama sa nižom vrednošću $\Delta\delta_t$ predviđa se viši stepen mešanja.

Polarnost rastvarača utiče na rastvorljivost supstanci. Pojam „polarnost“ je izvedena iz dielektričnog pristupa, a vezana je za uticaj rastvarača i rastvorljivosti. To je osnova za pojam „slično se u sličnom rastvaraču“. Problem je kako definisati šta se podrazumeva pod „sličnim“. U početku je „polaritet“ bio isključivo vezan sa dielektričkim svojstvima rastvarača. Jasno je da ni dielektrična konstanta ni dipolni moment ne mogu definisati polaritet. Razlog za to je što postoje tečnosti čiji molekuli nemaju dipolni moment ali ipak imaju polarne veze, tj. nepolarni rastvarači (Reichardt, 2003). Uopšteno, unošenje nepolarnih molekula (kao što su ugljovodonici ili plemeniti gasovi) ili nepolarnih ostataka u inače polarnim molekulima (kao što su alkilni bočni lanci u biopolimerima) u vodu, dovodi do smanjenja stepena slobode (prostornog, orijentacionog, dinamičkog) susjednih molekula vode. Ovaj efekat se naziva hidrofobni efekat ili hidrofobna hidratacija. Hidrofob znači „strah od vode“. Stoga treba imati na umu da je interakcija hidrofobnih molekula i molekula vode zapravo privlačna zbog disperzijskih interakcija. Međutim, interakcija voda/voda je mnogo povoljnija. Molekuli vode jednostavno mnogo vole sebe da bi se neka druga jedinjenja našla na njihovom putu. (Reichardt, 2003).

Empirijski parametar hidrofobnosti izveden je iz merenja raspodele organske supstance između dve nemešljive tečnosti. Hidrofobni ili lipofilni karakter organskih jedinjenja igra važnu ulogu u njihovoj sposobnosti da se mešaju. Iz tog razloga napravljeni su sistematski prikazi odgovarajućih numeričkih konstanti za procenu hidrofobnog karaktera organskih jedinjenja. Parametar hidrofobnosti koji se pokazao prilično vrednim u oblastima toksikologije, farmakologije i naukama o životnoj sredini je Hansch-Leo-ov 1-oktanol/voda particioni koeficijent $K_{o/w}$ ili $P_{o/w}$, kao što je definisano u jednačini (jednačina 2.8):

$$K_{o/w} = \frac{c_i(1\text{-oktanol})}{c_i(\text{voda})} = P_{o/w} \quad (2.8)$$

gde su c_i (1-oktanol) i c_i (voda) - molarne ravnotežne koncentracije rastvorene supstance u 1-oktanolu i vodi, respektivno. Particioni koeficijent oktanol/voda često se koristi kao parametar hidrofobnosti u obliku $\log P_{o/w}$. Poznati su particioni koeficijenti velikog broja organskih jedinjenja, koja se obično koriste kao organski rastvarači. Na primer $\log P_{o/w}$

vrednost 3,90 za n-heksan znači da se ovaj hidrofobni rastvarač uglavnom nalazi u 1-oktanolnoj fazi, dok je vrednost $\log P_{o/w}$ od -1,35 za dimetil-sulfoksid otkriva hidrofilnost ovog rastvarača. Na primer, $\log P_{o/w}$ je dobra mera lakoće kojom lekovi prodiru u membrane i vezuju se za hidrofobne površine. Koristeći koeficijente podele 1-oktanol/voda za aromatična jedinjenja, Hanch je takođe definisao parametar hidrofobnosti π_x za organsku grupu X (prema jednačini 2.9):

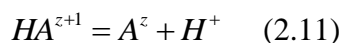
$$\pi_x = \log P_{o/w}^{C_6H_6X} - \log P_{o/w}^{C_6H_6} \quad (2.9)$$

$P_{o/w}^{C_6H_6X}$, $P_{o/w}^{C_6H_6}$ su particioni koeficijenti između 1-oktanela i vode za C_6H_6X i C_6H_6 , respektivno. Pozitivna vrednost π_x znači da supstituent X favorizuje organsku fazu, dok negativna vrednost favorizuje rastvaranje u vodi (Reichardt, 2003).

Rastvarači se mogu podeliti i na osnovu kiselosti. Merilo kiselosti je konstanta disocijacije odgovarajućeg rastvarača. Za rastvarače koji su rastvorni u vodi i ako se radi sa razblaženim rastvorima, konstanta kiselosti se određuje titrimetrijski ili merenjem pH rastvora pH metrom. Određivanje konstanti kiselosti slabih kiselina ili baza zahteva jako kiseo ili jako alkalni rastvor pa je zbog toga merenje pH neprecizno. Za takve slučajeve koristi se Hammett-ova funkcija kiselosti, koja se može definisati na sledeći način (jednačina 2.10):

$$H_o = pK_{BH^+} + \log\left(\frac{[B]}{[BH^+]}\right) \quad (2.10)$$

H_o je jednako pH samo u jako razblaženim rastvorima i odražava težnju datog rastvarača da preda proton neutralnoj bazi koja ne učestvuje ni u jednoj drugoj reakciji. U većini slučajeva ne zavisi od indikatora koji se koriste za njeno određivanje, kao ni od sastava rastvora. H_o nekog rastvarača se često određuje spektrofotometrijski merenjem koncentracijskog odnosa konjugovanog indikatorskog para, ako je poznata konstanta kiselosti indikatora. Na osnovu Brønsted-Lowry-ve definicije, kiseline (HA^{z+1}) se mogu definisati kao donori a baze (A^z) kao akceptori protona (jednačina 2.11):



Jačina kiseline i baze zavisi od sredine u kojoj se odgovarajuća kiselobazna supstanca nalazi (jednačina 2.12):



2.4.1. Kosolventi

Kosolventi su rastvarači koji se u malim količinama dodaju primarnom rastvaraču, da bi se povećala mešljivost između faza koje se ne mešaju. Kosolvent se može mešati sa obe faze, pri čemu se formira homogena faza- rastvor.

Najčešća primena kosolvenata je u hemijskim istraživanjima koja se odnose na farmaceutsku industriju i zaštitu životne sredine. U farmaceutskoj industriji se koriste za rastvaranje hidrofobnih molekula tokom ekstrakcije i formulacije lekova. Najrasprostranjenija je primena netoksičnih rastvarača sa vodom za proizvodnju formulacija koje mogu da rastvaraju hidrofobne molekule. Rastvorljivost u vodi leka za artritis koji sadrži aktivnu supstancu etorikoksib je bilo značajno poboljšano dodavanjem polietilen-glikola (PEG 400), propilen-glikola (PG) i glicerola kao kosolvenata (Nayak i Panigrahi, 2012). Kamel i sar. (2017) su analizirali efekte etanola kao kosolventa u procesu adsorpcije leka Flutamida. Utvrđeno je da se polaritet ovog kompleksa povećava u prisustvu rastvarača u vodi, što sugeriše mogućnost solvatacije i njihove disperzije u živom sistemu. Istraživanja rastvorljivosti antipsihotičkog leka risperidona, koji je slabo rastvoran u vodi, u smešama kosolvenata i vode pokazali su da se njegova rastvoljivost u vodi može poboljšati dodavanjem kosolventa (Shakeel i sar. 2014).

Tirado i sar. (2018) su koristili kosolvente da poboljšaju efikasnost ekstrakcije oleinske i linolne kiseline iz biljnog materijala superkritičnim CO₂. Primenili su osam organskih rastvarača koji se koriste u proizvodnji hrane i farmaceutskih proizvoda. Najbolji rastvarači za solubilizaciju obe masne kiseline bili su alkoholi kratkog lanca, etanol i metanol. Eksperimentalno je potvrđeno da je poboljšanje mešljivosti rastvora u natkritičnoj smeši maksimalno pri niskim pritiscima i niskim koncentracijama rastvarača što je u skladu sa Hansenovom teorijom. Couto i sar. (2009) su, takođe, potvrdili da dodatak etanola kao kosolventa pri superkritičnoj ekstrakciji ugljen dioksidom poboljšava prinos u ekstrakciji oleinske kiseline iz korišćene kafe.

Danas su istraživanja procesa ekstrakcije usmerena na razvoj novih strategija za postizanje održivih procesa razdvajanja, koje promovišu upotrebu alternativnih “zelenih” rastvarača iz obnovljivih izvora. “Zeleni” rastvarači su se pojavili kao opcija koja može zameniti isparljive i toksične organske rastvarače, ali bi trebalo da zadrže ista ekstrakciona svojstva i tehnološke karakteristike. Hansenovi parametri rastvorljivosti uspešno su korišćeni kao presudan korak u izboru rastvarača za zamenu (Sánchez-Camargo i sar. 2019). Asl i sar. (2020) su analizirali efekte modifikovanih metoda ekstrakcije fitosterola i tokoferola iz uljane

repice pomoću superkritičnog CO₂. Upotrebom etanola (5%) kao kosolventa, poboljšana je efikasnost i čistoća fitosterola i tokoferola. Upotrebom kosolvenata dobijaju se razne prednosti u odnosu na ekstrakciju po Soksletu (Sokhlet), kao što je povećanje rastvorljivosti tokoferola i sterola. Dissanayake i sar. (2019) su analizirali uticaj 1-alkilimidazola kao kosolventa u rastvaranju celuloze.

Kosolventi takođe nalaze primenu u zaštiti životne sredine za sanaciju vodenih zagađivača, poboljšanjem rastvorljivosti tečnosti nevodene faze i uklanjanjem materija nerastvornih u vodi smanjenjem otpora između vodene i organske faze (Li i Andren 1994).

2.4.2. Primena kosolvenata u transesterifikaciji

Kosolventi se intenzivno koriste kao dodaci u proizvodnji biodizela iz različitih jestivih i nejestivih ulja: ulja soje (Park i sar. 2009; Wu i sar. 2016), suncokretovog ulja (Guan i sar. 2009; Stamenković i sar. 2009; Todorović i sar. 2013), ulja uljane repice (Encinar i sar. 2016), ulja pamuka, otpadnog ulja (Luu i sar. 2014a; Thanh i sar. 2013), ribljeg ulja (Fadhil i sar. 2015), palminog ulja (Alhassan i sar. 2014) itd. Dodavanjem kosolvenata u dovoljnoj količini u reakcionom medijumu za proizvodnju biodizela, povećava se rastvorljivost ulja u alkoholu. Upotrebom kosolvenata u reakciji transesterifikacije moguće je smanjiti ne samo vreme reakcije, već i molski odnos alkohol: ulje, temperaturu, količinu katalizatora, a samim tim i troškove proizvodnje i rada.

Neki od široko korišćenih rastvarača su: metanol, etanol, heksan, acetonitril, etri, izopropanol, THF, etil-acetat itd. Prema literaturnim podacima, kao kosolventi transesterifikacije ulja korišćeni su aceton (Fadhil i sar. 2015; Thanh i sar. 2013; Todorović i sar. 2013), etil-acetat (Lam i Lee 2013; Todorović i sar. 2013), dimetil-etar (Guan i sar. 2009), hloroform (Lam i Lee 2013), n-heksan (Lam i Lee 2013; Todorović i sar. 2013; Zhang i sar. 2015), THF (Ataja i sar. 2006; Todorović i sar. 2013). Zbog svoje toksičnosti i opasnosti kosolventi se moraju u potpunosti ukloniti iz biodizela i glicerola (Encinar 2010).

Ograničenja prenosa mase koje se javljaju u višefaznim sistemima (reakcija transesterifikacije) mogu biti smanjena primenom intenzivnog mešanja ili povišenjem temperature sistema. Na taj način se ubrzava hemijska reakcija i povećava utrošak energije i proizvodni troškovi. Pored toga, pri temperaturama većim od tačke ključanja rastvarača, (npr. 65°C u slučaju metanola), reakcija nije izvodljiva pri atmosferskom pritisku. Zbog toga se u praksi pored mešanja i zagrevanja reakcionog sistema, vrlo često primenjuju i druge metode smanjenja maseno-prenosnih ograničenja, kao što je dodatak kosolvenata. Alhassan i sar.

(2014) koriste sobnu temperaturu za dobijanje biodizela uz upotrebu kosolventa. Dodati kosolvent u reakcioni sistem može istovremeno da utiče i na odvajanje katalizatora, proizvoda reakcije i neproreagovanih reaktanata. Na primer, u slučaju metanolize ulja, maseno-prenosna ograničenja nastaju usled nemešljivosti uljne i alkoholne faze (Tabatabaei i sar. 2019). Prenos mase u ovakvom sistemu može se intenzivirati primenom kosolvenata koji omogućava nastajanje jednofaznog sistema. Preporučljivo je odabrati kosolvent, koji ima tačku ključanja blizu tačke ključanja alkohola korišćenog u postupku. Ovo olakšava izdvajanje kosolventa jer može doći do obnavljanja viška alkohola. THF je najčešće korišćeni kosolvent u reakciji metanolize, zato što njegova tačka ključanja (65,8°C) i entalpija isparavanja (28,83 kJ·mol⁻¹) imaju vrednosti bliske metanolu, čija je tačka ključanja 64,6°C, a entalpija isparavanja 28,72 kJ·mol⁻¹. Zbog toga se THF može lako regenerisati, zajedno sa viškom metanola, zagrevanjem smeše dobijene posle završetka reakcije metanolize (Guan u sar. 2009; Ataya i sar. 2006; Kumar i sar. 2011; Boocock i sar. 1998). Iz tog razloga molnski odnos alkohol:ulje mora biti znatno veći, što utiče na povećanje veličine reaktorskog sistema (Tabatabaei i sar. 2019).

Dodavanje kosolvenata ne utiče na osobine goriva (Athassan i dr. 2014). Osim u homogeno katalizovanim reakcijama transesterifikacije uljnih sirovina za dobijanje biodizela kosolventi su takođe korišćeni i u heterogeno katalizovanim procesima.

2.4.3. Primena kosolvenata u kiselo-katalizovanoj transesterifikaciji

U reakciji transesterifikacije kiseli katalizatori se koriste kada postoji velika koncentracija SMK u sirovini, da bi se izbeglo stvaranje sapuna. Analogno baznoj, i kiselo katalizovana transesterifikacija je osetljiva na prisustvo vode. Prednost kiselih katalizatora je što oni katalizuju i reakciju esterifikacije. Međutim, voda oslobođena pri esterifikaciji SMK utiče na smanjenje prinosa estara. Canakci i sar (1999) su pokazali da prisustvo vode od 0,1% u reakcionoj smeši utiče na prinos estara, a reakcija je skoro inhibirana pri koncentraciji vode od 5%. U cilju dostizanja prinosa estara >90%, sadržaj vode mora biti niži od 0,5%, pri sledećim reakcionim uslovima: temperatura 60°C, molarni odnos metanol-ulje 6:1, koncentracija sumporne kiseline kao katalizatora 3% i vreme reakcije 96 h. Generalno, reakcije kiselo katalizovane transesterifikacije su znatno sporije od bazno katalizovanih transesterifikacija, vreme reakcije je dugo, veliki je molarni odnos alkohol-ulje, temperature i pritisci su niski do umereni i visoka je koncentracija katalizatora. Primenom kosolventa u kiselo-katalizovanoj transesterifikaciji može se skratiti vreme reakcije uz blaže reakcione uslove. U tabeli 2.1 prikazane su različite primene kosolvenata u kiselo katalizovanoj

transesterifikaciji dostupne u literaturi. Zhang i sar. (2015) su korišćenjem *n*-heksana istovremeno vršili ekstrakciju lipida iz biomase mikroalgi (*Chlorella* sp.) i povećali rastvorljivost etanola u ulju, a direktnom H₂SO₄-katalizovanom etanolizom ulja iz mikroalgi u prisustvu *n*-heksana kao kosolventa postignuta je konverzija TAG od 90,02% za 2 h. Lam i Lee (2013) su testirali različite kosolvente (THF, *n*-heksan, etanol, toluen, metal acetat, etil acetat i hloroform) u H₂SO₄-katalizovanoj metanolizi ulja iz mikroalgi. Primenom THF-a kao kosolventa, ostvaren je isti prinos pri manjoj količini katalizatora i metanola za kraće vreme reakcije. Bez kosolventa prinos MEMK od 95% je postignut pri molaskom odnosu metanola u odnosu na ulje 180:1 i 35% katalizatora u odnosu na ulje za 6 h. Da bi se dobio isti prinos MEMK uz upotrebu THF za 3 h, potreban je molarni odnos metanol: THF:ulje 60:15:1 i 21% katalizatora u odnosu na masu ulja. Razlog za ovo je dobra rastvorljivost ulja i metanola u THF-u a samim tim homogenizacija smeše. Pored toga, zbog bliskih tački ključanja metanola i THF-a, odvajanje oba rastvarača je moguće u postupku reciklaže. I pored bliske tačke ključanja sa metanolom, *n*-heksan je nepolarni rastvarač, zbog čega se on ne može mešati sa metanolom. Sa druge strane, tačka ključanja toluena je 110,6 °C, što je daleko više od tačke ključanja metanola i zahteva relativno veću energiju za proces odvajanja. Hidalgo i sar. (2015) su u H₂SO₄-katalizovanoj metanolizi *Botryococcus braunii* ulja koristili petrol-etar. Ehimen i sar. (2012) su kao kosolvente u ultrazvučnoj H₂SO₄-katalizovanoj metanolizi *Chlorella* sp. ulja koristili *n*-pentan i dietil-etar i postigli stepen konverzije TAG od 99%, što je za 15-17% poboljšano u poređenju sa upotrebom metanola i kiseline kao katalizatora, uz smanjenje molaskog odnosa metanola i ulja od 315:1 na 79:1. Lam i Lee (2010) su koristili biodizel kao kosolvent u metanolizi otpadnog ulja primenom čvrstog kiselog katalizatora SO₄²⁻/SnO₂-SiO₂. Primenom biodizela kao kosolventa, za kraće vreme trajanja reakcije (1,5 h), postignut je za 30% veći prinos MEMK u odnosu na reakciju bez kosolventa.

Tabela 2.1 Primena kosolvenata u kiselo-katalizovanoj transesterifikaciji

Sirovina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje	Katalizator /% u odnosu na masu ulja	Kosolvent / molski odnos prema metanolu	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C),%	Literatura
Suvi prah <i>Chlorella</i> sp mikroalgi	Etanol	5-15 cm ³ ·g ⁻¹ suve biomase	H ₂ SO ₄ / 0,2-1,0 cm ³	<i>n</i> -heksan / 1:3-3:1 v/v prema etanolu	60-100	0,6 mL H ₂ SO ₄ ; <i>n</i> -heksan:etanol 1:2 v/v; 90 °C; 120 min	90,02 (C)	Zhang i sar. (2015)
Sirovi <i>Chlorella vulgaris</i> lipidi	Metanol	15:1-120:1	H ₂ SO ₄ / 1-35	THF / 1:0,2-1:2	25-70	60:1; 31% H ₂ SO ₄ ; molski odnos THF:metanol 1:4; 60°C; 180 min	95 (Y)	Lam i Lee (2013)
		60:1	H ₂ SO ₄ / 1-35	<i>n</i> -heksan / 1:4	60	60:1; 21% H ₂ SO ₄ ; molski odnos HEX:metanol 1:4; 60°C; 60 min	~25,0 (Y)	
				Etanol / 1:4	60	60:1; 21% H ₂ SO ₄ ; molski odnos etanol:metanol 1:4; 60°C; 60 min	~25,0 (Y)	
				Toluen / 1:4	60	60:1; 21% H ₂ SO ₄ ; molski odnos toluen:metanol 1:4; 60°C; 60 min	> 45 (Y)	
				Metil-acetat / 1:4	60	60:1; 21% H ₂ SO ₄ ; molski odnos metil-acetat:metanol 1:4; 60°C; 60 min	~10 (Y)	
				Etil-acetat / 1:4	60	60:1; 21% H ₂ SO ₄ ; molski odnos etil-acetat:metanol 1:4; 60°C; 60 min	< 10 (Y)	
				Hloroform / 1:4	60	60:1; 21% H ₂ SO ₄ ; molski odnos hloroform:metanol 1:4; 60°C; 60 min	> 10 (Y)	
		180:1	H ₂ SO ₄ / 35	-	60	180:1; 35% H ₂ SO ₄ ; 60°C; 360 min	95 (Y)	
<i>Botryococcus braunii</i> lipidi (10-80 mas.% vlage)	Metanol	2,9:1 v/v u odnosu na petrol-etar	H ₂ SO ₄ / 75-150	Petrol-etar / 0,33:1-3:1 v/v (metanol:kosolvent)	60	148,7%. H ₂ SO ₄ u odnosu na sirovinu sa 28,5% vlage; metanol:petrol-etar odnos 2,9:1 v/v; 60 °C; 120 min	80,1 (Y)	Hidalgo i sar. (2015)

Tabela 2.1 Nastavak

Sirovina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje	Katalizator / količina	Kosolvent / molski odnos prema metanolu	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C),%	Literatura
<i>Chlorella sp.</i> Ulje	Metanol	26:1-79:1	H ₂ SO ₄ /0,04 mol	<i>n</i> -pentan	60	26:1-79:1;0,04 mol H ₂ SO ₄ ; 60°C; 480 min	55,6 ± 14,1-74,5 ± 12,5(C)	Ehimen i sar. (2012)
		26:1-79:1	H ₂ SO ₄ /0,04 mol	DEE ^a	60	26:1-79:1;0,04 mol H ₂ SO ₄ ; 60°C; 480 min	71,6 ± 10,6-79,9 ± 6,3 (C)	
		26:1-52:1	H ₂ SO ₄ /0,04 mol	<i>n</i> -pentan	60	26:1-52:1;0,04 mol H ₂ SO ₄ ; 60°C; 24 kHz; 200 W; 120 min	89,7 ± 7,1-99,9 ± 2,6 (C)	
		26:1-79:1	H ₂ SO ₄ /0,04 mol	DEE ^{1a}	60	26:1-79:1;0,04 mol H ₂ SO ₄ ; 60°C; 24 kHz; 200 W; 120 min	92,8 ± 6,3-99,9 ± 3,6 (C)	
Otpadno ulje (KB 5,0 mg KOH/g)	^b Metanol	5:1-30:1	SO ₄ ²⁻ /SnO ₂ -SiO ₂ /6	Biodizel/0,2-1,5 v/v u odnosu na ulje	60–200	15:1; 6 mas.% SO ₄ ²⁻ /SnO ₂ -SiO ₂ ; 0,2-1,5 v/v biodizel:ulje; 150 °C; 10 bar; 90 min	88,2 (Y)	Lam i Lee (2010)

^a DDE – dietil etar

^b KB- g KOH/g

2.4.4. Primena kosolvenata u bazno-katalizovanoj transesterifikaciji

U tabeli 2.2 dat je literaturni pregled primene kosolvenata u bazno-katalizovanoj transesterifikaciji. Thanh i sar. (2013) u reakciji metanolize otpadnog ulja dobijenog posle prženja, koristeći KOH kao katalizator i aceton kao kosolvent, dobili su prinos MEMK veći od 98% nakon 30 minuta, na sobnoj temperaturi. Uspešnost acetona kao kosolventa potvrđuju i Luu i sar. (2014), koji su kao sirovinu koristili otpadno ulje posle prženja. KOH-katalizovana metanoliza ribljeg (*Cyprinus carpio*) ulja izvedena je u prisustvu *n*-heksana, petrol etra, acetona, cikloheksana i dietil-etra, pri čemu je primenom *n*-heksana reakciona smeša bila homogenizovanija, što je dovelo do uspešnije reakcije (Fadhil i sar. 2015). Tokom analiziranja reakcionih uslova, zaključili su da za dobijanje prinosa od 97,24 do 98,55% na temperaturi od 50 °C i za vreme reakcije od 30 min, treba koristiti molarni odnos heksana prema metanolu 1,5: 1, molarni odnos metanol:ulje 5:1 i 0,60% KOH u odnosu na masu ulja. Guan i sar. (2009) su koristili različite etre (dimetiletar, dietiletar, *terc*-butil metil etar i THF) kao kosolvente u KOH-katalizovanoj metanolizi suncokretovog ulja i preporučili minimalne molske odnose kosolvent:metanol (0,85:1; 0,6:1; 0,4:1 i 0,5:1 za dimetil etar, dietil etar, *terc*-butil- metil etar i THF, redom) za postizanje maksimalnog stepena konverzije TAG. Prema Martinez-Guerra i sar. (2014) *n*-heksan kao kosolvent u NaOH-katalizovanoj “in-situ” etanolizi *Chlorella sp.*, izvedenoj pod mikrotalasnim zračenjem, omogućio je postizanje većeg prinosa EEMK i uštedu etanola od 50%. Prilikom izlaganja mikrotalasnom zračenju, nepolarni *n*-heksan se ne zagreva, ali pospešuje maseni prenos reaktanata. Sa druge strane, polarni etanol uspešno apsorbuje mikrotalase, pa kombinacija ovih rastvarača omogućava uspešniju istovremenu ekstrakciju ulja i njegovu etanolizu, uz sprečavanje pregrevanja reakcione smeše i posledične degradacije proizvoda i stvaranje nusproizvoda. Za KOH-katalizovanu metanolizu mahua ulja, Kumar i sar. (2011) preporučuju upotrebu THF kao kosolventa na 45°C radi postizanja potpune konverzije ulja, dok u slučaju metanolize jatropha ulja nije zabeležen uticaj THF na brzinu reakcije i prinos estara. Alhassan i sar. (2014) preporučuju upotrebu hlorobenzena i acetona kao kosolvenata KOH-katalizovane metanolize ulja iz semena pamuka u koncentracijama 10% - 50% u odnosu na metanol, dok se dietiletar nije pokazao kao dobar kosolvent. Suprotno, Encinar i sar. (2016) preporučuju primenu dietiletra kao kosolventa KOH-katalizovane metanolize ulja iz uljane repice. Viši prinosi MEMK su dobijeni i sa *terc*-butil metil etrom i THF, dok diizopropil etar, što nije slučaj sa dibutiletrom i acetonom, u odnosu na metanolizu bez kosolvenata. Sa druge strane, prisustvo *n*-heksana u NaOH-katalizovanoj metanolizi ulja iz morskih algi *Fucus spiralis* i

Pelvetia canaliculata redukuje sadržaj MEMK zbog rastvaranja estara u kosolventu (Sánchez i sar. 2012).

Kombinacija NaOH i bentonita je uspešno katalizovala metanolizu sojinog ulja na niskoj temperaturi u prisustvu dietiletra pri molskom odnosu kosolvent:metanol 0,5:1 (Wu i sar. 2016). Prisustvo etanola kao kosolventa, u istoj količini kao metanola u transesterifikaciji sojinog i “macauba” ulja, katalizovanoj smešom Ca-Al oksida iz sintetskog hidrokalumita, je omogućilo postizanje potpunog stepena konverzije TAG pri blagim reakcionim uslovima (Prado i sar. 2016). Za CaO-katalizovanu metanolizu suncokretovog ulja, moguće je koristiti *n*-heksan i THF kao kosolvente (Todorović i sar. 2013), dok TEOA i etilacetat ne utiču na reakciju. Sa druge strane, dietil etar, dioksan i etil metil keton negativno utiču na prinos MEMK i brzinu reakcije. Prema López Granados i sar. (2009), prisustvo 3% biodizela (u odnosu na masu ulja) kao kosolventa u CaO-katalizovanoj metanolizi suncokretovog ulja znatno ubrzava reakciju, dok je u radu Todorović i sar. (2019) ta količina 10%. Dias i sar. (2019) su istraživali metanolizu smeše sojinog ulja i goveđeg loja (maseni odnos 1:1) u prisustvu katalizatora na bazi kalcijuma dobijenog žarenjem ljuštura morskih češljeva (*Argopecten irradians*) i različitih kosolvenata (etanola, 1-propanola, izopropanola, izobutanola, acetona, metilcikloheksana i THF). Alkoholi kao kosolventi su pokazali negativni uticaj na prinos MEMK, dok je najveći prinos MEMK ostvaren primenom acetona kao kosolventa. Roschat i sar. (2016) su metanolizu palminog ulja, katalizovanu CaO, dobijenog žarenjem ljuštura rečnih puževa, izvodili u prisustvu različitih kosolvenata, a redosled efikasnosti korišćenih kosolvenata je bio: THF > 1-propanol > 2-propanol > aceton > etanol > etilenglikol.

Tabela 2.2 Primena kosolvenata u bazno-katalizovanoj transesterifikaciji

Sirovina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje	Katalizator / količina, % (u odnosu na masu ulja)	Kosolvent / molski odnos kosolvent:metanol	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C),%	Literatura
Otpadno ulje	Metanol	3:1-5:1	KOH/0,1-1,25	Aceton/0-30 mas.% (u odnosu na ulje)	25-50	4,5:1; 1 mas.% KOH; 25 mas.% aceton; 25 °C; 30 min	98,11 (Y)	Thanh i sar. (2013)
<i>Cyprinus carpio</i> riblje ulje	Metanol	3:1-9:1	KOH/0,2-1,2	<i>n</i> -heksan / 0,5:1-3:1	32-60	5:1; 0,6% KOH; molski odnos <i>n</i> -heksan:metanol 1,5:1; 50 °C; 30 min	98,55 ± 1,02 (Y)	Fadhil i sar. (2015)
				Petrol-etar / 1:1	32-60	6:1; 0,8% KOH; molski odnos petrol-etar:metanol 1:1; 60 °C; 60 min	< 90 (Y)	
				Aceton / 1:1	32-60	6:1; 0,8% KOH; molski odnos aceton:metanol 1:1; 60 °C; 60 min	~85 (Y)	
				Dietil-etar / 1:1	32-60	6:1; 0,8% KOH; molski odnos dietil-etar:metanol 1:1; 60 °C; 60 min	<85 (Y)	
				Cikloheksan / 1:1	32-60	6:1; 0,8% KOH; molski odnos cikloheksan:metanol 1:1; 60 °C; 60 min	>85 (Y)	
		6:1	NaOH/0,2-1,2	<i>n</i> -heksan / 1:1	60	6:1; 0,6% NaOH; molski odnos <i>n</i> -heksan:metanol 1:1; 60 °C; 60 min	>85 (Y)	
		6:1	CH ₃ ONa/0,2-1,2	<i>n</i> -heksan / 1:1	60	6:1; 0,6% CH ₃ ONa; molski odnos <i>n</i> -heksan:metanol 1:1; 60 °C; 60 min	<90 (Y)	
6:1	C ₂ H ₅ ONa /0,2-1,2	<i>n</i> -heksan / 1:1	60	6:1; 0,6% C ₂ H ₅ ONa; molski odnos <i>n</i> -heksan:metanol 1:1; 60 °C; 60 min	<85 (Y)			
Suncokretovo ulje	Metanol	4:1-8:1	KOH/0,1-1	Dimetil- etar /0-1,4	25	8:1; 1% KOH; dimetil-etar:metanol 0,85:1; 25 °C; 2,6 Hz; 500 kPa; 10 min	~100 (C)	Guan i sar. (2009)

Tabela 2.2 Nastavak

Sirovina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje	Katalizator / količina% (u odnosu na masu ulja)	Kosolvent / molski odnos kosolvent:metanol	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C),%	Literatura
Morske mikroalge	Metanol	400:1	KOH/2	<i>n</i> -heksan / 1:1 zapreminski odnos prema metanolu	60	400:1; 2% KOH; zapreminski odnos <i>n</i> -heksan:metanol 1:1; 60 °C; 240 min	90,94 (Y)	Religia i Wijanarko (2015)
<i>Chlorella sp.</i> Biomasa	Etanol	250:1-625:1 ^a	NaOH/0,5-2,5 ^b	<i>n</i> -heksan /0,33:1; 0,67:1; 1:1;1,25:1 zapreminski odnos prema etanolu	60-70	250:1; 2,5% NaOH; 1:1 zapreminski odnos heksan:etanol 60 ^o C; 70-700 W; 6 min	94,31 (C)	Martinez-Guerra i sar. (2014)
Mahua ulje (SMK <1%)	Metanol	6:1	KOH/1	THF/1,25:1 zapreminski odnos prema metanolu	28, 45	6:1; 1% KOH; 1,25:1 THF:metanol zapreminski odnos; 45 °C; 180 min	99,0 (Y)	Kumar i sar. (2011)
Jatropha ulje (SMK <1%)	Metanol	6:1-10:1				6:1; 1 mas.% KOH; 1,25:1 zapreminski odnos THF prema metanolu; 45 ^o C; 30 min	99,0 (Y)	
Ulje semena pamuka (KB ^c 0,78)	Metanol	6:1	KOH/0,25-1,25	DEE/10-50 ^d	45±1-65±1		<80(Y)	Alhassan i sar. (2014)
	Metanol	6:1	KOH/0,75	Hlorobenzen/10 ^d	55	6:1; 0,75% KOH; hlorobenzen 10 vol.% prema metanolu; 55°C; 10 min	>90(Y)	
				Aceton /10 ^d	55	6:1; 0,75% KOH; aceton 10 vol.% prema metanolu; 55°C; 10 min	>90(Y)	
Otpadno ulje iz kuhinje (SMK 0,92%)	Metanol	3:1-7:1	KOH/0,75-2,0	Aceton /5-40 mas.%	30-60	5:1; 1% KOH; aceton 20 mas.%; 40°C; 30 min	98(Y)	Luu i sar. (2014a)
Sojino ulje	Metanol	6:1	KOH/0,3;0,55; 0,8	MEMK/0, 5, 10% u odnosu na ulje	60, 70	6:1; 0,8;% KOH; 5 mas.% MEMK; 70°C; 30 min	>90(Y)	Park i sar. (2009)
Suncokretovo ulje	Metanol	6:1	KOH/1	THF/0-50%	10	6:1; 1 mas.% KOH; 50% THF; 10°C; 5 min	<90,0 (Y)	Todorović i sar. (2013)

Tabela 2.2 Nastavak

Sirovina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje	Katalizator / količina,% (u odnosu na masu ulja)	Kosolvent / molski odnos kosolvent:metanol	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C),%	Literatura
Ulje uljane repice (KB ^c 2,29)	Metanol	6:1-12:1	KOH/0,5-1,0	DEE ^c /1:0,5-1:2 molski odnos prema ulju	20-40	9:1; 0,7.% KOH; THF 1:1 molarni odnos prema ulju; 30 ^o C; 120 min	97,6(Y)	Encinar i sar. (2016)
	Metanol	9:1	KOH/0,7	t-butil metil etar/1:1 molski odnos prema ulju	30		97,5(Y)	
				Diizopropil etar /1:1 molski odnos prema ulju	30		89,5(Y)	
				DBEbutil etar /1:1 molarni odnos prema ulju	30		74,3(Y)	
				THF ^c /1:1 molarni odnos prema ulju	30		98,3(Y)	
				Aceton /1:1 molarni odnos prema ulju	30		89,3(Y)	
Suncokretovo ulje	Metanol	6:1	NaOH/1	HEX/1,5 mL/g ulja	60	6:1; 1% NaOH; 1.5 mL HEX/g ulja; 60 ^o C; 240 min	86,0 (Y) 79,75 (C)	Sánchez i sar. (2012)
Morske alge	Metanol	300:1	NaOH/1	HEX/2,5 mL/g suvih algi	60	300:1; 1% NaOH; 2.5 ml HEX/g suvih algi; 60 ^o C; 660 min	17,1 (Y) 11,42 (C)	
Sojino ulje (KB ^d 0,5)	Metanol	4,5:1-9:1	NaOH/0,8-1,4 mas.% sa bentonitom/0-4 mas.%	DEE/0,25:1-1:1 molarni odnos prema metanolu	25-40	5,65:1; 1,07 mas.% NaOH sa 2 mas.% bentonita; DEE 0,56:1 molarni odnos prema metanolu; 34 ^o C; 30 min	98,35±0,69 (Y)	Wu i sar. (2016)

Tabela 2.2 Nastavak

Sirovina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje	Katalizator / količina% (u odnosu na masu ulja)	Kosolvent / molski odnos kosolvent:metanol	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C),%	Literatura
Sojino ulje	Metanol	14:1	Ca-Al smeša oksida iz sintetskog hidrokalumita/3	Etanol/14:1	refluksna	14:1; 3 mas.% katalizatora; 14:1 etanol; refluksna temperatura; 90 min	~97,0 (C)	Prado i sar. (2016)
Sirovo "macauba" ulje (KB 9,7)							95,0 (C)	
Suncokretovo ulje	Metanol	6:1	CaO/5	THF ^g /20-100 mas.% u odnosu na ulje	60	6:1; 5 mas.% CaO; 20% THF; 60 °C; 180 min	~100,0 (Y)	Todorović i sar. (2013)
				HEX ^g /20 mas.% u odnosu na ulje	60		98,8 (Y)	
				DIOX ^g /20mas.% u odnosu na ulje	60		94,8 (Y)	
				DEE ^g /20 mas.% u odnosu na ulje	60		88,3 (Y)	
				TEOA ^g /20 mas.% u odnosu na ulje	60		97,9 (Y)	
				EtAc ^g /20 mas.% u odnosu na ulje	60		97,1 (Y)	
				MEK ^g /20 mas..% u odnosu na ulje	60		14,7 (Y)	
Suncokretovo ulje	Metanol	3.5:1–8.5:1	CaO/0,219–1,065 mol·dm ⁻³	Sirovi biodizel/10 mas.% u odnosu na ulje	33.2–66.8	7.1:1; 0,74 mol·dm ⁻³ ; sirovi biodizel 10 mas.%;52°C, 90 min	98,9 (Y)	Todorović i sar. (2019)
Suncokretovo ulje	Metanol	14:1	CaO/0,2	Biodizel/0-4%	50, 60	14:1; 0,2 mas.% CaO; 3% biodiezel; 50 °C; 180 min	>90 (Y)	López Granados i sar. (2009)
Palmino ulje (KB 0,30)	Metanol	6:1-18:1	CaO iz školjki rečnih puževa/1-7	THF/5-10 vol.% u odnosu na metanol	65	12:1; 5 mas.% CaO; THF/10 vol.% u odnosu na metanol; 65 °C; 90 min	98,5% ± 1,5 (Y)	Roschat i sar. (2016)
		12:1	CaO iz školjki rečnih puževa /5	Aceton/5-10 vol.% u odnosu na metanol	65	12:1; 5% CaO; Aceton/10 vol.% u odnosu na metanol; 65 °C; 120 min	95,28(Y)	

Tabela 2.2 Nastavak

Sirovina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje	Katalizator / količina% (u odnosu na masu ulja)	Kosolvent / molski odnos kosolvent:metanol	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C),%	Literatura
Palmino ulje (KB 0,30)	Metanol	12:1	CaO iz školjki rečnih puževa /5	EG/5-10 vol.% u odnosu na metanol	65	12:1; 5 mas.% CaO; 1-propanol /10 vol.% u odnosu na metanol; 65 °C; 120 min	85,84 (Y)	Roschat i sar. (2016)
				Etanol/5-10 vol.% u odnosu na metanol	65		93,45 (Y)	
				1-propanol/5-10 vol.% u odnosu na methanol	65		95,69 (Y)	
				2-propanol/5-10 vol.% u odnosu na methanol	65		94,59 (Y)	
Sojino ulje i goveđi loj (maseni odnos 1:1)	Metanol	12:1	Ca katalizator iz ljuštura morskih češljeva/5	Metilcikloheksan/0,36 zapreminski odnos prema metanolu	refluksna	12:1; 5% ; 1-propanol 0,36 zapreminski odnos prema metanolu; refluksna temperature; 150 min	58,5 (Y)	Dias i sar. (2019)
				2-butanol/0,36 zapreminski odnos prema metanolu			59,9 (Y)	
				2-propanol/0,36 zapreminski odnos prema metanolu			62,8 (Y)	
				1-Propanol/0,36 zapreminski odnos prema metanolu			65,1 (Y)	

Tabela 2.2 Nastavak

Sirovina	Alkohol	Molski odnos alkohol:ulje	Katalizator / količina,% (u odnosu na masu ulja)	Kosolvent / molski odnos kosolvent:metanol	Temperatura, °C	Optimalni reakcioni uslovi	Prinos (Y) / stepen konverzije (C),%	Literatura
Sojino ulje i goveđi loj (maseni odnos 1:1)	Metanol	12:1	Ca katalizator iz ljuštura morskih češljeva/5	Etanol/0,36	refluksna	12:1; 5 mas.% ; aceton 0,36 zapreminski odnos prema metanolu; refluksna temperatura; 150 min	66,1 (Y)	Dias i sar. (2019)
				HEX/0,36			67,5 (Y)	
				THF/0,36			76,0 (Y)	
				Acetone/0,36			85,3 (Y)	

^a prema masi algi

^b prema suvoj biomasi

^c DEE- dietil etar; DBE-dibutil etar; THF- tetrahidrofuran

^dKB-gKOH/g

^e vol.% prema metanolu

^f% u odnosu na masu ulja

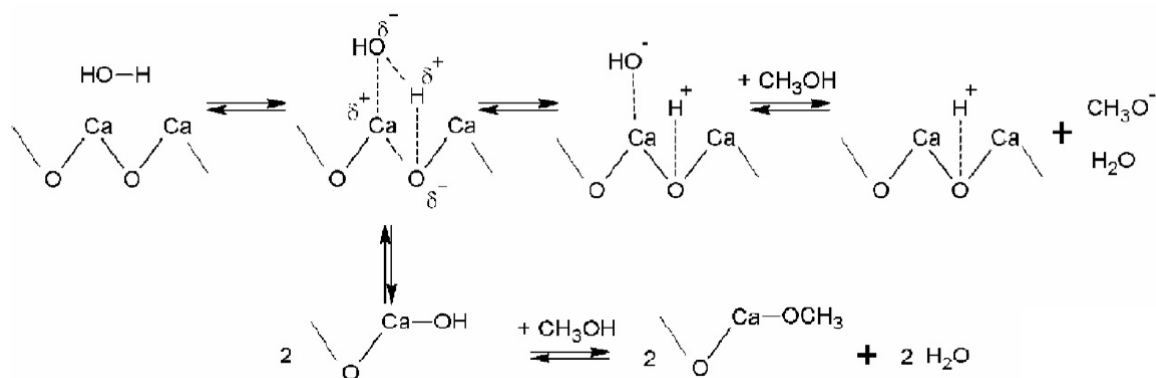
^g THF – tetrahidrofuran;HEX-heksan; DIOX-dioksan; DEE-dietil-etar; TeOA- trietanolamin; EtAc-etil-acetat; MEK- etil-metil-keton

2.5. Upotreba CaO kao katalizatora u reakcijama transesterifikacije

Jedan od najčešće korišćenih jeftinih heterogenih katalizatora za reakciju transesterifikacije je CaO. On se nalazi u mnogim otpadnim sirovinama, pa se njegovom primenom smanjuje količina otpada. Katalitička aktivnost katalizatora na bazi CaO u reakciji transesterifikacije zavisi od načina pripreme i aktivacije, jer to utiče na veličinu i specifičnu površinu čestica, zapreminu i prečnik pora i broj katalitički aktivnih centara. Katalitička sposobnost CaO u reakciji transesterifikacije zasniva se na postojanju baznih mesta na površini katalizatora (Marinković i sar. 2016). CaO je zemnoalkalni oksid sa jonskom kristalnom strukturom. Katalitički efekat CaO u reakciji transesterifikacije dolazi od prisutnih anjona kiseonika na površini CaO (Kouzu i sar. 2012).

Tokom stajanja, CaO apsorbuje vodu i CO₂ iz vazduha, pri čemu se na površini čestica oksida obrazuju kalcijum hidroksid i kalcijum karbonat. Ova jedinjenja pokazuju slabiju katalitičku aktivnost od CaO, pa je za aktiviranje CaO neophodno žarenje pre upotrebe kao katalizatora. Granados i sar. (2007) su analizirali uticaj žarenja CaO na njegovu katalitičku aktivnost u reakciji metanolize i pokazali da se najveća katalitička aktivnost CaO postiže žarenjem na 700°C. Esipovich i sar. (2014) su analizirali aktivnost CaO žarenjem u temperaturnom opsegu 300-900°C, pri čemu je nađeno da je optimalna temperatura žarenja za postizanje najveće katalitičke aktivnosti CaO 600°C. Na ovoj temperaturi su skoro u potpunosti uklonjeni Ca(OH)₂ i CaCO₃ sa površine katalizatora. Žarenjem na većim temperaturama značajno se smanjuje aktivnost CaO, verovatno zbog preuređenja površinskih i rasutih atoma tokom žarenja (Esipovich i sar. 2014).

Neki autori su primetili da voda može povećati aktivnost alkohola kada se koriste oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala kao čvrsti katalizatori, što se pripisuje aktivnosti -OH grupe (Iizuka i sar. 1971). Liu i sar. (2008) su utvrdili da je katalitička aktivnost CaO u metanolizi sojinog ulja pojačana dodavanjem male količine vode u metanol. Značajno smanjenje katalitičke aktivnosti komercijalnog CaO posle žarenja na 300°C je, takođe, izazvana uklanjanjem vode sa površine oksida (Esipovich i sar. 2014). Aktivne -OH grupe formirane na površini čestica CaO su posledica interakcije aktivnih centara katalizatora sa vodom (slika 2.2) (Esipovich i sar. 2014). Nadalje, dodavanje vode može značajno povećati rastvorljivost CaO u reakcionoj smeši, pri čemu se reakcija transesterifikacije odvija sa katalizatorom CaO koji je rastvorljiviji (Kouzu i sar. 2008; 2009). Suvišno dodavanje vode može deaktivirati katalizator.



Slika 2.2 Ilustracija mehanizama aktivacije CaO sa vodom (Esipovich i sar. 2014)

Kavashima i sar. (2009) su utvrdili da se komercijalni CaO, čije su čestice izložene ambijentalnim uslovima CO₂ i H₂O, aktivira samo mešanjem sa metanolom na 25 °C tokom 1 h. U toku mešanja, na površini čestica katalizatora nastaje kalcijum metoksid, koji je katalitički aktivan u transesterifikaciji ulja. Esipovich i sar. (2014) su analizirali uticaj prethodne obrade CaO, koji je prethodno žaren na 600 °C, mešanjem sa metanolom u trajanju od 1 h na 60°C. Prethodno tretiranje CaO metanolom dovodi do stvaranja CH₃O⁻ i OH⁻ grupa na površini čestica oksida. O^{δ-} sa površine gradi vodooničnu vezu sa H^{δ+} iz -OH metanola i Ca^{δ+} u kombinaciji sa CH₃O^{δ-} formira CaO-metanolni kompleks na površini. Usled razlaganja CH₃O-H veze formira se jako bazni metoksidni anjon. Takođe, iz CaO-metanolnog kompleksa se gradi površinski mala količina rastvoljivog kalcijum-metoksida i Ca(OH)₂ (Esipovich i sar. 2014).

Esipovich i sar. (2014) su pokazali, da dodavanje manje količine glicerola uspešno aktivira CaO. Glicerol reaguje sa baznim mestima na površini čestica CaO, formirajući kompleks kalcijum digliceroksida. Indukcioni period se završava kada se sintetiše dovoljna količina ovog kompleksa. Ovaj glicerolni kompleks formira hidrofилno-hidrofobni sloj na površini katalizatora i na taj način hidrofobni molekuli TAG mogu lakše doći do katalitičkih centara, a reakcija transesterifikacije je brža. Kouzu i sar. (2008) preporučuju promenu CaO u kalcijum digliceroksid, pretretmanom sa metanolom i malom količinom glicerola.

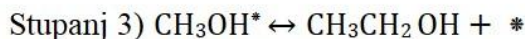
CaO je korišćen kao heterogeni katalizator u transesterifikaciji suncokretovog ulja, gde je sirovi biodizel korišćen kao kosolvent (Todorović i sar. 2019). Transesterifikacija uljane repice metanolom može efikasno katalizovati kalcijum oksidom, kalcijum metoksidom i barijum hidroksidom (Griglevicz i sar. 1999). Kalcijumovi katalizatori su, zbog slabe rastvorljivosti u reakcionoj smeši, manje aktivni od natrijumhidroksida. Međutim, kalcijumovi katalizatori su jeftiniji i dovode do smanjenja broja tehnoloških faza i količine

neželjenih otpadnih proizvoda. Korišćenje THF kao kosolventa značajno je ubrzalo reakcije transesterifikacije. Kim i sar. (2004) su, takođe, pokazali da se prinos biodizela iz ulja soje procesom metanolize katalizovane baznim katalizatorom Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ povećava dodavanjem THF-a, ali smanjuje u prisustvu *n*-heksana. Takođe, THF kao kosolvent primenjen u metanolizi ulja soje katalizovanu heterogenim katalizatorom cink-oksidom, pozitivno utiče na povećanje prinosa biodizela (Yang i sar. 2007). Drugi su pokazali da THF i *n*-heksan inhibiraju reakcije transesterifikacije ulja uljane repice korišćenjem metanola i heterogenog katalizatora Amberlist 26 (Ilgen i sar. 2009). Biodizel je, takođe, uspešan kosolvent (Todorović i sar. 2019). Budući da je sam on proizvod reakcije transesterifikacije, eliminiše se potreba za odvajanjem kosolventa od smeše proizvoda (Lam i Lee 2010). Utvrđeno je da prethodno mešanje katalizatora i kosolventa pre dodavanja reaktanata može dati bolje rezultate od mešanja reaktanta i kosolventa (Lam i Lee 2010).

2.6. Mehanizam reakcije transesterifikacije sa CaO kao katalizatorom u prisustvu kosolvenata

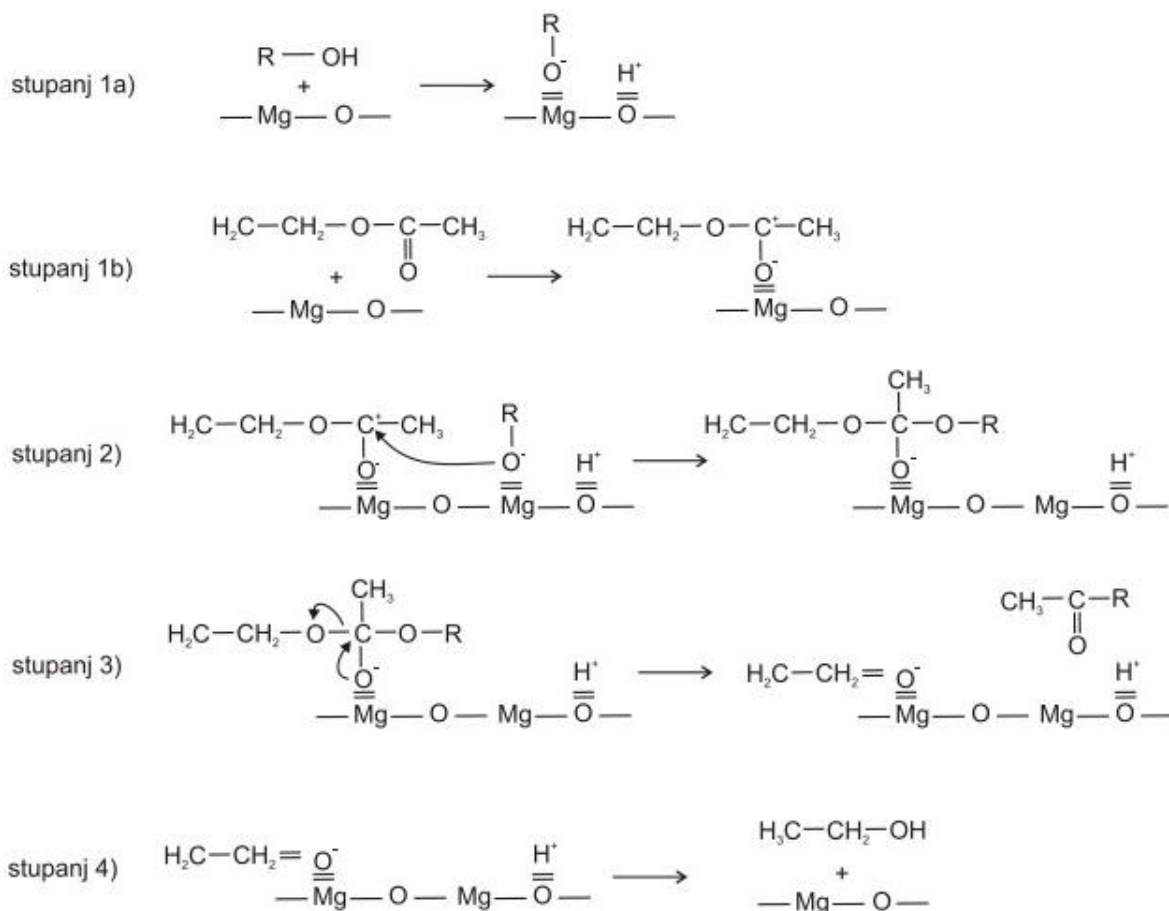
Mehanizam reakcije u prisustvu heterogenih katalizatora sledi principe slične principima homogeno-katalizovane reakcije transesterifikacije. Najbitniji deo homogene bazne reakcije je stvaranje nukleofilnog alkoksida iz alkohola koji napada elektrofilni deo karbonilne grupe TAG, dok se u kiseloj katalizi karbonilna grupa TAG protonuje, alkohol napada protonovani ugljenik, da bi se stvorio tetraedarski intermedijer (Endalew, 2011). Prvi korak je stvaranje tetraedarskog intermedijera, a drugi korak je raspad nestabilnog tetraedarskog intermedijera na diacilglicerol (DAG) jone i estre masnih kiselina. Poslednji korak je obnavljanje katalizatora. Ova tri koraka se ponavljaju do konačnog stvaranja tri estra masnih kiselina i glicerola, kao što je prikazano na slici 2.1 (Endalew, 2011).

Kod heterogene katalize, na površini čvrstog katalizatora se odigravaju adsorpcija reaktanata i desorpcija proizvoda. Postoje dva osnovna mehanizma heterogene transesterifikacije: Eley-Rideal-ov (ER) i Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Vatson-ov (LHHV) mehanizam. Dossin i sar. (2006) su dali primer ER mehanizma, gde se reakcija vrši direktnim hvatanjem grupa sa površine katalizatora od strane tečne faze. Kod reakcija koje se odvijaju po ER mehanizmu, molekuli alkohola, adsorbovani na aktivnim centrima na površini katalizatora, reaguju sa molekulima TAG u tečnoj fazi. Na slici 2.3 prikazane su reakcije ER mehanizma heterogene alkoholize etil-acetata (Dossin i sar. 2006). Adsorpcija metanola se dešava na aktivnom centru heterogenog katalizatora (stupanj 1). U drugom stupnju reaguje adsorbovani metanol sa etil acetatom, pri čemu nastaje metil-acetat i adsorbovani etanol. U trećem stupnju se vrši desorbcija adsorbovanog etanola.



Slika 2.3 ER mehanizam heterogene alkoholize etil acetata (Dossin i sar. 2006); □ -aktivni centar katalize na heterogenom katalizatoru

Hattori i sar. (2000) su dali primere LHHV mehanizma, gde se reaktanti prvo adsorbuju na površini katalizatora i zatim reaguju, nakon čega sledi desorpcija proizvoda. Na slici 2.4 prikazan je LHHV mehanizam heterogene metanolize u prisustvu MgO (Hattori i sar. 2000), koji se dešava u četiri stupnjeva. U stupnjevima 1a i 1b dolazi do adsorpcije metanola i etilacetata na dva susedna aktivna centra na površini katalizatora. U stupnju 2 oni reaguju, nastaje intermedijalni proizvod, koji se u sledećem stupnju 3 razgrađuje na metil-acetat i adsorbovani etanol. Na kraju se dešava desorpcija adsobovanog etanola (stupanj 4).



Slika 2.4 LHHV mehanizam heterogene metanolize etil-acetata u prisustvu MgO (Hattori i sar. 2000)

Kouzu i sar. (2009) pokazuju verovatni mehanizam reakcije kada se koristi CaO kao katalizator (slika 2.5).

1. Hidroliza: $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$
2. Odvajanje protona od metanola: $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}^-$

Slika 2.5 Mehanizam heterogene metanolize u prisustvu CaO (Kouzu i sar. 2009)

Prema Kouzu i sar. (2009), transesterifikacija sojinog ulja sa CaO kao katalizatorom prvenstveno se odvija tako što dolazi do hidrolize rastvorenog kalcijum digliceroksida u prisustvu vlage, koja nastaje transformacijom CaO u kalcijum digliceroksid. Hidrolizom nastaju hidroksidni anjoni i katjoni kalcijuma. Zbog baznog svojstva jonskog para, proton se odvaja od metanola i nastali metoksidni anjoni napadaju karbonilni ugljenik u molekulu TAG (Kouzu i sar. 2009). Uopšteno govoreći, slaba baza je u stanju da katalizuje transesterifikaciju metanolom (Hattori i sar. 2000). Todorović i sar. (2019) su pokazali da korišćenjem žarenog CaO kao katalizatora, u kombinaciji sa različitom količinom sirovog biodizela kao kosolventa u transesterifikaciji suncokretovog ulja, dominantna faza je kalcijum digliceroksid, poznat kao vrlo aktivan katalizator reakcije metanolize (Reyero i sar. 2014).

U reakcijama metanolize sa CaO metanol reaguje sa CaO i gradi CH_3OCa . Nastajanje metoksid anjona je pojačano prisustvom vlage, koja je nus proizvod mešanja CaO sa metanolom (Kouzu i sar. 2009).

U slučaju kalcijum-oksida na površini katalizatora se dešava hidratacija, dok kod kalcijum digliceroksida postoji prednost tolerancije na izlaganje vazduhu, što dovodi do lakšeg odvijanja katalizovane reakcije (Kouzo i sar. 2009).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Hemikalije

Prilikom sinteze EEMK korišćeno je komercijalno suncokretovo ulje (Dijamant, Zrenjanin, Srbija) i apsolutni etanol (99,5%; Lachema, Neratovice, Češka Republika). CaO (\geq 99,0%; Sigma Aldrich, Sent Luis, SAD), je žaren pre upotrebe na 550 °C tokom 2 h (Veljković i sar. 2009), ohlađen i čuvan u dobro zatvorenoj, staklenoj boci u eksikatoru sa CaCl₂ i KOH. Korišćeni su sledeći kosolventi: dietanolamin, TEOA, etilen glikol, trietilamin, THF (99,0%, Sigma Aldrich, Sent Luis, SAD), etilmetilketon (HPLC čistoće, JT Baker, Center Valley, Pensilvanija, SAD), *n*-heksan (HPLC čistoće, LGC Promochem, Wesel, Nemačka i HPLC čistoće, JT Baker, Center Valley, Pensilvanija, SAD), glicerol (stepena čistoće po Ph Eur, MeiLab Beograd, Srbija), etilen-glikol-dimetil-etar (99,0%, Acros Organic, Geel, Belgija) i dioksan (p.a., Merck Millipore, Darmstadt, Nemačka). Sve hemikalije su korišćene iz originalnog pakovanja, bez ikakvog prečišćavanja. Neka svojstva primenjenih kosolvenata i etanola data su u tabeli 3. Takođe, korišćeni su i rastvarači: etilacetat (99,5%, Merck Millipore, Darmstadt, Nemačka), glacijalna sirćetna kiselina (Zorka Pharma, Šabac, Srbija), 2-propanol (HPLC čistoće, JT Baker, Center Valley, Pensilvanija, SAD) i metanol (HPLC čistoće, LGC Promochem, Wesel, Nemačka). Koncentrovana hlorovodonična kiselina (36,0%) je nabavljena kod Centrohema (Stara Pazova, Srbija). Standardi smeše etil estara (palmitinske, stearinske, oleinske, linolne i linolenske kiseline, koncentracije 20,0%), monoolein, diolein i triolein kupljeni su kod Sigma Aldrich (Sent Luis, SAD).

Komercijalno suncokretovo ulje (Dijamant, Zrenjanin, Srbija) kome je istekao rok upotrebe je donirano od lokalnog supermarketa. Ulje konoplje (*Cannabis sativa* L.) je dobijeno ekstrakcijom po Soksletu iz semena koje je prethodno samleveno u električnom mlinu (Alpina 2813) u trajanju od 1 min. Otpadna svinjska mast iz lokalne pečenjare je topljena, filtrirana kroz pamučnu krpu i sušena na 100 °C tokom 1 h.

Tabela 3.1 Svojstva primenjenih kosolvenata i etanola

Kosolvent*	TEOA	DEOA	EG	MEK	HEX	TEA	Glyme	GLYC	THF	DIOX	ET
Formula	C ₆ H ₁₅ NO ₃	C ₄ H ₁₁ NO ₂	C ₂ H ₆ O ₂	C ₄ H ₈ O	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₅ N	C ₄ H ₁₀ O ₂	C ₃ H ₈ O ₃	C ₄ H ₈ O	C ₄ H ₈ O ₂	C ₂ H ₆ O
Tačka ključanja (°C)**	335,0	268,0	197,6	79,6	68,0	89,7	83,5	290,0	65,0	101,1	78,5
Tačka topljenja (°C)**	21,5	28,0	-13,0	-86,0	-95,0	-115,0	-58,0	19,0	-108,3	11,8	-114,1
Gustina (g cm ⁻³) na 25 °C	1,12 ^b	–	1,11 ^b	0,799 ^b	0,656 ^b	0,724 ^b	0,865 ^b	1,257 ^b	0,88 ^b	1,029 ^b	0,787 ^b
na 20 °C	1,1242 ^{c,e}	1,0966 ^{c,e}	1,1088 ^{c,e}	0,8054 ^c	0,6593 ^c	0,7275 ^c	0,8691 ^c	1,261 ^c	0,8892 ^c	1,0337 ^c	0,7893 ^c
Viskoznost na 25 °C (mPas)	652,576 ^b ; 609 ^c	109,5 (at 50 °C)	17,645 ^b ; 16,1 ^c	0,396 ^b ; 0,405 ^c	0,296 ^b ; 0,300 ^c	0,341 ^b ; 0,347 ^c	0,446 ^b	749,3 ^b ; 934 ^c	0,465 ^b ; 0,456 ^c	1,211 ^b ; 1,177 ^c	1,057 ^b ; 1,074 ^c
Particioni koeficijent na 25 °C log <i>P</i>	- 1,00 ^b ; - 1,59 ^e ; - 2,3 ^f	- 1,43 (20 °C) ^{b,e}	- 1,36 ^{b,e}	0,29 ^{a,b,c,e,f}	3,90 ^{b,e} ; 4,0 ^{a,c,f}	1,45 ^{a,b,c} ; 1,64 ^e	- 0,21 ^b	- 1,76 ^b	0,46 (20 °C) ^a	- 0,27 ^{b,e} ; - 0,49 ^f	- 0,31 ^{b,e} ; - 0,30 ^{a,c}
Indeks refrakcije na 25 °C	1,4835 ^b	1,4747 (19 °C) ^b	1,4306 ^b	1,3764 ^b	1,3723 ^b	1,3980 ^b	1,3781 ^b ; 1,3770 ^c	1,4730 ^b	1,405 ^{b,c}	1,4202 ^b	1,3594 ^b
Dipolni moment, D	3,57 ^{c,d} ; 3,48 ^f	0,85 ^b ; 2,8 ^c	2,31 ^b ; 2,36 ^c ; 2,28 ^c	2,76 ^b ; 2,779 ^c ; 2,78 ^f	0,00 ^b ; 0,08 ^f	0,66 ^{b,c}	1,71 ^b	4,21 ^b ; 2,56 ^c	1,63 ^{b,f} ; 1,75 ^c ;	0,00 ^{b,c} ; 0,45 ^f	1,69 ^{b,c}
Dielektrična konstanta (20 °C)	29,36 (25 °C) ^{c,d}	25,75 ^c	41,4 ^c	18,56 ^c	1,8865 ^c	2,418 ^c	7,30 (23,7 °C) ^c	46,53 ^c	7,52 ^c (22,2 °C)	2,2189 ^c	25,3 ^c
pKa (25 °C)	7,76 ^{c,d,e} ; 7,762 ^g ; 7,92 ^e	8,88 ^{d,e} ; 8,96 ^g ; 8,97 ^e	15,1 ^{c,g} ; 14,22 ^{d,e} ; 14,24 ^e	14,7 ^{e,g}	>50	10,75 ^c ; 10,72 ^d ; 10,78 ^{e,g}	- 3,8 ^h	14,15 ^{c,d} ; 14,4 ^g	- 2,08 ^g	- 2,92 ^g	15,5 ^c ; 15,9 ^{e,g}

*TEOA – trietanolamin, DEOA – dietanolamin, EG – etilen glikol, MEK – etil metal keton, HEX – *n*-heksan, TEA – trietilamin, GLYME – etilen glikol dimetil etar, GLYC – glicerol, THF – tetrahidrofuran, DIOX – dioksan, ET – etanol). **Prema Material Safety Data Sheet. ^aSangster, 1989; ^bYaws, 1999; ^cLide, 2003; ^dDean, 1999; ^eMackay i sar. 2006; ^fTodorović i sar. 2013; ^gChemIDplus. 2009; ^h<https://www.drugbank.ca/drugs/DB01749>.

3.2- Transesterifikacija

3.2.1- Oprema i reakcioni uslovi

Reakcija etanolize je vršena u troglom balonu sa okruglim dnom, zapremine 500 ml, koji je postavljen na magnetnoj mešalici (900 obrtaja/min) i opremljen kondenzatorom. Balon je postavljen u staklenu komoru, gde je temperatura održavana konstantnom pomoću vode koja je cirkulisala iz termostatiranog vodenog kupatila pomoću pumpe.



Slika 3.1 Aparatura za etanolizu suncokretovog ulja

3.2.2- Procedura etanolize

Kod eksperimenata gde je testirana efikasnost različitih kosolvenata, etanol (28,76 g), katalizator (7,6 g) i željeni kosolvent (9,2g) su dodati u balon uz molski odnos etanol:ulje 12:1, a koji je izabran na osnovu rezultata ranijih istraživanja (Avramović i sar. 2015; Stamenković i sar. 2013; Veličković i sar. 2013, 2016). Količina kosolventa (20 mas.%) u odnosu na masu ulja, je takođe izabrana na osnovu prethodnih istraživanja (Todorović i sar. 2013), dok je koncentracija CaO $1,374 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ održavana konstantnom u svim eksperimentima. Suspenzija je termostatirana na 70°C uz mešanje tokom 30 min, nakon čega je mešalica isključena i u balon sipano suncokretovo ulje (45,96 g), prethodno zagrejano na 70°C . Zatim je mešalica ponovo uključena i reakcija praćena uzimanjem uzoraka reakcione smeše (1 cm^3) mikropipetom u definisanim vremenskim intervalima. Reakcija je prekidana dodatkom potrebne količine vodenog rastvora HCl ($5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) radi neutralizacije CaO , a

uzorci su potom centrifugirani u centrifugi (Sigma 2-6E, Nemačka; 3500 min^{-1} , 10 min). Gornji sloj (uljno-estarska frakcija) je odvojen mikropipetom, rastvoren u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) u odgovarajućem odnosu (1:10 ili 1:200 za kvalitativnu ili kvantitativnu analizu, redom) i filtriran kroz filter (0,45 μm , Millipore). Dobijeni filtrat je korišćen za kvalitativno i kvantitativno određivanje sastava reakcione smeše. Svi eksperimenti su rađeni u duplikatu. Na kraju reakcije, korišćeni CaO je izdvojen iz reakcione smeše centrifugiranjem, ispran etanolom, filtriran i sušen u vakuum sušnici na $110 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 2 h i analiziran XRD metodom. Uzorci uljno-estarskih faza su uzeti za određivanje količine kalcijuma.

Optimizacija reakcionih uslova etanolize suncokretovog ulja primenom TEOA je izvedena u temperaturnom opsegu $61,6\text{-}78,4^\circ\text{C}$, pri molskom odnosu etanol:ulje 7:1-17:1 i količini kosolventa 3-36% (u odnosu na masu ulja), pri koncentraciji CaO $1,374 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Kod eksperimenata gde je testirana efikasnost TEOA kao kosolvenata u CaO-katalizovanoj etanolizi drugih uljnih sirovina (suncokretovo ulje kome je istekao rok upotrebe, ulje konoplje i otpadna svinjska mast), reakcija je izvedena pri sledećim reakcionim uslovima: temperatura 75°C , molski odnos etanol:uljna sirovina 12:1, koncentracija katalizatora $1,374 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i količina kosolvenata 30% u odnosu na masu ulja.

Reakciona smeša dobijena nakon etanolize je sipana u levak za odvajanje i gravitaciono razdvojena na sobnoj temperaturi. U toku separacije praćeno je formiranje slojeva.

3.2.3. Reciklaža i ponovno korišćenje CaO katalizatora u prisustvu i odsustvu TEOA

Da bi se proverio efekat aktivacije CaO katalizatora pomoću TEOA i testirala njegova aktivnost, izvedene su dve serije eksperimenata pod optimalnim reakcionim uslovima (temperatura $75 \text{ }^\circ\text{C}$, molski odnos etanol:ulje 9:1, količina kosolventa 30% u odnosu na masu ulja). U prvoj seriji, posle dekantovanja gornjeg (EEMK) sloja u prvoj reakciji, korišćeni CaO katalizator, etanol i TEOA su termostatirani tokom 30 min, zatim je dodata određena količina prethodno zagrejanog ulja i mešanje je nastavljeno tokom 20 min. Postupak je ponovljen još dva puta. U drugoj seriji eksperimenata, TEOA je dodat samo u prvoj reakciji. Posle dekantovanja gornjeg (EEMK) sloja u prvoj reakciji, korišćeni katalizator CaO (donji sloj) i etanol su termostatirani 30 min, a zatim je dodata određena količina prethodno zagrejanog ulja i mešanje nastavljeno. U trećoj reakciji je, posle odvajanja korišćenog katalizatora, ponovljen isti postupak.

3.3- Analitičke metode

3.3.1- Fizičko-hemijska svojstva ulja

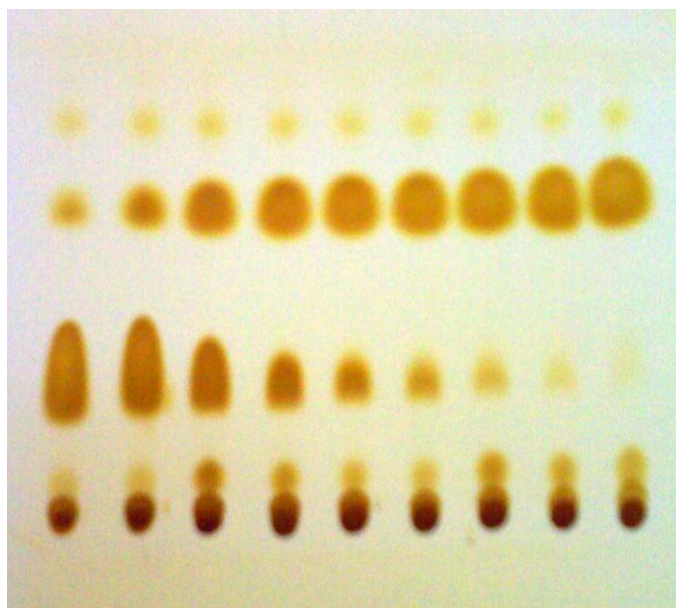
Gustina suncokretovog ulja je određena piknometrijski na 20 °C, a dinamička viskoznost rotacionim viskozimetrom (Visco Basic Plus v. 0.8, Fungilab S.A., Barselona, Španija) na 20 °C. Gustina na 20 °C je 918,4 kg/m³, a dinamička viskoznost na 20 °C je 77,1 mPa·s. Kiselinski, saponifikacioni, jodni i peroksidni brojevi ulja su određeni standardnim metodama za masti i ulja (AOCS, 1980). Kiselinski, saponifikacioni i jodni broj ulja su 0,29 mg KOH/g, 190 mg KOH/g i 139 g I₂/100 g, redom. Vrednosti kiselinskih brojeva za komercijalno suncokretovo ulje kome je istekao rok upotrebe, ulje konoplje i otpadnu svinjsku mast su 0,64; 2,89 i 0,78 mg KOH/g, redom.

3.3.2- Kvalitativni i kvantitativni sastav reakcione smeše u toku etanolize

Promena sastava reakcione smeše u toku etanolize praćena je metodama tankoslojne i tečne hromatografije.

3.3.2.1 Kvalitativni sastav

Za određivanje kvalitativnog sastava uljno–estarskog sloja reakcione smeše korišćena je metoda tankoslojne hromatografije (TLC) (Stamenković i sar. 2007). Rastvori uzoraka uljno–estarskog sloja u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) u odnosu 1:10, kao i standardi, nanošeni su na TLC ploču veličine 20×10 cm (Silica gel 60 F254; Merck, Darmstadt, Nemačka) pomoću mikrošprica (HP, 10 µl) u količini od 5 µl po mrlji. Hromatogram je razvijan smešom *n*-heksana, etil acetata i sirćetne kiseline (90:10:1, v/v/v) (Kaieda i sar. 1999), a zatim sušen toplim vazduhom. Pare joda su korišćene za izazivanje mrlja (Stahl, 1967). Detekcija komponenti na razvijenim hromatogramima vršena je na osnovu *R_f* vrednosti, poređenjem sa odgovarajućim standardima. Na ovaj način su identifikovani TAG, DAG, MAG i EEMK.



Slika 3.2 Izgled TLC hromatograma uzoraka reakcione smeše EEMK, MAG, DAG i TAG uzetih tokom reakcije etanolize u prisustvu kosolventa TEOA

3.3.2.2 Kvantitativni sastav

Za kvantitativnu analizu sadržaja TAG, DAG, MAG i EEMK u reakcionoj smeši primenjena je modifikovana metoda tečne (HPLC) hromatografije (Stamenković i sar. 2007). Za analizu je korišćen HPLC hromatograf (Agilent 1100 Series) opremljen degazerom, binarnom pumpom, termostatiranom kolonom (Zorbax Eclipse XDB-C18 $4,6 \times 150$ mm, $5 \mu\text{m}$) i UV/VIS detektorom (slika 3.3). Uzorci uljno-etil estarskog sloja su rastvarani u smeši 2-propanol/*n*-heksan ($5:4$ v/v) u odnosu 1:200. Svi korišćeni rastvarači i uzorci su filtrirani kroz Millipore filter $0,45 \mu\text{m}$. Za analizu je injektirano $20 \mu\text{l}$ uzorka. Razdvajanje je izvršeno na koloni sa protokom binarne smeše rastvarača: metanol (rastvarač A) i smeša 2-propanol/*n*-heksan (rastvarač B) od $1 \text{ cm}^3/\text{min}$, sa linearnim gradijentom od 100% A do 40% A + 60% B za 15 min. Temperatura kolone je bila $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Komponente su detektovane na 205 nm. Površine pikova su preračunavane u sadržaj komponenti reakcione smeše pomoću odgovarajućih kalibracionih krivih koje su dobijene korišćenjem standardne smeše EEMK i standardom TAG (Stamenković i sar. 2013).

Stepen konverzije TAG (x_A) je računat iz sadržaja TAG (%) u uljano-estarskoj frakciji reakcione smeše na početku reakcije, c_{A0} , i posle određenog vremena, c_A , pomoću sledeće jednačine:

$$x_A = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}} \quad (3.1)$$



Slika 3.3 HPLC uređaj (Agilent 1100 Series)

3.3.3 XRD analiza CaO katalizatora posle reakcije

Nakon 2 h reakcije, CaO katalizator je odvajanje iz reakcione smeše centrifugiranjem (3500 min^{-1} , 15 min) radi XRD analize. XRD analiza rađena je na difraktometru za prah Philips PW 1050 sa $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) sa Ni filterom i Bragg–Brentano fokusirajućom geometrijom. Merenja su urađena na sobnoj temperaturi u intervalu od 7 do $70^\circ 2\theta$ sa korakom od $0,05^\circ$ i vremenom zadržavanja od 3 s po koraku.

3.3.4 Određivanje količine kalcijuma

Sadržaj kalcijuma u etil estarskoj i alkoholnoj fazi je određen ICP/AES (atomskom emisionom spektrometrijom sa induktivno spregnutom plazmom) metodom na aparatu iCAP-6500 Duo, Thermo Scientific, Velika Britanija.

3.4 Statističko modelovanje i optimizacija reakcije etanolize

Etanoliza suncokretovog ulja u prisustvu CaO i TEOA statistički je modelovana i optimizovana kombinacijom rotatibilnog centralnog kompozitnog eksperimentalnog plana (RCCB) koji uključuje tri faktora (količinu kosolventa, temperaturu reakcije i molski odnos etanol:ulje) na pet nivoa i metodologije površine odziva (RSM). Eksperimenti su izvedeni

nasumičnim redosledom. Nivoi faktora su kodirani kao donji (-1), srednji (centralni) (0) i gornji (+1), dok su aksijalne tačke kodirane kao -1,68 (- α) i +1,68 (+ α). Kompletna eksperimentalna matrica sa kodiranim i nekodiranim nivoima procesnih faktora kao i sadržajima EEMK postignutim za 20 min prikazana je u tabeli 3.2.

Tabela 3.2 Eksperimentalna matrica za RCCD*

Proba	Faktori						Odziv		Greška,%
	Kodirane vrednosti			Stvarne (nekodirane) vrednosti			EEMK,exp (Y),%	EEMK,cal (Y),%	
	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3			
1	-1	-1	-1	10,00	65,00	9,00	19,06	20,31	-6,6
2	1	-1	-1	30,00	65,00	9,00	79,83	81,79	-2,5
3	-1	1	-1	10,00	75,00	9,00	80,42	81,03	-0,8
4	1	1	-1	30,00	75,00	9,00	97,43	98,75	-1,4
5	-1	-1	1	10,00	65,00	15,00	59,32	58,21	1,9
6	1	-1	1	30,00	65,00	15,00	78,98	78,58	0,5
7	-1	1	1	10,00	75,00	15,00	70,51	68,77	2,5
8	1	1	1	30,00	75,00	15,00	93,98	92,95	1,1
9	-	0	0	3,18	70,00	12,00	24,90	25,59	-2,8
10	1,68	0	0	36,82	70,00	12,00	78,61	77,62	1,3
11	0	-	0	20,00	61,59	12,00	56,41	55,50	1,6
12	0	1,68	0	20,00	78,41	12,00	98,04	98,64	-0,6
13	0	0	-	20,00	70,00	6,95	89,62	86,67	3,3
14	0	0	1,68	20,00	70,00	17,05	91,01	93,66	-2,9
15	0	0	0	20,00	70,00	12,00	80,69	79,51	1,5
16	0	0	0	20,00	70,00	12,00	87,27	79,51	8,9
17	0	0	0	20,00	70,00	12,00	80,61	79,51	1,4
18	0	0	0	20,00	70,00	12,00	80,20	79,51	0,9
19	0	0	0	20,00	70,00	12,00	74,92	79,51	-6,1
20	0	0	0	20,00	70,00	12,00	73,29	79,51	-8,5

* X_1 , X_2 i X_3 su količina kosolventa (% od mase ulja), temperature reakcije (°C) i molski odnos etanol:ulje, redom; EEMK,exp i EEMK,calc su eksperimentalno dobijeni i izračunati sadržaji EEMK nakon 20 min reakcije, Y je sadržaj EEMK

Sadržaj EEMK je koreliran sa procesnim faktorima redukovanom kubnom jednačinom 3.2:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (3.2)$$

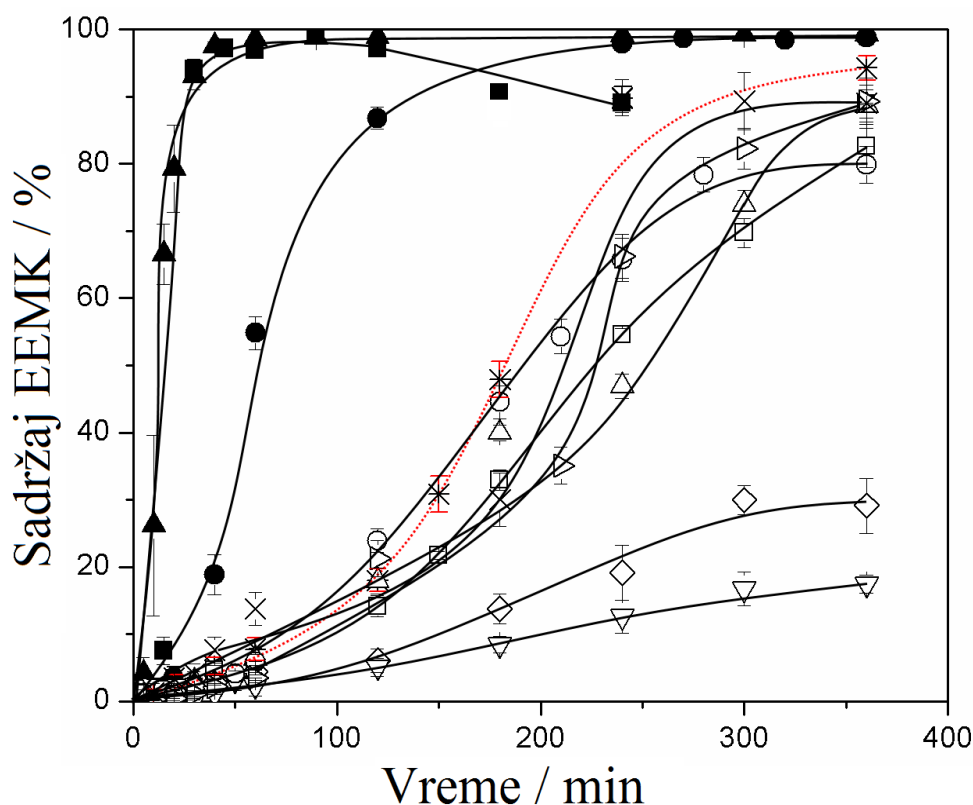
gde je: Y – sadržaj EEMK (%), b_0 , b_i , b_{ii} , b_{ij} i b_{ijk} – koeficijenti regresione jednačine ($i = 1, 2, 3$, $j > i$ i $k > j$), a X_1 , X_2 i X_3 – faktori (nezavisne promenljive), i to količina kosolventa (% u odnosu na masu ulja), temperature reakcije (°C) i molski odnos etanol:ulje, redom. Koeficijenti regresije određeni su metodom višestruke nelinearne regresije. Uticaj procesnih faktora i njihovih interakcija na sadržaj EEMK i kvalitet modela procenjeni su pomoću metode analize varijansi (ANOVA). Optimalni uslovi reakcije za postizanje maksimalnog

sadržaja EEMK određeni su rešavanjem jednačine modela. Softver R-Project (open-source, <http://cran.us.r-project.org>) korišćen je za statističko modelovanje, procenu i optimizaciju.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Uticaj različitih kosolventa na CaO-katalizovanu etanolizu komercijalnog suncokretovog ulja

Uticaj organskih rastvarača na reakciju CaO-katalizovane etanolize komercijalnog suncokretovog ulja je testiran pri sledećim reakcionim uslovima: molarni odnos etanol:ulje 12:1, koncentracija katalizatora $1,374 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i količina kosolvenata 20% u odnosu na masu ulja, koji su ranije primenjeni u CaO-katalizovanoj metanolizi komercijalnog suncokretovog ulja (Todorović i sar. 2013). Na slici 4.1, prikazane su promene sadržaja EEMK u toku etanolize u prisustvu različitih organskih rastvarača sa vremenom u poređenju sa kontrolnom reakcijom bez kosolventa (tačkasta linija na slici 4.1).



Slika 4.1 Uticaj različitih kosolvenata na sadržaj EEMK u reakciji CaO-katalizovane etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa različitim kosolventima: dietanolaminom (●), trietanolaminom (▲), etilen glikolom (■), dioksanom (x), glicerolom (○), etil metil ketonom (Δ), *n*-heksanom (□), trietilaminom (◇), etilen glikol dimetiletrom (▽) i tetrahidrofuranom (▷) u poređenju sa kontrolnom reakcijom bez kosolvenata (*, tačkasta linija) pri sledećim reakcionim uslovima: temperatura 70°C , molarni odnos etanol:ulje 12:1, koncentracija katalizatora $1,374 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i količina kosolvenata 20% u odnosu na masu ulja

Reakcija etanolize suncokretovog ulja je uspešna, ali je brzina reakcija mala (Avramović i sar. 2015). Postignut je sadržaj EEMK u finalnom proizvodu od $89,7 \pm 1,7\%$ za 4 h; sa dodatnim produženjem reakcije, prinos EEMK se neznatno povećava. Karakteristično za reakciju etanolize je sporo razdvajanje faza konačne reakcione smeše (duže od 24 h). Etanoliza suncokretovog ulja je izvedena i bez prisustva CaO kao katalizatora, a u prisustvu kosolvenata. U svim eksperimentima nije došlo do reakcije između ulja i etanola, tj. posle 6 h reakcije, sadržaj EEMK je bio manji od 0,5% (rezultati nisu prikazani). Stoga je prisustvo CaO kao katalizatora neophodno za izvođenje etanolize.

Na osnovu uticaja kosolvenata na reakciju etanolize u poređenju sa kontrolnom reakcijom, primenjeni kosolventi su podeljeni u dve grupe: stimulativni i inhibitorni (slika 4.1). Prva grupa, uključuje dietanolamin, TEOA i etilen glikol. Kosolventi sa inhibitorskim uticajem su etil metil keton, *n*-heksan, trietilamin, THF, etilen glikol dimetiletar i glicerol.

Krive koje opisuju promenu sadržaja EEMK sa vremenom su sigmoidne, što se može objasniti ograničenjem prenosa mase TGA na početku reakcije (tečno-tečno i tečno-čvrsto) i kinetikom reakcije koja se dešava na površini čestica katalizatora, kao i poboljšanoj mešljivosti reaktanata (Stamenković i sar. 2008). Estri sintetisani u periodu spore reakcije imaju, takođe, ulogu kosolvenata (Todorović i sar. 2019), doprinoseći poboljšanju mešljivosti reaktanata. Sporija reakcija u poslednjem stadijumu reakcije je posledica smanjenih koncentracija reaktanata.

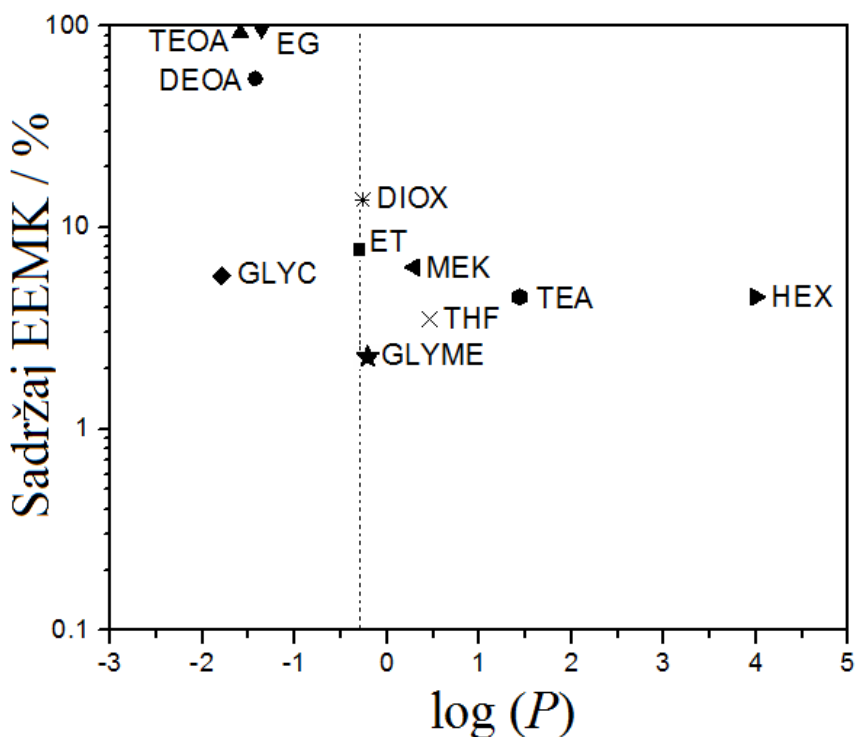
Krive koje odgovaraju stimulativnim kosolventima dietanolaminu, TEOA i etilenglikolu nalaze se iznad krive koja odgovara kontrolnoj reakciji (tačkasta kriva, slika 4.1). Očigledno je da su ovi rastvarači pozitivno uticali na reakciju etanolize od samog njenog početka, verovatno povećanjem međusobne mešljivosti reaktanata, jer je početni period spore reakcije (indukcioni period) skraćen, brzina reakcije veća, a konačni sadržaj EEMK veći za kraće vreme u poređenju sa kontrolnom reakcijom. Efikasnost rastvarača je u redosledu: TEOA > etilen-glikol > dietanolamin. Takođe, ovi kosolventi mogu formirati eutektičke rastvarače sa donorima vodonične veze, poput glicerola i vode (Troter i sar. 2018), čime se glicerol izdvaja iz reakcione smeše, što smanjuje brzinu povratne reakcije, odnosno favorizuje se reakcija udesno i povećava sadržaj EEMK. Zbog snažnog afiniteta prema vodi, ovi kosolventi redukuju mogućnost hidrolize triacilglicerola i saponifikacije. Pošto je etilen-glikol toksično jedinjenje za ljude i životinje, TEOA se preporučuje kao optimalni kosolvent za CaO-katalizovanu etanolizu komercijalnog suncokretovog ulja. U ovoj reakciji, sadržaj EEMK posle 20 min je $79,3 \pm 6,5\%$, što je znatno više u poređenju sa kontrolnom reakcijom

(2,3±1,6%). Takođe, u prisustvu TEOA sadržaj EEMK od 93,1±2,1% je postignut nakon 30 min, dok je isti sadržaj EEMK u kontrolnoj reakciji dobijen posle 6 h.

Neki kosolventi iz druge grupe, kao što su trietilamin i etilen glikol dimetiletar, inhibiraju reakciju etanolize od samog početka, dok ostali (glicerol, etilmetilketon, *n*-heksan i tetrahidrofuran) nisu uticali na brzinu reakcije etanolize na početku, u poređenju sa kontrolnom reakcijom (slika 4.1). Međutim, u kasnijoj fazi reakcija je sporija zbog smanjenja koncentracije reaktanata i povećanja koncentracije proizvoda reakcije, tako da su krive promene sadržaja EEMK u toku reakcije u prisustvu ovih kosolvenata različite u odnosu na kontrolnu krivu, tj. obe krive imaju skoro isti oblik. Glicerol ima pozitivan uticaj na brzinu reakcije u prvih 2 h, nakon čega se brzina reakcije etanolize smanjuje, dok je sadržaj EEMK manji u poređenju sa sadržajem postignutim u kontrolnoj reakciji, što sugeriše da višak glicerola negativno utiče na brzinu reakcije i sintezu EEMK zbog pomeranja ravnoteže reakcije ulevo. Za razliku od hidrofilnih, hidrofobni kosolventi nisu intenzivno reagovali sa vodom i glicerolom u prisustvu čvrstog katalizatora, tako da imaju smanjen uticaj na početnu brzinu reakcije etanolize. Mogući inhibicioni efekti hidrofobnih rastvarača mogu se pripisati njihovim višestrukim delovanjima u reakciji etanolize. Hidrofobni kosolventi nisu efikasno homogenizovali alkoholnu i uljanu fazu, tako da nisu uticali na brzinu stvaranja MAG i DAG, kao što je već opisano za THF i *n*-heksan (Ilgen i sar. 2009). Ovi kosolventi blokiraju aktivne centre na površini katalizatora, što rezultira sprečavanjem stvaranja katalitički aktivnog kalcijum etoksida (Liu i sar. 2008; Sánchez i sar. 2015; Todorović i sar. 2013). Pozitivno dejstvo hidrofilnih rastvarača povezano je sa dramatičnim smanjenjem viskoznosti reakcione smeše. Dietanolamin i TEOA mogu, takođe, reagovati sa komponentama suncokretovog ulja u prisustvu CaO, pri čemu nastaju estar amini, poznati kao katjonski surfaktanti, koji povećavaju homogenizaciju alkoholne i uljane faze (Aziz i sar. 2017). Takođe, zbog polarnosti, hidrofilni rastvarači se dobro rastvaraju u alkoholu, ali ne i u suncokretovom ulju, što negativno utiče na reakciju etanolize ulja i njenu brzinu i smanjuje sadržaj EEMK (Roschat i sar. 2016).

U pokušaju da se objasni uticaj različitih kosolvenata na CaO-katalizovanu etanolizu suncokretovog ulja, sadržaj EEMK postignut nakon 1h povezan je sa hidrofobnošću kosolvenata izmerenom $\log P$ -vrednošću (slika 4.2), gde P označava particioni koeficijent (vrednosti $\log P$ navedene su u tabeli 3.1). Neznatna promena hidrofobnosti rastvarača ima veliki uticaj na brzinu reakcije etanolize. Karakteristični primeri su reakcije sa TEOA i etilenglikolom (stimulativni kosolventi), kao i sa inhibicionim kosolventima trietilaminom i etilenglikoldimetiletrom. Aktivnost kosolventata se povećava sa smanjenjem njihove $\log P$ -

vrednosti, što ukazuje da organski rastvarači sa negativnom $\log P$ -vrednošću mogu da povećaju međusobnu mešljivost etanola i ulja i time doprinose smanjenju maseno-prenosnih ograničenja. Grupa hidrofilnih rastvarača, koji pozitivno utiču na reakciju etanolize, poput dietanolamina, TEOA i etilen glikola, ima niže $\log P$ -vrednosti ($< -1,5$). Ostali (hidrofobni) rastvarači koji inhibiraju reakciju etanolize imaju $\log P$ -vrednost veću od $-0,5$. Iako dioksan i etilen-glikol-dimetil-etar imaju slične $\log P$ -vrednosti kao etanol (tabela 3.1), oni su na reakciju etanolize uticali različito, što ukazuje na to da specifične funkcionalne grupe mogu, takođe, uticati na reakciju etanolize. Međutim, polarnost kosolvenata nije jedini faktor koji presudno utiče na brzinu reakcije etanolize i sadržaj EEMK. Faktori koji utiču na brzinu reakcije etanolize su: temperatura reakcije, molski odnos etanol:ulje, koncentracija katalizatora, mešanje reakcione smeše i način aktivacije CaO.



Slika 4.2 Korelacija sadržaja EEMK postignutog posle 1 h sa $\log P$ vrednostima kosolvenata (ET – kontrolna reakcija (bez prisustva kosolvenata), TEOA – trietanolamin, DEOA – dietanolamin, EG – etilen glikol, MEK – etil metil keton, HEX – *n*-heksan, TEA – trietilamin, GLYME – etilen glikol dimetil etar , GLYC – glicerol, THF – tetrahidrofuran i DIOX – dioksan)

4.2 Statističko modelovanje i optimizacija reakcije etanolize

4.2.1 Adekvatnost modela na bazi RCCD

Modelovanje i optimizacija sadržaja EEMK u toku etanolize suncokretovog ulja katalizovane CaO u prisustvu TEOA, kao najboljeg kosolventa, imaju za cilj utvrđivanje optimalnih uslova reakcije, koji obezbeđuju postizanje maksimalnog sadržaja EEMK. Zbog toga je analiziran uticaj temeperature, molskog odnosa etanol:ulje i količine kosolventa TEOA na sadržaj EEMK. Za modelovanje zavisnosti sadržaja EEMK od temperature, molskog odnosa etanol:ulje i količine kosolvenata korišćena je RSM.

Adekvatnost modela na bazi podataka iz eksperimentalnog plana RCCD prvo je proverena sekvencijalnim zbirom kvadrata, odstupanjem od modela i kriterijumima ocene adekvatnosti modela, da bi se odabrao polinomni model najvišeg reda bez kolineranih članova, gde su dodatni članovi značajni, model sa neznačajnim odstupanjem od modela i model sa maksimalnim R_{adj}^2 i R_{pred}^2 vrednostima, redom. Ovi testovi ukazuju na odbacivanje kubnog modela (tabele 4.1-4.3).

Tabela 4.1 Rezultati analize vrednosti sekvencijalnog zbira kvadrata modela

Izvor	Suma kvadrata	Stepen slobode	Srednji kvadrat	F-vrednost	p-vrednost	Napomena
Srednja vrednost u odnosu na ukupno	111766,2	1	111766,2			
Linearni u odnosu na srednju vrednost	5573,0	3	1857,7	10,4	0,0005	
2FI u odnosu na linearni	697,7	3	232,6	1,4	0,2889	
Kvadratni u odnosu na 2FI	1731,9	3	577,3	13,2	0,0008	Predloženo
Kubni u odnosu na kvadratni	314,0	4	78,5	3,8	0,0707	Multikolinearan
Rezidualno	123,3	6	20,5			
Ukupno	120206,1	20	6010,3			

Tabela 4.2 Rezultati analize vrednosti odstupanja od modela

Izvor	Suma kvadrata	Df	Srednji kvadrat	F-vrednost	p-vrednost	Napomena
Linearno	2743,8	11	249,4	10,14	0,0096	
2FI	2046,2	8	255,8	10,39	0,0098	
Kvadratno	314,2	5	62,8	2,55	0,1633	Predloženo
Kubno	0,2	1	0,2	0,01	0,9266	Multikolinearan
Greška	123,1	5	24,6			

Tabela 4.3 Rezultati analize vrednosti kriterijuma determinacije

Izvor	Stand. dev.	R^2	R_{adj}^2	R_{pred}^2	PRESS	
Linearni	13,39	0,660	0,597	0,398	5078,2	
2FI	12,92	0,743	0,624	0,311	5817,2	
Kvadratni	6,61	0,948	0,902	0,643	3009,3	Predloženo
Kubni	4,53	0,985	0,954	0,973	228,0	Multikolinearan

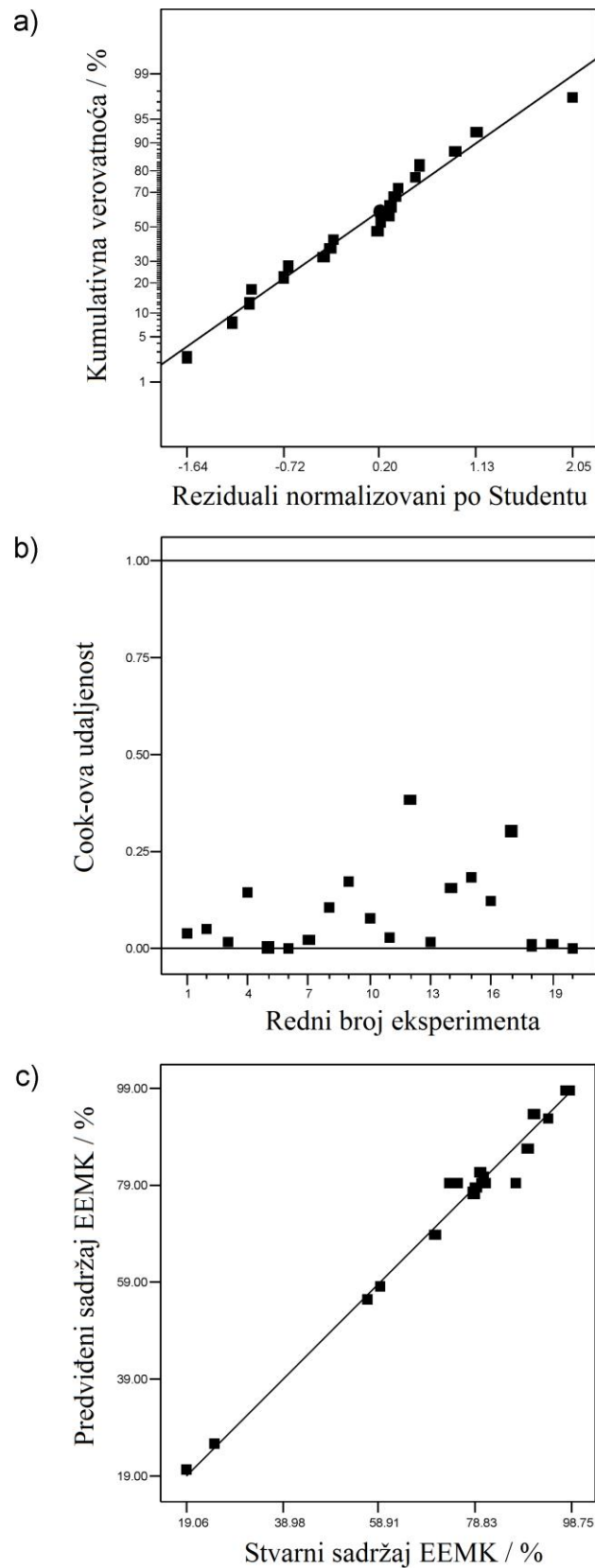
Predložen je polinomni model drugog reda, jer je imao najveće R^2 -vrednosti od svih drugih modela. Međutim, R_{pred}^2 vrednost polinomnog modela drugog reda (0,643) nije bliska vrednosti R_{adj}^2 (0,902), što se očekuje, tj. razlika između njih je veća od preporučene vrednosti od 0,2, pa je polinomni model drugog reda odbačen. Da bi se proverilo da li postoji neki problem sa razvijenim modelom ili podacima, razmotreni su postojanje netipičnih vrednosti („autlajera“) među podacima i mogućnost modifikacije modela. Kako među podacima nije bilo netipičnih vrednosti, kvadratni model je modifikovan uključanjem trofaktornog proizvoda ($X_1X_2X_3$), što je rezultiralo složenijim redukovanim modelom trećeg reda, poznatim kao kubni model, koji je dodatno analiziran ANOVA metodom (tabela 4.4).

Tabela 4.4 Rezultati ANOVA za fitovani kvadratni polinomni model*

Izvor promene	Suma kvadrata	Broj stepeni slobode	Srednja kvadratna vrednost	F -vrednost	p -vrednost
Model	8285,47	10	828,55	48,29	< 0,0001
X_1	3267,37	1	3267,37	190,41	< 0,0001
X_2	2246,64	1	2246,64	130,93	< 0,0001
X_3	59,01	1	59,01	3,44	0,097
X_1X_2	199,50	1	199,50	11,63	0,008
X_1X_3	150,08	1	150,08	8,75	0,016
X_2X_3	348,08	1	348,08	20,29	0,002
X_1^2	1402,46	1	1402,46	81,73	< 0,0001
X_2^2	10,66	1	10,66	0,62	0,451
X_3^2	204,62	1	204,62	11,92	0,007
$X_1X_2X_3$	282,86	1	282,86	16,48	0,003
Ostatak	154,43	9	17,16		
Odstupanje od modela	31,38	4	7,85	0,32	0,855
Čista greška	123,05	5	24,61		
Ukupna korekcija	8439,90	19			

* $R^2 = 0,982$; $R_{adj}^2 = 0,961$; $R_{pred}^2 = 0,928$; $C.V. = 5,54\%$ i $MRPD = 2,8\%$.

Problem normalnosti raspodele eksperimentalnih podataka se ne javlja, što potvrđuje validnost ANOVA rezultata (slika 4.3a). Pored toga, vrednosti Kukove (Cook) udaljenosti manji su od 0,40 (daleko od granične vrednosti od 1,0), što ukazuje da nema odstupanja vrednosti u datom skupu podataka (slika 4.3b).



Slika 4.3 Ocena normalne raspodele ostataka (a), Kukova udaljenost (b) i poredenje stvarnih i predviđenih vrednosti sadržaja EEMK (c).

4.2.2 Statističko modelovanje

Eksperimentalni podaci su fitovani redukovanom kubnom jednačinom pomoću višestruke nelinearne regresije, a rezultujuća jednačina sa kodiranim vrednostima procesnih faktora glasi:

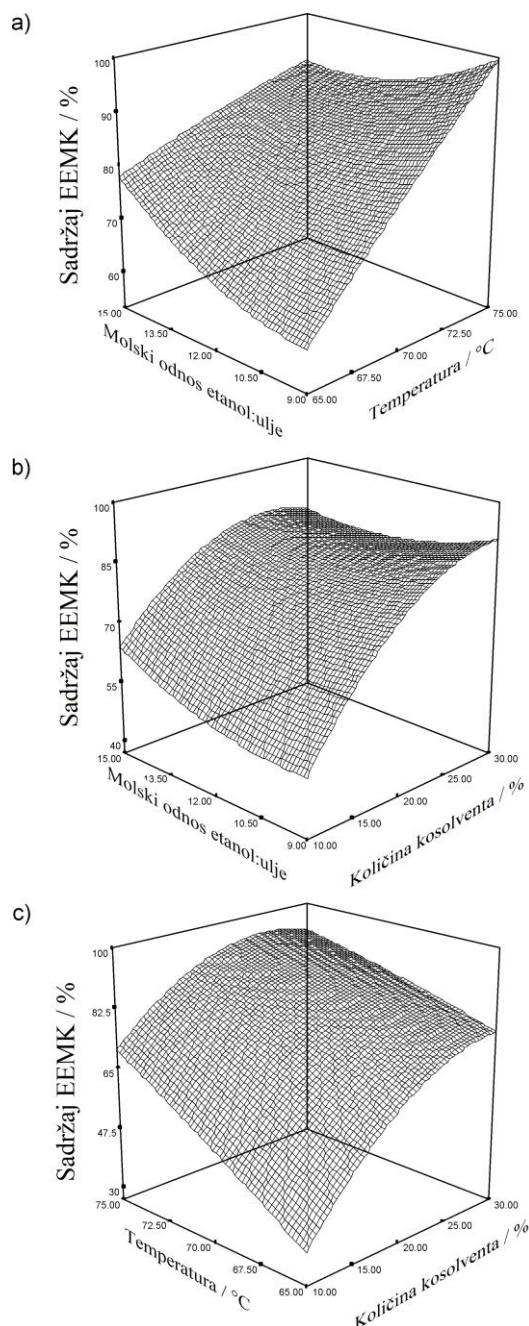
$$Y = 79,51 + 15,47X_1 + 12,83X_2 + 2,08X_3 + 4,99X_1X_2 - 4,33X_1X_3 - 6,60X_2X_3 + 5,95X_1X_2X_3 - 9,86X_1^2 - 0,86X_2^2 + 3,77X_3^2 \quad (4.1)$$

Velika F -vrednost (48,29) i mala p -vrednost ($<0,0001$) modela ukazuju na statistički značaj redukovanog kubnog modela u okviru 95% nivoa poverenja. Vrednost R^2 (0,982) ukazuje na odlično fitovanje podataka modelom, dok se R_{pred}^2 -vrednost (0,928) slaže sa R_{adj}^2 -vrednošću (0,961). Tačnost modela potvrđena je koeficijentom varijacije ($C.V.$), čija vrednost 5,54% ukazuje na malu varijabilnost u odnosu na srednju vrednost. Vrednosti odstupanja od modela ($p = 0,855$) i srednje relativne procentualne devijacije (MRPD, $\pm 2,8\%$ na osnovu 20 podataka) potvrdili su merodavnost i tačnost modela za opisivanje zavisnosti između sadržaja EEMK i reakcionih promenljivih (slika 4.3c).

ANOVA rezultati pokazali su da samo molski odnos etanol:ulje (X_3) i kvadrat temperature reakcije (X_2^2) nemaju statistički značajan uticaj na sadržaj EEMK, dok ostali faktori imaju statistički značajan uticaj na sadržaj EEMK pri nivou poverenja 95% ($p < 0,05$) u primenjenom eksperimentalnom opsegu. Kao što se može zaključiti iz jednačine (4.1), svi pojedinačni procesni faktori, kao i kvadrat molskog odnosa etanol:ulje X_3^2 i trostruka interakcija $X_1X_2X_3$, pozitivno su uticali na sadržaj EEMK, jer su njihovi koeficijenti u jednačini pozitivni. U skladu sa rezultatima ANOVA, najveći pozitivan uticaj na sadržaj EEMK imaju količina kosolventa i temperatura reakcije, jer njihovi koeficijenti regresije imaju najveće vrednosti. Povećanje količine TEOA rezultira većim sadržajem EEMK zbog dobre rastvorljivosti suncokretovog ulja i etanola u TEOA, koji homogenizuje reakcionu smešu, smanjuje ograničenja prenosa mase i povećava brzinu reakcije. Porast temperature povećava konstantu brzine reakcije i smanjuje viskoznost reakcione smeše, što intenzivira prenos mase TAG-a i povećava brzinu sinteze EEMK. Sve dvostruke interakcije reakcionih uslova i kvadrati količine TEOA i temperature reakcije negativno su uticali na formiranje EEMK u primenjenom opsegu procesnih faktora. Među njima, najveći negativan efekat na formiranje EEMK imaju kvadrat količine kosolventa i interakcija između temperature reakcije i molskog odnosa etanol:ulje.

4.2.3 Analiza površine odziva

Na slici 4.4, prikazane su površine odziva za sadržaj EEMK kao funkcije molskog odnosa etanol:ulje i temperature reakcije (slika 4.4a), molskog odnosa etanol:ulje i količine kosolventa (slika 4.4 b) i temperature reakcije i količine kosolventa (slika 4.4c), dok je treći procesni faktor bio fiksiran.



Slika 4.4 Površina odziva za prinos EEMK kao funkcije molskog odnosa etanol:ulje i temperature reakcije pri količini kosolventa 20 mas.% (a), molskog odnosa etanol:ulje i količine kosolventa na 70 °C (b) i temperature reakcije i količine kosolventa pri molskom odnosu etanol:ulje 12:1 (c). Koncentracija CaO konstantna za sve reakcije i iznosi 1,374 mol·dm⁻³.

Sa povećanjem temperature reakcije sadržaj EEMK se povećava, kao što se može videti na slikama 4.4a i 4.4c, zbog pozitivnog uticaja temperature na nastajanje EEMK i smanjenja viskoznosti reakcione smeše, što omogućava bolji prenos mase TAG. Uticaj temperature bio je manje značajan pri većem molskom odnosu etanol:ulje (slika 4.4a) i količini rastvarača (slika 4.4c), što potvrđuje negativan efekat dvostruke interakcije. Ovaj uticaj može se pripisati favorizovanoj reakciji glicerolize EEMK ili saponifikacije, koje smanjuju sadržaj EEMK na višim temperaturama i većim količinama etanola. Uticaj molskog odnosa etanol:ulje zavisi od temperature reakcije i količine rastvarača. Ovaj uticaj je bio značajniji pri nižim temperaturama reakcije i količini rastvarača i pozitivno je uticao na sadržaj EEMK (slike 4.4a i b). Pri višoj reakcionoj temperaturi (slika 4.4a) i količini rastvarača (slika 4.4b), efekat molskog odnosa etanol:ulje je manje značajan zbog negativnog efekta dvostrukih interakcija, što se vidi u jednačini (4.1). Pri količini rastvarača 30% i temperaturi reakcije 70°C, povećanje količine etanola čak uzrokuje smanjenje sadržaja EEMK, što se pripisuje promovisanoj reverznoj reakciji. Sadržaj EEMK se povećava sa povećanjem količine TEOA, kao što se može videti na slikama 4.4b i 4.4c. Međutim, pri višoj temperaturi i većoj količini etanola, sadržaj EEMK se povećava sa povećanjem količine rastvarača, dostiže maksimum i ne menja se nadalje.

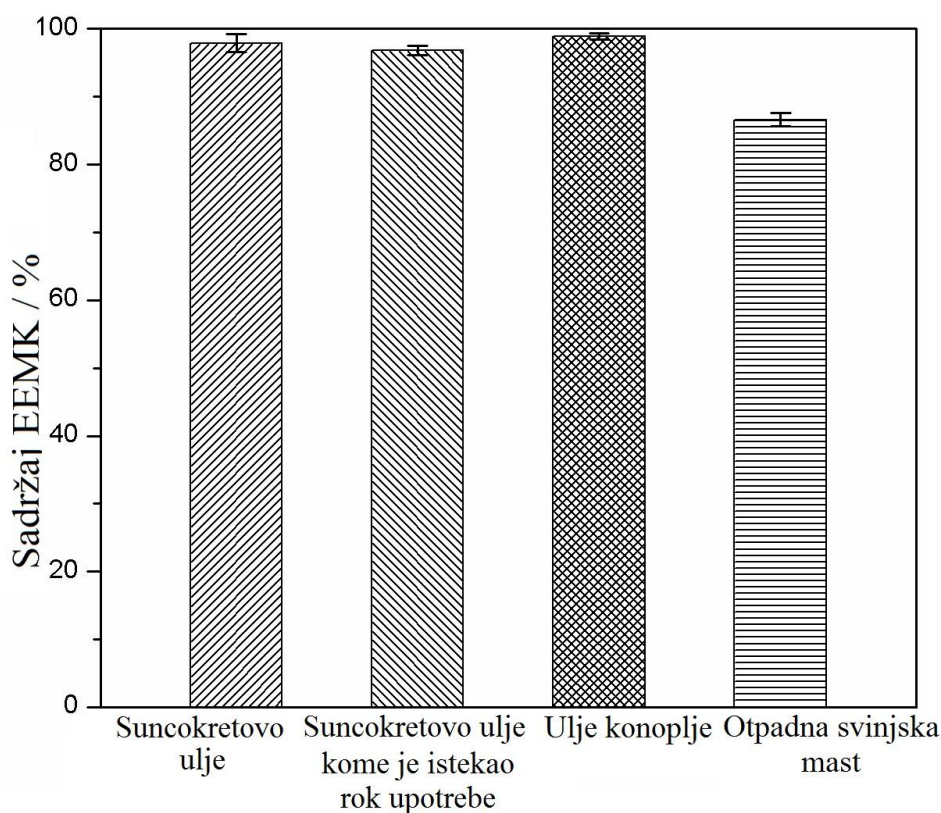
4.2.4 Optimizacija procesnih uslova primenom RSM

Optimalni uslovi reakcije za postizanje maksimalnog sadržaja EEMK dobijeni su rešavanjem jednačine (4.1), u ispitivanom opsegu procesnih promenljivih. Sa koncentracijom CaO od $1,374 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, optimalni reakcioni uslovi bili su: količina rastvarača od 30% (prema masi ulja), temperatura 75 °C i molski odnos etanol:ulje od 9:1, pri čemu je predviđen sadržaj EEMK od 98,8%, što je vrlo blizu eksperimentalno dobijenoj vrednosti sadržaja EEMK od $97,9\pm 1,3\%$ posle 20 min reakcije.

4.3. CaO-katalizovana etanoliza različitih uljanih sirovina u prisustvu TEOA

CaO-katalizovana etanoliza drugih uljanih sirovina u prisustvu TEOA je testirana pri sledećim reakcionim uslovima: temperatura 75°C, molski odnos etanol:uljna sirovina 12:1 (kao i u reakciji kada je korišćeno suncokretovo ulje), koncentracija katalizatora $1,374 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i količina kosolvenata 30% (u odnosu na masu ulja). Kao što se može videti na slici 4.5, sadržaj EEMK nakon 20 min sa suncokretovim uljem je bio $97,9\pm 1,3\%$, suncokretovim uljem kome je istekao rok upotrebe $96,8\pm 0,7\%$ i uljem konoplje $98,9\pm 0,5\%$, dok je sa otpadnom svinjskom mašću $86,6\pm 1,0\%$, što se objašnjava različitim sastavima sirovina.

Prema tome, sistem CaO/TEOA se može uspešno koristiti u etanolizi različitih uljnih sirovina.

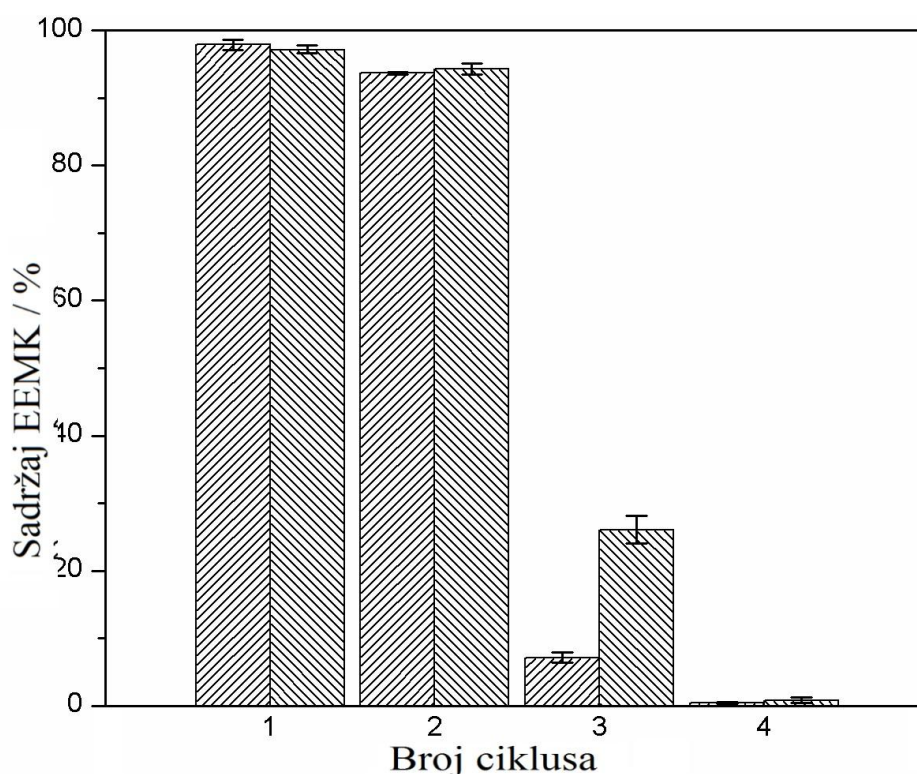


Slika 4.5 Sadržaj EEMK posle 20 min CaO-katalizovane etanolize različitih uljnih sirovina u prisustvu TEOA pri sledećim reakcionim uslovima: temperatura 75 °C, molski odnos etanol:ulje 12:1, koncentracija katalizatora 1,374 mol·dm⁻³ i količina TEOA 30% (u odnosu na masu ulja)

4.4 Ponovna upotreba CaO

Pored katalitičke aktivnosti, za potencijalnu primenu CaO u industriji posebno je važna mogućnost njegove višestruke upotrebe. Ponovno korišćenje CaO kao katalizatora je analizirano u 2 serije po 4 ciklusa pri optimalnim reakcionim uslovima (temperatura 75°C, molski odnos etanol:ulje 9:1 i količina kosolvenata 30% u odnosu na masu ulja). Koncentracija CaO od 1,374 mol·dm⁻³ bila je samo u prvoj reakciji, dok je opadala u narednim zbog gubitaka. U narednim ciklusima, korišćen je katalizaor zaostao nakon odvajanja proizvoda reakcije. U prvoj seriji, TEOA, kao kosolvent, dodavan je u svakom ciklusu, a u drugoj seriji je dodat samo u prvom ciklusu. Dobijeni sadržaji i EEMK nakon 20 min u četiri uzastopne reakcije etanolize suncokretovog ulja katalizovane svežim i

recikliranim CaO u prisustvu i odsustvu TEOA pri primenjenim optimalnim reakcionim uslovima prikazani su na slici 4.6.



Slika 4.6 Sadržaji EEMK nakon 20 min u četiri uzastopne reakcije etanolize suncokretovog ulja katalizirane CaO pri optimalnim reakcionim uslovima (temperatura 75 °C, molski odnos etanol:ulje 9:1 i količina kosolvenata 30% u odnosu na masu ulja). Koncentracija CaO od 1,374 mol·dm⁻³ bila je samo u prvoj reakciji. Dijagonalne linije prema gore - prva serija kada je TEOA dodan u svim šaržama. Dijagonalne linije prema dole - druga serija kada je TEOA dodat samo u prvoj šarži

U drugoj reakciji (kada je CaO recikliran prvi put), u seriji gde je dodat TEOA i seriji gde nije prisutan TEOA, vrednosti sadržaja EEMK su bile približne (93,7±0,1% i 94,3±0,8%, redom). Međutim, u trećoj reakciji primećeni su znatno niži sadržaji EEMK u obe serije eksperimenata u odnosu na prethodne reakcije i to u prvoj seriji (kada je TEOA dodan u svim šaržama) je znatno manji (7,2±0,8%) jer je koncentracija CaO manja usled većeg razblaženja zbog dodatog TEOA, dok je u drugoj seriji (kada je TEOA dodat samo u prvoj šarži) sadržaj EEMK veći (26,1±2,1%) jer je sada veća koncentracija CaO u odnosu na prvu seriju kod treće reciklaže. Konačno, u četvrtoj reakciji sadržaj EEMK bio je manji od 1% u oba slučaja. Smanjenje sadržaja EEMK se objašnjava gubitkom CaO zbog njegovog nepotpunog odvajanja iz reakcione smeše i usled moguće deaktivacije katalizatora zbog prekrivenosti njegove površine proizvodima reakcije (Roschat i sar. 2016).

4.5 Karakterizacija korišćenog CaO katalizatora

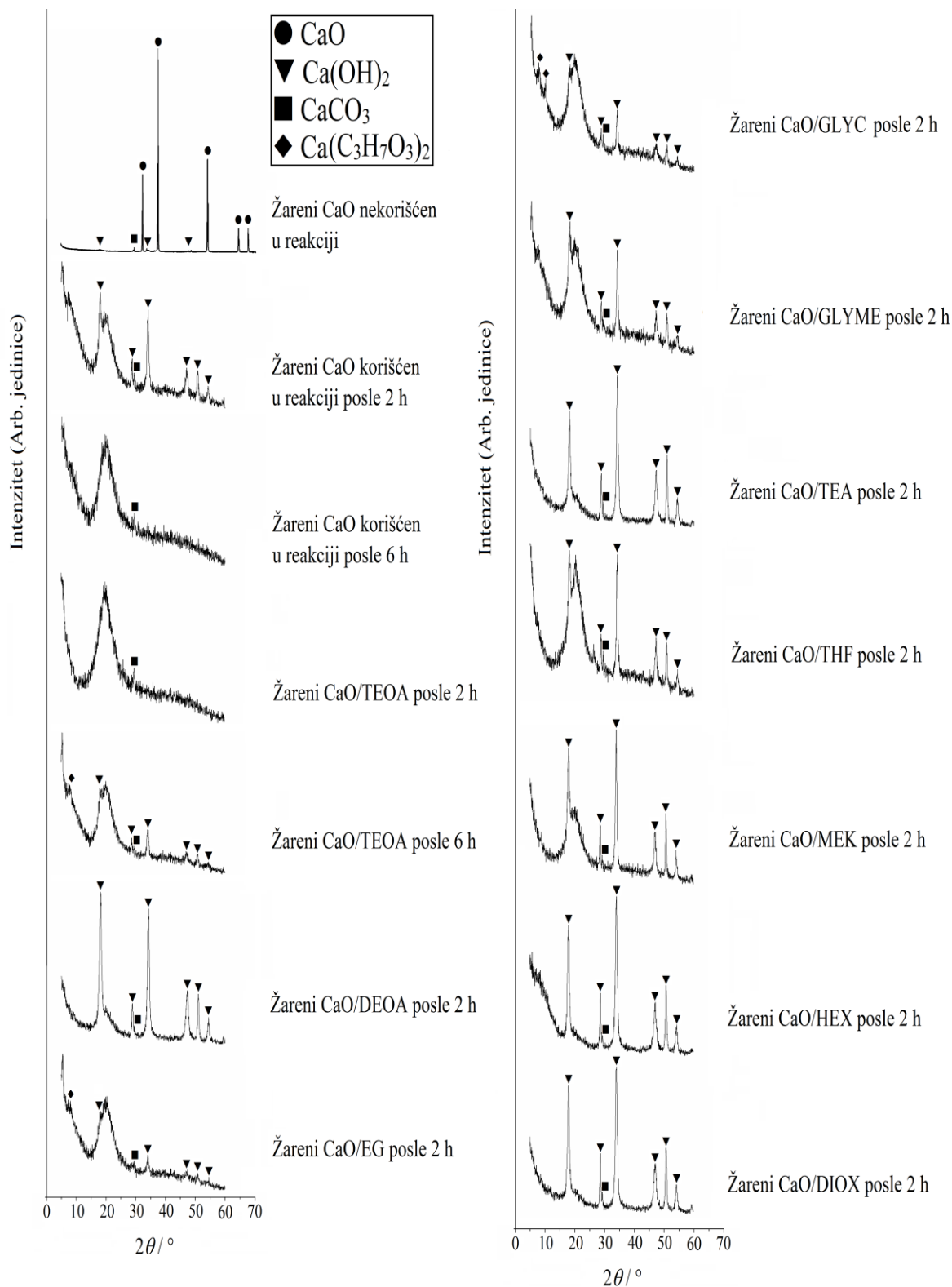
Da bi se dobio uvid u katalitički aktivnu fazu (ili više njih), korišćeni CaO je izdvojen iz reakcionih smeša i podvrgnut XRD analizi. U cilju poređenja, analiziran je i žareni komercijalni CaO.

4.5.1 Karakterizacija korišćenog CaO katalizatora u reakcijama u prisustvu različitih kosolvenata

Žarenjem CaO na temperaturi 550 °C u trajanju 2 h povećava se njegova katalitička aktivnost uklanjanjem Ca(OH)_2 i CaCO_3 sa površine katalizatora. CaO je praktično nerastvoran u etanolu. Kada se koristi kalcijumoksid bez prethodne aktivacije, prinos metil estara nije veći od 10% posle 2 h reakcije (Esipovich i sar. 2014). Termička obrada je dobra tehnika za aktivaciju CaO (Esipovich i sar. 2014; Granados i sar. 2009).

XRD spektri korišćenog CaO katalizatora u reakcijama u prisustvu različitih kosolvenata su prikazani na slici 4.7. XRD analiza svežeg žarenog CaO pokazala je jasnu kristalnu CaO fazu. Karakteristični pikovi na 32,4, 37,55, 54,05, 64,35 i 67,55° 2θ su u saglasnosti sa pikovima za CaO (JCPDS kartica 43-1001). Slabi pikovi na 18,15, 34,25 i 47,3° 2θ i mali vrh na 29,5° 2θ ukazuju na prisustvo manje količine Ca(OH)_2 (JCPDS kartica 84-1263) i CaCO_3 (JCPDS kartica 81-2027).

Znatne promene žarenog CaO primećene su tokom prvih 6 h etanolize u prisustvu i odsustvu kosolvenata. U svim uzorcima dominantna faza je Ca(OH)_2 (pikovi oko 18,2, 28,8, 34,2, 47,2, 50,8 i 54,5° 2θ), zajedno sa amorfnom fazom koju karakteriše širok pik (amorfnu breg) sa maksimumom od oko 20° 2θ . Mali pik na oko 29,5° 2θ ukazuje na prisustvo CaCO_3 faze. Takođe XRD pikovi CaO nisu primetni zbog reakcije CaO sa vodom tokom izdvajanja katalizatora iz reakcione smeše, što rezultira formiranjem Ca(OH)_2 (Huang i sar. 2013; Troter i sar. 2018). Amorfna faza verovatno odgovara kalcijum-etoksidu, proizvedenom tokom faze pripreme katalizatora kada je smeša žarenog CaO i etanola mešana sa ili bez kosolvenata na 70 °C tokom 30 min. Nakon transformacije Ca(OH)_2 čestica u kalcijum-etoksid, novoformirano jedinjenje je amorfno, pa se XRD pikovi koji bi odgovarali kristalnom alkoksidu ne uočavaju (Rodriguez-Navarro i sar. 2016). Formiranje amorfne strukture je rezultat uklanjanja rastvarača tokom sušenja uzoraka proizvedenog kalcijumetoksida u



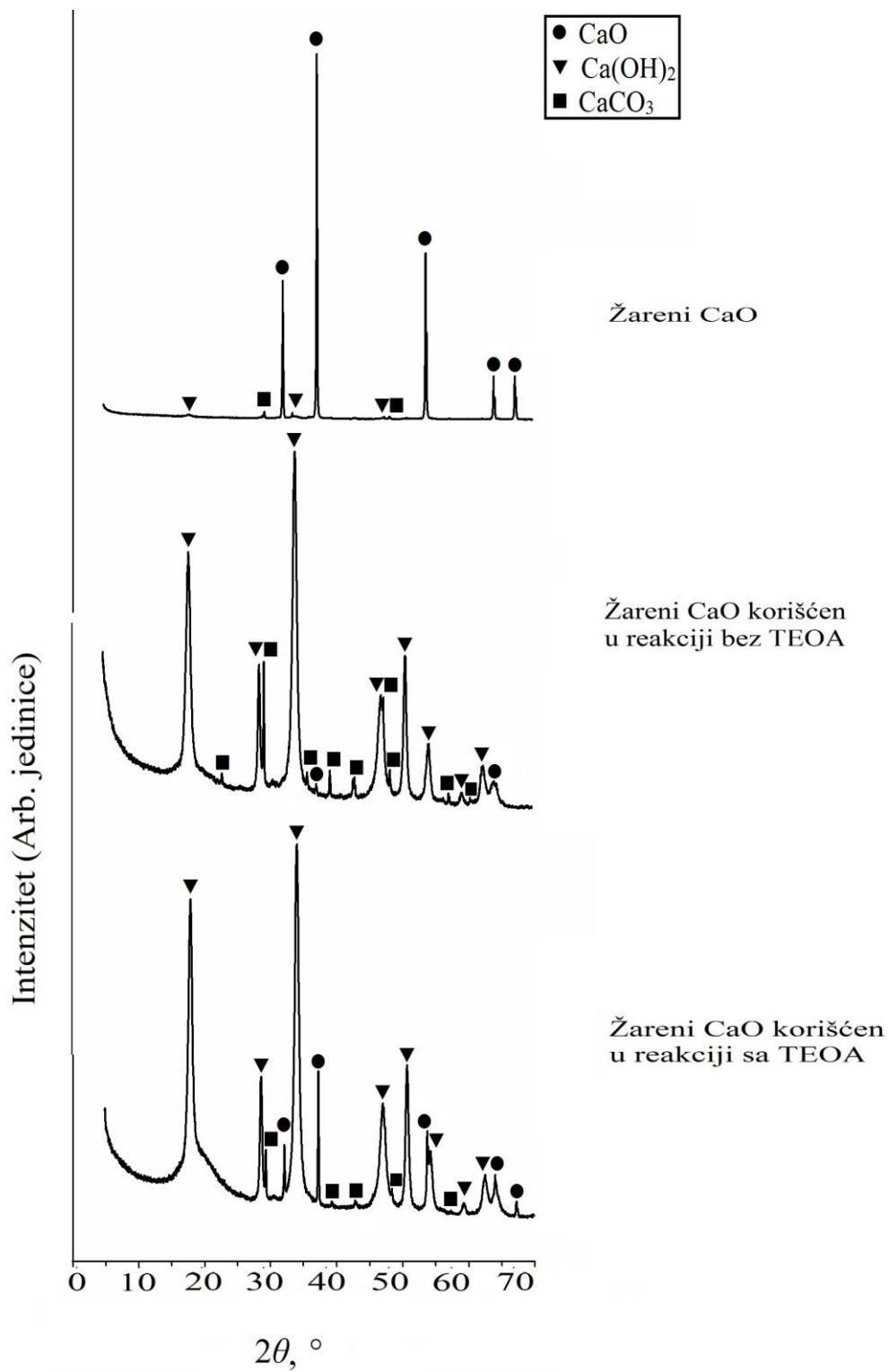
Slika 4.7 XRD spektri uzoraka žarenog CaO, žarenog CaO posle 2 i 6 h kontrolne reakcije, žarenog CaO posle 2 h reakcije u prisustvu različitih kosolvenata i žarenog CaO posle 6 h reakcije u prisustvu TEOA (TEOA – trietanolamin, DEOA – dietanolamin, EG – etilen glikol, MEK – etil metil keton, HEX – *n*-heksan, TEA – trietilamin, GLYME – etilen glikol-dimetil-etar, GLYC – glicerol, THF – tetrahidrofuran i DIOX – dioksan)

pećnici. Prisustvo kalcijum digliceroksida u uzorcima žarenog CaO sa glicerolom (posle 2 h), etilen glikolom (posle 2 h) i TEOA (nakon 6 h) može se pretpostaviti samo na osnovu slabih pikova na $8,05^\circ$ i $10,15^\circ$ 2θ (JCPDS kartica 21-1544). Prisustvo kalcijum digliceroksida se objašnjava reakcijom između glicerola i CaO koja proizvodi kalcijum digliceroksid pre početka etanolize. Kada su u reakcionoj smeši prisutni: TEOA, dietanolamin ili etilen glikol, oni mogu da stupaju u interakciju sa dobijenim glicerolom, formirajući eutektički rastvarač u molskom odnosu 1:1 ili 1:2, koji može imati pozitivan uticaj na reakciju (Troter i sar. 2018). XRD analizom CaO korišćenog u metanolizi ricinusovog ulja identifikovani su samo Ca(OH)_2 i CaCO_3 (Sánchez-Cantú i sar. 2014), što ukazuje na lako rastvaranje kristalne faze kalcijum-digliceroksida. To su potvrdili Granados i sar. (2009), koji su odsustvo Ca(OH)_2 i CaCO_3 nakon prve upotrebe katalizatora pripisali rastvaranju aktivne faze, što prouzrokuje deaktivaciju katalizatora. Tokom etanolize-, može doći do delimične solubilizacije kalcijum-digliceroksida u etanolu, što rezultira formiranjem rastvorljivog prekursora koji se dalje transformiše u konačni čvrsti bazni katalizator, kao što je opisano u metanolizi ulja izvršenoj na 60°C (Kouzu i sar. 2010b). Pored toga, količina kristala kalcijum digliceroksida može biti ispod granice detekcije XRD aparata, ali su aktivni u etanolizi (Sánchez-Cantú i sar. 2014).

4.5.2. Karakterizacija korišćenog CaO katalizatora u reakcijama u prisustvu i odsustvu TEOA pri optimalnim reakcionim uslovima

XRD spektri CaO katalizatora korišćenog u reakcijama bez ili sa TEOA pri optimalnim reakcionim uslovima (temperatura 75°C , molski odnos etanol:ulje 9:1, koncentracija katalizatora $1,374 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i količina kosolvenata 30% u odnosu na masu ulja), koji je izdvojen iz reakcionih smeša posle 20 min prikazani su na slici 4.8.

XRD analiza sveže žarenog uzorka CaO pokazuje kristalnu fazu CaO sa karakterističnim pikovima na $32,22$, $37,36$, $53,86$, $64,16$ i $67,38^\circ$ 2θ , (JCPDS kartica 43-1001). Takođe, slabi pikovi na $17,98$, $34,1$ i $47,18^\circ$ 2θ i mali pik na $29,4^\circ$ 2θ ukazuju na prisustvo manjih količina Ca(OH)_2 (JCPDS kartica 84-1263) i CaCO_3 (JCPDS kartica 81-2027), redom, što potvrđuje uspešnu aktivaciju CaO žarenjem. Do značajnih promena sveže žarenog CaO došlo je tokom 20 min etanolize, bez obzira na prisustvo i odsustvo TEOA. U uzorcima CaO iz reakcija u prisustvu ili u odsustvu TEOA, dominantna faza je bila Ca(OH)_2

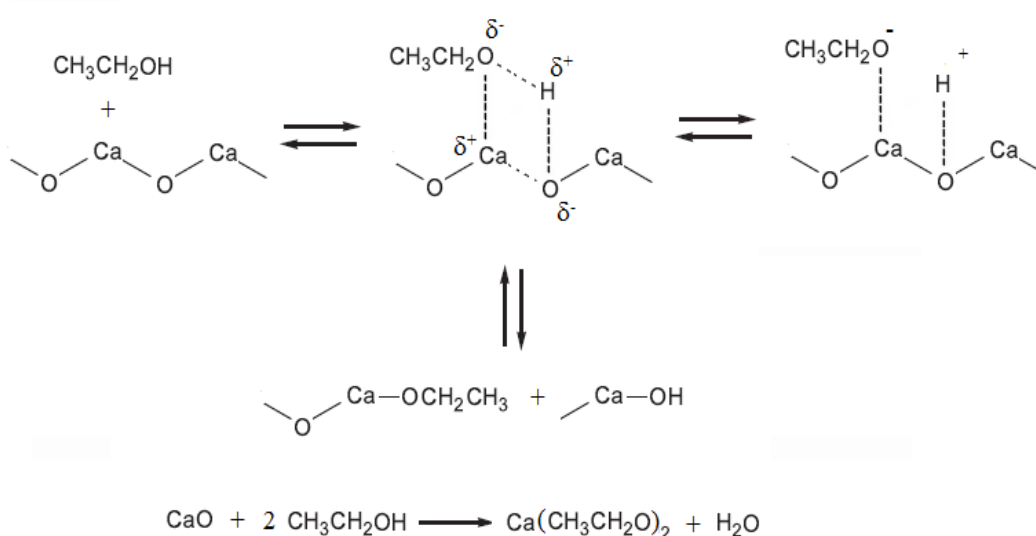


Slika 4.8 XRD spektri uzoraka žarenog CaO i žarenog CaO posle 20 min etanolize bez ili sa TEOA

(pikovi oko 17,94 (17,98), 28,7 (28,72), 34,08 (34,12), 47,16 (47,18), 50,8 (50,84), 54,54; 59,4 i 62,62 (62,64)° 2θ). Mali pik na oko 29,4° 2θ ukazuje na prisustvo CaCO₃ faze. Takođe, pikovi na 32,22, 37,38, 53,88, 64,16 i 67,42° 2θ ukazuju na prisustvo CaO faze. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima Kouzu i sar. (2008) koji su identifikovali samo CaO i Ca(OH)₂ u XRD spektrima katalizatora nakon 15 min metanolize sojinog ulja. Takođe, Sánchez-Cantú i sar. (2014) su identifikovali samo Ca(OH)₂ i CaCO₃ u uzorku CaO nakon reakcije metanolize ricinusovog ulja. Kalcijumetoksid nastaje reakcijom CaO sa etanolom. Formirani kalcijum etoksid je amorfan i XRD pikovi koji bi odgovarali kristalnom alkoksidu se ne uočavaju. Pošto je etanoliza trajala samo 20 min, količina proizvedenog glicerola bila je mala da bi reagovala sa CaO i proizvela dovoljnu količinu katalitički aktivnog kalcijum digliceroksida. TEOA u kombinaciji sa proizvedenim glicerolom može da formira eutektički rastvarač koji može imati pozitivan uticaj na reakciju kao kosolvent i aktivator katalizatora (Troter i sar. 2018).

4.5.3. Mehanizmi aktivacije CaO u prisustvu kosolvenata

Mešanjem CaO sa etanolom u trajanju 30 min, u prisustvu ili odsustvu različitih kosolvenata, dolazi do aktivacije CaO, jer se na njegovoj površini grade CH₃CH₂O⁻ i OH⁻ grupe. Katjon Ca²⁺ sa nastalim jako baznim etoksidnim anjonom formira kalcijum-etanolni kompleks na površini katalizatora. Iz ovoga se može zaključiti da se baznost katalizatora povećava građenjem jako baznog etoksidnog jona u pretretmanu CaO sa etanolom bez obzira na prisustvo kosolvenata. Takođe, iz CaO-etanolnog kompleksa se gradi površinski mala količina rastvoljivog kalcijumetoksida i Ca(OH)₂ (slika 4.9).



Slika 4.9 Mehanizam aktivacije CaO pretretmanom sa etanolom

Kouzu i sar. (2008) su pripremali katalizator CaO za alkoholizu, prethodnim mešanjem sa alkoholom i glicerolom, kako bi CaO izreagovao sa alkoholom i nagradio bi se kalcijum digliceroksid koji je aktivniji. Aktivna mesta kalcijum digliceroksida su verovatno OH grupe u molekulu koje dovode do njegove veće katalitičke aktivnosti u odnosu na kalcijum metoksid ili kalcijum etoksid.

Mala količina vode prisutna u reakcionoj smeši može povećati aktivnost CaO u reakcionoj smeši i na taj način ubrzati reakciju transesterifikacije. (Esipovich i sar. 2014; Kouzu i sar. 2008, 2009). S obzirom da voda nije prisutna kao reaktant, uloga vode je ovde zanemarljiva.

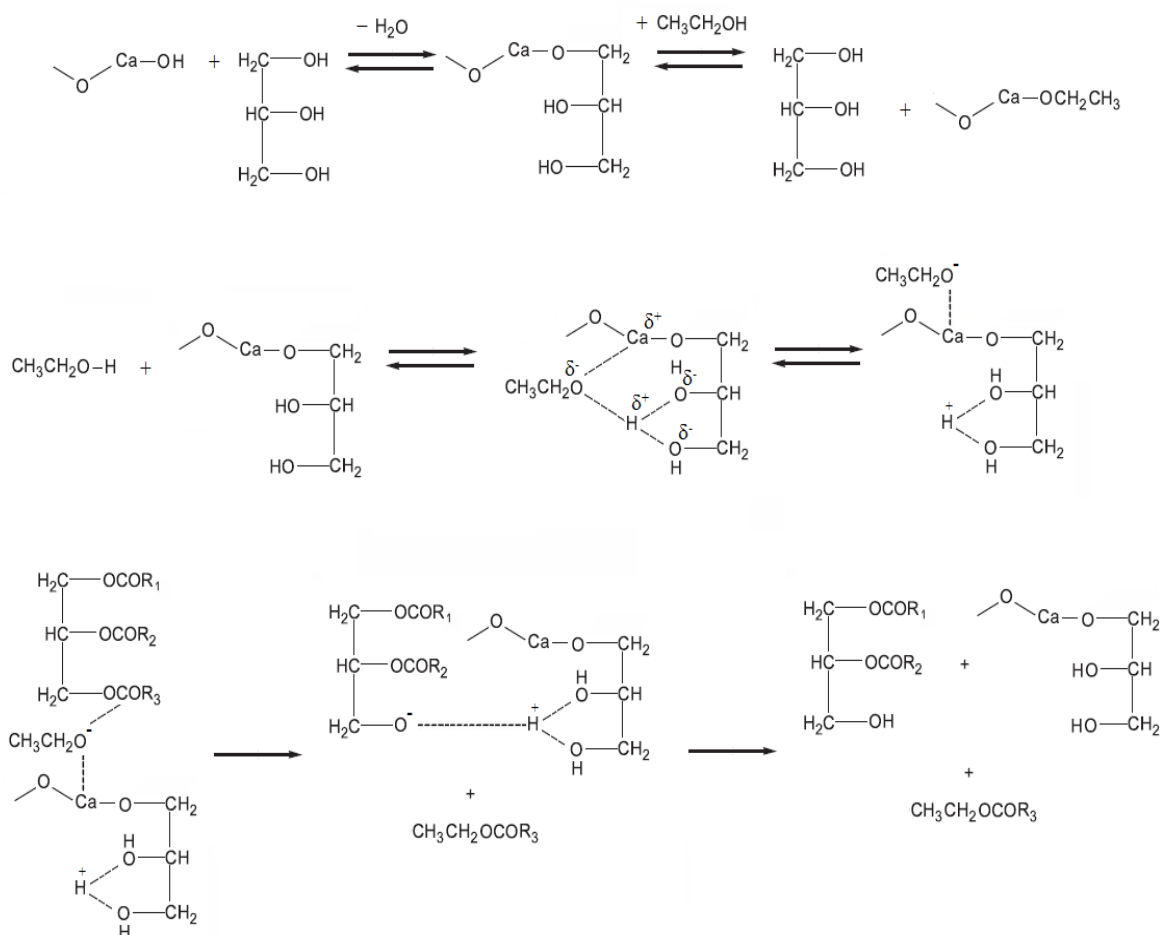
Istraživanje efikasnosti različitih kosolvenata izvedena su pri molskom odnosu etanol:ulje 12:1, koji je primenjivan kod iste reakcije u ranijim istraživanjima bez primene kosolvenata (Avramović i sar. 2015; Stamenković i sar. 2013; Veličković i sar. 2013, 2016), količina kosolventa je bila 20 mas.% u odnosu na masu ulja, kao što je ranije preporučeno (Todorović i sar. 2013), a koncentracija CaO $1,374 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Suspenzija je održavana na $70 \text{ }^\circ\text{C}$ uz mešanje tokom 30 min, nakon čega je dodato suncokretovo ulje. U slučaju primene glicerola kao kosolventa, koji je sporedni proizvod reakcije transesterifikacije, formiraju se kalcijum etoksid (Liu i sar. 2008) i kalcijum digliceroksid (Kouzu i sar. 2008, 2009; Esipovich i sar. 2014), koji su efikasni katalizatori reakcije transesterifikacije (Kouzu i sar. 2008, 2009; Liu i sar. 2008; Marinković i sar. 2016; Todorović i sar. 2013, 2019; Troter i sar. 2016).

U etanolizi suncokretovog ulja, tokom početnog perioda spore reakcije, količina proizvedenog glicerola u reakcionom sistemu raste sporo, a nakon ovog perioda se brzo povećava. Formirani glicerol reaguje sa CaO, formirajući kompleks kalcijum digliceroksid, koji predstavlja aktivnu fazu u reakciji transesterifikacije, pa se reakcija ubrzava a samim tim i sadržaj EEMK. Početni period se završava kada se sintetiše dovoljna količina kalcijum digliceroksida (Esipovich i sar, 2014). Nakon formiranja kalcijum digliceroksida u dovoljnoj količini, mehanizam katalize se odvija kao na slici 4.10.

Dodavanje manje količine glicerola u CaO je uspešan način povećanja njegove katalitičke aktivnosti (Esipovich i sar. 2014). Kako napreduje reakcija, prisustvo viška glicerola intenzivira povratnu reakciju i dovodi do pomeranja ravnoteže reakcije ulevo čime se smanjuje sadržaj EEMK (slika 4.1).

U prisustvu stimulativnih kosolvenata (dietanolamin, TEOA i etilen glikol) (slika 4.1) početni period spore reakcije je znatno kraći, zbog čega je sadržaj EEMK značajno veći za kraće vreme trajanja reakcije. Prema tome, na početku reakcije koncentracija kalcijum

etoksida u reakcionom sistemu je veća u odnosu na reakciju bez prisustva stimulativnih kosolvenata, što doprinosi povećanju brzine reakcije etanolize. Sa napredovanjem reakcije, nastali glicerol reaguje sa CaO formirajući kalcijum digliceroksid, što dovodi do dodatnog ubrazavanja reakcije etanolize. Prisustvo kalcijum digliceroksida u uzorcima žarenog CaO pomešanog sa glicerolom kao kosolventom (posle 2 h), etilen glikolom (posle 2 h) i TEOA



Slika 4.10 Mehanizam reakcije nakon formiranja kalcijum-digliceroksida (Esipovich i sar. 2014)

(nakon 6 h) može se pretpostaviti samo na osnovu slabih pikova na 8,05° i 10,15° 2θ na XDR difraktogramu (JCPDS kartica 21-1544).

Mogući inhibitorni efekti hidrofobnih rastvarača mogu se pripisati njihovim višestrukim delovanjima u reakciji etanolize. Hidrofobni kosolventi nisu efikasno homogenizovali alkoholnu i uljanu fazu, tako da nisu uticali na brzinu stvaranja MAG i DAG, kao što je već opisano za THF i *n*-heksan (Ilgen i sar. 2009).

4.6. Luženje kalcijuma

Poznati nedostatak CaO kao katalizatora je njegovo luženje tokom reakcije, što dovodi do povećanja sadržaja kalcijuma u proizvodima reakcije i ima negativan uticaj na komercijalizaciju procesa.

4.6.1. Luženje kalcijuma u reakcijama u prisustvu različitih kosolvenata

Sadržaji kalcijuma u etil estarskoj i alkoholnoj fazi nakon reakcija etanolize suncokretovog ulja izvedenih sa ili bez prisustva različitih kosolvenata prikazani su u tabeli 4.5. Pošto je suncokretovo ulje imalo sadržaj kalcijuma od samo $0,24 \pm 0,03$ ppm, povećana količina kalcijuma u EEMK i alkoholnoj fazi je pripisana luženju CaO.

Tabela 4.5 Sadržaj kalcijuma u EEMK i alkoholnoj fazi posle 2 h reakcije pri sledećim uslovima reakcije: temperatura $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, molski odnos etanol:ulje 12:1, koncentracija CaO $1,374\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i količina kosolventa 20% (u odnosu na masu ulja)

Kosolvent	EEMK ppm	Alkoholna faza ppm
Bez	$50,3 \pm 0,5$	470 ± 7
Bez ^a	$17,1 \pm 0,2$	-
Trietanolamin	$35,4 \pm 0,3$	$34,2 \pm 0,2$
Trietanolamin ^a	$47,7 \pm 0,1$	-
Dietanolamin	236 ± 3	250 ± 2
Etilen glikol	$44,4 \pm 0,1$	-
Etil metil keton	$13,9 \pm 0,1$	$23,2 \pm 0,1$
<i>n</i> -Heksan	124 ± 1	354 ± 4
Trietilamin	442 ± 5	-
Etilen glikol dimetil etar	$13,17 \pm 0,03$	-
Glicerol	$36,9 \pm 0,1$	$33,0 \pm 0,3$
Tetrahidrofuran	$56,9 \pm 0,2$	$130,4 \pm 2,0$
Dioksan	$106,8 \pm 0,1$	335 ± 3

^a Posle 6 h.

Tečna frakcija reakcionog sistema u prisustvu TEOA, dietanolamina, etil-metil-ketona, *n*-heksana, glicerola, THF i dioksana posle 2 h reakcije sastojala se od dve faze, dok je bila jednofazna u prisustvu etilen glikola, trietilamina i etilen glikol dimetil-etar posle 2 h reakcije, kao i sa trietanolaminom posle 6 h reakcije. U poređenju sa reakcijom bez kosolvenata primećeno je veće luženje kalcijuma u reakcijama koje su izvedene u prisustvu dietanolamina, *n*-heksana, trietilamina, THF ili dioksana.

Veća količina izluženog kalcijuma je prisutna u alkoholnoj fazi, što je pripisano promeni polariteta reakcione smeše. CaO je rastvorljiviji u smešama glicerol etanol nego u

smešama EEMK-glicerol-etanol, pa alkoholna faza ima veći sadržaj kalcijuma od EEMK, kao što je već zabeleženo u slučaju reakcije metanolize (Granados i sar. 2009; Todorović i sar. 2019; Yoosuk i sar. 2010). Nakon 2 h reakcije u prisustvu glicerola stvara se nedovoljna količina kalcijum-digliceroksida, što dovodi do manje količine izluženog kalcijuma uprkos većoj rastvorljivosti kalcijum digliceroksida u poređenju sa CaO (Granados i sar. 2009).

4.6.2. Luženje kalcijuma u reakcijama u prisustvu i odsustvu TEOA pri optimalnim reakcionim uslovima

Sadržaj kalcijuma u sirovoj EEMK fazi u tri uzastopna reakciona ciklusa prve serije (kada je TEOA dodat u svim reakcijama ciklusa) su bili 2006 ppm, 646 ppm i 110 ppm, redom. U drugoj seriji (kada je TEOA dodat samo u prvoj reakciji), sadržaj kalcijuma u etilestarskoj fazi nakon druge i treće reakcije ciklusa je takođe bio nizak (634 i 78 ppm, redom). Visok sadržaj kalcijuma u sirovoj EEMK fazi je zabeležen i u slučaju etanolize suncokretovog ulja kome je istekao rok upotrebe, ulja konoplje i otpadne svinjske masti (2118 ppm, 2295 ppm i 2121 ppm, redom). Zbog toga, sirova smeša EEMK mora biti podvrgnuta odgovarajućem tretmanu u cilju smanjenja sadržaja kalcijuma do vrednosti propisane standardom kvaliteta biodizela (Kostić i sar. 2016).

5. ZAKLJUČAK

Različiti organski rastvarači (TEOA, dietanolamin, etilen glikol, etil metil keton, *n*-heksan, trietilamin, etilen glikol dimetil etar, glicerol, THF i dioksan) su korišćeni kao kosolventi, u CaO-katalizovanoj etanolizi suncokretovog ulja, u šaržnom reaktoru, pri sledećim reakcionim uslovima: temperatura 70°C, molski odnos etanol:ulje 12:1, koncentracija katalizatora 1,374 mol·dm⁻³ i količina kosolvenata 20% u odnosu na masu ulja. Bez kosolventa, reakcija je relativno spora, jer se sadržaj EEMK od 89,7±1,73% postiže tek posle 4 h reakcije. Od korišćenih kosolvenata, samo su dietanol amin, TEOA i etilen glikol imali pozitivan uticaj na reakciju etanolize, pri čemu je brzina reakcije etanolize značajno povećana u prisustvu TEOA i etilen glikola. Sadržaj EEMK ostvaren sa ovim kosolventima nakon 0,5 h je bio 93,1±2,1 i 94,1±1,5%, redom. Na osnovu eksperimentalnih rezultata i sa ekološkog aspekta, TEOA je preporučen kao optimalni „zeleni“ kosolvent.

Reakcija sa TEOA je optimizovana u odnosu na temperaturu (61,6–78,4°C), molski odnos etanol:ulje (7:1–17:1) i količinu kosolventa (3–36%, u odnosu na masu ulja) primenom RCCD u kombinaciji sa RSM. Statističko modelovanje i optimizacija su pokazali da količina rastvarača i temperatura reakcije značajno utiču na sadržaj EEMK. Utvrđeni su sledeći optimalni uslovi reakcije: molski odnos etanol:ulje 9:1, temperatura 75°C i količina kosolventa 30% (u odnosu na masu ulja), pri kojima je ostvaren sadržaj EEMK od 97,9±1,3% koji se slaže sa vrednošću sadržaja EEMK koju predviđa razvijeni kubni model (98,8%). Visoki sadržaj EEMK je dobijen i sa suncokretovim uljem kome je istekao rok upotrebe (96,8±0,7%), uljem konoplje (98,9±0,5%) i otpadnom svinjskom mašću (86,6±1,0%). XRD analizom je dokazana kristalna faza u svežem žarenom CaO. Takođe, XRD analizom su nađene značajne promene žarenog CaO u toku prvih 6 h etanolize u prisustvu i odsustvu kosolvenata. Dokazano je prisustvo kalcijum etoksida i kalcijum digliceroksida, koji su efikasniji katalizatori od kalcijum oksida. Dokazano je da se CaO korišćen u etanolizi u prisustvu kosolvenata može ponovo koristiti kao katalizator za istu reakciju. U ponovljenoj reakciji, kada je CaO recikliran prvi put, sadržaji EEMK su 93,7±0,1% i 94,3±0,8%, što je 4% manje nego u prvoj reakciji kada je korišćen sveže žareni CaO. U trećoj reakciji, kada je CaO recikliran drugi put, sadržaji EEMK su znatno niži u obe serije eksperimenata i iznose 7,2±0,8% i 26,1±2,1%. To ukazuje da se reciklirani CaO može koristiti samo još jednom u etanolizi sa kosolventima, jer se njegova koncentracija značajno smanjuje zbog njegovog nepotpunog odvajanja iz reakcione smeše i zbog njegovog deaktiviranja usled pokrivenosti

njegove površine proizvodima reakcije. Nađeno je da je veće luženje kalcijuma u reakcijama sa kosolventima u odnosu na reakciju bez kosolvenata. Takođe alkoholna faza ima veći sadržaj kalcijuma u odnosu na EEMK fazu, jer se CaO više rastvara u smešama glicerol/etanol nego u EEMK fazi. Zbog povećanog sadržaja kalcijuma koja je veća od vrednosti propisane standardom kvaliteta biodizela, sirova smeša EEMK mora biti podvrgnuta odgovarajućem tretmanu u cilju smanjenja njegovog sadržaja. Uticaj različitih kosolvenata na CaO-katalizovanu etanolizu suncokretovog ulja, objašnjen je koreliranjem sadržaja EEMK postignutog nakon 1 h od početka etanolize sa hidrofobnošću kosolvenata izraženom preko $\log P$, gde P predstavlja particioni koeficijent. Nađeno je da rastvarači sa vrednostima $\log P$ manjim od -1,5 (dietanolamin, TEOA i etilen glikol) stimulišu etanolizu ulja katalizovanu CaO, dok rastvarači sa vrednostima $\log P$ većim od -0,5 (etil metil keton, THF, trietilamin, *n*-heksan) inhibiraju etanolizu ulja katalizovanu CaO.

Kod etanoliza sa kosolventima koji ubrzavaju hemijsku reakciju (dietanolamin, TEOA i etilen glikol), početni period spore reakcije je znatno kraći, pa je sadržaj EEMK značajno veći za kraće vreme trajanja reakcije. Inhibitorni efekti hidrofobnih rastvarača, kao što su etil metil keton i *n*-heksan, nastaju zato što oni manje homogenizuju alkoholnu i uljanu fazu, pa je zbog toga brzina stvaranja MAG i DAG manja, a to utiče na brzinu alkoholize.

LITERATURA

Alhassan Y., Kumar N., Bugaje I.M., Pali H.S., Kathkar P., Co-solvents transesterification of cotton seed oil into biodiesel: Effects of reaction conditions on quality of fatty acids methyl esters, *Energy Conversion and Management* 84 (2014) 640–648.

Anastopoulos G., Zannikou Y., Stournas S., Kalligeros S., Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters, *Energies* 2 (2009) 362–376.

AOCS. Official and tentative methods. Chicago: American Oil Chemists' Society; 1980.

Arzamendi G., Arguiñarena E., Campo I., Zabala S., Gandía L.M., Alkaline and alkaline–earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 305–313.

Asl P.J., Niazmand R., Yahyavi F., Extraction of phytosterols and tocopherols from rapeseed oil waste by supercritical CO₂ plus co-solvent: A comparison with conventional solvent extraction, *Heliyon* 6 (2020) e03592.

Atabani A.E., Silitonga A.S., Badruddin I.A., Mahlia T.M.I, Masjuki H.H., Mekhilef S., A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics *Renewable Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2070–2093.

Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul Aziz A.R., Sulaiman N.M.N., The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 3456–70.

Ataya F., Dubé M.A., Ternan M., Single-phase and twophase base-catalyzed transesterification of canola oil to fatty acid methyl esters at ambient conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(15) (2006) 5411–5417.

Avhad M.R., Sánchez M., Bouaid A., Martínez M., Aracil J., Marchetti J.M., Modeling chemical kinetics of avocado oil ethanolysis catalyzed by solid glycerol–enriched calcium oxide, *Energy Conversion and Management* 126 (2016) 1168–1177.

Avramović J.M., Veličković A.V., Stamenković O.S., Rajković K.M., Milić P.S., Veljković V.B., Optimization of sunflower oil ethanolysis catalyzed by calcium oxide: RSM versus ANN–GA, *Energy Conversion and Management* 105 (2015) 1149–1156.

Aziz H. A., Aroua M. K., Yusoff R., Abas N. A., Idris Z., Optimization of transesterification of palm-based methyl palmitate and triethanolamine towards maximum di-esteramine content, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 10 (2017) 352–359.

Azócar L., Navia R., Beroiz L., Jeison D., Ciudad G., Enzymatic biodiesel production kinetics using co-solvent and an anhydrous medium: a strategy to improve lipase performance in a semi-continuous reactor, *New Biotechnology* 31 (2014) 422-429.

Babaki M., Yousefi M., Habibi Z., Mohammadi M., Brask J., Effect of water, organic solvent and adsorbent contents on production of biodiesel fuel from canola oil catalyzed by various lipases immobilized on epoxy-functionalized silica as low cost biocatalyst, *Journal of Molecular Catalysis B:Enzymatic* 120 (2015) 93–99.

Banković–Ilić I.B., Stamenković O.S., Veljković V.B , Biodiesel production from non–edible plant oils, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 3621–3647.

Bikou E., Louloudi A., Papayannakos N., The effect of water on the transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol, *Chemical Engineering and Technology* 22 (1999) 70-75.

Biswas S., Kaushik N., Srikanth G., Biodiesel: Technology & Business Opportunities – An Insight, <http://www.techbizindia.com/Article1.pdf> (26. mart 2008).

Boocock D.G.B, Konar S.K., Mao V., Lee C., Buligan S. Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75 (1998) 1167–1172.

Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V., Sidi H., Fast one–phase oil–rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters, *Biomass and Bioenergy* 11 (1996) 43–50.

Borges ME, Díaz L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2839–49.

Bouaid A., Martinez M., Aracil J., A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design, *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 93–99.

Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J.A., New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants, *Catalysis. Today* 106 (2005) 190-192.

Canakci M., The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks, *Bioresource Technology* 98 (2007) 183–190.

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

Casas A., Fernández C.M., Ramos M.J., Pérez Á., Rodríguez J.F., Optimization of the reaction parameters for fast pseudo single-phase transesterification of sunflower oil, *Fuel* 89 (2010) 650–658.

Celante, D., Schenkel, J.V.D., de Castilhos, F., Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide Fuel 212 (2018) 101-107.

Chaiyasit W, Elias, R.J., McClements, D.J., & Decker E A, Role of Physical Structures in Bulk Oils on Lipid Oxidation. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 47(3) (2007), 299–317.

ChemIDplus. 2009. ChemIDplus Advanced. U.S. National Library of Medicine. <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/name> and search on desired compound (pristupljeno 12.11.2018.).

Chouhan APS, Sarma AK. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review, Renewable & Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 4378–4399.

Couto R.M. Fernandes J., da Silva M.D.R.G., Simões P.C., Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds., The Journal of Supercritical Fluids 51 (2009). 159–166.

Černoch M., Skopal F., Hájek M., Separation of reaction mixture after ethanolysis of rapeseed oil, European Journal of Lipid Science and Technology 111 (2009) 663–668.

Dean J. A., Lange's handbook of chemistry, 15th ed., McGraw-Hill, New York, USA, 1999.

Demus D., Goodby J., Gray G. W, Spiess H.-W., Vill B. (eds.): Handbook of liquid crystals, Vols. 1–4, Wiley-VCH, Weinheim/Germany, 1999., ISBN 3-527-29502-X.

Dias A.P.S., Ramos M., Catarino M., Puna J., Gomes J., Solvent assisted biodiesel production by co-processing beef tallow and soybean oil over calcium catalysts, Waste and Biomass Valorization 11 (2020) 6249-6259.

Dissanayake N., Thalangamaarachchige V.D., Thakurathi M., Knight M., Quitevis E.L., Abidi N., Dissolution of cotton cellulose in 1:1 mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium methylphosphonate and 1-alkylimidazole co-solvents, Carbohydrate Polymers 221 (2019) 63–72.

Domingos A.K., Saad E.B., Wilhelm H.M., Ramos L.P., Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology, Bioresource Technology 99 (2008) 1837–1845.

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

Ehimen E. A., Sun Z., Carrington G. C., Use of ultrasound and co-solvents to improve the in-situ transesterification of microalgae biomass, Procedia Environmental Sciences 15 (2012), 47–55.

Encinar J.M., Gonzales J.F., Pardal A., Martinez G., Transesterification of repeseed oil with methanol in the presence of various co-solvents., (2010) Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice.

Encinar J.M., Pardal A., Sánchez N., An improvement to the transesterification process by the use of cosolvents to produce biodiesel, *Fuel* 166 (2016) 51–58.

Endalew A.K., Kiros Y., Zanzi R., Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO), *Energy* (2011),36:2693–700.

Esipovich A., Danov S., Belousov A., Rogozhin A., Improving methods of CaO transesterification activity, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 395 (2014) 225–233.

Fadhil A.B., Al-Tikrity E.T.B., Albadree M.A., Transesterification of a novel feedstock, *Cyprinus carpio* fish oil:Influence of co-solvent and characterization of biodiesel, *Fuel* 162 (2015) 215–223.

Ferella F., Di Celso G.M., De Michelis I., Stanisci V., Veglio F., Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production, *Fuel* 89 (2010) 36–42.

Ferreira S. L., dos Santos A. M., de Souza G. R., & Polito W. L., Analysis of the emissions of volatile organic compounds from the compression ignition engine fueled by diesel–biodiesel blend and diesel oil using gas chromatography, *Energy* 33(12) (2008) 1801–1806.

Fukuda H., Kondo A., Noda H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92 (2001) 405–416.

Goto S., Tagawa T., Yusoff A., Aafaqi R., Kinetics of the esterification of palmitic acid with isobutyl alcohol, *International Journal of Chemical Kinetics* 23 (1991) 17–26.

Granados M.L., Alonso D.M., Sádaba I., Mariscal R., Ocón P., Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 265–272.

Granados M.L., Poves M.D.Z., Alonso D.M., Mariscal R., Galisteo F.C., Moreno–Tost R., Santamaría J., Fierro J.L.G., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 317–326.

Guan G., Sakurai N., Kusakabe K., Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents, *Chemical Engineering Journal* 146 (2009) 302–306.

Guzatto R., Defferarri D., Reiznautt Q.B., Cadore I.R., Samios D., Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils, *Fuel* 92 (2012) 197–203.

Hansen C.M., The three dimensional solubility parameters and solvent diffusion coefficient, Danish Technical Press, Copenhagen, Denmark, 1967.

Hattori H., Shima M., Kabashima H., Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases, *Studies in Surface Science Catalysis* 130 (2000) 3507–3512.

Hidalgo P., Ciudad G., Mittelbach M., Navia R., Biodiesel production by direct conversion of *Botryococcus braunii* lipids: Reaction kinetics modelling and optimization, *Fuel* 153 (2015) 544–551.

<https://www.drugbank.ca/drugs/DB01749> (pristupljeno: 12.11.2018.).

Huang W., Tang S., Zhao H., Tian S., Activation of commercial CaO for biodiesel production from rapeseed oil using a novel deep eutectic solvent, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 11943–11947.

Iizuka T., Hattori H., Ohno Y., Sohma J., Tanabe K., Basic sites and reducing sites of calcium oxide and their catalytic activities, *Journal of Catalysis* 22 (1971)130–139.

Ilgem O., Akin A.N., Boz N., Investigation of biodiesel production from canola oil using Amberlyst–26 as a catalyst, *Turkish Journal of Chemistry* 33 (2009) 289–294.

Isahak W.N.R.W., Ismail M., Mohd J., Salimon J., Yarmo M.A., Transesterification of palm oil by using ionic liquids as a new potential catalyst, *Trends in Applied Sciences Research* 6 (2011) 1055–1062.

Issariyakul T., Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N., Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 429–436.

Kamel M., Raissi H., Morsali A., Theoretical study of solvent and co-solvent effects on the interaction of Flutamide anticancer drug with Carbon nanotube as a drug delivery system, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 248 (2017) 490-500.

Kawashima A., Matsubara K., Honda K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3439–3343.

Kawashima A., Matsubara K., Honda K., Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, *Bioresource Technology* 100 (2009) 696–700.

Kesić Ž., Lukić I., Zdujić M., Mojović L., Skala D., Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: a review, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 22 (2016) 391–408.

Khan Y., Yamsaengsung R., Chetpattananondh P., Khongnakorn W., Treatment of waste water from biodiesel plants using microbiological reactor technology, *International Journal of Environmental Science and Technology* 12 (2015) 297–306.

Kim H-J, Kang B-S, Kim M-J, Park Y.M, Kim D-K, Lee J-S, Tranesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 315-320.

Kim M., Di Maggio C., Yan S., Salley S.O., Ng K.Y.S., The synergistic effect of alcohol mixtures on transesterification of soybean oil using homogeneous and heterogeneous catalysts, *Applied Catalysis A: General* 378 (2010) 134–143.

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

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

Kouzu M., Fujimori A., Suzuki T., Koshi K., Moriyasu H., Industrial feasibility of powdery CaO catalyst for production of biodiesel, *Fuel Processing Technology* 165 (2017) 94–101.

Kouzu M., Hidaka J., Wakabayashi K., Tsunomori M., Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters, *Applied Catalysis A: General* 390 (2010b) 11–18.

Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Yamanaka S., Hidaka J., Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 357–365.

Kouzu M., Tsunomori M., Yamanaka S., Hidaka J., Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel, *Advanced Powder Technology* 21 (2010a) 488–494.

Kouzu M., Yamanaka S.-Y., Hidaka J.-S., Tsunomori M., Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 94–99.

Kumar G. R., Ravi R., Chadha A., Kinetic studies of base-catalyzed transesterification reactions of non-edible oils to prepare biodiesel: the effect of cosolvent and temperature, *Energy Fuels* 25 (2011) 2826-2832.

Lam M. K., Lee K. T., Accelerating transesterification reaction with biodiesel as co-solvent: A case study for solid acid sulfated tin oxide catalyst, *Fuel* 89 (2010) 3866–3870.

Lam M. K., Lee K. T., Catalytic transesterification of high viscosity crude microalgae lipid to biodiesel: Effect of co-solvent, *Fuel Processing Technology* 110 (2013) 242–248.

Li A., Andren A.W., Solubility of polychlorinated biphenyls in water/alcohol mixtures. 1. Experimental Data, *Environmental Science & Technology* 28 (1994) 47–52.

- Li E., Rudolph V., Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO–functionalized mesoporous catalysts, *Energy and Fuels* 22 (2008) 145–149.
- Li Q., Xu J., Du W., Li Y., Liu D., Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 25 (2013) 742–748.
- Lide D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., CRC Press LLC; 2003.
- Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S., Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel, *Energy and Fuels* 22 (2008) 1313–1317.
- Liu, X., He, H., Wang, Y. and Zhu, S., Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst, *Catalysis Communications*, 8 (2007)1107-1111.
- López Granados M., Martín Alonso D., Alba-Rubio A. C., Mariscal R., Ojeda M., Brettes P., Transesterification of triglycerides by CaO: Increase of the reaction rate by biodiesel addition, *Energy & Fuels* 23 (2009) 2259–2263.
- Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G.Jr., Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 5353–5363.
- Luu P.D., Takenaka N., Luu B.V., Pham L.N., Imamura K., Maeda Y., Cosolvent method produce biodiesel from waste cooking oil with small pilot plant, *Energy Procedia* 61 (2014a) 2822-2832.
- Luu P.D., Truong H.T., Luu B.V., Pham L.N., Imamura K., Takenaka N., Maeda Y., Production of biodiesel from Vietnamese *Jatropha curcas* oil by a co-solvent method, *Bioresource Technology* 173 (2014) 309–316.
- Ma F., Hanna M. A., Biodiesel Production: a review, *Bioresource Technology* 70 (1999) 1–15.
- Mackay D., Shiu W. Y., Ma K.C., Lee S. C., *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, USA, 2006.
- Makareviciene V., Janulis P., Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester, *Renewable Energy* 28 (2003) 2395-2403.
- Mandolesi de Araújo C.D., de Andrade C.C., de Souza e Silva E., Dupas F.A., Biodiesel production from used cooking oil: a review , *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 27 (2013) 445–52.
- Marchetti J.M., Errazu A.F., Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst, *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 272–277.

Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F., Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids, *Fuel* 86 (2007) 906–910.

Marinković D.M., Stanković M.V., Veličković A.V., Avramović J.M., Miladinović M.R., Stamenković O.S., Veljković V.B., Jovanović D.M., Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56 (2016) 1387–1408.

Martinez-Guerra E., Gude V. G., Mondala A., Holmes W., Hernandez R., Extractive-transesterification of algal lipids under microwave irradiation with hexane as solvent, *Bioresource Technology* 156 (2014) 240-247.

Martinot E., Renewable Energy Gains Momentum: Global Markets and Policies in the Spotlight, *Environment: Science and Policy for Sustainable Development* 48 (2006) 26–43.

Miladinović M. R., Tasić M. B., Stamenković O. S., Veljković V. B., Skala D. U., Further study on kinetic modeling of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium-based catalysts, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 22 (2016) 137–144.

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

Mittelbach M., Remschmidt C., Biodiesel—the comprehensive handbook, Boersedruck Ges.m.b.H., Viena, Austria (2005).

Mwangi J.K., Lee W., Chang Y., C. Chen, L. Wang, An overview: Energy saving and pollution reduction by using green fuel blends in diesel engines, *Appl. Energy* 159 (2015) 214–236.

Nash L.K., Trouton and T-H-E rule, *Journal of Chemical Education* 61 (1984) 981–984.

Nayak A.K., Panigrahi P.P., Solubility enhancement of etoricoxib by cosolvency approach, *ISRN Physical Chemistry* (2012), Article ID 820653.

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

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

Patrylak, L.K., Zubenko, S.O., Konovalov, S.V., Povazhnyi, V.A., Alkaline transesterification of sunflower oil triglycerides by butanol-1 over potassium hydroxide and alkoxides catalysts, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* 5 (2019) 93-103.

Pena R., Romero R., Martinez S.L., Ramos M.J., Martinez A., Natividad R., Transesterification of castor oil: effect of catalyst and co-solvent, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 1186–1189.

Peters J., Thielmann S., Promoting biofuels: Implications for developing countries, *Energy Policy* 36 (2008) 1538-1544.

Prado R. G., Almeida G. D., de Oliveira A. R., de Souza P. M. T. G., Cardoso C. C., Constantino V. R.-L., Pinto F. G., Tronto J., Pasa V. M. D., Ethanolysis and methanolysis of soybean and macauba oils catalyzed by mixed oxide Ca-Al from hydrocalumite for biodiesel production, *Energy Fuels* 30 (2016) 6662–6670.

Qiu Z., Zhao L., Weatherley L., Process intensification technologies in continuous biodiesel production, *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 323–330.

Reichardt C., *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, Third Edition, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, (2003), ISBN: 3-527-30618-8.

Religia P., Wijanarko A., Utilization of n-hexane as co-solvent to increase biodiesel yield on direct transesterification reaction from marine microalgae, *Procedia Environmental Sciences* 23 (2015) 412-420.

Reyero I., Arzamendi G., Gandía L.M., Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts, *Chemical Engineering Research & Design* 92 (2014) 1519–1530.

Rodriguez-Navarro C., Vettori I., Ruiz-Agudo E., Kinetics and mechanism of calcium hydroxide conversion into calcium alkoxides: implications in heritage conservation using nanolimes, *Langmuir* 32 (2016) 5183–5194.

Romero R., Luz Martinez S., Natividad R., Biodiesel by using heterogeneous Catalysts, *Alternative Fuel 2011*, Dr. Maximino Manzanera (Ed.), ISBN: 978-953-307-372-9.

Roschat W., Siritanon T., Kaewpuang T., Yoosuk B., Promarak V., Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and cosolvent method, *Bioresource Technology* 209 (2016) 343-350.

Sadeghinezhad E., Kazi, A. Badarudin S.N., Oon C.S., Zubir M.N.M., Mehrali M., A comprehensive review of bio-diesel as alternative fuel for compression ignition engines, *Renewable Sustainable Energy Reviews* 28 (2013) 410–424.

Sánchez A., Maceiras R., Cancela A., Rodríguez M., Influence of hexane on *in situ* transesterification of marine macroalgae, *Energies* 5 (2012) 243-257.

Sánchez B.S., Benitez B., Querini C.A., Mendow G., Transesterification of sunflower oil with ethanol using sodium ethoxide as catalyst. Effect of the reaction conditions, *Fuel Processing Technology* 131 (2015) 29–35.

Sánchez-Camargo A. d. P., Bueno M., Parada-Alfonso F., Cifuentes A., Ibáñez E., Hansen solubility parameters for selection of green extraction solvents, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 118 (2019) 227–237.

Sánchez-Cantú M., Reyes-Cruz F.M., Rubio-Rosas E., Pérez-Díaz L.M., Ramírez E., Valente J.S., Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hydrated lime and glycerol and its evaluation in the transesterification reaction, *Fuel* 138 (2014) 126–133.

Sangster J., Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18 (1989) 1111-1229.

Sanli H, Canakci M. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils, *Energy Fuels* 22 (2008) 2713–2719.

Shakeel F., Alanazi K.F., Alsarra A.I., Haq N., Solubility of antipsychotic drug risperidone in Transcutol + water co-solvent mixtures at 298.15 to 333.15 K, *Journal of Molecular Liquids* 191(2014) 68-72.

Stamenković I.S., Banković-Ilić I.B., Stamenković O.S., Veljković V.B., Skala D.U., Continuous biodiesel productions, *Hemijska industrija* 63 (2009) 1–10.

Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Veljković V.B., Skala DU. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures, *Bioresource Technology* 99 (2008) 1131–1140.

Stamenković O.S., Veličković A.V., Veljković V.B., The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives, *Fuel* 90 (2011) 3141–3155.

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

Stamenković O.S., Rajković K., Veličković A.V., Milić P.S., Veljković V.B., Optimization of base-catalyzed ethanolysis of sunflower oil by regression and artificial neural network models, *Fuel Processing Technology* 114 (2013) 101–108.

Stojković I.J., Stamenković O.S., Povrenović D.S., Veljković V.B., Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 1–15.

Thanh L. T., Okitsu K., Sadanaga Y., Takenaka N., Maeda Y., Bandow H., A new co-solvent method for the green production of biodiesel fuel - Optimization and practical application, *Fuel* 103 (2013) 742-748.

Tirado D.F., Tenorio J.M., Cabañas A., Calvo L., Prediction of the best cosolvents to solubilise fatty acids in supercritical CO₂ using the Hansen solubility theory, *Chemical Engineering Science* 190 (2018) 14–20.

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

Todorović Z.B., Troter D.Z., Đokić–Stojanović D.R., Veličković A.V., Avramović J.M., Stamenković O.S., Veselinović Lj.M., Veljković V.B., Optimization of CaO-catalyzed sunflower oil methanolysis with crude biodiesel as a cosolvent, *Fuel* 237 (2019) 903–910.

Trentin C. M., Lima A. P., Alkimim I. P., da Silva C., de Castilhos F., Mazutti M. A., Oliveira J. V., Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor using carbon dioxide as co-solvent, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 952–958.

Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Stamenković O.S., Veljković V.B., Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61 (2016) 473–500.

Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Veselinović Lj.M., Zdujić M.V., Veljković V.B., Choline chloride-based deep eutectic solvents in CaO-catalyzed ethanolysis of expired sunflower oil, *Journal of Molecular Liquids* 266 (2018) 557–567.

Veličković A.V., Avramović J.M., Stamenković O.S., Veljković V.B., Kinetics of the sunflower oil ethanolysis using CaO as catalyst, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 22 (2016) 409–418.

Veličković A.V., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Veljković V.B., Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis, *Fuel* 104 (2013) 433–442.

Veljković V., Stamenković O., Perspektivne tehnologije dobijanja biodizela, *Zaštita materijala* 53 (2012) 281–291.

Veljković V.B., Banković–Ilić I.B., Stamenković O.S., Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 49 (2015) 500–516.

Veljković V.B., Stamenković O.S., Tasić M.B., The waste water treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 40–60.

Veljković V.B., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Skala D.U., Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide, *Fuel* 88 (2009) 1554–1562.

Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J. Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield, *Bioresource Technology* 98 (2007) 1724–1733.

Vicente G., Martinez M., Aracil J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts system, *Bioresources Technology* 92 (2004) 297–305.

Viriya-empikul N, Krasae P, Puttasawat B, et al. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresource Technology* 101 (2010) 3765–3767.

Vyas A.P., Verma J.L., Subrahmanyam N., A review on FAME production processes, *Fuel* 89 (2010) 1–9.

Wassell C.S., Dittmer T.P. Jr., Are subsidies for biodiesel economically efficient?, *Energy Policy* 34 (2006) 3993–4001.

Wu L., Huang K., Wei T., Lin Z., Zou Y., Tong Z., Process intensification of NaOH-catalyzed transesterification for biodiesel production by the use of bentonite and cosolvent (diethyl ether), *Fuel* 186 (2016) 597–604.

Wu Z., Li Z., Wu G., Wang L., Lu S., Wang L., Wan H., Guan G., Brønsted acidic ionic liquid modified magnetic nanoparticle: an efficient and green catalyst for biodiesel production, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 3040–3046.

Yang Z., Xie W., Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals, *Fuel Process Technology* 88 (2007), 631–638.

Yaws C. L., *Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals*, McGraw-Hill, New York, USA, 1999.

Yoosuk B., Udomsap P., Puttasawat B., Krasae P., Modification of calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 135–141.

Yusoff M.F.M., Xu X., Guo Z., Comparison of fatty acid methyl and ethyl esters as biodiesel base stock: a review on processing and production requirements, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 91 (2014) 525–531.

Zhang Y., Li Y., Zhang X., Tan T., Biodiesel production by direct transesterification of microalgal biomass with co-solvent, *Bioresource Technology* 196 (2015) 712–715.

Zheng S, Kates M, Dube MA, et al. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil, *Biomass Bioenergy* 30 (2006) 267–72.

Zhou, W.; Konar, S.K.; Boocock, D.G.V. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80 (2003) 367–371.

Živković S. B., Veljković M. V., Banković–Ilić I. B., Krstić I. M., Konstantinović S. S., Ilić S. B., Avramović J. M., Stamenković O. S., Veljković V. B., Technological, technical,

economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79 (2017) 222–247.

PRILOG

DODATAK. Podaci o etanolizi u prisustvu različitih kosolvenata

Tabela 1 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom biodizela kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1	5,74	0,01	1,27	92,98
12	6,57	0,03	1,10	92,29
20	7,02	0,06	1,44	91,48
30	8,98	0,27	1,46	89,30
40	10,26	0,29	1,77	87,68
60	13,70	0,82	1,85	83,63
120	34,84	3,57	2,16	59,42
180	87,30	5,62	2,74	4,33
240	93,74	3,08	2,30	0,87
300	96,27	0,86	2,75	0,12
360	96,72	0,27	2,96	0,04
420	96,54	0,22	3,15	0,09
240	93,74	3,08	2,30	0,87
300	96,27	0,86	2,75	0,12
360	96,72	0,27	2,96	0,04
420	96,54	0,22	3,15	0,09

Tabela 2 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom dietanolamina kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
2	0,35	0,11	0,36	99,18
10	1,08	0,15	1,28	97,49
20	2,55	0,37	0,97	96,11
40	15,44	5,40	4,55	74,60
50	15,92	20,28	2,33	61,48
60	22,29	26,79	2,77	48,15
120	56,17	39,26	3,97	0,60
180	60,19	37,14	2,63	0,04
240	58,08	39,35	2,55	0,02
270	57,22	40,12	2,58	0,08
320	54,54	43,01	2,43	0,02
420	53,89	43,62	2,48	0,01

Tabela 3 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom dietiletra kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1	0,29	0,01	1,46	98,24
10	1,00	0,06	1,39	97,54
20	1,75	0,15	2,14	95,97
30	2,90	0,28	2,17	94,65
40	20,93	3,57	2,43	73,07
60	7,50	1,06	2,41	89,03
120	4,12	0,47	2,16	93,26
180	55,59	9,09	4,09	31,23
240	70,69	10,43	3,97	14,91
300	80,87	9,38	3,98	5,77
360	84,59	8,50	3,69	3,22
420	89,41	5,67	3,32	1,60

Tabela 4 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom dioksana kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,57	0,92	11,86	86,65
1	1,26	1,26	3,05	94,44
10	3,44	0,45	1,60	94,51
20	3,98	0,96	1,92	93,14
30	7,62	2,96	2,41	87,01
40	13,75	3,91	2,31	80,03
60	30,02	17,35	5,07	47,56
120	89,85	1,73	6,89	1,53
180	40,22	41,15	11,51	7,13
240	88,81	5,59	3,44	2,17
420	92,68	0,01	3,68	3,63

Tabela 5 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom etilacetata kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	1,86	0,11	58,77	39,27
10	0,93	0,07	1,60	97,40
20	2,60	0,30	1,82	95,28
30	4,40	0,50	1,86	93,24
40	5,55	0,71	1,87	91,86
60	9,09	1,30	1,82	87,78
120	26,37	3,55	2,02	68,05
180	67,76	9,99	4,86	17,39
240	41,48	3,48	1,67	53,37
300	86,73	4,41	3,49	5,37
360	92,43	1,95	3,16	2,46
420	95,59	0,77	3,49	0,14

Tabela 6 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom glicerola kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1	1,31	7,99	3,90	86,80
5	1,14	5,08	4,63	89,16
15	1,79	2,54	8,33	87,34
20	0,99	2,07	4,23	92,71
30	0,74	2,41	8,44	88,41
50	4,14	5,66	4,60	85,60
60	5,82	7,78	5,54	80,87
120	23,89	15,19	10,51	50,41
180	44,53	23,33	8,11	24,03
210	54,33	24,80	9,00	11,88
240	65,75	16,42	10,7	7,36
280	78,40	8,46	8,54	4,60
420	81,34	5,72	10,02	2,92

Tabela 7 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom GLYME kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1	0,63	3,01	2,90	93,46
5	0,45	2,69	4,42	92,45
10	2,41	0,46	4,03	93,11
20	2,30	3,84	3,98	89,88
40	1,13	7,48	5,27	86,12
50	3,10	5,74	4,41	86,75
60	2,32	4,23	4,77	88,69
120	5,11	4,07	4,26	86,56
180	8,47	3,09	5,69	82,75
248	12,61	3,27	6,32	77,80
300	16,71	5,05	7,92	70,32

Tabela 8 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom heksana kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,12	0,01	0,77	99,10
10	0,42	0,16	1,82	97,60
20	1,02	0,34	1,92	96,72
30	2,02	0,50	1,78	95,70
40	4,59	0,95	2,04	92,43
60	4,52	2,29	2,15	91,05
120	14,17	3,19	2,79	79,85
150	21,68	6,60	3,46	68,26
180	32,95	8,99	3,42	54,64
240	54,54	14,16	3,96	27,33
300	69,72	8,69	3,70	17,89
360	82,68	7,59	3,83	5,90
420	84,55	10,16	3,26	2,03
480	92,06	0,24	3,42	4,28

Tabela 9 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom etil metil ketona kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1	0,08	0,00	0,96	98,96
10	0,94	0,06	1,25	97,75
20	1,79	0,18	1,38	96,65
30	3,01	0,28	1,54	95,18
40	2,96	0,44	1,73	94,87
60	6,35	0,92	2,13	90,60
120	17,89	2,75	2,61	76,75
180	39,95	6,62	3,73	49,70
240	46,95	6,83	2,59	43,63
300	73,96	8,29	3,26	14,50
360	88,68	3,63	3,08	4,60
420	88,56	7,21	3,53	0,69

Tabela 10 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom PEG kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1	2,25	0,73	4,12	92,89
5	11,39	3,59	6,51	78,51
10	22,80	4,62	5,59	67,00
15	29,54	7,46	7,14	55,86
20	31,34	6,48	5,70	56,48
30	46,86	8,34	6,71	38,09
40	46,60	10,10	5,83	37,47
60	61,08	22,43	6,08	10,41
120	73,82	7,00	5,36	13,82
180	88,09	5,58	5,00	1,33
240	86,31	5,39	4,96	3,34
270	87,53	4,54	5,58	2,35
300	88,18	4,18	5,18	2,46
330	86,87	5,74	5,60	1,78
420	87,79	4,89	5,41	1,90

Tabela 11 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom THF kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
7	0,14	0,01	1,26	98,58
10	0,27	0,01	1,21	98,52
20	0,45	0,03	1,87	97,65
30	1,13	0,08	1,45	97,35
40	2,14	0,13	1,30	96,43
60	3,52	0,36	1,61	94,52
120	21,29	6,57	2,75	69,39
210	35,09	7,90	3,03	53,97
240	66,29	13,60	3,78	16,32
300	82,31	11,59	3,19	2,91
360	89,32	6,42	3,60	0,67

Tabela 12 Promena sadržaja EEMK, MAG, DAG i TAG u toku etanolize komercijalnog suncokretovog ulja sa katalizatorom CaO upotrebom trietilamina kao kosolventa

Vreme (min)	EEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
1	0,40	4,43	6,27	88,89
3	0,25	7,22	3,48	89,05
10	0,80	11,67	4,24	83,28
17	0,68	10,30	3,39	85,62
20	1,53	9,60	3,77	85,10
30	2,32	5,42	3,66	88,60
40	2,74	6,03	3,94	87,30
60	4,40	6,42	3,97	85,20
120	6,03	6,64	4,78	82,55
180	13,75	3,68	7,42	75,15
240	19,12	8,33	6,38	66,16
300	29,96	12,51	7,24	50,29
360	29,13	15,15	6,74	48,98
390	41,91	15,98	7,84	34,26

BIOGRAFIJA AUTORA

Dušica R. Đokić Stojanović je rođena u Leskovcu, gde je završila osnovnu i srednju hemijsko-tehnološku školu.

Tehnološki fakultet u Leskovcu upisala je školske 1992/1993. godine (studijski program Hemijsko i biohemijsko inženjerstvo), a diplomirala 17.10.1997. godine sa prosečnom ocenom 8,30. Na istom fakultetu upisala je magistarske studije školske 1997/1998. godine i položila planom i programom predviđene ispite. Školske 2010/2011. godine upisala je doktorske studije na istom fakultetu (studijski program Tehnološko Inženjerstvo) i položila sve ispite predviđene planom i programom.

U periodu od 1. 9.1998 do 1. 9.1999. godine bila je angažovana kao istraživač pripravnik na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu. Od 2000. godine zaposlena je u FHI „Zdravlje“ a.d. u Leskovcu, na poziciji samostalni istraživač u Centru za istraživanje i razvoj. U periodu od 2003. do 2015. godine, radila je na poziciji menadžer zaštite životne sredine, a kasnije kao specijalista zaštite životne sredine, zdravlja i bezbednosti. U Sektoru kontrole kvaliteta radi od 2015. godine na poziciji analitičar ulaznih materijala i gotovih proizvoda.

U ovom periodu je pohađala i uspešno položila ispite za dobijanje sertifikata za:

- internog proverivača serije standarda 9000 i 14000 (Reg/Nr des Zertifikates TRI/AK/03/11715 od strane TUV Rheinland InterCert, 19.12.2003.godine Budapest),
- međunarodnog lider proverivača serije standarda 14001:2004 (Certificate Number E/070924/02 American Quality and Environmental Group, ltd Chicago USA, 30.09.2007),
- lider proverivača po seriji standarda BSI OHSAS 18001:2007 (Certificate Number 0-100329- American Quality and Environmental Group, ltd Chicago USA 01, 22.04.2010.g),
- stručnoj osposobljenosti za obavljanje poslova bezbednosti i zdravlja na radu (Uverenje o praktičnoj osposobljenosti za obavljanje poslova bezbednosti i zdravlja na radu izdatom od strane Ministarstva rada i socijalne politike uprava za bezbednost i zdravlje na radu, 24. 1.2009.god.Beograd),
- savetnika za hemikalije (Uverenje br.3/18-7, 2. 7.2006.god. Beograd) i
- rukovanje opasnim materijalom (potvrda o položenom ispitu ispred Ministarstva unutrašnjih poslova Republike Srbije, 2.12.2006.god. Beograd).

Autor je i koautor 2 rada štampana u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti, jednog rada štampanog u vrhunskom međunarodnom časopisu, tri rada štampana u međunarodnom časopisu i 2 rada štampana u časopisu nacionalnog značaja. Autor je i koautor 6 saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova (jedno štampano u celini, a 5 u izvodu), kao i 9 saopštenja sa skupova nacionalnog značaja štampanih u izvodu. Prema bazi SCOPUS, radovi su joj, do decembra 2019. godine, citirani 69 puta bez autocitata, dok Hiršov indeks iznosi 3.

BIBLIOGRAFIJA

Rad objavljen u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a)

1. Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Stamenković O.S., Veljković V.B., Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61 (2016) 473–500.
2. Todorović Z.B., Troter D.Z., Đokić–Stojanović D.R., Veličković A.V., Avramović J.M., Stamenković O.S., Veselinović Lj.M., Veljković V.B., Optimization of CaO-catalyzed sunflower oil methanolysis with crude biodiesel as a cosolvent, *Fuel* 237 (2019) 903–910.

Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

3. Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Veselinović Lj.M., Zdujić M.V., Veljković V.B., Choline chloride-based deep eutectic solvents in CaO-catalyzed ethanolysis of expired sunflower oil, *Journal of Molecular Liquids* 266 (2018) 557–567.

Rad objavljen u međunarodnom časopisu (M23)

4. Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Đorđević B.S., Todorović V.M., Konstantinović S.S., Veljković V.B., The physico-chemical and thermodynamic properties of the choline chloride-based deep eutectic solvents, *Journal of the Serbian Chemical Society* 82 (2017) 1039–1052.
5. Đokić–Stojanović D.R., Todorović Z.B., Troter D.Z., Stamenković O.S., Veselinović Lj.M., Zdujić M.V., Manojlović D.D., Veljković V.B., Influence of various cosolvents on the calcium oxide-catalyzed sunflower oil ethanolysis, *Journal of the Serbian Chemical Society* 84 (3) (2019) 253–265.
6. Đokić–Stojanović D.R., Todorović Z.B., Troter D.Z., Stamenković O.S., Veselinović Lj.M., Zdujić M.V., Manojlović D.D., Veljković V.B., Triethanolamine as an efficient cosolvent for biodiesel production by CaO-catalyzed sunflower oil ethanolysis: An optimization study, *Hemijska industrija* 73 (6) (2019) 351–362.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

7. Troter D.Z., Zlatković M.Z., Đorđević B.S., Đokić–Stojanović D.R., Konstantinović S.S., Todorović Z.B., Veljković V.B., Preparation and FTIR characterization of choline chloride-based deep eutectic solvents with thiourea and dimethylurea, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, B–27–P, Belgrade, September 26–30. 2016, *Proceedings Volume I*, pp. 159–162.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

8. Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Troter D.Z., Stamenković O.S., Veljković V.B., CaO-catalyzed ethanolysis of sunflower oil in the presence of various cosolvents, *Chemreactor–21*, 21st International Conference on Chemical Reactors, Delft, The Netherlands, September 22–25. 2014., CD of abstracts PP–132, p. 402.
9. Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Troter D.Z., Stamenković O.S., Veljković V.B., Sunflower oil ethanolysis catalyzed by commercial CaO in the presence of choline chloride-urea-based deep eutectic solvent, *Chemreactor–21*, 21st International Conference on Chemical Reactors, Delft, The Netherlands, September 22–25. 2014., CD of abstracts PP–133, p. 403.
10. Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Đorđević B.S., Veljković V.B., Deep eutectic solvent choline chloride thiourea as cosolvent in CaO-catalyzed sunflower oil ethanolysis, XI Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of

Republic of Srpska, November 18–19. 2016., Banja Luka, Republika Srpska, Book of abstracts, CT–4, p. 53.

11. Đokić–Stojanović D.R., Troter D.Z., Đorđević B.S., Todorović Z.B., Veljković V.B., The impact of propylene glycol as cosolvent for the CaO–catalyzed ethanolysis of sunflower oil, XI Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, November 18–19. 2016., Banja Luka, Republika Srpska, Book of abstracts, CT–17, p. 66.
12. Troter D., Todorović Z., Đorđević B., Đokić–Stojanović D., Stanojević Lj., Veljković V., Influence of different amide–based deep eutectic solvents in CaO–catalyzed ethanolysis of expired sunflower oil, International Scientific Conference GREDIT 2018 – GREEN DEVELOPMENT, GREEN INFRASTRUCTURE, GREEN TECHNOLOGY, Poster session 1.3, Sustainable development, Renewable energy resources and management of natural resources, March 22–25. 2018., Skopje, Macedonia, Book of abstracts, p. 155.

Rad u časopisu nacionalnog značaja (M52)

13. Troter D.Z., Zlatković M.Z., Đokić–Stojanović D.R., Konstantinović S.S., Todorović Z.B., Citric acid–based deep eutectic solvents: Physical properties and their use as cosolvents in sulphuric acid–catalysed ethanolysis of oleic acid, *Advanced technologies* 5 (1) (2016) 53–65.
14. Đokić–Stojanović D.R., Todorović Z.B., Troter D.Z., Todorović V.M., Đorđević B.S., Stamenković O.S., Veljković V.B., Heterogeneously catalysed ethanolysis of sunflower oil in the presence of propylene glycol, ethyl acetate and diethyl ether as cosolvents, *Advanced technologies* 5 (1) (2016) 66–72.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64)

15. Đokić–Stojanović D.R., Todorović Z.B., Troter D.Z., Stamenković O.S., Veljković V.B., Sunflower oil ethanolysis catalysed by commercial calcium oxide in the presence of triethanolamine, XXIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation, Ohrid, Macedonia, October 8–11. 2014, Book of abstract, CE 003, p. 86.
16. Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Veljković V.B., Effect of temperature on the physico-chemical properties of two choline-based deep eutectic solvents, XXIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation, Ohrid, Macedonia, October 8–11. 2014, Book of abstract, PC 003, p. 246.
17. Troter D., Zlatković M., Todorović Z., Đokić–Stojanović D., Veljković V., The effect of temperature on the physico-chemical properties of two citric acid-based deep eutectic solvents, 11th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, Serbia, October 23–24. 2015, Book of abstracts, HI–22/CHE–22, p. 144.
18. Đokić–Stojanović D., Todorović Z., Troter D., Stamenković O., Veljković V., The effects of liquids organic amines as a cosolvents on heterogeneously catalyzed ethanolysis of the sunflower oil, 11th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, Serbia, October 23–24. 2015, Book of abstracts, HI–23/CHE–23, p. 145.
19. Đokić–Stojanović D.R., Troter D.Z., Todorović Z.B., Đorđević B.S., Veljković V.B., The effect of ethylene glycol as cosolvent for the heterogeneously catalyzed ethanolysis of sunflower oil, XXIV Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation, Ohrid, Macedonia, September 11–14. 2016, Book of abstract, MST 003, p. 237.

20. Troter D.Z., Todorović Z.B., Đokić–Stojanović D.R., Đorđević B.S., Veljković V.B., Choline chloride–dimethylurea deep eutectic solvent as efficient cosolvent in sunflower oil ethanolysis catalyzed by commercial CaO, XXIV Congress of Chemists and Technologists of Macedonia with international participation, Ohrid, Macedonia, September 11–14. 2016, Book of abstract, MST 004, p. 238.
21. Đorđević B., Đokić–Stojanović D.R., Todorović V., Todorović Z., Troter D., Veljković V., Extraction of oil from black mustard (*Brassica nigra*), 12th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, Serbia, October 20–21. 2017, Book of abstracts, CHE–1, p. 117.
22. Đokić–Stojanović D.R., Troter D., Stamenković O., Todorović Z., Veljković V., The inhibitory effects of some organic solvents as cosolvents for heterogeneously catalyzed ethanolysis of sunflower oil, 12th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, Serbia, October 20–21. 2017, Book of abstracts, CHE–11, p. 127.
23. Troter D., Đokić–Stojanović D.R., Todorović V., Todorović Z., Đorđević B., Veljković V., Lecithin–based deep eutectic solvent with urea and glycerol as efficient cosolvents in sunflower oil ethanolysis catalyzed by commercial CaO, 12th Symposium "Novel Technologies and Economic Development", Leskovac, Serbia, October 20–21. 2017, Book of abstracts, CHE–12, p. 128.

Изјава 1.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

УТИЦАЈ КОСОЛВЕНАТА НА ЕТАНОЛИЗУ СУНЦОКРЕТОВОГ УЉА КАТАЛИЗОВАНОЈ КАЛЦИЈУМ ОКСИДОМ

која је одбрањена на Технолошком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивала на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредила ауторска права, нити злоупотребио 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, 28.12.2021. године

Потпис аутора дисертације:

Душица Р. Ђокић Стојановић

Изјава 2.

ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Наслов дисертације:

УТИЦАЈ КОСОЛВЕНАТА НА ЕТАНОЛИЗУ СУНЦОКРЕТОВОГ УЉА КАТАЛИЗОВАНОЈ КАЛЦИЈУМ ОКСИДОМ

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предала за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 28.12.2021. године

Потпис аутора дисертације:

Душица Р. Ђокић Стојановић

Изјава 3.

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

УТИЦАЈ КОСОЛВЕНАТА НА ЕТАНОЛИЗУ СУНЦОКРЕТОВОГ УЉА КАТАЛИЗОВАНОЈ КАЛЦИЈУМ ОКСИДОМ

Дисертацију са свим прилозима предала 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 одлучила.

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, 28.12.2021. године

Потпис аутора дисертације:

Душица Р. Ђокић Стојановић