



**УНИВЕРЗИТЕТ  
У НИШУ**

**Универзитетска  
Библиотека  
"Никола Тесла"**

**UNIVERSITY  
OF NIŠ**

**University  
Library  
"Nikola Tesla"**



**ДИГИТАЛНИ  
РЕПОЗИТОРИЈУМ  
УНИВЕРЗИТЕТА  
У НИШУ**

**Библиотека  
Дисертације**

**DIGITAL  
REPOSITORY  
OF THE UNIVERSITY  
OF NIŠ**

**Ph.D. Theses**

---

**UNIVERZITET U NIŠU**  
**Tehnološki fakultet u Leskovcu**

**Kinetika bazno-katalizovane metanolize  
suncokretovog ulja na niskim  
temperaturama**

**Doktorska disertacija**

Kandidat:  
Olivera Stamenković

Mentor:  
Prof. dr Vlada Veljković

Leskovac, 2008.



# SADRŽAJ

<b>SPISAK SIMBOLA .....</b>	<b>III</b>
<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>IX</b>
<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ISTORIJSKI PREGLED RAZVOJA ALTERNATIVNIH DIZEL GORIVA.....</b>	<b>3</b>
2.1. BILJNA ULJA KAO DIZEL GORIVA.....	3
2.1.1. Mikroemulgovanje.....	5
2.1.2. Piroliza.....	5
2.1.3. Alkoholiza.....	5
<b>3. METANOLIZA.....</b>	<b>7</b>
3.1. HEMIJSKI PRINCIPI METANOLIZE.....	7
3.2. BILJNA ULJA.....	7
3.2.1. Tradicionalna biljna ulja.....	8
3.2.2. Alternativna jestiva ulja.....	8
3.2.3. Nejestiva ulja.....	8
3.2.4. Životinjske masti i ulja.....	8
3.2.5. Korišćena i otpadna ulja.....	11
3.3. NEKATALIZOVANA METANOLIZA.....	11
3.4. KATALIZOVANA METANOLIZA.....	12
3.4.1. Hemijski katalizovana metanoliza.....	12
3.4.2. Enzimski katalizovana metanoliza.....	12
3.4.3. Mikrobiološki katalizovana metanoliza.....	15
3.5. POREĐENJE NEKATALIZOVANE I KATALIZOVANE METANOLIZE.....	15
<b>4. HOMOGENO KATALIZOVANA METANOLIZA.....</b>	<b>17</b>
4.1. VRSTE HOMOGENIH KATALIZATORA.....	17
4.2. REAKCIONI USLOVI HOMOGENO KATALIZOVANE METANOLIZE.....	19
4.2.1. Molski odnos metanol-ulje.....	19
4.2.2. Količina katalizatora.....	19
4.2.3. Čistoća reaktanata.....	19
4.2.4. Temperatura reakcije.....	21
4.2.5. Intenzitet mešanja.....	21
4.3. KINETIKA HOMOGENO KATALIZOVANE METANOLIZE.....	22
4.4. MOGUĆNOSTI UNAPREĐENJA HOMOGENO KATALIZOVANE METANOLIZE.....	23
<b>5. HETEROGENO KATALIZOVANA METANOLIZA.....</b>	<b>27</b>
5.1. VRSTE HETEROGENIH KATALIZATORA.....	27
5.2. REAKCIONI USLOVI HETEROGENO KATALIZOVANE METANOLIZE.....	30
5.2.1. Molski odnos metanol-ulje.....	30
5.2.2. Količina katalizatora.....	30
5.2.3. Čistoća reaktanata.....	31
5.2.4. Temperatura reakcije.....	31
5.2.5. Intenzitet mešanja.....	31
5.2.6. Priprema katalizatora.....	31
5.3. KINETIKA HETEROGENO KATALIZOVANE METANOLIZE.....	32
5.4. MOGUĆNOSTI UNAPREĐENJA HETEROGENO KATALIZOVANE METANOLIZE.....	37

5.5. RECIKLISANJE KATALIZATORA.....	37
<b>6. EKOLOŠKI I EKONOMSKI ASPEKTI PRIMENE BIODIZELA.....</b>	<b>39</b>
6.1. EKOLOŠKI ASPEKTI PRIMENE BIODIZELA .....	40
6.2. EKONOMSKI ASPEKTI PRIMENE BIODIZELA .....	41
<b>7. EKSPERIMENTALNI DEO .....</b>	<b>43</b>
7.1. REAKTANTI I KATALIZATORI METANOLIZE .....	43
7.2. RASTVARAČI I HEMIKALIJE .....	43
7.3. PRIPREMA HETEROGENIH KATALIZATORA .....	43
7.4. LABORATORIJSKA OPREMA I EKSPERIMENTALNI USLOVI .....	44
7.4.1. Hidrodinamička ispitivanja sistema metanol-ulje u sudu sa mešanjem .....	44
7.4.2. Homogeno katalizovana metanoliza suncokretovog ulja .....	44
7.4.3. Heterogeno katalizovana metanoliza suncokretovog ulja .....	45
7.5. ANALITIČKE METODE .....	45
7.5.1. Sastav reakcione smeše .....	45
7.5.2. Veličina kapi alkoholne faze .....	46
7.5.3. Sadržaj emulgovane faze, indeks mešanja i specifična međufazna površina .....	46
7.5.4. Veličina čestica heterogenog katalizatora .....	46
<b>8. REZULTATI I DISKUSIJA .....</b>	<b>47</b>
8.1. HIDRODINAMIČKA ISPITIVANJA SISTEMA METANOL-ULJE U REAKTORU SA MEŠANJEM .....	47
8.1.1. Režim strujanja .....	47
8.1.2. Veličina kapi i raspodela veličine kapi .....	47
8.1.3. Specifična međufazna površina.....	52
8.2. HOMOGENO KATALIZOVANA METANOLIZA .....	53
8.2.1. Uticaj brzine mešanja na nastajanje MEMK.....	53
8.2.2. Veličina kapi i nastajanje MEMK .....	54
8.2.3. Mehanizam reakcije metanolize .....	56
8.2.4. Kinetika reakcije metanolize .....	58
8.2.5. Simulacija procesa metanolize .....	65
8.2.6. Uticaj površinski aktivnih supstanci na reakciju metanolize .....	68
8.2.7. Poređenje kinetičkih modela homogeno katalizovane metanolize .....	70
8.3. HETEROGENO KATALIZOVANA METANOLIZA .....	72
8.3.1. Priprema katalizatora.....	72
8.3.2. Poređenje katalitičke aktivnosti različitih katalizatora .....	73
8.3.3. Mehanizam heterogeno katalizovane reakcije metanolize.....	75
8.3.4. Kinetika heterogeno katalizovane reakcije metanolize.....	77
8.3.5. Simulacija procesa heterogeno katalizovane metanolize .....	82
8.3.6. Deaktivacija katalizatora .....	84
8.4. HOMOGENO-HETEROGENO KATALIZOVANA METANOLIZA .....	85
8.4.1. Priprema i raspodela veličine čestica barijum hidroksida.....	85
8.4.2. Mehanizam homogeno-heterogeno katalizovane metanolize.....	86
8.4.3. Uticaj molskog odnosa metanol-ulje.....	87
8.4.4. Kinetika homogeno-heterogeno katalizovane reakcije metanolize .....	90
8.4.5. Simulacija procesa homogeno-heterogeno katalizovane metanolize .....	94
8.4.6. Deaktivacija katalizatora .....	94
<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>99</b>
<b>LITERATURA.....</b>	<b>101</b>
<b>BIOGRAFIJA .....</b>	<b>111</b>

## SPISAK SIMBOLA

$a$	$\text{mm}^2/\text{mm}^3$	Specifična međufazna površina
$a_m$	$\text{m}^2/\text{g}$	Aktivna specifična površina heterogenog katalizatora
$A$	$\text{min}^{-1}$	Preeksponecijalni faktor (jednačina 8.23)
$A_1$	1	Parametar log-normalne funkcije raspodele veličine kapi (jednačina 8.7)
$c_A$	$\text{mol}/\text{dm}^3$	Koncentracija TG u tečnoj fazi
$c_{A0}$	$\text{mol}/\text{dm}^3$	Početna koncentracija TG u tečnoj fazi
$c_{A,s}$	$\text{mol}/\text{dm}^3$	Koncentracija TG na graničnoj površini metanol-ulje računato po jedinici zapremine tečne faze; koncentracija TG adsorbovanog na površini heterogenog katalizatora računato po jedinici zapremine tečne faze
$c_B$	$\text{mol}/\text{dm}^3$	Koncentracija metanola u tečnoj fazi
$c_{B0}$	$\text{mol}/\text{dm}^3$	Početna koncentracija metanola u tečnoj fazi
$c_{B,s}$	$\text{mol}/\text{dm}^3$	Koncentracija metanola adsorbovanog na površini heterogenog katalizatora računato po jedinici zapremine tečne faze
$c_{cat}$	$\text{g}/100 \text{ g ulja}$	Koncentracija heterogenog katalizatora
$c_D$	$\text{mol}/\text{dm}^3$	Koncentracija DG u tečnoj fazi
$c_M$	$\text{mol}/\text{dm}^3$	Koncentracija MG u tečnoj fazi
$c_R$	$\text{mol}/\text{dm}^3$	Koncentracija MEMK u tečnoj fazi
$c_S$	$\text{mol}/\text{dm}^3$	Koncentracija glicerola u tečnoj fazi
$C, C_1, C_2$	1	Konstante integracije
$D_i$	m	Prečnik impelera mešalice
$d$	mm	Prečnik kapi alkoholne faze
$d_{max}$	mm	Maksimalni stabilni prečnik kapi alkoholne faze
$d_{p,sr}$	mm	Srednji prečnik čestica katalizatora
$d_{sr}$	mm	Srednji aritmetički prečnik kapi alkoholne faze
$d_{32}$	mm	Srednji Sauter-ov prečnik kapi alkoholne faze
$E_a$	$\text{kJ}/\text{kmol}$	Energija aktivacije reakcije
$g$	$\text{m}^2/\text{s}$	Ubrzanje zemljine teže
$k$	$\text{min}^{-1}$	Prividna konstanta brzine hemijske reakcije ( $= k_1 \cdot \eta \cdot c_{cat}$ )
$k_{ad}$	$\text{min}^{-1}$	Konstanta brzine adsorpcije metanola
$k_{app}$	$\text{min}^{-1}$	Prividna konstanta brzine procesa metanolize
$k_c$	$\text{m}/\text{min}$	Koeficijent prenosa mase TG ka graničnoj površini sa metanolom
$k_{c,A}$	$\text{m}/\text{min}$	Koeficijent prenosa mase TG ka aktivnim centrima na površini heterogenog katalizatora
$k_{c,B}$	$\text{m}/\text{min}$	Koeficijent prenosa mase metanola ka aktivnim centrima na površini heterogenog katalizatora
$k_{mt,A}$	$\text{min}^{-1}$	Zapreminski koeficijent prenosa mase TG ka površini heterogenog katalizatora ( $= k_{c,A} \cdot \theta \cdot a_m \frac{m_{cat}}{V}$ )
$k_1$	$\text{min}^{-1}$	Konstanta brzine reakcije prvog reda

$k'_1, k'_2, k'_3$	dm <sup>3</sup> /(mol·min)	Konstante brzine direktnih reakcija drugog reda (jednačina 8.27)
$k_2$	dm <sup>3</sup> /(mol·min)	Konstanta brzine nepovratne reakcije pseudo drugog reda
$\bar{k}_2$	dm <sup>3</sup> /(mol·min)	Konstanta brzine direktne reakcije drugog reda
$\bar{k}_2$	dm <sup>3</sup> /(mol·min)	Konstanta brzine povratne reakcije drugog reda
$k'_4, k'_5, k'_6$	dm <sup>3</sup> /(mol·min)	Konstante brzine povratnih reakcija drugog reda (jednačina 8.27)
$K$	1	Recipročna vrednost konstante ravnoteže reakcije drugog reda ( $= \bar{k}_2/k_2$ )
$m_{cat}$	g	Masa heterogenog katalizatora
$M$	1	Početni molski odnos ulje-metanol
$n$	s <sup>-1</sup>	Broj obrtaja mešalice
$n_i$		Broj kapi alkoholne faze prečnika $d_i$
$V$	cm <sup>3</sup>	Zapremina
$Q$	mol/g	Koncentracija adsorbovanog metanola na površini heterogenog katalizatora
$(-r_A)$	mol/(dm <sup>3</sup> ·min)	Brzina nestajanja TG
$(-r_B)$	mol/(dm <sup>3</sup> ·min)	Brzina nestajanja metanola
$R$	kJ/(kmol·K)	Univerzalna gasna konstanta
$Re_i$	1	Rejnoldsov broj mešanja
$t$	min	Vreme
$t_1$	min	Vreme trajanja heterogenog režima homogeno katalizovane reakcije metanolize; vreme trajanja perioda heterogeno katalizovane reakcije u kome prenos mase TG limitira brzinu procesa ( $k_{mt,A} = const$ )
$t_2$	min	Vreme trajanja nepovratne reakcije pseudo drugog reda
$T$	K	Temperatura
$TG$	%	Sadržaj TG u uljno-estarskoj frakciji reakcione smeše
$x_A$	1	Stepen konverzije TG
$x_{Ae}$	1	Ravnotežni stepen konverzije TG

### Grčki simboli

$\alpha$	1	Multifraktalni eksponent (jednačina 8.6)
$\beta$	1	Eksponent brzine mešanja (jednačina 8.5)
$\Delta$	1	Parametar u jednačini 8.20 ( $= 4 \cdot 3M(1-K) - (1+3M)^2$ )
$\varepsilon_S$	1	Maseni udeo katalizatora u reakcionoj smeši
$\varphi$	1	Sadržaj emulgovane faze
$\eta$	1	Udeo aktivne površine heterogenog katalizatora na kojoj se odigrava hemijska reakcija
$\mu$	Pa·s	Viskozitet
$\nu$	mm	Parametar veličine log-normalne funkcije raspodele veličine kapi (jednačina 8.7)
$\theta$	1	Udeo raspoložive aktivne specifične površine heterogenog katalizatora
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Gustina
$\sigma$	1	Standardna devijacija log-normalne funkcije raspodele veličine kapi

## **Indeksi**

<i>e</i>	Emulzija
<i>ef</i>	Emulgovana faza
<i>kf</i>	Kontinualna faza
<i>l</i>	Tečna faza
<i>min</i>	Minimum
<i>max</i>	Maksimum
<i>s</i>	Čvrsta faza
<i>sm</i>	Smeša

## **Skraćenice**

DG	Digliceridi
Gly	Glicerol
MEMK	Metil estri masnih kiselina
MeOH	Metanol
MG	Monogliceridi
SMK	Slobodne masne kiseline
TG	Trigliceridi





## SAŽETAK

U ovoj disertaciji ispitivana je sinteza metil estara masnih kiselina (MEMK) ulja suncokreta reakcijom metanolize pod uslovima homogene (katalizator: kalijum hidroksid), heterogene (kalcijum oksid, kalcijum hidroksid, kalcijum karbonat i magnezijum oksid) i homogeno-heterogene (barijum hidroksid) bazne katalize. Metanoliza suncokretovog ulja je izvedena šaržno, na atmosferskom pritisku i niskim temperaturama ( $\leq 60$  °C). Kvalitativni i kvantitativni sastav reakcione smeše je određivan metodom tankoslojne (TLC i HPTLC) i tečne (HPLC) hromatografije. Veličina kapi dispergovane alkoholne faze u emulziji sa uljem ili u reakcionoj smeši je merena sa mikrofotografija, uz pomoć odgovarajućeg računarskog programa.

Intenzitet mešanja utiče na veličinu i raspodelu veličine kapi emulgovanog metanola u ulju. Srednji Sauter-ov prečnik kapi je korelisan sa brzinom mešanja u skladu sa modelom smicajnih sila u graničnom sloju i modifikovanom teorijom Kolmogorova, koja uključuje periodične i slučajne promene režima strujanja. Krive raspodele veličine kapi postaju simetričnije i pomeraju se ka manjim vrednostima veličine kapi sa povećanjem brzine mešanja.

Promena sadržaja MEMK u toku homogeno katalizovane metanolize ulja suncokreta ima sigmoidni oblik. Male brzine reakcije u početnom periodu su posledica maseno-prenosnih ograničenja uslovljenih nedovoljno razvijenom međufaznom površinom. U periodu brze promene sadržaja MEMK dolazi do smanjenja Sauter-ovog prečnika kapi alkoholne faze, dok krive raspodele veličine kapi postaju simetričnije i pomeraju se ka sitnijim kapima. Zbog smanjenja viskoziteta reakcione smeše i sinteze emulgatora (mono- i digliceridi i sapuni) favorizovano je sitnjenje kapi i stabilizacija emulzija sitnih kapi. "Autokatalitička" priroda reakcije metanolize je objašnjena postojanjem maseno-prenosnih ograničenja u početnom periodu reakcije i povećanjem međufazne površine zbog intenzivnog sitnjenja kapi alkoholne faze u periodu brze reakcije. U završnoj fazi, brzina reakcije se smanjuje kao rezultat smanjenja koncentracije reaktanata i povećanja koncentracije proizvoda reakcije. Kinetika homogeno katalizovane metanolize ulja suncokreta opisana je modelom koji uključuje heterogeni i pseudo-homogeni režim, u kojima je brzina procesa kontrolisana prenosom mase triglicerida (TG) ka graničnoj površini sa metanolom i hemijskom reakcijom, respektivno. Kinetika reakcije metanolize u pseudo-homogenom režimu opisana je modelom tri reverzne, uzastopno-paralelne reakcije drugog reda i uprošćenim modelom koji kombinuje nepovratnu reakciju pseudo drugog reda i povratnu reakciju drugog reda. Vrednosti energije aktivacije reakcija nalaze se u opsegu vrednosti objavljenih u literaturi. Postavljeni kinetički modeli dobro opisuju eksperimentalne podatke. Uprošćeni kinetički model ukupne reakcije ne omogućava izračunavanje koncentracija intermedijernih proizvoda, ali je jednostavniji za primenu.

Od ispitivanih heterogenih katalizatora metanolize, samo CaO (kalcinisan na 550 °C u trajanju od 2 sata) i Ca(OH)<sub>2</sub> katalizuju metanolizu ulja suncokreta na temperaturi  $\leq 60$  °C i atmosferskom pritisku. Povećanjem količine katalizatora brzina reakcije se povećava. Promena sadržaja MEMK sa vremenom je sigmoidna. Prema kinetičkom modelu brzinu procesa u početnoj fazi limitira brzina prenosa mase glicerida do aktivnih centara na površini katalizatora, a u kasnijoj fazi hemijska reakcija. Sa napredovanjem reakcije, količina adsorbovanog metanola se smanjuje, brzina prenosa mase TG povećava i u jednom trenutku postaje veća od brzine hemijske reakcije. Konstanta brzine reakcije metanolize katalizovane CaO praktično ne zavisi od količine katalizatora, dok se u slučaju Ca(OH)<sub>2</sub> ona povećava ali neproporcionalno sa povećanjem količine katalizatora. Vrednosti konstante brzine hemijske reakcije i zapreminskog koeficijenta prenosa mase triglicerida u slučaju metanolize katalizovane CaO veće su u odnosu na metanolizu katalizovanu Ca(OH)<sub>2</sub>, kao posledica veće baznosti CaO.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$  je pripreman sušenjem oktahidratnog oblika na temperaturi  $200\text{ }^\circ\text{C}$  pod vakuumom u trajanju od 10 sati. Zbog njegove značajne rastvorljivosti u metanolu, reakcija metanolize se odigrava i u masi tečnosti i na površini čvrstog katalizatora. Brzina reakcije je određena količinom nerastvorenog katalizatora, tj. heterogeno katalizovana reakcija ima značajniji uticaj na kinetiku ukupnog procesa metanolize od homogeno katalizovane reakcije. Kao i u slučaju  $\text{CaO}$  i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , povećanjem količine katalizatora brzina reakcije se povećava, a vreme trajanja reakcije skraćuje. Kinetika ukupnog procesa metanolize katalizovane  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  opisana je kinetičkim modelom heterogeno katalizovane metanolize. Konstanta brzine reakcije metanolize katalizovane  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  je znatno veća od konstanti brzine reakcija katalizovanih  $\text{CaO}$  i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pri istim reakcionim uslovima.

# KINETICS OF THE SUNFLOWER OIL BASE-CATALYSED METHANOLYSIS AT LOW TEMPERATURES

## ABSTRACT

The synthesis of fatty acids methyl esters (FAME) of sunflower oil by a methanolysis reaction and under the conditions of homogeneous (catalyst: potassium hydroxide), heterogeneous (calcium oxide, calcium hydroxide, calcium carbonate and magnesium oxide) and homogeneous-heterogeneous (barium hydroxide) basic catalysis was investigated. The methanolysis was carried out in batch conditions under the atmospheric pressure and at low temperatures ( $\leq 60^{\circ}\text{C}$ ). The qualitative and quantitative composition of the reaction mixture was determined by thin-layer (TLC and HPTLC) and liquid (HPLC) chromatography. A drop size of a dispersed alcohol phase in the emulsion with oil or the reaction mixture was measured by using micro photos and the adequate software.

The agitation intensity influences the drop size and the distribution of the drop size of the emulsified methanol in oil. The Sauter-mean drop diameter was correlated to the agitation speed in accordance with the boundary-layer shear force theory and the modified Kolmogorov's theory of isotropic turbulence including intermittency. With increasing the agitation speed, drop size distribution curves become more symmetrical and shift to smaller sizes.

The variation of FAME concentration during the homogeneous base-catalyzed sunflower oil methanolysis was sigmoidal. The slow formation of FAME in the initial stage of the process results from mass-transfer limitations caused by the insufficiently developed interphase surface. During the fast reaction period the decrease of the Sauter-mean drop diameter is observed and the drop size distribution curves become more symmetrical and shift to smaller sizes. Due to the decrease in the viscosity of the reaction mixture and the emulsifier (mono- and diglycerides and soaps) synthesis, the drop size reduction and the stabilization of small drops were favored. The "autocatalytic" behavior of the methanolysis reaction was explained by the existence of mass-transfer limitations in the initial reaction period and by "self-enhancement" of the interfacial area, which was the result of the intensive drop breakage process during the fast reaction period. The reaction rate decreased in the final stage of the methanolysis process due to the depletion of the reactants and the formation of the products, so that equilibrium was approached. The kinetics of homogeneously catalyzed sunflower oil methanolysis was described by the model including a heterogeneous and pseudo-homogeneous regime where the overall process rate is controlled by triglyceride (TG) mass transfer towards the interfacial area with methanol and chemical reaction, respectively. The kinetics of the methanolysis reaction in pseudo-homogeneous regime was described by the model of three reverse, consecutively – parallel second-order reactions and the simplified model combining the irreversible pseudo second-order reaction and the reversible second-order reaction. The activation energy values of the reaction involved in the kinetic model are in the range of values published in literature. The developed kinetic models give a good description of experimental data. The concentration of intermediary products can not be estimated by the simplified kinetic model but it is simpler to use.

Of all the heterogeneous catalysts investigated only CaO (calcined at  $550^{\circ}\text{C}$  during the period of 2 hours) and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  can catalyze the sunflower oil methanolysis at the temperature lower than  $60^{\circ}\text{C}$  and the atmospheric pressure. The reaction rate increases with the increase of the catalyst amount. The FAME concentration varies sigmoidally with the progress of the reaction. According to the kinetic model of the heterogeneously catalyzed methanolysis reaction, the process rate in the initial stage is limited by the mass transfer of the glyceride to active centers on the catalyst surface and, in the later stage, by the chemical reaction. With the reaction progress, the amount of the adsorbed methanol decreases, the TG mass transfer increases and becomes greater than the chemical reaction rate. The reaction rate constant of the CaO catalyzed methanolysis reaction does not depend on the amount of the catalyst, while in the case of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  it increases with increasing the same. In the case of the CaO catalyzed

methanolysis the values of the reaction rate constant and the volumetric triglyceride mass transfer coefficient are higher compared to those corresponding to  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  catalyzed reaction because of higher  $\text{CaO}$  basicity.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$  was prepared by dehydration of the octahydrate form by calcinations at  $200^\circ\text{C}$  under the vacuum for 10 hours. Due to its considerable solubility in methanol, the methanolysis reaction is homogeneous-heterogeneous. The reaction rate is determined by the quantity of undissolved catalyst. With the increase of the catalyst amount the reaction rate increases and the reaction duration time is shorter. The variation of FAME concentration in time is not sigmoidal. The kinetics of the overall  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  catalyzed methanolysis is described by the kinetic model of heterogeneous catalyzed methanolysis. The simulation of the methanolysis process confirms a good agreement between the model and the experimental data. The reaction rate constant is considerably higher than the reaction rate constants of  $\text{CaO}$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  catalyzed methanolysis under the same reaction conditions.

# 1. UVOD

Metil estri masnih kiselina (MEMK, odnosno biodizel), poznati su kao supstituent, delimični ili potpuni, konvencionalnom dizel gorivu. Pogodnosti MEMK kao alternativnog goriva su mnogobrojne: proizvode se iz obnovljivih bioloških izvora, praktično su neotrovni, biorazgradivi, a emisija čvrstih čestica, isparljivih organskih i sumpornih jedinjenja u toku sagorevanja višestruko je manja u odnosu na emisije koje nastaju prilikom sagorevanja dizela mineralnog porekla.

Biodizel se najčešće dobija postupkom alkoholize glicerida ulja i masti. Reakcija alkoholize je povratna i odigrava se u prisustvu viška alkohola i katalizatora ili u odsustvu katalizatora pod ekstremno visokim uslovima pritiska i temperature (iznad kritičnih uslova za alkohol). Za dobijanje biodizela najčešće se koristi metanol, a katalizatori mogu biti baze, kiseline, a u skorije vreme i enzimi. Katalizator može biti potpuno ili delimično rastvoran ili praktično nerastvoran u reaktantima i proizvodima.

Proces metanolize se odigrava u višefaznom sistemu, jer su reaktanti i proizvodi metanolize biljnih ulja međusobno delimično ili potpuno nemešljivi. Prenos mase reaktanta prema granici faza heterogenog sistema može, u određenim uslovima, imati odlučujući uticaj na brzinu procesa metanolize. Homogeno katalizovana metanoliza ulja prolazi kroz tri perioda: početni period čiju brzinu limitira prenos mase, period koji je kontrolisan brzinom hemijske reakcije i period spore reakcije blizu ravnotežnog stanja (Noureddini i Zhu, 1997; Veljković i sar., 2005; Vicente i sar., 2005). Dosadašnja ispitivanja kinetike metanolize realizovana su u reakcionim uslovima u kojima je uticaj prenosa mase triglicerida do međufazne površine metanol-ulje na ukupnu brzinu procesa mogao biti zanemaren (Noureddini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005). Reakcija metanolize se formalno može prikazati sistemom od tri uzastopne, povratne reakcije drugog reda. U većini do sada objavljenih radova smatra se da i direktne i povratne reakcije prate kinetiku reakcije drugog reda (Komers i sar., 2002; Noureddini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005). U literaturi su navedeni i drugi kinetički modeli koji su definisani kao: kombinacija povratnih, uzastopnih reakcija drugog reda i uporedne reakcije četvrtog reda (Freedman i sar., 1986) ili kao uzastopne, nepovratne reakcije pseudo drugog reda (Darnoko i Cheryan, 2000). Za potpuno opisivanje kinetike i simulaciju procesa metanolize neophodno je, međutim, u matematički model uvrstiti i brzinu prenosa mase triglicerida prema graničnoj površini i brzine hemijskih reakcija.

Konvencionalni procesi metanolize imaju brojne nedostatke, kao što su složeno uklanjanje alkalnog katalizatora, zbog formiranja emulzija, stabilizovanih prisustvom mono- i diglicerida i sapuna u finalnoj reakcionoj smeši i dodatni tretman otpadnih voda iz faze prečišćavanja proizvoda. Savremena istraživanja procesa metanolize usmerena su na razvoj novih tehnologija koje se baziraju na korišćenju heterogenih katalizatora. Upotrebom heterogenih katalizatora značajno se pojednostavljaju postupci izdvajanja katalizatora i prečišćavanja proizvoda, zbog čega su finalni proizvodi metanolize čistiji. Katalitička aktivnost heterogenih katalizatora zavisi od njihove prirode, veličine i specifične površine čestica, temperature i drugih reakcionih uslova. Za katalizu metanolize biljnih ulja u laboratorijskim uslovima korišćeni su različiti heterogeni katalizatori: oksidi (Di Serio i sar., 2006; Gryglewicz, 1999; Leclercq i sar., 2001; Reddy i sar., 2006; Suppes i sar., 2004), hidroksidi (Gryglewicz, 1999; Leclercq i sar., 2001; Mazzocchia i sar., 2002; 2004b) i karbonati zemnoalkalnih metala (Suppes i sar., 2001, 2004), impregnirane soli alkalnih metala (Ebiura i sar., 2005; Xie i sar., 2006), Mg-Al hidrotalciti (Cantrell i sar., 2005; Di Serio i sar., 2006; Leclercq i sar., 2001; Xie i sar., 2006), jonoizmenjivačke smole (Shibasaki-Kitakawa i sar., 2007), zeoliti (Bayense i sar., 1996; Leclercq i sar., 2001; Suppes i sar., 2004), imobilisani alkilguanidini (Sercheli i sar., 1999) i drugi. Analizom objavljenih rezultata istraživanja heterogeno katalizovane metanolize biljnih ulja uočeno je da između njih postoje razlike oko optimalnih uslova procesa, pa čak i oko postojanja katalitičke aktivnosti nekih katalizatora. Mnogi postupci dobijanja biodizela primenom heterogenih katalizatora, realizuju se na povišenoj temperaturi i pritisku, pa je od posebnog interesa dalji razvoj heterogeno katalizovane metanolize na niskim temperaturama.

U ovom radu ispitivana je sinteza MEMK ulja suncokreta reakcijom metanolize pod uslovima homogene (katalizator: kalijum hidroksid), heterogene (kalcijum oksid, kalcijum

hidroksid, kalcijum karbonat i magnezijum oksid) i homogeno-heterogene (barijum hidroksid) bazne katalize. Metanoliza suncokretovog ulja je izvedena šaržno, na atmosferskom pritisku i niskim temperaturama ( $\leq 60$  °C). Posebna pažnja je usmerena ka ispitivanju uticaja intenziteta mešanja, temperature i prisustva emulgatora na brzinu nastajanja MEMK, veličinu kapi alkoholne faze i specifičnu međufaznu površinu u toku metanolize ulja suncokreta katalizovane kalijum hidroksidom. Zbog fundamentalnog značaja kinetike procesa za projektovanje reaktora i vođenje procesa u industrijskim uslovima, naponi su, takođe, bili koncentrisani na razvoj kinetičkih modela reakcije metanolize ulja suncokreta, koji se zasnivaju na difuzionim ograničenjima brzine procesa u početnom periodu i hemizmu reakcije metanolize u kasnijem periodu reakcije.

Glavni ciljevi ovog rada bili su:

- objašnjenje uticaja intenziteta mešanja na veličinu kapi, raspodelu veličine kapi, specifičnu međufaznu površinu i udeo dispergovane faze u sistemu metanol-suncokretovo ulje bez prisustva katalizatora, kao i u toku reakcije metanolize suncokretovog ulja katalizovane kalijum hidroksidom;
- objašnjenje kombinovanog uticaja mešanja, temperature i emulgatora na kinetiku bazno-katalizovane metanolize suncokretovog ulja;
- izbor optimalnog heterogenog katalizatora koji ispoljava katalitičku aktivnost na niskim temperaturama i
- razvoj kinetičkih modela metanolize suncokretovog ulja koji se zasnivaju na maseno-prenosnim ograničenjima i/ili hemizmu reakcije metanolize.

## 2. ISTORIJSKI PREGLED RAZVOJA ALTERNATIVNIH DIZEL GORIVA

Razvoj industrije i porast stanovništva usloveli su kontinualno povećanje potreba za energijom u celom svetu. Primat među energentima ima nafta zbog velike toplotne moći, rasprostranjenosti nalazišta i relativno jednostavne eksploatacije i manipulacije. Ona je, takođe, pogodna kao sirovina za dobijanje različitih hemikalija i goriva za vrlo različite namene. Pored brojnih prednosti, korišćenje nafte ima dva nedostatka:

- ograničenost rezervi i
- zagađenje životne sredine, u prvom redu atmosfere.

Sa aspekta dosad utvrđenih i pretpostavljenih rezervi nafte, s jedne strane i predviđanja njene potrošnje, s druge strane, postoje različite procene: od procena da će nafta biti primarni izvor energije i u narednim vekovima, pa do procena da su rezerve nafte dovoljne za samo još 30 godina. Drugi nedostatak je posledica emisije velikih količina oksida azota, sumpora, ugljenika, čađi i drugih čvrstih čestica i isparljivih organskih jedinjenja pri sagorevanju nafte i goriva koja se iz nje dobijaju.

Zbog svega toga, najrazvijenije zemlje, koje su ujedno i najveći potrošači nafte, odavno su počele da rade na iznalaženju mogućnosti za smanjenje njene potrošnje i supstitucije alternativnim, po mogućstvu obnovljivim energentima.

Da bi neko alternativno gorivo moglo da se prihvati kao komercijalno, mora da zadovolji nekoliko važnih zahteva ([www.automarket.co.yu/mozaik/biodizel.asp](http://www.automarket.co.yu/mozaik/biodizel.asp)):

- da gorivo potiče iz obnovljivog izvora, odnosno sirovine;
- da je izvor goriva, odnosno sirovina relativno lako dostupna za eksploataciju;
- da karakteristike goriva odgovaraju propisanim karakteristikama;
- da je postupak prerade sirovine, odnosno goriva relativno jednostavan i jeftin;
- da su manipulacija gorivom i njegovo skladištenje jednostavni, bezbedni i jeftini;
- da je gorivo postojano pri skladištenju;
- da ekološke karakteristike motora sa pogonom na alternativno gorivo zadovoljavaju zakonske zahteve;
- da je modifikacija motora za prelazak na rad sa alternativnim gorivom jednostavna i jeftina;
- da primena alternativnog goriva ne skraćuje vek trajanja motora, niti smanjuje pouzdanost pojedinih motorskih sistema i motora kao celine;
- da je cena alternativnog goriva manja ili ista kao cena konvencionalnog goriva.

Najperspektivnija alternativna goriva su tzv. biogoriva, odnosno goriva dobijena iz biomase zbog obnovljivosti sirovina za njihovo dobijanje i izuzetno povoljne ekološke osobine. U biogoriva se, pored bioetanolu i biogasa, ubrajaju još i biljna ulja i njihovi derivati poznati kao biodizel.

### 2.1. Biljna ulja kao dizel goriva

Biljna ulja se dobijaju procesima ekstrakcije ili presovanja biljnog materijala (obično ploda, semena ili koštice). Njihov osnovni sastojak su trigliceridi, zastupljeni sa oko 90 do 98 %, dok mali deo čine mono- i digliceridi. Masne kiseline koje ulaze u sastav biljnih ulja su dugački, pravi lanci sa različitim brojem ugljenikovih atoma (najčešće od 12 do 24) i dvostrukih veza (najviše 3). Najčešće zastupljene masne kiseline su palmitinska, stearinska, oleinska, linolna i linolenska. Pored glicerida u sastav biljnih ulja ulaze i slobodne masne kiseline (SMK) (obično 1–5 %), fosfolipidi, karoteni, tokoferoli i tragovi vode. Biljna ulja se najčešće primenjuju u ljudskoj ishrani, ali se koriste i u medicinske svrhe, kao stočna hrana, alternativna goriva i sirovine za dobijanje goriva.

Ideja o korišćenju biljnih ulja kao goriva za dizel motore je stara više od stotinu godina. Na svetskoj izložbi u Parizu, 1900. godine, Rudolf Dizel je demonstrirao rad dizel motora sa pogonom na ulje kikirikija (Mittelbach i Remschmidt, 2005). Iako je demonstracija bila uspešna, projekat nije zaživeo, jer je upravo u to doba svet otkrivao ogromne prednosti nafte kao



energenta. Energetska kriza 70-tih godina prošlog veka i ekološki problemi prouzrokovani primenom nafte vratili su aktuelnost biljnim uljima kao mogućim izvorima energije. U ove svrhe su ispitivana različita biljna ulja: ulje soje u SAD, uljane repice i suncokreta u Evropi, palme u Jugoistočnoj Aziji (prvenstveno u Maleziji i Indoneziji) i kokosa na Filipinima.

Pregled karakteristika metil estara biljnih ulja kao goriva dat je u tabeli 2.1. Kao posledica hemijske strukture i velikih molekulskih masa (u opsegu 600–900), što je tri puta više u odnosu na konvencionalno dizel gorivo, biljna ulja imaju veliki kinematski viskozitet (30–40 mm<sup>2</sup>/s na 38 °C). Temperatura paljenja biljnih ulja, kao posledica njihove male isparljivosti, veoma je visoka (iznad 200 °C). Toplotna moć biljnih ulja manja je za oko 10 % u odnosu na konvencionalna dizel goriva, zbog prisustva hemijski vezanog kiseonika.

Tabela 2.1 Osobine smeše metil estara biljnih ulja kao goriva

Biljno ulje	Kinematski viskozitet na 37,8 °C, mm <sup>2</sup> /s	Cetanski broj	Toplotna moć, MJ/kg	Temperatura zamagljenja, °C	Temperatura tečenja, °C	Temperatura paljenja, °C	Gustina na 15 °C, kg/m <sup>3</sup>	Referenca
Zrno kikirikija	4,9	54	33,6	5	-	176	883	Fukuda i sar. (2001)
Palma	5,7	62	33,5	13	-	164	880	
Seme repice	4,2 <sup>a</sup>	51–59,7	32,8	-	-	-	882	
Zrno soje	4,5	45	33,5	1	-7	178	885	Barnwal i Sharma (2005)
Seme suncokreta	4,6	49	33,5	1	-	183	860	Srivastava i Prasad (2000)
Seme lana	3,7 <sup>a</sup>	53	37,0	0	-15 do -9	172	891	Mittelbach i Remschmidt (2005)
Seme pamuka	6,8 <sup>c</sup>	45–52	40,58	-	-4	110	873 <sup>c</sup>	
Seme šafranike	2,9	49,8	40,1	-	-6	180	914 <sup>c</sup>	
Kokos	2,7–3,5 <sup>a</sup>	63	35,3	12	-	-	869	
Maslina	4,7 <sup>a</sup>	61	32,78	-2	-3	110	880	
Ricinus	15,2–17,1 <sup>a</sup>	-	38,55	-	-	180	908 <sup>c</sup>	Hawkins i Fuls (1982)
Seme maka	3,5	-	-	-	-	150	888	Altin i sar. (2001)
Seme kaučuka	6,29 <sup>b</sup>	-	0,4	0,4	-	235	885 <sup>b</sup>	Ikwuagwu i sar. (2000)
Dizel gorivo	3,06	50	43,8	-	-16	76	855	Barnwal i Sharma (2005)

<sup>a</sup> 40 °C; <sup>b</sup> 30 °C; <sup>c</sup> 20 °C

U zavisnosti od čistoće biljnih ulja i lokalnih klimatskih uslova, njihovo korišćenje za pogon konvencionalnih dizel motora izaziva brojne probleme (Harwood, 1984). Tako su, na primer, ubrizgavanje i raspršivanje biljnih ulja otežani zbog njihovog velikog viskoziteta, dok je sagorevanje biljnih ulja nepotpuno zbog lošeg mešanja sa vazduhom. Pomenuti faktori izazivaju stvaranje naslaga ugljenika, karbonizaciju injektora, „lepljenje“ karika, kao i razblaživanje i degradaciju ulja za podmazivanje motora. Veliki viskozitet i mala isparljivost biljnih ulja uzrok su kašnjenja paljenja i lošeg startovanja motora. Polimerizacijom biljnih ulja, na injektoru se stvara talog u vidu filma, koji zadržava gorivo i dodatno remeti proces sagorevanja. Zbog svega toga, dizel motori moraju biti manje ili više modifikovani, u zavisnosti od vrste biljnog ulja i uslova njegovog korišćenja.

Problemi korišćenja biljnih ulja za pokretanje dizel motora mogu biti rešeni ili modifikacijom motora ili prilagođavanjem goriva postojećim motorima. Prvi način je ekonomski i komercijalno neprihvatljiv, dok drugi ima za cilj modifikaciju ulja u cilju dobijanja goriva koje će odgovarati performansama postojećih motora. Modifikacije biljnih ulja su usmerene ka smanjenju viskoziteta, snižavanju temperature paljenja i povećanju termičke i oksidacione stabilnosti, jer su to osnovni razlozi njihove neadekvatnosti kao dizel goriva. Najčešće korišćeni načini modifikacije biljnih ulja jesu:

- mikroemulgovanje,
- piroliza i
- alkoholiza ili transesterifikacija.

### **2.1.1. Mikroemulgovanje**

Mikroemulzije su stabilne koloidne disperzije optički izotropnih fluida, koje nastaju mešanjem dve nemešljive tečnosti i jedne ili više površinski aktivnih supstanci (Schwab i sar., 1987). Dimenzije emulgovanih kapi su u opsegu 1 – 150 nm. Mikroemulgovanjem se može poboljšati raspršivanje eksplozivnim isparavanjem komponenti niske temperature ključanja u micelama (Pryde, 1984). Mikroemulzije biljnih ulja i alkohola nisu pogodne za dugotrajno korišćenje u dizel motorima (Pryde, 1984; Schwab i sar., 1987; Ziejewski i sar., 1984) zbog nepotpunog sagorevanja, nastajanja ugljeničnih taloga i povećanja viskoziteta ulja za podmazivanje (Ziejewski i sar., 1984). Zbog visokog sadržaja alkohola toplotna moć (Srivastava i Prasad, 2000) i cetanski broj mikroemulzija su manji, a njihove karakteristike na niskim temperaturama lošije (Maurer, 1998) u odnosu na dizel gorivo.

### **2.1.2. Piroliza**

Pod pirolizom se podrazumeva termička razgradnja (krekovanje) jedinjenja u prisustvu vazduha ili u struji azota u ili bez prisustva katalizatora. Termičkom razgradnjom triglicerida nastaje smeša alkana, alkena, alkadiena, aromatičnih jedinjenja i karboksilnih kiselina (Alencar i sar., 1983; Schwab i sar., 1988). Zastupljenost pojedinih klasa jedinjenja u nastalom proizvodu prvenstveno zavisi od vrste biljnog ulja, temperature procesa i prisustva katalizatora i kiseonika.

Procesom pirolize poboljšavaju se karakteristike biljnih ulja: cetanski broj se povećava, a viskozitet smanjuje (Niehaus i sar., 1986; Schwab i sar., 1988). Koncentracije sumpora, vode i taloga u nastalom proizvodu su u granicama dozvoljenih. Zbog velikog viskoziteta, visokog sadržaja pepela i ostataka ugljenika i loših fluidnih osobina na niskim temperaturama, pirolizovana biljna ulja ne ispunjavaju zahteve standarda kvaliteta goriva (Schwab i sar., 1988). Pored toga, u toku pirolize smanjuje se sadržaj kiseonika, čime se gubi najveća ekološka prednost goriva (Ma i Hanna, 1999).

### **2.1.3. Alkoholiza**

Najčešći i po rezultatima najbolji vid modifikacije biljnih ulja je alkoholiza, pri čemu se proizvod dobijen ovim postupkom naziva biodizel (Mittelbach i Remschmidt, 2005). Generalno, reakcija u kojoj se jedan estar prevodi u drugi zamenom alkoksidnog jona je transesterifikacija. Kada jedan estar reaguje sa alkoholom proces transesterifikacije se naziva alkoholiza, ali u većini publikacija pojmovi transesterifikacija i alkoholiza su korišćeni kao sinonimi. Reakcija između triglicerida biljnih ulja i nižih alkohola, pri čemu nastaju estri masnih kiselina odgovarajućeg alkohola i glicerol, prvi put je opisana 1852. godine (Duffy, 1852). Henriques je 1898. godine ostvario skoro potpunu konverziju biljnih ulja u MEMK u prisustvu kalijum hidroksida kao katalizatora. Tridesetih i četrdesetih godina prošlog veka ova reakcija je široko primenjivana u industriji sapuna.

Prva referenca o alkil estrima masnih kiselina kao gorivima je Belgijski patent 422,877 iz 1937. godine u kome je opisano korišćenje etil estara ulja palme (Chavanne, 1938). Samo godinu dana kasnije autobus sa pogonom na biodizel je saobraćao na relaciji Brisel-Luven (<http://www.frybrid.com/history.htm>). Nakon pauze od 40 godina, aktuelnost biodizelu se vraća i on postaje tema brojnih internacionalnih konferencija i naučnih publikacija. Godine 1980.

objavljene su prve patentne primene metil estara biljnih ulja kao goriva (Hartman, 1980; Tanaka i sar., 1980). U isto vreme na Univerzitetu u Gracu je ispitivana sinteza i mogućnost primene metil estara ulja uljane repice kao goriva (Mittelbach i sar., 1983). Već 1985. godine počela je proizvodnja biodizela u pilot postrojenju u Silberbergu u Austriji. Industrijska proizvodnja biodizela kreće 1991. godine u Austriji (Ašač na Dunavu), a 1996. godine u Francuskoj (Ruan) i Nemačkoj (Ler). Ovo su počeci brzog razvoja industrije biodizela.

U alkoholizi biljnih ulja mogu se koristiti primarni i sekundarni monohidroksilni alkoholi sa najviše 8 ugljenikovih atoma u lancu (Sprules i Price, 1950). Zbog niske cene, visoke reaktivnosti i pogodnih osobina, najveću primenu imaju metanol i etanol, pa su metanoliza i etanoliza najčešći postupci za dobijanje biodizela.

Pored brojnih prednosti etanola, etanoliza biljnih ulja je energetski zahtevnija od metanolize (Avciata i Teker, 1992), razdvajanje faza teže (Hackel, 1994), a tragovi vode u etanolu dramatično utiču na prinos estara (Fillières i sar., 1995). Pogodne fizičke i hemijske osobine metanola (polaran molekul kratkog lanca) i niska cena, umereni uslovi metanolize i lakše razdvajanje faza, doprineli su njegovoj apsolutnoj dominaciji u procesima dobijanja biodizela.

Viši i sekundarni alkoholi su pogodni zbog dobrih osobina tečenja rezultujućih estara viših masnih kiselina na niskim temperaturama (temperature zamagljenja i tečenja smeše ovih estara su manje u odnosu na metil i etil estre) (Lee i sar., 1995). I pored toga, ovi alkoholi nemaju industrijski značaj zbog njihove visoke cene i složenih i skupih uslova alkoholize.

Karakteristike biodizela su vrlo slične karakteristikama dizel goriva (tabela 2.1). U odnosu na trigliceride, metil i etil estri masnih kiselina imaju skoro tri puta manju molekulsku masu, oko osam puta manji viskozitet i znatno veću isparljivost. Biodizel sadrži 10–11 % kiseonika, koji doprinosi njegovom potpunijem sagorevanju u motorima. Toplotna moć biodizela je za oko 12 % manja u odnosu na konvencionalni dizel, ali je cetanski broj veći (Srivastava i Prasad, 2000). U odnosu na konvencionalni dizel, temperature zamagljenja i tečenja su više za 15 do 25 °C, a temperatura paljenja za preko 50 °C.

U motorima biodizel može da se koristi na dva načina: kao čisti biodizel ili kao mešavina sa konvencionalnim dizel gorivom, koja je stabilna pri svim odnosima. Posebna pogodnost je što prelazak sa konvencionalnog goriva na pogon čistim biodizelom ne zahteva obimnije tehničke intervencije na motoru. Ovakve intervencije uglavnom se svode na podešavanje sistema za ubrizgavanje goriva. Zato je moguće u relativno kratkom roku omasoviti korišćenje biodizela. Primena konvencionalnog dizel goriva sa dodatkom biodizela ne zahteva nikakve intervencije na motoru. Neke velike kuće automobilske industrije daju garancije da se u njihovim putničkim automobilima i teškim mašinama može koristiti biodizel.

Biodizel ima mnoge prednosti nad konvencionalnim dizel gorivom, kao što su (Demirbaş, 2003; Stavarache i sar., 2005):

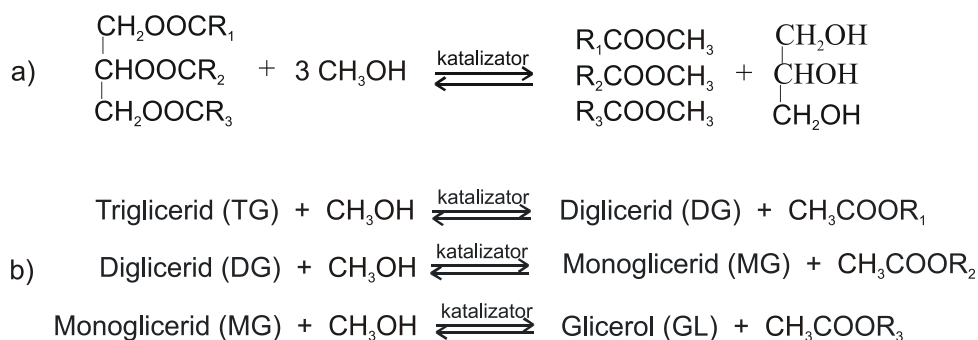
- ima veći cetanski broj,
- proizvodi manje dima i prašine pri sagorevanju,
- proizvodi manje ugljenik(II) i (IV) oksida i ugljovodonika,
- biodegradabilan je i
- nije toksičan.

Danas se biodizel komercijalno koristi u mnogim zemljama, naročito u zemljama Evropske Unije i Sjedinjenim Američkim Državama. Čist biodizel se može naći na tržištu Nemačke, Austrije i Švedske, dok se u Francuskoj, Češkoj i Španiji prodaju mešavine sa 30-36 % biodizela. U SAD se koriste mešavine sa 20 %, a u Italiji i Velikoj Britaniji sa 5 % biodizela.

## 3. METANOLIZA

### 3.1. Hemijski principi metanolize

Metanoliza, reakcija između triglicerida i metanola pri čemu se dobija smeša MEMK, osnovna je hemijska reakcija u proizvodnji biodizela. Po stehiometrijskoj jednačini, jedan mol triglicerida reaguje sa tri mola metanola pri čemu nastaju tri mola MEMK i jedan mol glicerola. Ukupna reakcija se sastoji iz tri uzastopne, povratne reakcije, u kojima se molekul triglicerida stupnjevito konvertuje u diglicerid, monoglicerid i glicerol. U svakom stepenu reaguje po jedan mol metanola, a nastaje jedan mol estera (shema 1).



Shema 1 Metanoliza triglicerida: a) ukupna reakcija i b) tri uzastopne i reverzibilne reakcije (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> i R<sub>3</sub> – alkil grupe masnih kiselina)

Reakcija metanolize je povratna, pa se obično odigrava u prisustvu viška metanola, da bi se njena ravnoteža pomerila u smeru nastajanja estara. Mehanizam i brzina reakcije, kao i prinos metil estara zavise od kvaliteta izvora triglicerida, prisustva i vrste katalizatora i primenjenih reakcionih uslova.

Metanoliza biljnih ulja može biti podeljena na osnovu:

- prisustva i vrste katalizatora i
- rastvorljivosti katalizatora u reakcionoj smeši.

U zavisnosti od toga da li se reakcija metanolize odigrava u ili bez prisustva katalizatora, metanoliza može biti nekatalizovana i katalizovana. Nekatalizovana metanoliza se odigrava pri visokim vrednostima temperature i pritiska, iznad kritičnih za metanol, pa se često naziva natkritična kataliza. U zavisnosti od vrste katalizatora, katalizovana metanoliza može biti hemijski, enzimski ili mikrobiološki katalizovana.

Hemijski katalizatori metanolize se razlikuju kako po svojoj prirodi, tako i na osnovu njihove rastvorljivosti u reakcionoj smeši. U zavisnosti od toga da li je katalizator rastvoran u reakcionoj smeši ili nije, hemijski katalizovana metanoliza, može biti podeljena na homogeno, heterogeno i homogeno-heterogeno katalizovanu metanolizu.

### 3.2. Biljna ulja

Osnovna sirovina – izvor triglicerida za dobijanje biodizela jesu biljna ulja. Izbor biljnog ulja kao sirovine za dobijanje biodizela zavisi od specifičnih uslova i prilika u konkretnim zemljama (klima, zastupljenost pojedinih poljoprivrednih kultura, ekonomski razvoj zemlje, navike stanovništva u pogledu sakupljanja sekundarnih sirovina i sl.). Sirovine u postojećim tehnologijama za dobijanje biodizela bila su uglavnom jestiva biljna ulja. Istraživanja pokazuju da u ukupnoj ceni proizvodnje biodizela sirovine tj. biljna ulja učestvuju sa više od 80 % (Haas i sar., 2006).

Troškovi proizvodnje biodizela se mogu smanjiti upotrebom korišćenih i otpadnih ulja, čime se rešava i problem njihovog odlaganja (Kulkarni i Dalai, 2006), kao i upotrebom nejestivih

ulja (Usta, 2005, Veljković i sar., 2006). Sastav i karakteristike biljnih ulja, tradicionalnih i alternativnih sirovina za dobijanje biodizela, dati su u tabeli 3.1.

### 3.2.1. Tradicionalna biljna ulja

Najčešće korišćena biljna ulja za dobijanje biodizela su ulja uljane repice, suncokreta, soje i palme.

Ulje uljane repice (*Brassica napus* L. ssp. *oleifera*) je bilo korišćeno još u pionirskim pokušajima sinteze biodizela. Za dobijanje ulja koristi se seme ove biljke. U proseku, seme uljane repice sadrži 40–48 % ulja i 18–25 % proteina (<http://www.automarket.co.yu/mozaik/biodizel.asp>). Zbog visokog sadržaja oleinske kiseline, ulje uljane repice je jako pogodno za dobijanje biodizela. Pored toga, performanse MEMK repičinog ulja kao goriva su jako dobre, zbog čega je ovo ulje dominantna sirovina u proizvodnji biodizela (Mittelbach i Remschmidt, 2005).

Ulje suncokreta (*Helianthus annuus*) ima nesumljivo najveći značaj u ljudskoj ishrani. Dobija se iz semena biljke, koje sadrži 44–51 % ulja i 17–19 % proteina (Gupta, 2002). Iako se značaj suncokretovog ulja u sintezi biodizela umanjuje zbog visokog sadržaja linolenske kiseline, u Evropi je suncokretovo ulje druga najzastupljenija sirovina u proizvodnji biodizela (Mittelbach i Remschmidt, 2005).

Soja (*Glycine max*) koristi se u ishrani ljudi već 5000 godina. Seme soje sadrži oko 21 % ulja i 40 % proteina (Wang, 2002). U ukupnoj svetskoj proizvodnji biljnih ulja, ulje soje učestvuje sa više od 50 % i osnovna je sirovina za dobijanje biodizela u SAD.

Ulje palme (*Elaeis guineensis*) dobija se iz ploda biljke, i to iz mezokarpa (palmino ulje u užem smislu reči) i koštica (ulje jezgra palme). Ova dva ulja istog ploda imaju vrlo različit sastav masnih kiselina i kvantitativni odnos 8:1 u korist ulja mezokarpa (Pantzaris i Basiron, 2002). Ulje palme je najčešće korišćena sirovina za dobijanja biodizela u azijskim zemljama.

### 3.2.2. Alternativna jestiva ulja

Pored tradicionalnih ulja, u proizvodnji biodizela mogu se koristiti i druga jestiva ulja. Neka od njih su već našla primenu, dok su druga još uvek u fazi ispitivanja. I pored odgovarajućeg sastava i dobrih osobina metil estara ovih ulja, teško da će ona naći industrijsku primenu, upravo zbog njihove visoke cene.

### 3.2.3. Nejestiva ulja

Jedan od načina smanjenja cene biodizela je upotreba nejestivih ulja, koja su dostupna po znatno nižim cenama. U zavisnosti od geografskog položaja i klimatskih uslova, u tu svrhu ispitivana su različita nejestiva biljna ulja: ulje semena *Jatropha curcas* (u Nikaragvi), semena *Pongamia glabra*, *Mesua ferrea* i mahue (u Indiji), semena indijskog jorgovana i ricinusa (u Brazilu), a u našem regionu semena duvana (Giannelos i sar., 2002; Usta, 2005; Veljković i sar., 2006) i paradajza (Giannelos i sar., 2005).

### 3.2.4. Životinjske masti i ulja

Životinjske masti i ulja, kao sporedni proizvodi u industriji mesa i ribe, potencijalna su sirovina u proizvodnji biodizela. Do sada su korišćeni goveđi loj (Foglia i sar., 1997; Hanna i Ali, 1997; Hsu i sar., 2001; Nelson i sar., 1996; Zheng i Hanna, 1996), salo (Lee i sar., 2002) i ulje tune (Watanabe i sar., 1999). Glavni nedostatak korišćenja životinjskih masti jeste visok sadržaj zasićenih masnih kiselina, zbog čega njihovi metil estri imaju loše osobine na niskim temperaturama. U ribljim uljima dominiraju polinezasićene masne kiseline, zbog čega ona imaju visok jodni broj i podložne su oksidaciji. Zbog toga je primena metil estara ribljeg ulja ograničena na namešavanje sa fosilnim dizelom ili biodizelom ulja uljane repice (Mittelbach i Remschmidt, 2005).

Tabela 3.1 Sastav i karakteristike sirovina korišćenih u sintezi biodizela

Ulje	Masne kiseline, %							Kiselinski broj, mgKOH/g	Jodni broj, gJ <sub>2</sub> /100 g ulja	Saponifikacioni broj, mg KOH/g ulja	Referenca
	(14:0)	(16:0)	(16:1)	(18:0)	(18:1)	(18:2)	(18:3)				
<b>Tradicionalna biljna ulja</b>											
Seme repice	-	3,5	-	0,9	64,1	22,3	8,2	1,14	108,1	197,1	Demirbaş (2003), Ramadhas i sar. (2005)
Seme suncokreta	-	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	-	0,15	132,3	191,7	
Zrno soje	-	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3	0,2	69,8	220,8	
Palma	-	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	6,9	53–57	200–205	Demirbaş (2003); Mittelbach i Renschmidt (2005);
<b>Alternativna jestiva ulja</b>											
Seme pamuka	-	28,7	-	0,9	13,0	57,4	-	0,11	113,2	207,7	Demirbaş (2003), Ramadhas i sar. (2005)
Maslina	-	10–13	0,5–1	2–3	71–84	7–10	0,5–4	<2	-	187–196	Mittelbach i Renschmidt (2005)
Kokos	17–20	9–10	-	3	7–8	2	-	<6	6–12	242–263	
Klica kukuruza	0,5–2	10–12	0,5–1,5	2–4,5	25–26	59–62	1	0,11	109–140	187–196	
Kikiriki	-	11,4		2,4	48,3	32	0,9	<1	119,5	199,8	Demirbaş (2003); Mittelbach i Renschmidt (2005)
Lešnik	-	4,9	0,2	2,6	83,6	8,5	0,2	-	98,6	197,6	Demirbaş (2003)
Seme lana	-	5,1	0,3	2,5	18,9	18,1	55,1	-	156,7	188,7	
Seme susama	-	13,1	-	3,9	52,8	30,2	-	-	91,8	210,3	

Nastavak tabele 3.1

Ulje	Masne kiseline, %							Kiselinski broj, mgKOH/g	Jodni broj, gJ <sub>2</sub> /100 g ulja	Saponifikacioni broj, mg KOH/g ulja	Referenca
	(14:0)	(16:0)	(16:1)	(18:0)	(18:1)	(18:2)	(18:3)				
<b>Nejestiva ulja</b>											
Seme duvana	0,09	10,96	0,2	3,34	14,54	69,49	0,69	-	135	193	Giannelos i sar. (2002)
Seme paradajza	0,1	12,26	0,35	5,15	22,17	56,12	2,77	-	124	195	Giannelos i sar. (2005)
Seme kaučuka	-	7–8	-	9–10	28–30	33–35	20–21	4	121–145	186–198	Ikwuagwu i sar. (2000)
Seme ricinusa <sup>a</sup>	-	1–2	-	1–2	3–4	5–6	0,5	<2	82–90	176–187	Mittelbach i Remschmidt (2005)
Seme <i>Jatropha curcas</i>	0,1	15,1	0,9	7,1	44,7	31,4	0,2	0,92	95–107	190–198	
Seme mahue	-	16–28,2	-	20–25,1	41–51	9–13,7	-	38	-	-	Ghadge i Raheman (2005)
Seme <i>Pongamia glabra</i>	-	14,1	-	10,9	56,0	15,0	-	8,3 <sup>b</sup>	89,9	189,2	De i Bhattacharyya (1999)
Seme <i>Mesua ferrea</i>	-	15,3	-	12,0	53,2	17,0	-	9,2 <sup>b</sup>	89,4	190,6	
<b>Životinjske masti i ulja</b>											
Goveđi loj	2–8	25–38	4–5	15–28	40–50	1–5	0,5	-	35–48	-	Mittelbach i Remschmidt (2005)
Riblje ulje	6,6	15,7	8,7	2,7	14,3	1,8	1,5	-	-	-	
<b>Korišćena i otpadna ulja</b>											
Ulje korišćeno za prženje	1–3	13–25	0–4	5–12	43–52	7–22	0,5–3	-	80–91	-	Mittelbach i Remschmidt (2005)
Korišćeno maslinovo ulje	-	12,65	0,85	2,32	79,10	5,10	-	2,8–4,4	-	-	
Pirinčane mekinje	0,4–0,6	11,7–16,5	-	1,7–2,5	3,92–43,7	26,4–35,1	-	-	-	-	Srivastava i Prasad (2000)
Sapunska smeša iz rafinacije sojinog ulja	-	17,2	-	4,4	15,7	55,6	7,1	-	129	-	Haas (2005)

<sup>a</sup> Ulje semena ricinusa sadrži 87–88 % ricinoleinske kiseline; <sup>b</sup> sadržaj SMK, %

### 3.2.5. Korišćena i otpadna ulja

Poslednjih godina, pažnju istraživača značajno privlače ulja korišćena za pripremu hrane kao jeftine sirovine za dobijanje biodizela. Na taj način rešava se i problem njihovog odlaganja. Karakteristike i sastav korišćenih ulja menjaju se pod dejstvom toplote. Indeks refrakcije, gustina, viskozitet, saponifikacioni broj i sadržaj SMK se povećavaju sa povišenjem temperature, dok jodni broj opada (Tyagi i Vasishtha, 1996). Zbog toga što korišćena ulja sadrže značajne količine SMK (do 10 %) (Mittelbach i sar., 1992) i vode, predložene su različite metode za njihovo efikasno konvertovanje u metil estre (Alcantara i sar., 2000; Canakci i Van Gerpen, 2001; Çetinkaya i Karaosmanoğlu, 2004; Dorado i sar., 2002; Foglia i sar., 1997; Hsu i sar., 2001; Nye i sar., 1983; Tomašević i Šiler-Marinković, 2003; Wang i sar., 2007; Watanabe i sar., 2001).

Potencijalne, jeftine sirovine za dobijanje biodizela su različiti nus-proizvodi industrije jestivih ulja: aktivna zemlja za obezbojenje ulja (Lara i Park, 2004) i sapunske smeše (Haas, 2005; Haas i sar., 2001), kao i pirinčane mekinje (Özgül i Türkay, 1993) i uljana pulpa ploda palme (Obibuzor i sar., 2003),

### 3.3. Nekatalizovana metanoliza

Poslednjih godina, pažnju istraživača privlači nekatalizovana metanoliza, kao budući pravac razvoja tehnologije proizvodnje biodizela. Metanoliza se može odigrati bez prisustva katalizatora pod ekstremno visokim uslovima pritiska i temperature, iznad kritičnih uslova za metanol (tzv. natkrična metanoliza). Kritična temperatura i pritisak za metanol iznose 239 °C i 8,09 MPa (Warabi i sar., 2004). U natkričnim uslovima gustina, viskozitet i dielektrična konstanta metanola su znatno manje u odnosu na normalne uslove. Vrednosti dielektrične konstante metanola u natkričnim uslovima i ulja su vrlo bliske, što je preduslov da se ostvari jednofazni sistem ulja i metanola (Kusdiana i Saka, 2001; 2004). Tada je rastvorljivost metanola u ulju praktično potpuna, čime su ostvareni uslovi za veoma brzu metanolizu, a vreme trajanja reakcije do visokog prinosa metil estara meri minutima (Skala i sar., 2005). Pored toga, jonski proizvod metanola se povećava sa povećanjem pritiska, zbog čega se pretpostavlja da metanol u natkričnim uslovima nije samo reaktant nego i kiseli katalizator (Kusdiana i Saka, 2004).

Natkrična metanoliza je uglavnom realizovana šaržno. Kao optimalni uslovi nekatalizovane metanolize ulja uljane repice navode se temperatura od 350 °C i pritisak 43 MPa, pri čemu je za 4 minuta reakcije ostvaren prinos metil estara od 95 %. (Kusdiana i Saka, 2001; Saka i Kusdiana, 2001). Na višim temperaturama ostvarena je kompletna konverzija triglicerida za kraće vreme, ali je prinos metil estara smanjen zbog termičke razgradnje proizvoda metanolize (Kusdiana i Saka, 2001). Za ostvarivanje visokih prinosa metil estara preporučuje se prisustvo metanola u velikom višku u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu (molski odnos metanol-ulje 42:1). Visok molski odnos omogućava povećanje kontaktne površine između metanola i triglicerida, što pogoduje konverziji (Kusdiana i Saka, 2001).

Jako značajna osobina natkrične metanolize je da prisustvo SMK i vode u reakcionoj smeši nema negativan efekat na prinos metil estara.

U nekatalizovanoj metanolizi reakcije metanolize triglicerida i esterifikacije SMK se odigravaju istovremeno. U natkričnim uslovima reakcije metanoliza triglicerida je sporija u odnosu na esterifikaciju SMK. Razlozi za to su veća rastvorljivost SMK, naročito nezasićenih, u metanolu u odnosu na trigliceride i jednostavniji mehanizam reakcije esterifikacije (Warabi i sar., 2004). Ovakvi rezultati otvaraju mogućnosti primene neprečišćenih i otpadnih ulja sa visokim sadržajem SMK i vode za dobijanje biodizela postupkom natkrične metanolize.

Prisustvo vode, i u značajnim količinama, neznatno utiče na prinos metil estara (Kusdiana i Saka, 2004). Ovakav efekat vode posledica je (Kusdiana i Saka, 2004):

- povećanja jonskog proizvoda i smanjenja dielektrične konstante vode na visokim pritiscima i temperaturama, zbog čega ona ne samo da doprinosi rastvaranju ulja i metanola nego i deluje kao kiseli katalizator, i
- istovremenog odigravanja metanolize i hidrolize triglicerida i esterifikacije SMK. S obzirom na to da je reakcija hidrolize triglicerida, kao i reakcija esterifikacije SMK znatno brža od metanolize, nastale masne kiseline se efikasno konvertuju u metil estre.



Interesantno je da u takvim sistemima prinos metil estara može biti smanjen ako je vreme reakcije duže od potrebnog, zbog hidrolize nastalih estara. Sa stanovišta razdvajanja proizvoda NKM, prisustvo vode u smeši je poželjno (Kusdiana i Saka, 2004).

### 3.4. Katalizovana metanoliza

U zavisnosti od vrste primenjenog katalizatora, postoje različiti tipovi katalizovane metanolize. Izbor katalizatora zavisi prvenstveno od kvaliteta uljne sirovine, a primena svakog od njih ima prednosti i nedostataka.

#### 3.4.1. Hemijski katalizovana metanoliza

Najčešće proučavan i u komercijalnim procesima najčešće upotrebljavan način dobijanja biodizela je metanoliza katalizovana bazama. Prednosti baza kao katalizatora u odnosu na kiseline su višestruke:

- pri umerenim reakcionim uslovima i za relativno kratko vreme ostvaruje se visok stepen konverzije (Freedman i sar., 1986);
- na istoj temperaturi, brzina bazno katalizovane metanoliza je oko 4000 puta veća u odnosu na metanolizu u prisustvu iste količine kiselog katalizatora (Formo, 1954);
- bazni katalizatori su manje korozivni od kiselih, pa su i zahtevi u pogledu kvaliteta opreme manji;
- bazna metanoliza se odigrava u prisustvu manje količine alkohola, zbog čega je reakciona oprema manjih dimenzija;
- ulaganja u industrijsko dobijanje biodizela baznom metanolizom su mnogo manja u odnosu na kiselo katalizovani postupak (Zhang i sar., 2003).

Najveći nedostatak bazne metanolize je osetljivost baza na prisustvo SMK i vode u reakcionoj smeši. SMK (direktno u reakciji sa baznim katalizatorom) i voda (indirektno preko hidrolize estara) izazivaju reakciju saponifikacije i nastajanje sapuna, čime se smanjuje količina aktivnog katalizatora u smeši. Nastali sapuni dovode do stvaranja gelova, povećanja viskoziteta reakcione smeše i otežavaju separaciju glicerola (Ma i Hanna, 1999). Najbolji prinos metil estara može se ostvariti ako su reaktanti u potpunosti anhidrovani i pri maksimalnom sadržaju SMK u biljnim uljima od 0,5 %, što odgovara kiselinom broju 1 mg KOH/g (Freedman, 1984; Ma i Hanna, 1999; Ma i sar., 1998). Ukoliko je sadržaj SMK do 5 %, reakcija još uvek može biti katalizovana bazama, s tim da katalizator mora biti dodat u višku, radi nadoknađivanja njegovog gubitka u saponifikaciji. Sirovine sa većim sadržajem SMK mogu biti prevedene u metil estre baznom metanolizom nakon odgovarajućeg pretretmana (esterifikacija masnih kiselina u prisustvu kiselog katalizatora) (Van Gerpen, 2005). Sadržaj vode je kritičniji za metanolizu od sadržaja SMK (Ma i Hanna, 1999) jer se ona izdvaja pri rastvaranju baznog katalizatora u alkoholu (Bondioli, 2004).

U metanolizi katalizovanoj kiselinama ostvaruju se visoki prinosi estara, ali su reakcije spore, traju dugo (iznad 3 sata) i realizuju se na visokim temperaturama. Posledica visokih reakcionih temperatura je nastajanje neželjenih sekundarnih proizvoda, kakvi su dialkiletri i etri glicerola (Mittelbach i sar., 1996). Glavna prednost kiselih katalizatora je što oni katalizuju i reakciju esterifikacije masnih kiselina, zbog čega su pogodniji za metanolizu ulja sa većim sadržajem SMK (Fukuda i sar., 2001). Analogno baznoj metanolizi, prisustvo vode ima negativan efekat i na kiselo katalizovanu metanolizu. Prinos metil estara pri metanolizi ulja soje u prisustvu sumporne kiseline se smanjuje sa 95 % na ispod 90 %, ukoliko se reakcionoj smeši doda 0,5 % vode, dok se pri sadržaju vode od 5 % prinos smanjuje na 5,6 % (Canakci i Van Gerpen, 1999). Voda oslobođena pri esterifikaciji SMK utiče na smanjenje prinosa estara u kiselo katalizovanoj metanolizi ulja sa visokim sadržajem SMK.

#### 3.4.2. Enzimski katalizovana metanoliza

Pored hemijski katalizovane metanolize, poslednja decenija obeležena je intenzivnim proučavanjem primene enzima u procesima dobijanja biodizela. Enzimi koji se u tu svrhu koriste – lipaze (EC 3.1.1.3) katalizuju esterifikaciju masnih kiselina i metanolizu triglicerida. Zbog

njihove aktivnosti u nevodenim i vodenim sredinama, kao i na ili u blizini međufaznih površina, i bez prisustva kofaktora u većini slučajeva, lipaze su najverovatnije najčešće korišćeni enzimi u biotransformacijama (Hayes, 2004). U sintezi biodizela lipaze su prvi put korišćene 1986. godine u vodenoj sredini (Choo i Ong, 1986), a od 1990. godine u nevodenoj sredini (Mittelbach, 1990). U tabeli 3.2 dat je pregled mikroorganizama – producenata lipaza, vrste supstrata (ulja) i alkohola, reakcionih uslova i prinos estara. Veliki broj različitih faktora, čije je dejstvo najčešće kombinovano, utiče na kinetiku enzimski katalizovane metanolize i prinos estara (Stamenković i sar., 2005).

Primena lipaza kao biokatalizatora metanolize ima niz pozitivnih osobina (Fukuda i sar., 2001; Wu i sar., 1999):

- metanoliza triglicerida i esterifikacija SMK se odigravaju istovremeno pri blagim uslovima temperature, pritiska i pH vrednosti sredine;
- prečišćavanje metil estara i glicerola je nepotrebno, a njihovo razdvajanje jednostavno;
- dobijeni glicerol je dobrog kvaliteta;
- nema otpadnih voda niti problema sa zagađenjem životne sredine.

Primena lipaza ima i negativnih strana. Zbog nedovoljne efikasnosti, koriste se u visokim koncentracijama, a vreme trajanja reakcije je dugo i meri se danima. Najveći nedostatak lipaza jeste njihova visoka cena, pogotovo ako se radi o visoko prečišćenim ekstračelijskim enzimima, koji ne mogu biti povraćeni iz reakcione smeše (Ban i sar., 2001). Jedan od načina za prevazilaženje ovih nedostataka jeste upotreba imobilisanih enzima, koji mogu biti jednostavno izdvojeni iz reakcione smeše i ponovo korišćeni (Iso i sar., 2001). Imobilizacijom enzima povećava se njihova aktivnost i stabilnost (Soumanou i Bornscheuer, 2003).

Aktivacija enzima uključuje otkrivanje aktivnog centra u toku konformacijskih promena molekula koje se dešavaju na graničnoj površini ulje-voda. Generalno, mala količina vode u reakcionoj smeši je potrebna da bi lipaze zadržale svoju aktivnu konformaciju (Zaks i Klibanov, 1988). Pozitivan efekat vode ogleda se i u tome što ona sprečava inaktivaciju lipaza metanolom (Lara i Park, 2003). S druge strane lipaze katalizuju reakciju hidrolize u vodenoj sredini, zbog čega višak vode stimuliše konkurentnu reakciju hidrolize. Optimalni sadržaj vode predstavlja kompromis između sprečavanja hidrolize i povećanja enzimske aktivnosti za reakciju metanolize (Noureddini i sar., 2005), a zavisi od vrste i oblika lipaze (Kaieda i sar., 2001; Shah i sar., 2004), kvaliteta uljne sirovine (Hsu i sar., 2002; Kaieda i sar., 1999; Lara i Park, 2003) i prisustva rastvarača (Kaieda i sar., 2001).

Mali prinosi estara u enzimski katalizovanoj metanolizi posledica su inaktivacije lipaza u kontaktu sa metanolom, koji zbog svoje jako male rastvorljivosti ostaje u vidu kapljica u ulju (Shimada i sar., 2002). Zato se metanoliza i etanoliza uglavnom odvijaju u prisustvu organskog rastvarača (Iso i sar., 2001). U zavisnosti od vrste lipaze i uljne sirovine preporučuju se različiti rastvarači: petrol etar (Choo i Ong, 1986; Mittelbach, 1990), heksan (Nelson i sar., 1996), izo-oktan (Soumanou i Bornscheuer, 2003) i 1,4 dioksan (Iso i sar., 2001). Upotreba organskih rastvarača je nepovoljna sa aspekta višestrukog korišćenja enzima (dug kontakt sa organskim rastvaračem ima za posledicu drastično smanjenje aktivnosti enzima), kao i zbog njihove toksičnosti, zapaljivosti i neophodnosti njihovog odvajanja od proizvoda (Shimada i sar., 2002).

Da bi se povećala brzina reakcije i smanjila difuziona ograničenja međufaznog prenosa mase, potrebno je dodati metanol u višku u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu (Noureddini i sar., 2005). Pri većem molskom odnosu smanjuje se prinos estara zato što višak metanola narušava sloj vode oko enzima koji ga stabilizuje, čime se njegova aktivnost smanjuje (Köse i sar., 2002). U kontaktu lipaza sa nerastvornim kapljicama metanola, dolazi do inaktivacije enzima, čak i ako je on prisutan u količini manjoj od stehiometrijski potrebne (Shimada i sar., 2002). Generalno, enzimski katalizovane metanolize se odigravaju pri molskom odnosu alkohola i ulja 3:1, a maksimalno 4:1. Problem inaktivacije enzima se uspešno prevazilazi stupnjevitim dodavanjem metanola u toku reakcije, u skladu sa dinamikom njegove potrošnje. Metanoliza biljnih ulja imobilisanom lipazom *Candida antarctica* izvedena je u šaržnim uslovima sa dvostepenim i trostepenim (Shimada i sar., 1999; Watanabe i sar., 2000) dodavanjem metanola (po 1/3 i 2/3, odnosno po 1/3 stehiometrijski potrebne količine) sa beznačajnim smanjenjem aktivnosti enzima nakon 70, odnosno 52 ciklusa, respektivno.

I pored niza prednosti nad bazno katalizovanom metanolizom, enzimski katalizovana metanoliza se još uvek ne koristi za industrijsko dobijanje biodizel zbog visoke cene enzima.

Tabela 3.2 Pregled reakcionih uslova enzimske metanolize sa lipazama različitog porekla

Supstrat	Alkohol	Poreklo lipaze	Prinos	Rastvarač	Uslovi reakcije				Referenca
					t, °C	Alkohol-ulje	Sadržaj vode (% u odnosu na masu ulja)	Količina enzima (% u odnosu na masu ulja)	
Ulje suncokreta	Metanol	<i>R. miehei</i> (Lipozyme RM, IM)	96	Heksan	40	1:3	-	10	Soumanou i Bornscheuer (2003)
		<i>T. lanuginosa</i> (Lipozyme TL, IM)	73		50	1:3			
		<i>P. fluorescens</i> (Amano AK)	72		-	1:4,5			
Ulje soje	Metanol	<i>T. lanuginosa</i> (Lipozyme TL, IM)	92	Ne	50	1:4	-	30	Du i sar. (2003)
					30	1:1 (u tri stupnja)			
Ulje soje	Metanol	<i>R. oryzae</i>	80–90	Ne	35	1:1 (u tri stupnja)	4–30	3 <sup>b</sup>	Kaieda i sar. (1999)
Ulje pamuka	Metanol	<i>C. antarctica</i> (Novozym 435)	92	Ne	50	1:4	-	30	Köse i sar. (2002)
Ulje <i>Jatropha</i>	Etanol	<i>C. viscosum</i>	89	Ne	40	1:4	0,5–1 <sup>a</sup>	15	Shah i sar. (2004)
Ulje palme	Metanol	<i>P. cepacia</i> (Iipase PS-30)	15	Ne	40	1:4	-	10	Abigor i sar. (2000)
	Etanol		72						
Loj, ulje soje i repice	Primarni alkoholi	<i>M. miehei</i> (Lipozyme IM60)	95–98	Heksan	45	1:3	-	10	Nelson i sar. (1996)
	Sekundarni alkoholi	<i>C. antarctica</i> (SP435)	61–84	Heksan					
	Metanol	<i>M. miehei</i> (Lipozyme IM60)	19	Ne					
	Etanol	<i>M. miehei</i> (Lipozyme IM60)	65	Ne					
Korišćeno ulje	Etanol	<i>P. cepacia</i> (IM PS-30)	95	Ne	50	1:4	-	10	Hsu i sar. (2003)
Korišćeno ulje	Metanol	<i>P. cepacia</i> (IM PS-30)	98	Ne	40	1:4	do 3	10	Hsu i sar. (2002)
	Etanol		88						
Otpadno ulje	Metanol	<i>R. oryzae</i>	55	Ne	35	1:4	75	67 <sup>b</sup>	Lara i Park (2003)

<sup>a</sup> %w/v; <sup>b</sup> IU/g

### 3.4.3. Mikrobiološki katalizovana metanoliza

Da bi se ekstraćelijske lipaze koristile kao biokatalizatori metanolize, potrebno ih je izolovati, prečistiti i imobilisati, što nije tako jednostavno, naročito u industrijskim uslovima. Iz tih razloga je pogodna upotreba intraćelijskih lipaza, odnosno celih ćelija, koje se mogu spontano imobilisati na poroznim česticama u toku šaržne kultivacije.

Ćelije *Rhizopus oryzae*, imobilisane na poroznim česticama poliuretanske pene, uspešno su korišćene u metanolizi ulja soje (Ban i sar., 2001, 2002a). Dodatkom ulja masline i oleinske kiseline u podlogu za kultivaciju ćelija aktivnost lipaza je značajno povećana, tako da je pri stupnjevitom dodavanju metanola ostvareni sadržaj metilestara u reakcionoj smeši (pri sadržaju vode od 10 do 20 %) iznosio od 80 do 90 % (Ban i sar., 2001), što odgovara produkciji metilestara korišćenjem ekstraćelijskih lipaza (Kaieda i sar., 1999). Radi stabilizacije ćelija *R. oryzae* i njihovog korišćenja u dužem vremenskom periodu, preporučuje se tretiranje ćelija 0,1 % rastvorom glutaraldehida (Ban i sar., 2002a).

Stabilnost i aktivnost lipaze *R. oryzae* se povezuje sa udelom zasićenih i nezasićenih masnih kiselina u ćelijskoj membrani, koji se može lako kontrolisati njihovim dodavanjem u hranljivu podlogu (Hama i sar., 2004). Enzimska aktivnost se povećava obogaćivanjem ćelijske membrane oleinskom kiselinom, dok se povećanje stabilnosti enzima postiže obogaćivanjem palmitinskom kiselinom.

Najnovija istraživanja usmerena su ka primeni genetički modifikovanih ćelija kao biokatalizatora metanolize (Washida i sar., 2001; Matsumoto i sar., 2001). Ćelije kvasca *Saccharomyces cerevisiae* modifikovane su ubacivanjem plazmida sa genom koji kodira sintezu lipaze u *R. oryzae*. S obzirom na to da je ćelijski zid kvasca relativno rigidan, radi povećanja njegove permeabilnosti ćelije kvasca su tretirane sušenjem na vazduhu temperature 42 °C ili smrzavanjem (na -50 °C) i odmrzavanjem (na sobnoj temperaturi). Ovakve ćelije su korišćene u metanolizi ulja soje sa trostepenim dodavanjem metanola, u sistemu bez rastvarača (Matsumoto i sar., 2001) Prinos metil estara iznosio je 71 % u prisustvu ćelija sušenih na vazduhu, oko 50 % u prisustvu smrzanjenih ćelija i manje od 1 % u slučaju netretiranih ćelija, što znači da se barijera za difuziju supstrata i proizvoda značajno smanjuje tretiranjem (permeabilizacijom) ćelija.

### 3.5. Poređenje nekatalizovane i katalizovane metanolize

Za dobijanje biodizela u industrijskim uslovima koristi se, generalno bazno katalizovana metanoliza. Ovaj postupak ima značajnih prednosti, ali i nedostataka, koji se odnose prvenstveno na proces izdvajanja i prečišćavanja proizvoda. Složenost ovog procesa ogleda se u višestrukom ispiranju metil estarskog sloja toplom vodom radi uklanjanja ostataka metanola, katalizatora i proizvoda saponifikacije. Na taj način otvara se problem otpadnih voda. Nakon uparavanja metanola iz donjeg sloja, prečišćavanje glicerola obuhvata uklanjanje katalizatora i nastalih sapuna. Novi pravci razvoja tehnologije sinteze biodizela usmereni su ka postupcima koji daju visoke prinose metil estara u što jednostavnijim procesima. U tom smislu, istraživanja su bila usmerena ka enzimski i mikrobiološki katalizovanoj metanolizi i ka nekatalizovanoj metanolizi.

Podaci dati u tabeli 3.3 omogućuju poređenje hemijski i enzimski katalizovanog i nekatalizovanog postupka dobijanja biodizela. Mada bazno katalizovana metanoliza daje visok stepen konverzije triglicerida za kratko reakciono vreme, enzimski katalizovana metanoliza je energetski manje zahtevan proces u kome se prisutne SMK efikasno konvertuju u metil estre, bez negativnog efekta na tok reakcije. Kratko vreme trajanja reakcije nekatalizovane metanolize posledica je njene velike brzine zbog potpunog rastvaranja metanola u ulju i nastajanja homogene smeše u natkritčnim uslovima za metanol. Ukupna brzina reakcije hemijski katalizovane metanolize je manja, zbog male rastvorljivosti metanola u ulju: 11–13 % na temperaturama 65–80 °C (Ma i sar., 1998). Veliki prinosi metilestara u nekatalizovanoj metanolizi posledica su istovremenog odigravanja i reakcije metanolize triglicerida i esterifikacije SMK, koje u slučaju bazno katalizovane metanolize podležu reakciji saponifikacije.

Tabela 3.3 Poređenje hemijski i enzimski katalizovane i nekatalizovane metanolize

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

U tabeli 3.4 izvršeno je poređenje prinosa metil estara u nekatalizovanoj metanolizi i hemijski katalizovanoj metanolizi pri istom udelu SMK i vode u sirovinama. Prikazani podaci potvrđuju da se neprečišćena i otpadna ulja mogu efikasno koristiti za dobijanje biodizela postupkom nekatalizovane metanolize.

Tabela 3.4 Poređenje prinosa metil estra u NKM, bazno i kiselo katalizovanoj metanolizi (Kusdiana i Saka, 2001)

Ulje	SMK, %	Voda, %	Prinos metil estara, %		
			Bazno katalizovana	Kiselo katalizovana	Nekatalizovana
Ulje uljane repice	2,0	0,02	97,0	98,4	98,5
Ulje palme	5,3	2,1	94,4	97,8	98,9
Korišćeno ulje	5,6	0,2	94,1	97,8	96,9
Otpadno ulje palme	>20,0	>61,0	Nema reakcije	Nema reakcije	95,8

I pored navedenih prednosti, nekatalizovana metanoliza još uvek nema primenu u industrijskim uslovima, zbog ekstremnih reakcionih uslova i visokih zahteva u pogledu reakcione opreme.

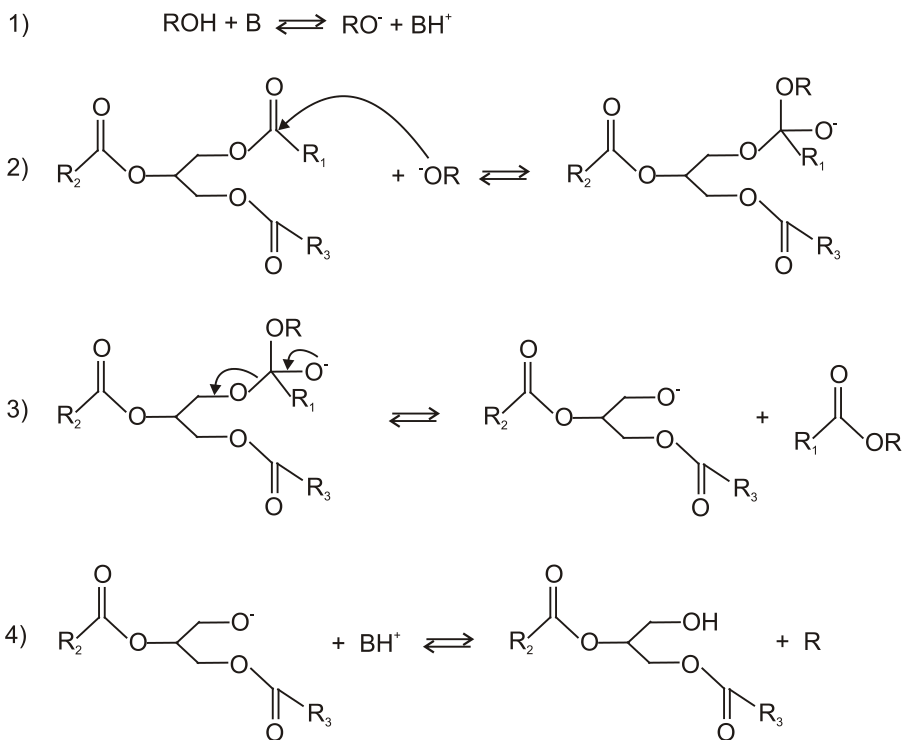
## 4. HOMOGENO KATALIZOVANA METANOLIZA

### 4.1. Vrste homogenih katalizatora

Osnovna karakteristika homogeno katalizovane metanolize je da je katalizator rastvoren u reakcionoj smeši, tzv. homogeni katalizator. Homogeni katalizatori metanolize mogu biti baze i kiseline.

Baze, najčešće korišćene kao homogeni katalizatori reakcije metanolize, jesu hidroksidi i metoksidi natrijuma i kalijuma. Mehanizam bazno katalizovane metanolize triglicerida prikazan je na slici 4.1.

U slučaju bazne metanolize, stvarni katalizator reakcije je metoksidni jon, koji nastaje u reakciji metanola i baze, pri čemu se izdvaja protonovani katalizator. Nukleofilnim napadom metoksidnog jona na karbonilni ugljenikov atom molekula triglicerida nastaje tetraedarski intermedijer, iz kojeg nastaje molekul metil estera i anjon diglicerida. Anjon diglicerida reaguje sa protonovanim katalizatorom, pri čemu nastaje molekul diglicerida, dok se baza regeneriše i može reagovati sa drugim molekulom alkohola, čime otpočinje sledeći katalitički ciklus. Parcijalni gliceridi reaguju istim mehanizmom.



Slika 4.1 Mehanizam bazno katalizovane metanolize (sekvenca se ponavlja 2 puta; B – bazni katalizator;  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  – alkil grupe masnih kiselina i R – alkil grupa alkohola) (Loteri i sar., 2005)

Razlika između metanolize katalizovane hidroksidima i metoksidima alkalnih metala je što se u reakciji nastajanja metoksidnog jona u slučaju primene hidroksida oslobađa molekul vode. Voda favorizuje sporednu reakciju hidrolize, odnosno saponifikacije triglicerida i nastalih metil estara, zbog čega je prinos metil estara manji, a razdvajanje faza teže.

Najveći prinos metil estara (>98 %) za kratko vreme trajanja reakcije (30 minuta) ostvaruje se primenom metoksida, čak i u niskim koncentracijama (Schuchardt i sar., 1998). Metoksidi su skuplji i veoma higroskopni, zbog čega je rad sa njima otežan (Vicente i sar., 2004). Natrijum i kalijum hidroksid su jeftiniji, jednostavniji za korišćenje, ali manje aktivni. Visok

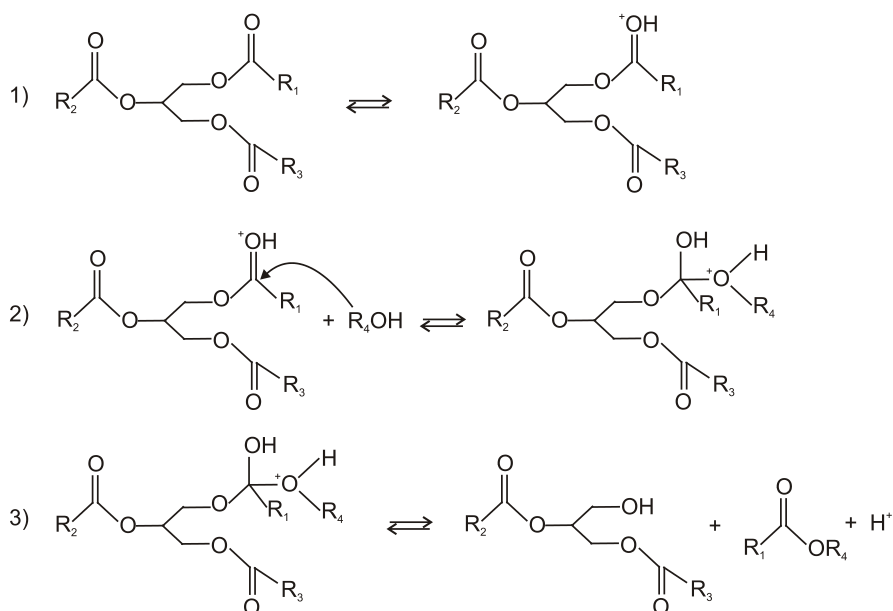
prinos metil estara može biti ostvaren pri većim koncentracijama hidroksida (Schuchardt i sar., 1998).

Prednosti kalijum hidroksida, kao katalizatora metanolize, u odnosu na natrijum hidroksid su:

- brže razdvajanje faza nakon završene reakcije, zbog veće molekulske mase kalijum hidroksida, koja utiče na povećanje gustine glicerolnog sloja (Mittelbach, 1989);
- smanjena tendencija nastajanja sapuna, zbog čega je smanjen gubitak metil estara rastvorenih u glicerolnom sloju (Vicente i sar., 2004) i
- tretiranjem glicerolnog sloja fosfornom kiselinom dobija se kalijum dihidrogen fosfat, koji može biti upotrebljen kao đubrivo.

S druge strane, prednosti natrijum hidroksida su manja cena i veća brzina reakcije metanolize.

U poređenju sa bazno katalizovanom, kiselo katalizovana metanoliza je manje proučavana. Homogeni kiseli katalizatori metanolize mogu biti sumporna, fosforna, hlorovodonična i organske sulfokiseline (Ma i Hanna, 1999). Mehanizam kiselo katalizovane metanolize triglicerida prikazan je na slici 4.2. Reakcija metanolize počinje protonovanjem karbonilne grupe triglicerida pri čemu, nastaje karbokatjon. U nukleofilnom napadu metanola na karbokatjon nastaje tetraedarski intermedijer, iz kojeg nastaje novi estar i diglicerid, a katalizator  $H^+$  se regeneriše. Istim mehanizmom reaguju i parcijalni gliceridi. Iz karbokatjona, u reakciji sa vodom, može nastati karboksilna kiselina, čime se prinos metil estara smanjuje.



Slika 4.2 Mehanizam kiselo katalizovane metanolize (sekvenca se ponavlja 2 puta;  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  – alkil grupe masnih kiselina i  $R_4$  – alkil grupa alkohola) (Lotero i sar., 2005)

Razlika u aktivnosti kiselih i baznih katalizatora posledica je različitog mehanizma reakcije, koji je direktniji u baznoj katalizi. U slučaju bazne katalize odmah nastaje nukleofilni agens (metoksidni jon), dok u slučaju kisele katalize najpre nastaje elektrofilni agens, koji sa molekulom triglicerida stvara supstrat za nukleofilni napad (karbokatjon), a nukleofilni agens je metanol.

U kiseljoj homogeno katalizovanoj metanolizi najveći praktični značaj ima primena sumporne kiseline, zbog niske cene i dehidratacionih osobina, što je naročito važno sa aspekta uklanjanja vode oslobođene pri esterifikaciji SMK. Nedostaci sumporne kiseline su korozivnost i reaktivnost sa dvostrukim vezama nezasićenih masnih kiselina. Primenom koncentrovane sumporna kiselina može doći do zatamnjenja metil estarskog sloja, koji ne može biti obezbojen jednostavnim tehnikama (Bondioli, 2004). Hlorovodonična kiselina, kao katalizator metanolize, uvodi se u reakcionu smešu rastvaranjem gasovitog hlorovodonika u metanolu. Izuzev odsustva reaktivnosti sa dvostrukim vezama u uljnoj sirovini, osobine hlorovodonične kiseline kao katalizatora slične su osobinama sumporne kiseline. Sulfokiseline su manje aktivne, ali jednostavnije za primenu, ne reaguju sa dvostrukim vezama i neznatno utiču na boju proizvoda (Bondioli, 2004).

## 4.2. Reakcioni uslovi homogeno katalizovane metanolize

Na reakciju metanolize utiče veliki broj različitih faktora, čije je delovanje najčešće kombinovano, a najznačajniji od njih su:

- molski odnos metanol-ulje,
- količina katalizatora,
- čistoća reaktanata,
- temperatura reakcije i
- intenzitet mešanja.

Uticaj ovih faktora na prinos metil estara i vreme trajanja metanolize razmatrani su u nekoliko preglednih radova (Barnwal i Sharma, 2005; Fukuda i sar., 2001; Ma i Hanna, 1999; Schuchardt i sar., 1998; Srivastava i Prasad, 2000; Stamenković i sar., 2005). U tabeli 4.1 dat je pregled reakcionih uslova homogeno katalizovane metanolize različitih biljnih ulja.

### 4.2.1. Molski odnos metanol-ulje

Jedan od najvažnijih parametara koji utiče na prinos estara je molski odnos metanol-ulje. Teorijski, potrebno je 3 mola metanola na svaki mol triglicerida, pri čemu se dobijaju 3 mola metil estara i 1 mol glicerola. Da bi se ravnoteža reakcije pomerila u desno, potrebno je ili dodati metanol u višku ili izdvojati jedan od proizvoda iz reakcione smeše. Veći molski odnos ubrzava reakciju i omogućava veći stepen konverzije, ali otežava separaciju i poskupljuje recirkulaciju metanola (Loteri i sar., 2005; Siler-Marinković i sar., 1996). Optimalni molski odnos predstavlja kompromis prethodnih faktora, a zavisi i od tipa hemijskog katalizatora.

U bazno katalizovanoj metanolizi, optimalni molski odnos metanola i ulja je 6:1 (Nye i Southwell, 1983; Freedman i sar., 1984; Zhang, 1994), dok je u kiselo katalizovanoj metanolizi znatno veći i iznosi 30:1 (Canakci i Van Gerpen, 1999; Freedman i sar., 1984).

### 4.2.2. Količina katalizatora

Stepen konverzije triglicerida zavisi od količine katalizatora. Optimalna količina alkalnog katalizatora je u intervalu 0,5 do 1 % računato na masu ulja (Barnwal i Sharma, 2005; Srivastava i Prasad, 2000). Veća količina baze, koja se najčešće dodaje da bi se kompenzovala povećana kiselost polaznog ulja, smanjuje prinos metil estara zbog nastajanja sapuna i povećanja rastvorljivosti metil estara u glicerolnom sloju (Noureddini i sar., 1998). Mala količina katalizatora ne omogućava da se reakcija alkoholize odigra do kraja. U većini ispitivanja metanolize katalizovane sumpornom kiselinom, količina kiselog katalizatora u reakcionoj smeši je u intervalu od 1 do 5 % računato na masu ulja (Canakci i Van Gerpen, 1999; Freedman i sar., 1984). Generalno, istraživači preporučuju izvođenje metanolize pri većim koncentracijama katalizatora, zbog ostvarivanja većih prinosa metil estara. Optimalna koncentracija kiselog katalizatora je kompromis dva suprotstavljena zahteva: povećanjem količine katalizatora povećava se prinos metil estara, ali i podstiče nastajanje estara i komplikuje i poskupljuje razdvajanje proizvoda (Loteri i sar., 2005).

### 4.2.3. Čistoća reaktanata

Čistoća reaktanata ima veliki uticaj na prinos metil estara. Pri istim reakcionim uslovima prinos metil estara sirovih biljnih ulja je u opsegu 65–84 %, dok je u slučaju rafiniranih ulja 94–97% (Freedman i sar., 1984). Smanjenje prinosa metil estara ovakvih ulja posledica je prisustva vode i SMK u njima, a verovatno i prisustva fosfatida. Iako se najveći prinos metil estara ostvaruje korišćenjem rafiniranih ulja, u procesima dobijanja biodizela može uspešno biti korišćeno degumirano i filtrirano ulje (Freedman i sar., 1984).



Tabeli 4.1 Pregled reakcionih uslova homogeno katalizovane metanolize različitih biljnih ulja

Ulje	Zapremina reaktora/ prečnik, cm <sup>3</sup> /cm	Tip/ prečnik mešalice, cm	Brzina mešanja, min <sup>-1</sup>	Molski odnos metanol-ulje	Katalizator/ količina, % od ulja	Temperatura, °C	Referenca
Zrno soje	250; četvorogli balon	Mehanička	-	6:1	Natrijum metoksid 0,5	20–60	Freedman i sar. (1986)
Seme suncokreta	250/4,5; jednogri balon	Magnetna/4	400	3:1 i 3,3:1	KOH i NaOH 0,75–2,0	25, 40 i 60	Mittelbach i Trathnigg (1990)
Zrno soje	1500 (300) <sup>a</sup>	Mehanička	150–600	6:1	NaOH 0,2	30–70	Noureddini i Zhu (1997)
Zrno soje	- <sup>b</sup> 600	Dva statička mešača i jedan sa intenzivnim smicanjem	0–2700	6:1 i 8:1	NaOH 0,1–1,0	80 <sup>c</sup>	Noureddini i sar. (1998)
Goveđi loj	450 <sup>a</sup> /6,35	Turbina	110, 220 i 330	6:1	NaOH 0,3 <sup>d</sup>	80	Ma i sar. (1999)
Zrno soje	2000 (1117) <sup>a</sup>	Sidrasta	300 i 600	6:0,8	Natrijum metoksid 1,0 <sup>d</sup>	60	Alcantara i sar. (2000)
Palma	1000; trogri balon	Magnetna	-	6:1	KOH 1,0	55–65	Darnoko i Cheryan (2000)
Seme repice	243–320 <sup>a</sup>	Magnetna	-	1:1–6:1	KOH 0,29–1,59	22,7	Komers i sar. (2002)
Seme suncokreta	2000 (1000) <sup>a</sup>	Raštanova turbinska/10	80–1000	6:1	NaOH 0,5 <sup>d</sup>	Sobna	von Blottnitz i sar. (2004)
Seme suncokreta	250 (125) <sup>a</sup> ; trogri balon	Spiralna	300–700	6:1	KOH 0,5–1,5	25–65	Vicente i sar. (2005)
Zrno soje	100; trogri balon	Mehanička	-	6:1, 20:1 i 30:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0	65	Freedman i sar. (1984)
Zrno soje	1000	Magnetna	-	3,3:1–30:1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0; 3,0 i 5,0	25, 45 i 60	Canakci i Van Gerpen (1999)

<sup>a</sup>Radna zapremina. <sup>b</sup>Kontinualni proces. <sup>c</sup> Na pritisku 172 kPa. <sup>d</sup>Sveže pripremljen

Utjecaj sadržaja vode i SMK u reaktantima, kao faktora sa najvećim uticajem na prinos metil estara, bili su predmet mnogobrojnih ispitivanja. Bazno katalizovana metanoliza je jako osetljiva i na prisustvo vode i na prisustvo SMK. I SMK i voda dovode do reakcije saponifikacije, nastajanja sapuna, gubitka katalizatora i stvaranja gelova, čime se otežava separacija glicerola (Ma i Hanna, 1999). Generalno, najbolji prinos metil estara se može ostvariti ako su reaktanti u potpunosti anhidrovani i pri maksimalnom sadržaju SMK u biljnim uljima 0,5 %, odnosno maksimalnom kiselinskom broju 1 mg KOH/g (Freedman i sar., 1984; Fukuda i sar., 2001; Ma i Hanna, 1999; Ma i sar., 1998).

Dugo se verovalo da je kiselo katalizovana metanoliza manje osetljiva na prisutvo vode i SMK i stoga pogodna za metanolizu otpadnih i nekvalitetnijih ulja (Freedman i sar., 1984; Fukuda i sar., 2001; Liu, 1994). Novija istraživanja su potvrdila toleratnost kiselog katalizatora prema SMK, ali ne i prema vodi. Prisustvo vode u količini većoj od 0,5 % smanjuje prinos metil estara ispod 90 %, a u prisustvu 5 % vode reakcija se praktično zaustavlja (Canakci i Van Gerpen, 1999). Pri istim uslovima baznom metanolizom ostvaren je prinos metil estara od skoro 70 %. Ovi i rezultati drugih autora (Kusdiana i Saka, 2004) govore da je kiselo katalizovana metanoliza osetljivija od bazne na prisustvo vode u reakcionoj smeši.

#### 4.2.4. Temperatura reakcije

Reakciona temperatura ima veliki uticaj na brzinu reakcije metanolize. Homogeno katalizovana metanoliza je ispitivana u opsegu temperatura 20–80 °C i atmosferskom pritisku, ali se, generalno, najčešće izvodi na temperaturama bliskim temperaturi ključanja metanola. Na višoj temperaturi brzina reakcije je veća, a vreme njenog odigravanja kraće. S druge strane, visoke reakcione temperature nisu poželjne sa aspekta nastajanja nepoželjnih sporednih proizvoda (Mittelbach i sar., 1996). Metanoliza se odigrava i na nižim temperaturama, s tim što je potrebno duže vreme za postizanje visokih stepena konverzije triglicerida. Zbog manje brzine, kiselo katalizovana metanoliza se odigrava na nešto višim temperaturama u odnosu na bazno katalizovanu metanolizu.

#### 4.2.5. Intenzitet mešanja

Reaktanti metanolize su međusobno vrlo malo rastvorni (Ma i sar., 1998; Shimada i sar., 2002) i obrazuju heterogeni sistem. Mešanje reakcione smeše je jako bitno, jer omogućava nastajanje emulzija sa velikom kontaktnom površinom između faza (Singh i sar., 2007b). Intenzitet mešanja je naročito bitan u početnoj fazi reakcije kada je brzina reakcije kontrolisana brzinom prenosa mase triglicerida iz uljne faze ka međufaznoj površini metanol-ulje (Noureddini i Zhu, 1997). Pri većim brzinama mešanja emulgovanje faza je efikasnije, međufazna površina razvijenija, a brzina prenosa mase triglicerida ka međufaznoj površini veća. Zbog toga su i brzina reakcije i prinos estara veći, a vreme trajanja reakcije kraće (Alcantara i sar. 2000, Ma i sar., 1999). Brzina reakcije metanolize zavisi od intenziteta mešanja do određene granice, iznad koje dalje intenziviranje mešanja nema uticaja na brzinu reakcije (von Blotnitz i sar., 2004). Difuziona ograničenja brzine reakcije su zabeležena u uslovima jako intenzivnog mešanja reakcione smeše (Boocock i sar., 1996) i u homogenom sistemu reakcije ostvarenom dodavanjem ko-rastvarača (von Blotnitz i sar., 2004). Kada reakcija otpočne mešanje više nije potrebno (Ma i sar., 1999). Po nekim istraživačima metil estri, nastali u reakciji, zajednički su rastvarač za obe faze, zbog čega reakciona smeša postaje jednofazni sistem (Noureddini i Zhu, 1997). Druga grupa istraživača smatra da je reakciona smeša heterogena u celom toku reakcije (Chiu i sar., 2005; Komers i sar., 1995). Metil estri povećavaju rastvorljivost ulja *Jatropha curcas* L. i metanola, tako da pri njihovom udelu od 70 % nastaje homogeni sistem ulje-metanol-metil estri. Pošto je glicerol skoro potpuno nerastvoran i u ulju i u metil estrima, reakciona smeša je heterogena čak i pri udelu metil estra iznad 70 % (Zhou i sar., 2006).

### 4.3. Kinetika homogeno katalizovane metanolize

Potrebe za industrijskom proizvodnjom biodizela nameću poznavanje i ispitivanje kinetike reakcije metanolize, zbog njenog fundamentalnog značaja u projektovanju reaktorskog sistema. Dosadašnja ispitivanja kinetike reakcije metanolize odnosila su se uglavnom na bazno katalizovanu reakciju.

Pregled dosadašnjih ispitivanja mehanizama i kinetičkih modela bazno katalizovane metanolize dat je u tabeli 4.2. Nezavisno od vrste ulja i reakcionih uslova, pretpostavlja se da se reakcija metanolize sastoji iz tri reverzne, uzastopno-paralelne reakcije, koje odgovaraju stupnjevitosti konverziji triglicerida u metil estere. Prema većini istraživača, povratne i direktne reakcije metanolize su reakcije drugog reda. Neki istraživači, pored uzastopno-paralelnih reakcija, uključuju u kinetički model i ukupnu reakciju sinteze MEMK četvrtog reda (Freedman i sar., 1986; Noureddini i Zhu, 1997) ili sporednu reakciju saponifikacije (Komers i sar., 2002). Za početnu fazu metanolize, Darnoko i Cheryan (2000) su koristili kinetički model nepovratne reakcija pseudo drugog reda.

Tabela 4.2 Pregled dosadašnjih ispitivanja mehanizama i kinetičkih modela alkalno katalizovane metanolize u šaržnim uslovima na atmosferskom pritisku

Biljno ulje	Katalizator/ količina, % od ulja	Molski odnos metanol-ulje	T, °C	Mehanizam reakcije	Kinetički model	Referenca
Zrno soje	NaOCH <sub>3</sub> 0,5	6:1	20–60	Kombinacija uzastopnih i paralelne, direktne reakcije	Drugi red za uzastopne i četvrti za ukupnu reakciju	Freedman i sar. (1986)
Zrno soje	NaOH 0,2	6:1	30–70	Tri reverzne, uzastopne reakcije	Drugi red	Noureddini i Zhu (1997)
Palma	KOH 1,0	6:1	55–65	Tri reverzne, uzastopne reakcije	Drugi red	Darnoko i Cheryan (2000)
Seme repice	KOH 0,29–1,59	1:1–6:1	22,7	Tri reverzne, uzastopne (metanoliza) + reakcija saponifikacije	Drugi red	Komers i sar. (2002)
Seme suncokreta	KOH 0,5–1,5	6:1	25–65	Tri reverzne, uzastopne reakcije	Drugi red	Vicente i sar. (2005)
<i>Ulje Brassica carinata</i>	KOH 0,5–1,5	6:1	25–65	Tri reverzne, uzastopne reakcije	Drugi red	Vicente i sar. (2006)

Kinetika reakcije metanolize zavisi od različitih hemijskih i fizičkih faktora. U proučavanjima kinetike reakcije metanolize zabeleženo je postojanje tri perioda: početni period kontrolisan prenosom mase (spora reakcija), period kontrolisan brzinom hemijske reakcije (brza reakcija) i poslednji period u blizini ravnoteže (spora reakcija) (Noureddini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005, 2006). Kao posledica toga, zavisnost sadržaja metil estara od vremena u toku reakcije ima sigmoidni oblik, koji je obično karakterističan za autokatalizovane reakcije ili reakcije sa promenljivim mehanizmom.

Početni period spore reakcije posledica je heterogene prirode reakcione smeše koja se sastoji od dve nemešljive tečne faze – metanola i ulja. Iako se važnost prenosa mase prepoznaje, u dosadašnjim modelovanjima njegov uticaj nije uključen u matematički opis kinetike procesa metanolize. Pri velikim brzinama mešanja reakcione smeše i dovoljno visokim temperaturama reakcije, vreme trajanja početnog perioda se skraćuje, zbog čega može biti zanemaren pri modelovanju kinetike ukupne reakcije metanolize (Noureddini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005, 2006).

Naglo povećanje brzine reakcije u toku hemijski kontrolisanog perioda, objašnjava se povećanjem koncentracije ulja u metanolnoj fazi (Darnoko i Cheryan, 2000) zbog nastajanja

metil estara, koji deluju kao rastvarač za reaktante. Neki istraživači smatraju da je reakciona smeša u ovoj fazi metanolize jednofazni sistem (Noureddini i Zhu, 1997).

U poslednjem periodu, zbog smanjenja koncentracije reaktanata i povećanja koncentracije produkata, reverzna reakcija postaje dominantna, pa se dostiže ravnoteža. Smanjenje koncentracije katalizatora u metil estarskom sloju pri stepenima konverzije >80 % doprinosi, takođe, smanjenju brzine reakcije (Chiu i sar., 2005).

Vrednosti konstanti brzine i energija aktivacije tri uzastopno-paralelne, povratne reakcije metanolize pri različitim reakcionim uslovima prikazane su u tabeli 4.3. Vrednosti energije aktivacije reakcije metanolize su u intervalu 6–83 kJ/mol (Darnoko i Cheryan, 2000; Noureddini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005). Vrednost konstante brzine reakcije konverzije triglicerida u digliceride je najmanja, dok je vrednost konstante brzine reakcije konverzije monoglicerida u metil estre najveća, što znači da reakcija konverzije triglicerida, kao posledica difuzionih ograničenja na početku reakcije, najsporija i određuje brzinu metanolize (Darnoko i Cheryan, 2000; Vicente i sar., 2005). Treća reakcija se može smatrati nepovratnom, zbog malih vrednosti konstante brzine povratne reakcije, što se objašnjava međusobnom nerastvorljivošću metil estara i glicerola i difuzionih ograničenja (Vicente i sar., 2005).

Konstante brzina reakcija se povećavaju sa povišenjem temperature, ali ne istom brzinom. Najmanji uticaj temperature na konstantu brzine reakcije zabeležen je u slučaju treće reakcije (Vicente i sar., 2005). Neki autori čak smatraju da vrednost konstante brzine ove reakcije opada sa povišenjem temperature (Noureddini i Zhu, 1997). Zbog toga ona postaje limitirajuća i određuje brzinu ukupne reakcije. Sa povišenjem temperature povećava se rastvorljivost ulja u metanolu, što, takođe, doprinosi povećanju brzine prve reakcije. Poređenjem brzina reakcija metanolize i butanolize, brzina reakcije butanolize je značajno veća čak i na nižim temperaturama, kao rezultat potpune rastvorljivosti butanola u ulju (Freedman i sar., 1986).

Sa izuzetkom rada Freedmana i sar. (1986), u literaturi nema podataka o kinetici kiselo katalizovane alkoholize biljnih ulja. Freedman i sar. (1986) su ispitivali kinetiku butanolize ulja soje u prisustvu sumporne kiseline kao katalizatora. Analogno bazno katalizovanoj metanolizi i ovde su zapažena tri perioda reakcije. Zbog velikog viška alkohola (molski odnos butanola i ulja 30:1), direktne reakcije prate kinetiku reakcija pseudo prvog reda, dok su povratne reakcije drugog reda.

#### **4.4. Mogućnosti unapređenja homogeno katalizovane metanolize**

Optimizacija postupaka dobijanja biodizela homogenom katalizom obuhvata sve aktivnosti koje vode ka povećanju prinosa MEMK i skraćenju vremena trajanja reakcije. Postizanje visokih stepena konverzije je važno radi zadovoljavanja standarda kvaliteta MEMK kao goriva, koji strogo ograničavaju prisustvo mono- i diglicerida, i potpunijeg iskorišćenja sirovina.

Vreme trajanja reakcije direktna je funkcija njene brzine. S obzirom na činjenicu da se reakcija metanolize odigrava na granici faza i da su reaktanti vrlo malo rastvorni, brzina reakcije metanolize je relativno mala. U pokušajima optimizacije reakcije metanolize pažnja istraživača je bila usmerena ka smanjenju difuzionih ograničenja, putem razvijanja jednofaznih sistema ili primenom efikasnijih načina emulgovanja reaktanata.

Istraživanja novijeg datuma pokazuju da se prinos metil estara može povećati, a vreme trajanja reakcije skratiti, primenom:

- zajedničkog rastvarača za ulje i metanol (kosolvent),
- ultrazvuka,
- hidrodinamičke kavitacije,
- pogodnih reaktorskih sistema i
- *in-situ* postupka.

Dodatkom zajedničkog rastvarača za ulje i metanol, i stvaranjem jednofaznog sistema, brzina reakcije metanolize se može značajno povećati. U metanolizi ulja soje (molski odnos metanol-ulje 6:1 i 1,3 % NaOH) u prisustvu tetrahidrofurana za 15 minuta reakcije ostvaren je 95 % prinos metil estara (Boocock i sar., 1996). Prisustvo kosolventa pozitivno utiče i na razdvajanje faza i separaciju glicerola nakon završetka reakcije metanolize. Potrebna količina kosolventa prvenstveno zavisi od njegove prirode i vrste biljnog ulja. U sistemu metanol-ulje

soje (molski odnos 6:1) minimalan zapreminski odnos tetrahidrofuran:metanol, potreban za potpuno rastvaranje, jeste 1,25, dok je u slučaju dioksana taj odnos 1,6. Pri izboru kosolventa treba voditi računa da se, po završetku reakcije, on može jednostavno ukloniti iz reakcione smeše i reciklisati, da je nereaktivan, ne toksičan i relativno jeftin (Boocock i sar., 1996).

U cilju smanjenja difuzionih ograničenja, jedna grupa istraživača preporučuje primenu ultrazvuka (Colucci i sar., 2005; Ji i sar., 2006; Stavarache i sar., 2003, 2005, 2007a,b). Ultrazvuk niske frekvencije je veoma pogodan za emulgovanje nemešljivih tečnosti. Dejstvo ultrazvuka pri emulgovanju tečnosti sastoji se u intenziviranju prenosa mase kao rezultat razaranja difuzionog graničnog sloja prilikom kolapsa kavitacionih mehurova na graničnoj površini i u generisanju mlazeva tečnosti velike brzine koji doprinose njihovom mešanju (Colucci i sar., 2005). Primenom ultrazvuka frekvencija 28 i 40 kHz u metanolizi jestivog ulja, vreme trajanja reakcije je kraće, potrebna količina katalizatora manja, a ostvareni prinos metil estara veći u odnosu na metanolizu sa mehaničkim mešanjem (Stavarache i sar., 2003, 2005). Ispitivanja kinetike reakcije metanolize pokazuju da primena ultrazvuka doprinosi povećanju međufaznog prenosa mase na početku reakcije, kao i povećanju brzine reakcije. U uslovima ultrazvučnog mešanja, konstante brzine hemijske reakcije metanolize su tri do pet puta veće u odnosu na vrednosti za metanolizu sa mehaničkim mešanjem pri istim reakcionim uslovima (Colucci i sar., 2005). Primena ultrazvuka u kontinualnim procesima dobijanja biodizela je pogodna zbog visokih prinosa metil estara pri malim vremenima zadržavanja reakcione smeše i malih zahteva u pogledu veličine reaktora i opreme (Stavarache i sar., 2007b).

Hidrodinamička kavitacija je rezultat varijacija pritiska, koje nastaju kao posledica promene brzine strujanja. Pretvaranje kinetičke energije u energiju pritiska izaziva pojavu kavitacije, kao u slučaju strujanja kroz prigušnicu ili Venturi cev. Efekat hidrodinamičke kavitacije na reakciju metanolize je sličan efektu ultrazvuka, ali poređenjem sa njim manje efikasan. Prednost primene hidrodinamičke kavitacije u industrijskim uslovima dobijanja biodizela jeste jednostavan "scale-up" i manji zahtevi za energijom (Ji i sar., 2006).

Razvojem novih reaktorskih sistema značajno se može doprineti unapređenju postupaka metanolize. Visoki prinosi metil estara u kratkom vremenskom periodu (vreme zadržavanja za potpunu konverziju 15 minuta) ostvareni su u reaktoru sa oscilatornim strujanjem tipa pulzacione kolone (Harvey i sar., 2003) i u reaktoru sa dva statička mešača i jednim mešačem koji indukuje jako smicanje (Noureddini i sar., 1998). Primenom membranskog reaktora pojednostavljuje se postupak separacije proizvoda, uklanjaju neizreagovali trigliceridi iz metil estarskog sloja, čime se dobija čistiji biodizel, a ravnoteža reakcije pomera u pravcu proizvoda (Dubè i sar., 2007).

*In-situ* metanoliza je proces u kome se ekstrakcija ulja iz biljnog materijala i reakcija metanolize ulja odigravaju u jednom stepenu. U tom slučaju, metanol služi kao ekstrakciono sredstvo u ekstrakciji i kao reaktant u metanolizi. Prednosti *in-situ* metanolize su višestruke: ne koriste se organski rastvarači u procesu ekstrakcije, gubici ulja, usled nepotpune ekstrakcije, se smanjuju, ne dolazi do saponifikacije i razdvajanje metil estara od čvrstog ostataka je jednostavno (Mittelbach i Renschmidt, 2005). Jedini nedostatak *in-situ* metanolize jeste mali prinos metil estara, zbog loših osobina metanola kao rastvarača za ulje (Kildiran i sar., 1996). Izuzetak je kiselo katalizovana *in-situ* metanoliza pirinčanih mekinja, gde je, u odnosu na druge alkohole, ostvaren najveći prinos metil estara (Özgül i Türkay, 1993). *In-situ* metanoliza je značajno poboljšana primenom ultrazvuka (Siatis i sar., 2006). Pri blagim reakcionim uslovima i za kratko vreme, *in-situ* metanolizom ulja iz semena i pogače pamuka, suncokreta i susama, ostvareni su visoki prinosi metil estara (Siatis i sar., 2006).

Tabela 4.3 Konstante brzina i energije aktivacije reakcije metanolize pri različitim reakcionim uslovima

Reakcioni uslovi	Konstanta brzine reakcije, (%·min) <sup>-1</sup>						Energija aktivacije, kJ/mol						Referenca
	<i>TG</i> ⇌ <i>DG</i>		<i>DG</i> ⇌ <i>MG</i>		<i>MG</i> ⇌ <i>GI</i>		<i>TG</i> ⇌ <i>DG</i>		<i>DG</i> ⇌ <i>MG</i>		<i>MG</i> ⇌ <i>GI</i>		
	direktna	povratna	direktna	povratna	direktna	povratna	direktna	povratna	direktna	povratna	direktna	povratna	
Ulje soje; 6:1; 0,5 % NaOCH <sub>3</sub> ; 20–60 °C	-	-	-	-	-	-	67,248	66,331	72,218	56,819	-	-	Freedman i sar. (1986)
Ulje soje; 6:1; 0,2 % NaOH; 50 °C	0,050	0,110	0,215	1,228	0,242	0,007	55,052	41,583	83,150	61,291	26,883	40,143	Noureddini i Zhu (1997)
Ulje palme; 6:1; 1 % KOH; 50 °C	0,018	-	0,036	-	0,112	-	61,546	-	59,453	-	26,795	-	Darnoko i Cheryan (2000)
Ulje suncokreta; 6:1; 0,5–1,5 % KOH; 25 °C <sup>a</sup>	0,612	3,135	2,064	1,605	2,064	-	31,656	31,014	41,558	41,107	5,955	-	Vicente i sar. (2005) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Vrednosti konstante brzine reakcije u L/(mol·min)



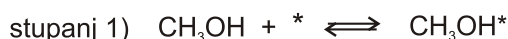
## 5. HETEROGENO KATALIZOVANA METANOLIZA

Pored brojnih prednosti homogeno katalizovane metanolize, njen glavni nedostatak je nemogućnost ponovnog korišćenja katalizatora. Pored toga, katalizator zaostaje u estarskoj frakciji, odakle se uklanja višestrukim ispiranjem sa vodom, a otpadna voda predstavlja ekološki problem. Upotrebom katalizatora nerastvornih u reakcionoj smeši, značajno se pojednostavljuje postupak izdvajanja i prečišćavanja proizvoda, smanjuje ekološki problem i omogućava ponovno korišćenje katalizatora. Upotrebom heterogenih katalizatora dobija se kvalitetniji i čistiji biodizel i glicerol, a zbog jednostavnijeg postupka i mogućnosti višestruke upotrebe katalizatora smanjuje se cena dobijanja biodizela. Ekonomski razlozi i ekološki zahtevi su osnovni preduslovi da se u bliskoj budućnosti homogena kataliza zameni heterogenom.

### 5.1. Vrste heterogenih katalizatora

Katalitička aktivnost heterogenih katalizatora zavisi od njihove prirode, veličine i specifične površine čestica, temperature i drugih reakcionih uslova. Generalno, aktivnost katalizatora se povećava smanjenjem veličine, odnosno povećanjem specifične površine njihovih čestica. Prema prirodi, heterogeni katalizatori se, analogno homogenim, dele na bazne i kisele.

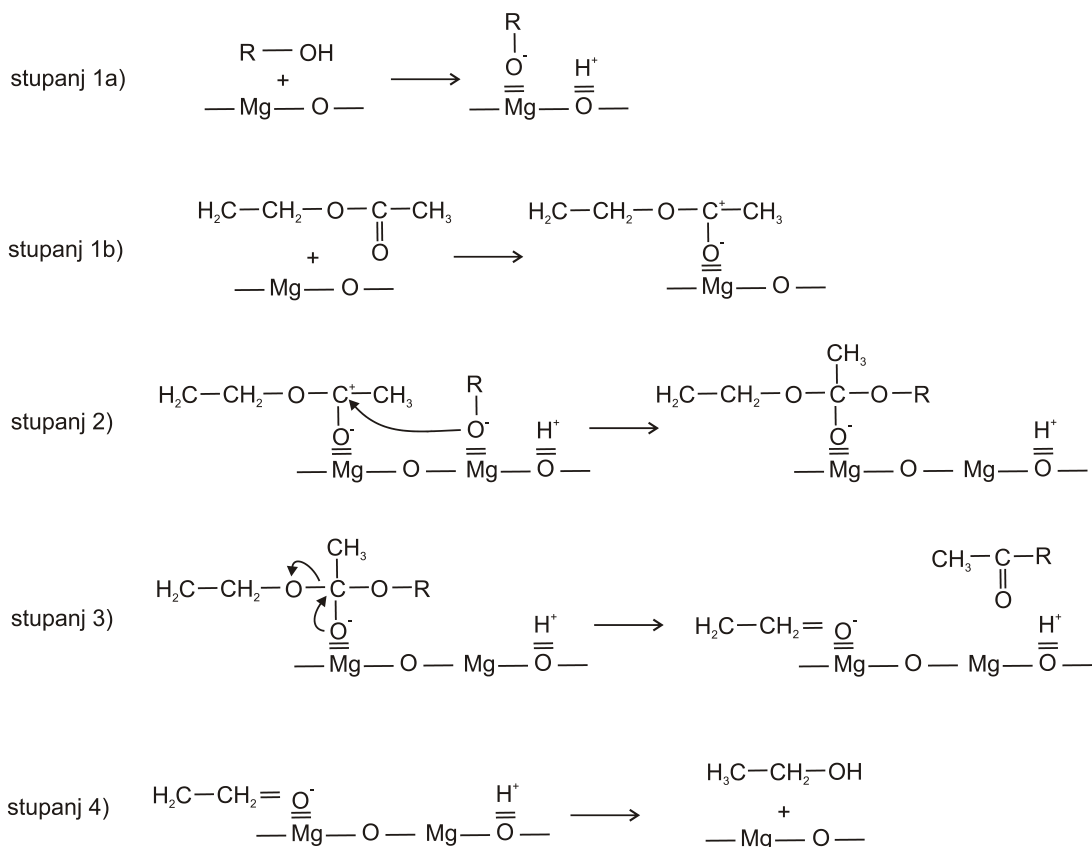
Istraživanja heterogeno katalizovane metanolize odnose se uglavnom na primenu baznih katalizatora. Mehanizam bazne heterogeno katalizovane alkoholize je sličan mehanizmu homogene katalize (Hattori, 1995; Shibasaki-Kitakawa i sar., 2007). Na slici 5.1 prikazane su elementarne reakcije Eley-Rideal-ovog mehanizma bazne heterogene metanolize etil acetata (Dossin i sar., 2006a). U prvom stupnju dolazi do adsorpcije metanola na aktivnom centru katalize heterogenog katalizatora. Nakon toga, adsorbovani metanol reaguje sa etil acetatom iz tečne faze (stupanj 2) pri čemu nastaje metil acetat i adsorbovani etanol, koji se desorbuje u trećem stupnju. Na slici 5.2 prikazan je mehanizam bazne heterogene alkoholize etil acetata u prisustvu MgO (Hattori i sar., 2000). Predloženi mehanizam se sastoji iz pet stupnja. Po ovom mehanizmu u reakciji metanolize učestvuje molekul metanola i etil acetata, koji su adsorbovani na dva susedna aktivna centra na površini katalizatora. U prva dva stupnja (stupanj 1a i 1b) dolazi do adsorpcije alkohola i estra na dva susedna katalitička centra. Reakcijom između njih (stupanj 2) nastaje intermedijerni proizvod, koji se dalje razgrađuje (stupanj 3) na metil acetat i adsorbovani etanol, koji se u sledećem stupnju (stupanj 4) desorbuje.



Slika 5.1 Eley-Rideal-ov mehanizam bazne heterogene metanolize etil acetata (Dossin i sar., 2006a); \* – aktivni centar katalize na heterogenom katalizatoru

Na slici 5.3 prikazane su elementarne reakcije i mehanizam reakcije heterogeno katalizovane metanolize trioleina, baziran na Eley-Rideal-ovom mehanizmu heterogeno katalizovane metanolize etil acetata.





Slika 5.2 Mehanizam heterogene bazne alkoholize etil acetata (Hattori i sar., 2000)

Elementarne reakcije	Mehanizam reakcije		
	T → D	D → M	M → G
$\text{CH}_3\text{OH} + * \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}^*$	1	1	1
$\text{CH}_3\text{OH}^* + \text{T} \rightleftharpoons \text{D}^* + \text{MeOl}$	1		
$\text{CH}_3\text{OH}^* + \text{D} \rightleftharpoons \text{M}^* + \text{MeOl}$		1	
$\text{CH}_3\text{OH}^* + \text{M} \rightleftharpoons \text{G}^* + \text{MeOl}$			1
$\text{D}^* \rightleftharpoons \text{D} + *$	1		
$\text{M}^* \rightleftharpoons \text{M} + *$		1	
$\text{G}^* \rightleftharpoons \text{G} + *$			1

Slika 5.3 Elementarne reakcije i mehanizam reakcije heterogeno katalizovane metanolize (Dossin i sar., 2006b)

U laboratorijskim ispitivanjima heterogeno katalizovane metanolize biljnih ulja korišćena su različita jedinjenja kao katalizatori: oksidi, hidroksidi, alkoksidi i soli metala, zeoliti, jonoizmenjivačke smole, Mg-Al hidrotalciti, impregnirane soli alkalnih metala, alkilguanidini, metali. Između objavljenih rezultata ovih ispitivanja postoje razlike oko optimalnih uslova procesa, pa čak i oko postojanja katalitičke aktivnosti nekih jedinjenja. Mnogi postupci dobijanja biodizela primenom heterogenih katalizatora, koji su nedavno razvijeni na laboratorijskom i pilot nivou, pa čak i uvedeni u industrijsku primenu, realizuju se na povišenoj temperaturi i povišenom pritisku. Od posebnog interesa je dalji razvoj heterogeno katalizovane metanolize na niskim temperaturama.

U metanolizi biljnih ulja korišćeni su bazni (CaO, MgO, SnO, ZnO), kiseli (WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub>) i amfoterni (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>) oksidi. Najveći broj

istraživanja odnosi se na primenu CaO i MgO kao katalizatora. Dobijeni rezultati se jako razlikuju u pogledu optimalnih uslova reakcije, a u slučaju MgO postoje čak suprotna mišljenja u pogledu postojanja katalitičke aktivnosti. Katalitička aktivnost ovih jedinjenja jako zavisi od temperature kalcinacije (Granados i sar., 2007; Leclercq i sar., 2001). Upotrebom CaO i MgO u natkritičnoj metanolizi vreme potrebno za postizanje visokih prinosa metil estara se značajno skraćuje u odnosu na nekatalizovanu natkritičnu metanolizu (Demirbaş, 2007; Wang i Yang, 2007). Značaj ZnO kao heterogenog katalizatora metanolize smanjuje činjenica da se rastvara u reakcionoj smeši, naročito kada je prisutna veća količina SMK (Suppes i sar., 2004).

Aktivnost hidroksida zemnoalkalnih metala u katalizi metanolize je različita: Ca(OH)<sub>2</sub> nema katalitičku aktivnost, dok je katalitička aktivnost Ba(OH)<sub>2</sub> visoka, što se pripisuje baznijoj prirodi Ba(OH)<sub>2</sub> (Gryglewicz, 1999). Druga grupa istraživača smatra da Ca(OH)<sub>2</sub> katalizuje reakciju metanolize, ali da je brzina reakcije mala i da se visok prinos MEMK može ostvariti u dužem vremenskom periodu trajanja reakcije (Kouzu i sar., 2007). Barijum hidroksid oktahidrat, prethodno sušen pod vakuumom na temperaturi od 200 °C, korišćen je u metanolizi ulja uljane repice, ali precizniji podaci o njegovoj katalitičkoj aktivnosti, toku reakcije metanolize i prinosu metil estara nisu dati (Leclercq i sar., 2001). Zbog značajne rastvorljivosti Ba(OH)<sub>2</sub> u metanolu (1,17 %) (Gryglewicz, 1999), a očekivane rastvorljivosti barijum metoksida, koji nastaje u reakciji sa metanolom, u uljima (Loteri i sar., 2006), metanoliza u prisustvu Ba(OH)<sub>2</sub> kao katalizatora je homogeno-heterogeno katalizovana.

CaCO<sub>3</sub> i ZnCO<sub>3</sub> nisu efikasni katalizatori reakcije metanolize čak i na temperaturi 120 °C (Suppes i sar., 2004). Katalitička aktivnost CaCO<sub>3</sub> se značajno povećava tek pri metanolizi u natkritičnim uslovima metanola (Suppes i sar., 2001).

Dobru katalitičku aktivnost reakcije metanolize pokazali su zeoliti i zeoliti modifikovani jonskom razmenom alkalnih katjona ili dekompozicijom okludovanih soli alkalnih metala. Korišćeni su fožazit NaX i titanosilikat ETS-10, KOH na NaX, zeolit H $\beta$  i zeolit 3A. Bolju katalitičku aktivnost pokazali su zeoliti ETS-10 od zeolita X tipa, usled veće baznosti (Suppes i sar., 2004). Baznost zeolita NaX i ETS-10 menjana je jonskom razmenom sa metalima, kao što su K i Cs, što se pozitivno odrazilo na katalitičke osobine NaX, ali ne i na ETS-10 (Suppes i sar., 2004). Zeoliti NaX okludovani natrijum acetatom ili azidom bili su aktivniji od matičnih zeolita (Suppes i sar., 2004).

Jonoizmenjivačke smole su interesantne kao katalizatori alkoholize zbog niske cene i mogućnosti ponovnog korišćenja nakon odgovarajućeg postupka regeneracije (Lopez i sar., 2005; Shibasaki-Kitakawa i sar., 2007). U dosadašnjim istraživanjima primene smole nisu postignute značajnije konverzije glicerida. Generalno, anjonske smole su pokazale bolju katalitičku aktivnost od katjonskih (Shibasaki-Kitakawa i sar., 2007).

Kalcinirani Mg-Al hidrotalciti se, takođe, preporučuju kao čvrsti bazni katalizatori reakcije metanolize (Cantrell i sar., 2005; Xie i sar., 2005). Kalcinirani hidrotalciti sa molskim odnosom Mg/Al 3,0, dobijeni kalcinacijom na temperaturi 500 °C imaju najveću katalitičku aktivnost. U toku kalcinacije dolazi do razgradnje hidrotalcita do mešavine Mg i Al oksida, povećanja baznosti, a samim tim i katalitičke aktivnosti (Xie i sar., 2005). Prinos metil estara ulja soje u prisustvu kalciniranog hidrotalcita znatno je veći na temperaturama višim od 100 °C (Di Serio i sar., 2006).

Iako alumina nema katalitičku aktivnost (Cantrell i sar., 2005; Di Serio i sar., 2006; Ebiura i sar., 2005), katalizatori tipa alumine kao nosač za različita jedinjenja (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pokazala su dobru katalitičku aktivnost u reakciji metanolize (Ebiura i sar., 2005; Kim i sar., 2004; Xie i sar., 2006).

Alkilguanidini, kao jake organske baze, efikasni su katalizatori metanolize triglicerida u homogenom sistemu (Schuchardt i sar., 1995). U heterogenoj metanolizi ulja soje korišćeni su alkilguanidini imobilisani na modifikovanom polistirenu i silikatu MCM-41, kao i unutar zeolita Y i sol-gel matrica SiO<sub>2</sub> (Sercheli i sar., 1999). Najveću efikasnost u katalizi imaju alkilguanidini imobilisani na polistirenu, a najmanju inkorporirani u zeolitu Y zbog otežane difuzije triglicerida kroz mikroporoznu strukturu zeolita. Neočekivano dobra katalitička aktivnost alkilguanidina u sol-gel matricama SiO<sub>2</sub> posledica je rušenja amorfne strukture nosača i oslobađanja katalizatora, tako da se zapravo radi o homogenoj katalizi.

Reakcija metanolize može biti katalizovana i metalima, zbog čega treba voditi računa pri projektovanju reaktora i interpretaciji rezultata sa nisko aktivnim katalizatorima. Nakon 24 h reakcije na 120 °C, najveći prinos metil estara ulja soje ostvaren je u prisustvu nikla i paladijuma (53 i 29 %), a vrlo mali u prisustvu livenog gvožđa i čelika (3,1 i 3,9 %) (Suppes i sar., 2004). Li i Xie (2006) su pratili metanolizu ulja soje katalizovanu čistim metalima i metalima kombinovanim sa jodom. Pri optimalnim uslovima reakcije, Pb i Zn imaju najveću katalitičku aktivnost, dok Fe,

Sn, Cu i Al nisu efikasni kao katalizatori (ostvareni stepen konverzije je u intervalu 3 do 9 %). Katalitička aktivnost metala značajno se menja njihovom kombinacijom sa jodom. U prisustvu Pb/J<sub>2</sub> reakcija se ne odigrava, dok se upotrebom Zn/J<sub>2</sub> ostvaruje 96 % konverzija.

U novijim istraživanjima su, kao heterogeni katalizatori metanolize, ispitivana jedinjenja tipa ZnO i K<sub>2</sub>O na alumosilikatnom nosaču dobijeni primenom sol-gel postupka (Lukić, 2007). U natkritičnim uslovima metanolize ulja suncokreta bolju katalitičku aktivnost pokazao je katalizator sa K<sub>2</sub>O kao aktivnom komponentom (prinos metil estara 92 % za 15 minuta reakcije), dok je aktivnost katalizatora sa ZnO znatno slabija (prinos od 92,3% za 4 h reakcije).

Na osnovu pregleda istraživanja heterogeno katalizovane metanolize zaključuje se da se pažnja istraživača uglavnom skoncentrisana na bazna jedinjenja. Značaj čvrstih kiselih katalizatora u metanolizi biljnih ulja smanjena je zbog malih brzina reakcije i neželjene reakcije dehidracije glicerola i nastajanja akroleina i vode. Kisela heterogena metanoliza je aktuelna sa aspekta dobijanja biodizela iz ulja sa velikim sadržajem SMK. Kao kiseli čvrsti katalizatori u istraživanjima su korišćeni modifikovani oksidi, gline, neki zeoliti i kiseli oblici nekih smola.

Najveći stepen konverzije (preko 90 %) u metanolizi ulja soje i esterifikaciji *n*-oktanske kiseline u protočnom reaktoru ostvaren je u prisustvu WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Furuta i sar., 2004). U metanolizi sirovog palminog i kokosovog ulja najveći prinos metil estara (90,3 i 86,3 %, respektivno) dobijen je korišćenjem SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> (Jitputti i sar., 2006).

Dobri rezultati su postignuti primenom amfoternih oksida TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> katalizatora, zbog njihove istovremene aktivnosti u metanolizi triglicerida i esterifikaciji SMK (Furuta i sar., 2006).

## 5.2. Reakcioni uslovi heterogeno katalizovane metanolize

Heterogeno katalizovana metanoliza je izvođena pri vrlo različitim reakcionim uslovima (tabela 5.1). Prinos metil estara i brzina heterogeno katalizovane metanolize zavise od velikog broja faktora, a najznačajniji su: molski odnos metanol-ulje, temperatura reakcije, čistoća reaktanata, intenzitet mešanja i vrsta, količina i priprema katalizatora.

### 5.2.1. Molski odnos metanol-ulje

Heterogeno katalizovana metanoliza, kao i homogeno katalizovana, izvodi se pri većem molskom odnosu metanola i ulja od stehiometrijski potrebnog. Heterogeno katalizovana metanoliza je ispitivana u opsegu molskih odnosa 4,5:1 do 275:1. Reakcija metanolize odvija se između metanola adsorbovanog na aktivnim mestima katalizatora i triglicerida iz tečne faze po Eley-Rideal mehanizmu, pri čemu je limitirajući stupanj adsorpcija metanola (Dossin i sar., 2006b). Povećanjem molskog odnosa metanol-ulje, povećava se pogonska sila adsorpcije metanola, a samim tim i brzina reakcije.

Povećanje molskog odnosa metanol-ulje utiče na brzinu reakcije metanolize do određene vrednosti, iznad koje nema uticaja na prinos metil estara (Xie i sar., 2005, 2006). U slučaju metanolize na visokim temperaturama, vrednost optimalnog molskog odnosa je veća. Na primer, za metanolizu katalizovanu CaO optimalni molski odnos iznosi 41:1 (Demirbaş, 2007), a u slučaju MgO katalizovane metanolize 36:1 (Wang i Yang, 2007).

### 5.2.2. Količina katalizatora

S obzirom na činjenicu da se heterogeno katalizovana metanoliza odigrava na aktivnim mestima na površini čvrstog katalizatora, njegova količina jako utiče na brzinu reakcije i prinos metil estara. Generalno, heterogeno katalizovana metanoliza se odigrava u prisustvu veće količine katalizatora u odnosu na homogeno katalizovanu. U zavisnosti od vrste katalizatora, heterogeno katalizovana metanoliza ispitivana je u širokom opsegu količine katalizatora (do 40 % računato na masu ulja). Brzina reakcije i stepen konverzije glicerida povećavaju se povećanjem količine katalizatora do određene vrednosti, iznad koje se stepen konverzije bitno ne menja (Wang i Yang, 2007) ili čak dolazi do smanjenja konverzije triglicerida, što se pripisuje lošijem mešanju reakcione smeše, u prisustvu velike količine čvrste faze (Xie i sar., 2005, 2006).

### 5.2.3. Čistoća reaktanata

Na prinos metil estara u heterogeno katalizovanoj metanolizi utiče čistoća reaktanata, prvenstveno prisustvo SMK i vode. Kao i u slučaju homogene katalize, njihov uticaj zavisi od vrste katalizatora. Iako se vrlo mali broj istraživanja heterogeno katalizovane metanolize bavilo ovim problemima, generalni zaključak je da su bazni heterogeni katalizatori osetljivi na prisustvo vode i SMK u reakcionoj smeši, dok se kiseli katalizatori mogu koristiti u metanolizi ulja sa većim sadržajem SMK.

Interesantna su zapažanja uticaja prisustva vode i SMK na metanolizu katalizovanu CaO i jedinjenjima tipa soli alkalnih metala na alumini i metali kombinovani sa jodom. Prisustvo vode u količini do 2,03 %, računato na masu ulja povećava prinos MEMK i brzinu reakcije metanolize biljnih ulja katalizovane CaO (Liu i sar., 2008). Povećanjem udela vode i SMK do 1,5 % u metanolizi ulja soje katalizovanoj Zn/J<sub>2</sub> dolazi do smanjenja konverzije, ali ne tako značajnog (Li i Xie, 2006). Stepenn konverzije trioleina u metanolizi katalizovanoj K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se beznačajno menja sa povećanjem udela vode do 1 % (Ebiura i sar., 2005).

### 5.2.4. Temperatura reakcije

Temperatura predstavlja jedan od najznačajnijih faktora koji utiču na brzinu reakcije metanolize. Heterogeno katalizovana metanoliza ispitivana je u širokom opsegu temperatura: od sobne (Reddy i sar., 2006) do 260 °C (Wang i Yang, 2007). Najveći broj ispitivanja izveden je na temperaturi ključanja metanola.

Optimalna temperatura u prvom redu zavisi od vrste katalizatora i njegove pripreme. Na sobnoj temperaturi, aktivnost MgO je vrlo mala (ostvareni stepen konverzije 6 %) (Reddy i sar., 2006), na temperaturi 60 °C stepen konverzije iznosi oko 20 % (Lopez i sar., 2005), dok se na temperaturi 260 °C ostvaruje potpuna konverzija za 10 minuta (Wang i Yang, 2007). Na nižim temperaturama kataliza se odigrava na baznim mestima najveće jačine, dok na višim temperaturama aktivna postaju i mesta srednje jačine (Di Serio i sar., 2006).

### 5.2.5. Intenzitet mešanja

Reakciona smeša heterogeno katalizovane metanolize je najmanje trofazni sistem, koji se sastoji iz čvrste faze (heterogeni katalizator) i dve nemešljive tečne faze (ulje i metanol). Reakcija se odigrava na aktivnim mestima čvrstog katalizatora nakon adsorpcije alkohola i glicerida na dva susedna aktivna centra katalize (Dossin i sar., 2006b). Mešanje reakcione smeše je stoga jako bitno, jer omogućuje bolji kontakt između reaktanata i čvrstog katalizatora (Xie i sar., 2005, 2006, 2007) i suspendovanje čvrstog katalizatora u reakcionoj smeši, čime se broj raspoloživih aktivnih centara katalize povećava. Metanoliza ulja soje katalizovana Mg-Al hidrotalcitima i KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ispitivana je pri brzini mešanja 100 i 600 min<sup>-1</sup>. U prisustvu hidrotalcita, ostvareni stepen konverzije iznosio je 34,8 % nakon 9 h reakcije pri manjoj brzini mešanja, dok je pri intenzivnijem mešanju postignuta 65,8 % konverzija (Xie i sar., 2006). U slučaju KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stepen konverzije nakon 7 h reakcije je iznosio 46,5 % pri brzini mešanja 100 min<sup>-1</sup>, a 87,4 % pri brzini mešanja 600 min<sup>-1</sup> (Xie i sar., 2006). Minimalan broj obrtaja mešalice koji obezbeđuje idealno mešanje reakcione smeše i potpuno suspendovanje čvrste faze u šaržnom reaktoru zavisi od prečnika impelera i čestica katalizatora, količine katalizatora i gustine tečne faze i katalizatora (Dossin i sar., 2006b).

### 5.2.6. Priprema katalizatora

Aktivnost katalizatora se može povećati odgovarajućim pretretmanom, koji se uglavnom sastoji u kalcinaciji na odgovarajućoj temperaturi. U slučaju baznih katalizatora na ovaj način povećava se njihova baznost, odnosno koncentracija i jačina baznih mesta. Optimalna temperatura kalcinacije zavisi od vrste katalizatora.

Katalitička aktivnost CaO zavisi od načina čuvanja i može se povećati kalcinacijom na odgovarajućoj temperaturi. U kontaktu CaO sa vazduhom, na baznim mestima brzo dolazi do hemisorpcije CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O i nastajanja CaCO<sub>3</sub> i Ca(OH)<sub>2</sub>, čime se smanjuje broj aktivnih centara

katalize (Granados i sar., 2007; Hattori, 1995). Kalcinacijom CaO dolazi do povećanja njegove katalitičke aktivnosti usled desorpcije CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O i regeneracije baznih mesta, aktivnih centara katalize. Prema Granados i sar. (2007), optimalna temperatura kalcinacije, posmatrano preko prinosa metil estara (>90%), iznosi 700 °C. Na nižoj temperaturi kalcinacije (500 °C) dolazi samo do dehidratacije Ca(OH)<sub>2</sub>, a na temperaturi 700 °C i do izdvajanja CO<sub>2</sub>, čime se bazna mesta oslobađaju za katalitičku aktivnost. Očigledno je da hemisorpcija CO<sub>2</sub> ima negativniji uticaj na katalitičku aktivnost CaO u odnosu na H<sub>2</sub>O (Granados i sar., 2007).

Katalitička aktivnost MgO dobijenog kalcinacijom Mg(OH)<sub>2</sub> se povećava ako se kalcinacija izvrši na 550 °C a ne na 450 °C (Leclercq i sar., 2001).

Optimalna temperatura kalcinacije KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za katalitičku aktivnost u metanolizi ulja soje iznosila je 500 °C. Ostvareni stepen konverzije je znatno manji u slučaju primene oblika kalciniranih na nižim i višim temperaturama, što se objašnjava smanjenjem koncentracije K<sub>2</sub>O (izdvojenog iz KNO<sub>3</sub>) i površinskih Al-O-K grupa, odgovornih za katalitičku aktivnost (Xie i sar., 2006).

### 5.3. Kinetika heterogeno katalizovane metanolize

Kinetika heterogeno katalizovane metanolize je vrlo malo proučavana. Prva istraživanja odnose se na kinetiku heterogeno katalizovane alkoholize etil acetata (Dossin i sar., 2006a,b; Hattori i sar., 2000). Kao što je već rečeno, Hattori i sar. (2000) su pretpostavili mehanizam koji se sastoji iz pet stupnja, a Dossin i sar. (2006a,b) Eley-Rideal-ov mehanizam u tečnoj fazi, sa adsorpcijom metanola na aktivnim centrima katalizatora (MgO) kao limitirajućim stupnjem. Izračunate vrednosti energije aktivacije i preeksponencijalnog faktora adsorpcije metanola na aktivnim mestima katalize iznose 20 kJ/mol i 0,148 m<sup>3</sup>/(kg<sub>kat</sub>s) (Dossin i sar., 2006b).

Kinetika metanolize trioleina katalizovane MgO opisana je primenom Eley-Rideal-ovog mehanizma u tečnoj fazi na tri uzastopne reakcije metanolize i adsorpcijom metanola na aktivnim centrima katalizatora kao limitirajućim stupnjem (Dossin i sar., 2006a,b). Pretpostavljeno je da energija aktivacije i preeksponencijalni faktor adsorpcije metanola za sve tri reakcije metanolize glicerida imaju istu vrednost kao i u slučaju metanolize etil acetata. Ovaj kinetički model je korišćen u simulaciji industrijskog dobijanja metil estara procesom metanolize trioleina u prisustvu MgO u suspenziji u kontinualnom reaktoru (Dossin i sar., 2006a).

Kinetika ukupne reakcije metanolize ulja soje u prisustvu nano-MgO na temperaturama 200–260 °C, opisana je jednostavnim matematičkim modelom kinetike reakcije prvog reda u odnosu na TG. Primenom ovog modela postignuto je dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima. Izračunata vrednost energije aktivacije ukupne reakcije metanolize iznosi 75,94 kJ/mol i manja je u odnosu na energiju aktivacije nekatalizovane metanolize pri istim reakcionim uslovima (Wang i Yang, 2007).

Brzina reakcije metanolize ulja soje katalizovane CaO zavisi od koncentracije TG u reakcionoj smeši, a kinetički model reakcije se menja sa povećanjem udela MEMK u reakcionoj smeši. Za opisivanje kinetike reakcije u početnom periodu primenjen je model reakcije nultog reda, a u kasnijoj fazi model reakcije prvog reda u odnosu na TG (Kouzu i sar., 2007). Za opisivanje kinetike metanolize ulja soje katalizovane oksidima metala Singh i sar. (2007a) preporučuju model reakcije prvog reda u odnosu na metanol.

Tabela 5.1 Literaturni pregled primenjenih reakcionih uslova heterogeno katalizovane metanolize oksidima, hidroksidima i solima metala

Ulje	Količina (% na masu ulja), karakteristike i priprema katalizatora	Reakcioni uslovi			Sadržaj MEMK (konverzija),%	Ref.	
		T, °C	Molski odnos	Reaktor, mešanje			Vreme, h
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>CaO</b>							
Ulje suncokreta	1; Kalcinacija na T, °C: 200 500 700	60	13:1	Trogrli šaržni reaktor, 1000 min <sup>-1</sup>	1,5	<10 30 >90	Granados i sar. (2007)
Ulje suncokreta	0,3–5;	192– 252	6:1 – 41:1	Autoklav, 100 ml, sa magnetnom mešalicom	do 0,5	≈100 <sup>a</sup>	Demirbas (2007)
Ulje repice	≈ 0,84; -	65	4,5:1	Dvogrli balon sa mešanjem Sud u ultrazvučnoj kadi (300W, 25 kHz)	2,5	>90 75	Gryglewicz (1999)
Ulje soje	≈ 1,3; laboratorijski (1 m <sup>2</sup> /g i 43 nm) nanokristalni CaO (20 i 90 m <sup>2</sup> /g i 20 i 40 nm; prah, pelete i granule)	23–25	≈75:1	Kiveta sa okruglim dnom i magnetnom mešalicom	12 24	(2) (> 99)	Reddy i sar. (2006)
<b>MgO</b>							
Ulje repice	≈ 0,6; -	65	4,5:1	Dvogrli balon sa mešanjem	-	Nema katalitičku aktivnost	Gryglewicz (1999)
Ulje soje	1; -	23–25	≈75:1	Kiveta sa okruglim dnom i magnetnom mešalicom	24	(6)	Reddy i sar. (2006)
Ulje repice	10; Kalcinacija na vazduhu ili u azotu na T, °C: 450 (300 m <sup>2</sup> /g) 550	65	6:1 – 75:1	Šaržni reaktor (100 ml) sa magnetnom mešalicom (700 min <sup>-1</sup> )	22 1	(65–69) (35–37)	Leclercq i sar. (2001)
Triacetin	2; 0,45 m <sup>2</sup> /g	60	6:1	-	8	(18)	Lopez i sar. (2005)
Ulje suncokreta	1; -	60	6:1	Šaržni reaktor (500 ml) sa mešanjem (600 min <sup>-1</sup> )	8	(11)	Vicente i sar. (1998)
Ulje soje	5, 10 Komercijalni (36 m <sup>2</sup> /g; 11,5 nm) Dobijen iz 1 M Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (134 m <sup>2</sup> /g; 7,7 nm) Kalcinacijom Mg(OH) <sub>2</sub> na 400 °C (214 m <sup>2</sup> /g; 11,5 nm) Kalcinacijom (MgCO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> *Mg(OH) <sub>2</sub> na 400 °C (229 m <sup>2</sup> /g; 6,5 nm)	100 180 200	6:1 12:1 12:1	Termostatirani sud sa mešanjem	3 1 1	10–35 73–90 80–90	Di Serrio i sar. (2006)
Ulje soje	0,5–5; Nano-MgO (60nm); -	200– 260	6:1 – 36:1	Autoklav sa magnetnom mešalicom 1000 min <sup>-1</sup> )	0,5	≈100 <sup>b</sup>	Wang i Yang (2007)

Nastavak tabele 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>ZnO</b>							
Sirovo ulje palme i kokosa	3	200 °C	6:1	Šaržni reaktor (300 ml) sa mešanjem (350 min <sup>-1</sup> )	4	86,1 (palmino) 77,5 (kokosovo)	Jitputti i sar. (2006)
Ulje soje	10; 149 μm	120	6:1	Hermetički zatvorena čelična fiola	24	80	Suppes i sar. (2004)
<b>Ba(OH)<sub>2</sub></b>							
Ulje repice	2,6; -	65	4,5:1	Dvogrli balon sa mešanjem Sud u ultrazvučnoj kadi (300W, 25 kHz)	2,5 1	>90	Gryglewicz (1999)
Ulje repice	10; Kalcinacija oktahidratnog oblika na 473 K pod vakuumom	65	6:1	Šaržni reaktor (100 ml) sa magnetnom mešalicom (700 min <sup>-1</sup> )	1	-	Leclercq i sar. (2001)
Ulje repice	0,5 i 1,5; Monohidratni oblik	65 i 103 <sup>d</sup>	9:1, 18:1 i 30:1	Laboratorijski reaktor sa mešanjem; konvencijalno i mikrotalasno zagrevanje	0,1 do 1	99	Mazzocchia i sar. (2002)
Ulje repice	1,5; Ba(OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O; α Ba(OH) <sub>2</sub> (sušenjem Ba(OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O na 300 °C) βBa(OH) <sub>2</sub> (sušenjem Ba(OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O na 200 °C)	65	9:1 i 18:1	Laboratorijski reaktor sa mešanjem; konvencijalno i mikrotalasno zagrevanje	0,1 do 3	≈100	Mazzocchia i sar. (2004b)
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>							
Ulje repice	2,6; -	65	4,5:1	Dvogrli balon sa mešanjem	-	Nema katalitičku aktivnost	Gryglewicz (1999)
<b>CaCO<sub>3</sub></b>							
Ulje soje		240 260	19:1	Reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora	≈0,3	(78) (>95)	Suppes i sar. (2001)
Ulje soje	10; 149 μm	120	6:1	Hermetički zatvorena čelična fiola	24	1,7	Suppes i sar. (2004)
<b>ZnCO<sub>3</sub></b>							
Ulje soje	10; 149 μm	120	6:1	Hermetički zatvorena čelična fiola	24	9,3	Suppes i sar. (2004)

Nastavak tabele 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Titanosilikat ETS -10 i oblici modifikovani jonskom izmenom</b>							
Ulje soje	10; ETS-10 (326 m <sup>2</sup> /g; 0,159 cm <sup>3</sup> /g), ETS-10(K), ETS-10(Cs) i ETS-10(K, Cs)	<u>60</u> 120 150	6:1	Hermetički zatvorena čelična fiola	24	<u>(67–81)</u> (84–95) (88–96)	Suppes i sar. (2004)
Triacetin	2; <u>ETS-10(H) (441 m<sup>2</sup>/g) –, kalcinacija na 200 °C</u> ETS-10(Na, K) (227 m <sup>2</sup> /g), kalcinacija na 500 °C	60	6:1	-	8	<u>(&lt;10)</u> (99)	Lopez i sar. (2005)
<b>Fožasit NaX i modifikovani oblici</b>							
Ulje soje	10; NaX (591 m <sup>2</sup> /g; 0,299 cm <sup>3</sup> /g), 3(NaO/NaX)	<u>60</u> 120 150	6:1	Hermetički zatvorena čelična fiola	24	<u>(8–10)</u> (15–94) (24–96)	Suppes i sar. (2004)
Ulje repice	10; NaCs(x)X, x =0, 34, 43, 54	65	275:1	Šaržni reaktor (100 ml) sa magnetnom mešalicom (700 min <sup>-1</sup> )	22	(9–70)	Leclercq i sar. (2001)
Ulje soje	3; KOH/NaX (2 – 4 μm)	65	10:1	Balon (100 ml) sa magnetnom mešalicom	8	(85,6)	Xie i sar. (2007)
<b>Jonoizmenjivačke smole</b>							
Triacetin	2 <u>Amberlist A15, kalcinacija na 90 °C</u> Nafion NR50	60	6:1	-	8	<u>(80)</u> (35)	Lopez i sar. (2005)
Ulje suncokreta	1; Amberlist A15, A26 i A27	60	6:1	Šaržni reaktor (500 ml) sa mešanjem (600 min <sup>-1</sup> )	8	(<1)	Vicente i sar. (1998)
Triolein <sup>e</sup>	20 i 40 <u>PK208</u> PA308, PA 306, PA306s i HPA25	50	3>1 – 20:1	Šaržni i kontinualni reaktor	4	<u>&lt;1</u> 80–100	Shibasaki-Kitakawa i sar. (2007)
<b>Montmorilonitne gline</b>							
Ulje repice	10 i 50 Montmorilonit KSF Montmorilonit K 10	170	9:1	Laboratorijski reaktor sa konvencijalnim i mikrotalasnim zagrevanje	1 do 9	74 <sup>f</sup>	Mazzocchia i sar. (2004a)



Nastavak tabele 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Mg-Al hidrotalciti</b>							
Glicerol tributirat	0,6	60	30:1	Šaržni reaktor sa mešanjem	3	(75)	Cantrell i sar. (2005)
Ulje soje	1–9; Kalcinisan na 500 °C	65	2:1 do 20:1	Balon sa mešanjem (100 i 600 min <sup>-1</sup> )	9	(67) <sup>g</sup>	Xie i sar. (2005)
Ulje soje	5 i 10; Kalcinisan na 500 °C	100 180 200	6:1 i 12:1	Termostatirani sud sa mešanjem	1	80 >90	Di Serio i sar. (2006)
<b>Soli alkalnih metala impregniranih na alumini</b>							
Triolein <sup>h</sup>	5; K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sušen na vazduhu (120 °C, 12 h) i pod vakuumom (0,001 Pa, 550 °C, 2 h) 5; LiNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sušen na vazduhu (120 °C, 12 h) i pod vakuumom (0,001 Pa, 400 °C, 2 h)	60	25:1	Šaržni reaktor, azotna atmosfera	1	93 85	Ebiura i sar. (2005)
Ulje soje	1–9; KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Kalcinisan na 500 °C	65	2:1 do 20:1	Balon sa mešanjem (100 i 600 min <sup>-1</sup> )	7	(87) <sup>i</sup>	Xie i sar. (2006)
Ulje soje <sup>j</sup>	2; Na/NaOH/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	9:1	Šaržni reaktor sa mešanjem (300 min <sup>-1</sup> )	2	94	Kim i sar. (2004)
<b>Alkilguanidini</b>							
Ulje soje	5 i 10 mol%, Imobilisani na: Polistirenu Silikatu MCM41 Zeolitu Y U sol-gel matricama SiO <sub>2</sub>	70	7:1	Dvogrli balon sa mešanjem	5	86–88 63–92 14 >83	Sercheli i sar. (1999)
<b>Metali</b>							
Ulje soje	10; Ni Pd	120	6:1	Hermetički zatvorena čelična fiola	24	53 29	Suppes i sar. (2004)
Ulje soje <sup>k</sup>	5; Ni i J <sub>2</sub> /Ni Pb i J <sub>2</sub> /Pb Zn i J <sub>2</sub> /Zn Fe i J <sub>2</sub> /Fe	65	42:1	Dvogrli balon sa mešanjem	26	(7) i (6) (55) i (0) (11) i (96) (9) i (0)	Li i Xie (2006)

<sup>a</sup> pri optimalnim uslovima: 252 °C, 240 bar, 41:1; <sup>b</sup> pri optimalnim uslovima: 260 °C, 240 bar, 36:1; <sup>c</sup> pritisak 50 bar; <sup>d</sup> pritisak 3,5 atm; <sup>e</sup> etanoliza; <sup>f</sup> pri optimalnim uslovima: 9:1; 10 % katalizatora <sup>g</sup> pri optimalnim uslovima: 15:1; 7,5 % katalizatora; <sup>h</sup> u prisustvu kosolventa THF; <sup>i</sup> pri optimalnim uslovima: 15:1; 6,5 % katalizatora; <sup>j</sup> u prisustvu kosolventa *n*-heksana; <sup>k</sup> u prisustvu kosolventa dimetil sulfoksida

## 5.4. Mogućnosti unapređenja heterogeno katalizovane metanolize

Brzina reakcije heterogeno katalizovane metanolize je relativno mala, zbog difuzionih ograničenja u višefaznoj reakcionoj smeši. Povećanje brzine reakcije heterogeno katalizovane metanolize može se postići upotrebom rastvarača, koji doprinose boljoj rastvorljivosti ulja i metanola, čime se ostvaruje njihov bolji kontakt sa čvrstim katalizatorom. Pozitivan efekat tetrahidrofurana je potvrđen u metanolizi katalizovanoj CaO (Gryglewicz, 1999; Reddy i sar., 2006) i  $K_2CO_3/Al_2O_3$  (Ebiura i sar., 2005) i *n*-heksana u prisustvu Na/NaOH/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  (Kim i sar., 2004). Stepenn konverzije triglicerida ulja soje u metanolizi katalizovanoj Zn/ $J_2$  se povećava za 10 % ako se reakcionoj smeši doda dimetil sulfoksid (Li i Xie, 2006).

Maseno-prenosna ograničenja mogu biti prevaziđena primenom ultrazvuka. Kad je katalizator delimično rastvoran ( $Ba(OH)_2$ ) ili stvara koloidne suspenzije ( $Ca(CH_3O)_2$ ), brzina reakcije metanolize se povećava korišćenjem ultrazvuka (Gryglewicz, 1999).

Mikrotalasno zagrevanje omogućava ostvarivanje većeg stepena konverzije triglicerida u kraćem vremenskom periodu (Mazzocchia i sar., 2002, 2004a,b). Metanoliza ulja repice u prisustvu NaOH i  $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$  pri mikrotalasnom zagrevanju daje približno isti prinos metilestara, dok se pri konvencionalnom zagrevanju veći prinos metilestara ostvaruje u homogenoj katalizi u prisustvu natrijum hidroksida. Pored toga, mešanje nije tako značajno pri mikrotalasnom zagrevanju, a potrošnja energije je veoma mala (Mazzocchia i sar., 2002).

## 5.5. Reciklisanje katalizatora

Jedna od prednosti heterogeno katalizovane metanolize je mogućnost izdvajanja katalizatora iz reakcione smeše i njegovog ponovnog korišćenja. Zavisno od vrste katalizatora, pri ponovnom korišćenju može doći do smanjenja aktivnosti.

CaO je korišćen u osam uzastopnih ciklusa metanolize ulja suncokreta bez regeneracije aktivnosti između ciklusa (Granados i sar., 2007). Katalitička aktivnost CaO smanjena je samo u drugom ciklusu (prinos metil estara opao je sa 90 % na 80 %), posle kojeg je prinos metil estara u svim sledećim ciklusima iznosio 80 %. Broj ciklusa u kojima CaO zadržava svoju katalitičku aktivnost zavisi od kvaliteta ulja. U slučaju metanolize rafinisanog ulja soje moguće je njegovo reciklisanje u osam ciklusa bez smanjenja prinosa metil estara, dok se pri metanolizi nerafinisanog ulja katalitička aktivnost CaO smanjuje u četvrtom ciklusu. Autori smatraju da je uzrok dezaktivacije katalizatora veći sadržaj SMK u sirovom ulju (Reddy i sar., 2006).

Pojedini katalizatori ne mogu biti direktno reciklisani bez prethodne regeneracije njihove aktivnosti. Adekvatnom regeneracijom, anjonske smole PA 306s, KOH/NaX zeolita i  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  mogu biti ponovo korišćene u reakciji alkoholize bez smanjenja njihove katalitičke aktivnosti (Jitputti i sar., 2006; Shibasaki-Kitakawa i sar., 2006; Xie i sar., 2007).

U slučaju reciklisanja katjonske smole Nafion NR50 u metanolizi triacetina zabeleženi su jako interesantni rezultati. Katalitička aktivnost se najpre povećala, a potom smanjila, ali ne ispod aktivnosti svežeg katalizatora, ispoljavajući optimum u trećem ciklusu. Ovakvo ponašanje autori pripisuju povećanju aktivne površine smole kao posledica njenog bubrenja u reakcionoj smeši (Lopez i sar., 2005).



## 6. EKOLOŠKI I EKONOMSKI ASPEKTI PRIMENE BIODIZELA

Generalno, problematika biodizela, se može posmatrati sa četiri aspekta: tehničkog, energetskog, ekološkog i ekonomskog. Za potpuno sagledavanje ekoloških i ekonomskih aspekata neophodno je ukratko spomenuti tehničke i energetske prednosti primene biodizela.

Sa tehničkog aspekta, biodizel predstavlja visokokvalitetno gorivo za dizel motore, kao posledica sledećih karakteristika:

- obezbeđuje bolje paljenje i mazivost motora u odnosu na fosilni dizel, što znači veću efikasnost i trajnost;
- jednostavno rukovanje: tačka kjućanja oko 150 °C (fosilni dizel oko 70 °C);
- ne zahteva prepravke na motorima i
- nije potrebno menjati postojeće transportne i skladišne sisteme.

Ovome je u velikoj meri doprineo dobro definisan standard kvaliteta biodizela. Standard EN 14214 (2003) definisan od strane Evropskog komiteta za standardizaciju (CEN) važi u zemljama članicama Evropske unije (tabela 6.1), a mnoge zemlje imaju i svoje nacionalne standarde.

Tabela 6.1 EN 14214 standard kvaliteta biodizela i metode analize ([http://biodiesel.nu/EN14214\\_n.html](http://biodiesel.nu/EN14214_n.html))

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

S obzirom na organsku prirodu biodizela treba voditi računa o uslovima čuvanja i skladištenja. Stabilnost biodizela pri skladištenju zavisi od temperature i prisustva vazduha, dok je uticaj vode beznačajan. Ispitivanja stepena degradacije biodizela u periodu od godinu dana pokazuju da je on stabilan na temperaturama do 20 °C nezavisno od prisustva vazduha. Na višim temperaturama (40 °C) dolazi do degradacije biodizela samo u kontaktu sa vazduhom (Leung i sar., 2006).

Energetski aspekt primene biodizela može se sažeti u dve činjenice:

- osnovna sirovina za dobijanje biodizela je obnovljiva, pa je i biodizel obnovljiv izvor energije i
- primenom biodizela smanjuje se potreba za fosilnim dizelom, samim tim i za uvozom nafte, čime se umanjuje i rizik u snabdevanju.

## 6.1. Ekološki aspekti primene biodizela

Posmatrano sa stanovišta očuvanja životne sredine, zamena fosilnog dizela D-2 biodizelom ima niz prednosti. U odnosu na fosilni dizel, biodizel je netoksičan i biodegradabilan: stepen biološke razgradnje fosilnog dizela je 50 %, a biodizela 98 % za tri nedelje (Williamson i Badr, 1998). Sagorevanjem biodizela oslobađaju se manje količine CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, nesagorelih ugljovodonika čađi i dr. čvrstih čestica. U tabeli 6.2 dato je poređenje produkata sagorevanja čistog biodizela (B100) i mešavine biodizel-dizel u poređenju sa fosilnim dizelom.

Tabela 6.2 Poređenje produkata sagorevanja (u %) čistog biodizela (B100) i mešavine biodizel-dizel (B20) u poređenju sa fosilnim dizelom (Kiss i sar., 2006)

Emisija, %	B100	B20
Nesagoreli ugljovodonici	-67	-20
Ugljenik (II) oksid	-48	-12
Ugljenik (IV) oksid	-79	-16
Čvrste čestice	-47	-12
Oksidi azota	+10	+2
Oksidi sumpora	-100	-20
Polciklični aromatični ugljovodonici (PAU)	-80	-13
Nitrovani PAU	-50	-90

Biodizel sadrži 10–11 % kiseonika (Srivastava i Prasad, 2000), zbog čega je njegovo sagorevanje u motorima potpuno, a emisija CO i nesagorelih ugljovodonika smanjena u odnosu na fosilni dizel. Smanjena emisija SO<sub>2</sub> pri sagorevanju biodizela posledica je vrlo malog sadržaja sumpora (0,01 %) (Srivastava i Prasad, 2000).

Generalno, emisija gasova, koje izazivaju "efekat staklene bašte" i doprinose globalnom zagrevanju, pri sagorevanju biodizela je smanjena za 22–59 % u odnosu na emisiju pri sagorevanju fosilnog dizela (Frondele i Peters, 2007). Pojedinačni doprinos gasova ovakvom pozitivnom efektu je različit. Količine CO<sub>2</sub>, koji se emituje pri sagorevanju biodizela odgovaraju količinama koje uljarice vežu iz atmosfere u toku svog životnog ciklusa. To praktično znači da je biodizel neutralan u odnosu na CO<sub>2</sub>. Emisija azotnih oksida pri sagorevanju biodizela je povećana u odnosu na fosilni dizel. Istraživači smatraju da se ovaj problem može rešiti dodavanjem aditiva u biodizel (Bozbas, 2008).

S druge strane, za uspešno gajenje uljarica neophoda je primena pesticida i đubriva. Primenom pesticida dolazi do zagađenja površinskih voda, dok đubriva remete kiselinsko-baznu ravnotežu zemljišta dovodeći do acidifikacije i izazivaju eutrofikaciju površinskih voda (Frondele i Peters, 2007).

U postupcima dobijanja biodizela mogu se koristiti korišćena i otpadna ulja, čime se rešava problem njihovog odlaganja, a cena dobijanja biodizela smanjuje. Ova istraživanja su još uvek na laboratorijskom nivou.

## 6.2. Ekonomski aspekti primene biodizela

Ekonomski aspekti primene biodizela su najinteresantniji i mogu se razmatrati sa stanovišta mikro i makro ekonomije.

Sa mikroekonomskog aspekta treba imati u vidu relativno jeftinu sirovinu, biljno ulje kao i korišćeno ulje iz prehrambene industrije, ugostiteljstva i domaćinstava. Ovome treba dodati i relativno jeftinu tehnologiju prerade.

Makroekonomski aspekt je možda još značajniji i obuhvata:

- supstituciju uvoza nafte i naftinih derivata domaćim proizvodima i smanjenje zavisnosti makroekonomskih parametara od spoljnih faktora,
- povećanje deviznih rezervi,
- podsticaj za otvaranje novih radnih mesta,
- povećanje industrijske proizvodnje,
- dodatno prelivanje sredstava ka poljoprivredi i
- doprinos ekonomskom razvoju ruralnih sredina.

U sadašnjim uslovima proizvodnje biodizela teško se može govoriti o konkurentnoj ceni biodizela u odnosu na fosilni dizel. Postoje više načina da se cena biodizela smanji.

Imajući u vidu činjenicu da u ukupnoj proizvodnji biodizela uljna sirovina učestvuje sa više od 80 % (Haas i sar., 2006), jedan od načina smanjenje cene dobijanja biodizela jeste upotreba jeftinih sirovina (korišćena, otpadna i nejestiva ulja).

Drugi, možda značajniji način, jeste ukidanje akciza na biodizel i uvođenje subvencija u poljoprivrednoj proizvodnji uljarica, na osnovu zakonske regulative kojom se reguliše potrošnja obnovljivih izvora energije. U tom smislu, a sa ciljem ratifikacije *Kyoto Protocol-a*, Evropski parlament i Savet su usvojili Direktive 2003/30/EC (08.05.2003) i 2003/96/EC (27.10.2003), kojima se zemlje članice EU obavezuju da obezbede minimalne proporcije biogoriva i ostalih obnovljivih goriva na svojim tržištima, a daje im se i mogućnost da biogorivo oslobode oporezivanja. Ugovorom o energetske zajednici, čiji potpisnik je i naša država, svaka država potpisnica je u obavezi da dostavi svoje planove o korišćenju biogoriva u skladu sa Direktivom 2003/30/EC.

Sve ovo je u uticalo da se cena biodizela približi ceni dizela fosilnog porekla. Prema podacima Ministarstva energije SAD iz marta 2007. godine cene biodizela i njegovih mešavina sa dizelom D-2 su vrlo bliske ceni dizela D-2 ([http://www.eere.energy.gov/afdc/resources/pricereport/pdfs/afpr\\_mar\\_07.pdf](http://www.eere.energy.gov/afdc/resources/pricereport/pdfs/afpr_mar_07.pdf)):

Prva fabrika biodizela u našoj zemlji „Victoria oil“ otvorena je u Šidu 2007. godine u okviru kompanije „Victoria group“, čiji kapacitet iznosi 100.000 t/god biodizela.



## 7. EKSPERIMENTALNI DEO

### 7.1. Reaktanti i katalizatori metanolize

U ispitivanjima su korišćena komercijalna jestiva ulja suncokreta proizvođača Sunce (Sombor) i Plima (Kruševac). Fizičke i hemijske karakteristike ulja date su u tabeli 7.1. Gustina i viskozitet su određivani piknometrom i rotacionim viskozimetrom (Visco Basic Plus v. 0.8, Fungilab s.a., Barcelona, Španija) na 20 °C. Kiselinski, jodni, saponifikacioni i estarski broj određivani su standardnim metodama za masti i ulja (AOCS, 1980).

Tabela 7.1. Karakteristike suncokretovog ulja

Karakteristika	Sunce	Plima
Gustina (kg/m <sup>3</sup> )	918,4	918,4
Viskozitet (mPas)	92,0	92,0
Kiselinski broj (mg KOH/g)	0,24	0,29
Saponifikacioni broj (mg KOH/g)	190	190
Estarski broj (mg KOH/g)	189,8	189,7
Jodni broj	129	139

Metanol, čistoće 99,5 % i 99,8 %, nabavljen je kod Zorka Pharma (Šabac) i Lachema (Neratovice, Republika Češka), respektivno.

Kao homogeni katalizator metanolize korišćen je KOH, čistoće 85 % (Merck-Alkaloid, Skoplje).

Kao heterogeni katalizatori metanoliza korišćeni su:

- MgO, čistoće 97 %. (Merck, Darmstadt, Nemačka),
- CaO, p.a. (Kemika, Zagreb),
- Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, p.a. (Centrohema, Beograd);
- Ca(OH)<sub>2</sub>, čistoće 96 % (Kemika, Zagreb) i
- CaCO<sub>3</sub>, čistoće 98 % i prečnika čestica 10 μm (Sigma Aldrich, Sent Luis, SAD).

### 7.2. Rastvarači i hemikalije

Metanol, *n*-heksan i 2-propanol, HPLC čistoće, nabavljeni su kod LAB-SCAN (Dablin, Irska).

Koncentrovana hlorovodonična kiselina i sumporna kiselina kupljene su kod Lachema (Neratovice, Republika Češka) i Zorka Pharme (Šabac), respektivno, dok su etil acetat, p.a. i *n*-heksan, p.a. nabavljeni kod Centrohema (Beograd).

Standardi smeše metil estara (palmitinske, stearinske, oleinske, linolne i linolenske kiseline, po 20 % od svakog estara), monoolein, diolein i triolein kupljeni su kod Sigma Aldrich (Sent Luis, SAD).

### 7.3. Priprema heterogenih katalizatora

MgO je pripreman kalcinacijom na temperaturi 600 °C u trajanju od 3 h, dok je CaO kalcinisan na temperaturama 300, 500, 550, 600, 700 i 900 °C u trajanju od 2 h. Ba(OH)<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O je sušen na temperaturi 200 °C, pod vakuumom 0,65 bar u trajanju od 10 h. Svi praškovi su nakon hlađenja u eksikatoru mleveni (3X3 minuta) u električnom mlinu za kafu (PS-299, Elite). Ca(OH)<sub>2</sub> je korišćen kao katalizator metanolize nakon mlevenja, dok je CaCO<sub>3</sub> korišćen bez



prethodne pripreme. Nakon pripreme, katalizatori su čuvani u tamnim, dobro zatvorenim, staklenim bočicama u eksikatoru u prisustvu peleta KOH.

## 7.4. Laboratorijska oprema i eksperimentalni uslovi

Hidrodinamička ispitivanja sistema metanol-ulje i ispitivanja homogeno katalizovane metanolize izvedena su u staklenom reaktoru, zapremine 1000 cm<sup>3</sup> i unutrašnjeg prečnika 100 mm. Reaktor je opremljen mešalicom sa dve ravne lopatice, prečnika 75 mm i širine 25 mm, postavljenom u sredini reaktora. Mešalica je udaljena od dna reaktora na 1/3 ukupne visine emulzije. Ukupna zapremina emulzije iznosila je 410 cm<sup>3</sup> i 820 cm<sup>3</sup>, a njena visina u reaktoru 57 i 108 mm, respektivno.

Ispitivanja heterogeno katalizovane metanolize izvedena su u troglrom staklenom balonu (zapremine 250 cm<sup>3</sup>), opremljenim kondenzatorom ili u čaši (zapremine 150 cm<sup>3</sup>). Reakciona smeša je mešana pomoću mehaničke mešalice sa dve ravne lopatice, prečnika 30 mm. Mešalice je postavljena u blizini dna suda, kako bi se obezbedilo efikasno mešanje celokupne količine čvrstog katalizatora.

Reaktor je postavljen u staklenu komoru, napunjenu vodom. Voda je cirkulisala kroz termostatirano kupatilo (Dema, Ilirska Bistrica, Slovenija) i komoru pomoću centrifugalne crpke (Echeim, Nemačka). Temperatura vode je održavana konstantnom na nivou  $\pm 0,1$  °C.

Snaga mešanja merena je pomoću vatmetra (Iskra, Kranj, Slovenija) i izračunavana oduzimanjem snage neopterećenog mešanja (mešanje u vazduhu) od snage mešanja emulzije pri istoj brzini mešanja. Broj obrtaja mešalice meren je pomoću optoelektronskog brojača (Laser, Leskovac) i održavan konstantnim na određenoj vrednosti pomoću regulatora napona električne energije. Eksperimenti su izvedeni pri brzini mešanja 60, 90, 120, 150 i 200 min<sup>-1</sup> u ispitivanjima hidrodinamike sistema metanol-ulje i homogeno katalizovane metanolize, odnosno pri 600 i 900 min<sup>-1</sup> u slučaju ispitivanja heterogeno katalizovane metanolize.

Svi eksperimenti su izvedeni na atmosferskom pritisku. Hidrodinamička ispitivanja izvedena su na temperaturi 20 °C, a metanoliza ulja suncokreta na 10, 20, 30 i 60 °C, u zavisnosti od korišćenog katalizatora. U većini eksperimenata je molski odnos metanol-ulje bio 6:1, a u nekim 9:1 i 20:1. Količina katalizatora iznosila je 1 %, računato na masu ulja, u homogeno, odnosno od 1 do 10 %, računato na masu ulja, u heterogeno katalizovanoj metanolizi.

### 7.4.1. Hidrodinamička ispitivanja sistema metanol-ulje u sudu sa mešanjem

Reaktor, u kome je sipana odmerena masa ulja (600 ili 300 g), postavljen je u staklenu komoru, radi termostatiranja ulja. Metanol (132 ili 66 g), termostatiran zasebno, dodat je ulju, nakon čega je uključena mešalica pri definisanom broju obrtaja. Pretpostavlja se da za 20 minuta mešanja nastaje stacionarno stanje stabilne emulzije, nakon čega su urađene fotografije emulzije i uzeti uzorci (oko 10 cm<sup>3</sup>) za određivanje sadržaja metanola u emulziji.

### 7.4.2. Homogeno katalizovana metanoliza suncokretovog ulja

U reaktor je najpre sipana odmerena masa ulja (600 ili 300 g) nakon čega je on postavljen u staklenu komoru radi termostatiranja ulja. Metanol (132 ili 66 g) u kome je rastvoren KOH (6 ili 3 g) termostatiran je zasebno, dodat ulju i odmah uključena mešalica pri definisanom broju obrtaja. U toku reakcije (u različitim vremenskim trenucima) pipetom su uzimani uzorci reakcione smeše (1 cm<sup>3</sup>), neutralisani rastvorom hlorovodonične kiseline (1:4) radi zaustavljanja reakcije i centrifugirani 5 minuta pri 5000 min<sup>-1</sup> (centrifuga Tehnica, Železniki, Slovenija). Uljno-metil estarski sloj uzorka je izdvojen i rastvoren u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) u odnosu 1:10, radi određivanja njegovog kvalitativnog sastava metodom tankoslojne hromatografije. Kvantitativni sastav metilestarskog sloja (razblaženja 1:200 u smeši 2-propanol/*n*-heksan 5:4 v/v) određivan je metodom tečne hromatografije.

### 7.4.3. Heterogeno katalizovana metanoliza suncokretovog ulja

Smeša metanola (mase 10,14 g) i katalizatora (mase od 0,4596 do 4,596 g) termostatirana je u reakcionom sudu uz mešanje u trajanju od 30 minuta. Odmerena masa ulja (45,96 g), termostatirana zasebno, dodata je u reakcioni sud u trenutku kad je mešalica isključena. U toku reakcije (u različitim vremenskim trenucima) mikropipetom su uzimani uzorci reakcione smeše (1 cm<sup>3</sup>). Radi zaustavljanja reakcije, zavisno od korišćenog katalizatora, uzorci su neutralisani potrebnom zapreminom rastvora H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mol/dm<sup>3</sup>) ili HCl (5 mol/dm<sup>3</sup>) i odmah centrifugirani 15 minuta na 3500 min<sup>-1</sup>. Kvantitativni sastav uljno-metil estarskog sloja (razblaženja 1:200 u smeši 2-propanol/*n*-heksan; 5:4 v/v) određivan je metodom tečne hromatografije (HPLC).

Pri ispitivanju uticaja molskog odnosa metanol-ulje na kinetiku metanolize, eksperimenti su izvedeni pri konstantnoj zapremini reakcione smeše i pri konstantnoj masi ulja, a u tabeli 7.2 date su početne mase ulja i metanola pri ovim eksperimentalnim uslovima.

Tabela 7.2 Početne mase reaktanata metanolize pri različitim molskim odnosima metanol-ulje

Reaktanti, g	Molski odnos metanol-ulje		
	6:1	9:1	20:1
	Konstantna zapremina reakcione smeše		
Ulje suncokreta	45,96	42,16	32,34
Metanol	10,14	13,92	23,74
	Konstantna početna masa ulja		
Ulje suncokreta	45,96	45,96	45,96
Metanol	10,14	15,21	33,81

## 7.5. Analitičke metode

### 7.5.1. Sastav reakcione smeše

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

#### Kvalitativni sastav

Za određivanje kvalitativnog sastava uljno-metil estarskog sloja reakcione smeše korišćena je metoda tankoslojne hromatografije (TLC). Uzorci uljno-metil estarskog sloja rastvoreni su u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) u odnosu 1:10. Rastvori uzoraka nanošeni su na TLC ploče (20x10 cm; Silica gel 60 F<sub>254</sub>; Merck, Darmstadt, Nemačka) pomoću mikrošprica (HP, 10 μl) u količini od 5 μl po mrlji. Hromatogram je razvijan smešom *n*-heksan-etil acetat-sirćetna kiselina (90:10:1, v/v/v) (Kaieda i sar., 1999), a zatim sušen toplim vazduhom. Za izazivanje mrlja korišćene su pare joda (Stahl, 1967). Detekcija komponenti na razvijenim hromatogramima vršena je na osnovu RF vrednosti, poređenjem sa odgovarajućim standardima.

#### Kvantitativni sastav

Kvantitativni sastav uljno-metil estarskog sloja reakcione smeše određivan je metodama tankoslojne (HPTLC) i tečne (HPLC) hromatografije.

**HPTLC** analize izvedene su na Camag TLC Scanner II, povezanom sa računarom. Hromatografske zone, koje odgovaraju pojedinim mrljama, sa razvijenih hromatograma, procenjene su denzitometrijski, skeniranjem ploča na 254 mm.

**HPLC** analize su izvedene na hromatografu (*Agilent 1100 Series*) opremljenim sa degaserom, binarnom pumpom, termostatiranom kolonom i UV/VIS detektorom. Uzorci uljno-metil 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 Milipore filter 0,45 μm. Zapremina injektiranog uzorka je 20 μl. Razdvajanje je izvršeno na koloni Zorbaks Eclipse XDB-C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm) sa protokom binarne smeše rastvarača: metanol (rastvarač A) i smeša 2-propanol/*n*-

heksan (rastvarač B) od 1 cm<sup>3</sup>/min, sa linearnim gradijentom od 100% A do 40% A + 60% B za 15 minuta. Temperatura kolone je bila 40 °C. Komponente su detektovane na 205 nm.

Sadržaj glicerida i metil estara (u %) u smeši određivan je kao odnos površine odgovarajućih pikova sa hromatograma i ukupne površine pikova koji odgovaraju svim komponentama u smeši. Koncentracije glicerida i metil estara u smeši su izračunate pomoću kalibracionih krivih, koje daju zavisnost mase analita (tri-, di- i monooleata i metil oleata) od površine pikova hromatograma (tabela P.1 u prilogu).

Stepen konverzije triglicerida izračunavan je na osnovu sadržaja triglicerida u uljno-estarskoj frakciji reakcione smeše,  $TG$  (u %), pomoću jednačine:

$$x_A = 1 - TG / 100 \quad (7.1)$$

### 7.5.2. Veličina kapi alkoholne faze

Fotoaparat AF Nikon F-801 sa objektivom AF Micro Nikkor ( $f = 60$  mm; objektiv 1:2,8) je fokusiran na četvrtini prečnika reaktora pri osvetljenju reflektorom (500 W) sa bočne strane. Fotografije su izrađene na Konica filmu (Centuria Super 100), a negativni skenirani pomoću skenera (Film Scanner, Sony UY-S90). Veličina kapi alkoholne faze merena je pomoću kompjuterskog programa IPWin 32 sa digitalizovanih fotografija emulzije i reakcione smeše. Srednji Sauter-ov prečnik kapi je izračunat na osnovu izmerenih veličina kapi alkoholne faze:

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (7.2)$$

U sistemu bez reakcije (emulgovanje metanola u ulju) veličina kapi je merena pri intenzitetu mešanja emulzije 60, 90, 120, 150 i 200 min<sup>-1</sup>. Fotografije emulzije slikane su nakon 20 minuta od početka mešanja pri definisanoj brzini. U toku reakcije metanolize veličina kapi alkoholne faze je merena pri brzini mešanja reakcione smeše 90, 120, 150 i 200 min<sup>-1</sup>. U svim eksperimentima broj izmerenih kapi alkoholne faze sa fotografija je u opsegu od 200 do 700.

### 7.5.3. Sadržaj emulgovane faze, indeks mešanja i specifična međufazna površina

Za određivanje sadržaja metanola u emulziji metanol-ulje, pipetom, uz blagi vakuum, uzimani su uzorci emulzije (oko 10 cm<sup>3</sup>) i centrifugirani 5 minuta pri 5000 min<sup>-1</sup>. Sadržaj emulgovane faze izračunavan je kao zapreminski udeo metanola (gornji sloj) u uzorku:

$$\varphi = \frac{V_{ef}}{V_e} \quad (7.3)$$

Sadržaj alkoholne faze u emulziji u toku reakcije, izračunavan je kao odnos zapremina alkoholne faze i ukupne zapremine emulzije. Zapremina alkoholne faze i zapremina emulzije izračunavane su na osnovu početnih zapremina metanola i ulja, stehiometrijske jednačine i stepena konverzije triglicerida.

Indeks mešanja je definisan kao količnik sadržaja emulgovane faze i ukupnog sadržaja metanola (20,3 % v/v) u emulziji (Nagata, 1975).

Specifična međufazna površina izračunata je na osnovu odgovarajuće vrednosti srednjeg Sauter-ovog prečnika i sadržaja emulgovane faze:

$$a = \frac{6\varphi}{d_{32}} \quad (7.4)$$

### 7.5.4. Veličina čestica heterogenog katalizatora

Veličina čestica heterogenih katalizatora izračunavana je iz obima čestica, koji je izmeren sa mikrofotografija praškova suspendovanih u parafinskom ulju. Heterogeni katalizator (0,025 g) je suspendovan u parafinskom ulju (1 g) pomoću vorteks mešalice u trajanju od 3 minuta. Fotografije suspendovanih čestica su urađene pomoću mikroskopa opremljenog digitalnom kamerom (Motic Digital Microscope DMB3-223ASC) pri uvećanju 100 i 400 puta. Obim čestica izmeren je uz pomoć softvera za analizu dobijenih fotografija (Motic Images Plus v.2.0. Software).

## 8. REZULTATI I DISKUSIJA

### 8.1. Hidrodinamička ispitivanja sistema metanol-ulje u reaktoru sa mešanjem

Brzina prenosa mase u sistemima tečno-tečno zavisi od procesa sitnjenja i koalescencije kapi emulgovane faze, koji određuju veličinu i raspodelu veličina kapi i specifičnu međufaznu površinu. Uticaj strujanja na proces sitnjenja kapi se teško analizira. Sa ciljem uprošćenja analize, u reaktoru sa mešanjem je najpre određen režim strujanja, a zatim su srednji prečnik kapi i raspodela veličine kapi u toku mešanja emulzije korelisani sa brzinom mešanja. Specifična međufazna površina izračunata je na osnovu sadržaja emulgovane faze i srednjeg Sauter-ovog prečnika.

#### 8.1.1. Režim strujanja

Režim strujanja pri mešanju emulzije metanol-ulje određen je na osnovu Rejnolds-ovog broja mešanja:

$$Re_i = \frac{\rho_e n D_i^2}{\mu_e} \quad (8.1)$$

Za izračunavanje  $Re_i$  potrebno je poznavanje gustine i viskoziteta emulzije. Smatrajući emulziju metanola i ulja pseudo-fluidom, gustina je izračunata pomoću jednačine (8.2):

$$\rho_e = \varphi \rho_{ef} + (1 - \varphi) \rho_{kf} \quad (8.2)$$

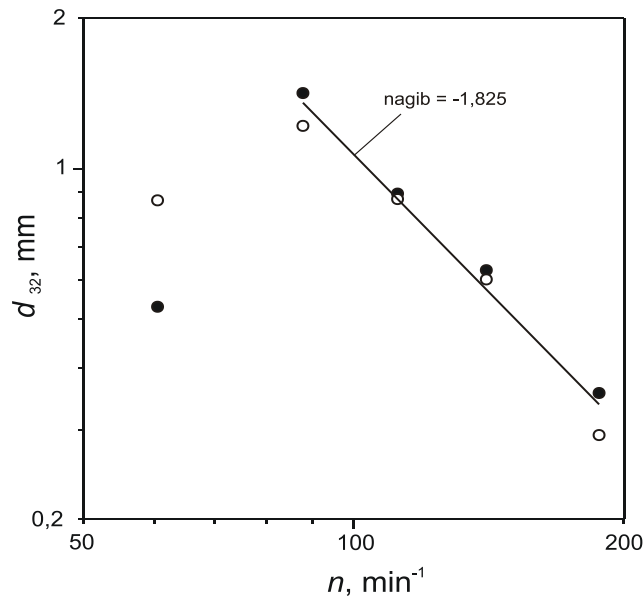
a viskozitet emulzije pomoću jednačine (8.3) (Taylor, 1932)

$$\mu_e = \mu_{kf} \left[ 1 + 2,5\varphi \left( \frac{\mu_{ef} + 0,4\mu_{kf}}{\mu_{ef} + \mu_{kf}} \right) \right] \quad (8.3)$$

U intervalu brzine mešanja od 60 do 200  $\text{min}^{-1}$ ,  $Re_i$  ima vrednost između 56 i 151 (tabela P.2 u prilogu). Vrednosti Rejnolds-ovog broja ukazuju da je strujanje emulzije metanol-ulje u sudu sa mešanjem u prelaznom režimu, kada se očekuje da je strujanje turbulentno u blizini impelera, a laminarno daleko od njega (Oldshue, 1983).

#### 8.1.2. Veličina kapi i raspodela veličine kapi

Zavisnost srednjeg Sauter-ovog prečnika kapi metanola u emulziji metanol-ulje od brzine mešanja prikazan je na slici 8.1. Srednji Sauter-ov prečnik zavisi od intenziteta mešanja, ali ne zavisi od zapremine emulzije. Pri najmanjoj brzini mešanja ( $60 \text{ min}^{-1}$ ) vrlo mali deo zapremine metanola je emulgovan u uljnoj fazi (tabela P.2 u prilogu). Vizuelno je uočeno prisustvo malog broja sitnih kapi metanola u uljnoj fazi, koje se „otkidaju“ sa dna vorteksa koji nastaje na slobodnoj površini metanol-ulje u blizini vratila mešalice. Povećanjem intenziteta mešanja na  $90 \text{ min}^{-1}$ , cirkulacija tečnosti je intenzivnija, a udeo emulgovanog metanola veći. Prečnik kapi je skoro tri puta veći u poređenju sa manjom brzinom mešanja, kao posledica neefikasnog emulgovanja veće mase metanola. Pri većim brzinama mešanja sitnjenje kapi je efikasnije, zbog čega se srednji Sauter-ov prečnik smanjuje.



Slika 8.1 Zavisnost srednjeg Sauter-ovog prečnika od brzine mešanja (molski odnos metanol-ulje 6:1; 20 °C; zapremina emulzije, cm<sup>3</sup>: 410 – ○; i 820 – ●)

Zavisnost srednjeg Sauter-ovog prečnika kapi (u mm) od brzine mešanja (u min<sup>-1</sup>) za  $n \geq 90$  min<sup>-1</sup> može se korelisati jednačinom (8.4):

$$d_{32} = 4782n^{-1,825} \quad (8.4)$$

Srednje relativno odstupanje izračunatih od eksperimentalnih vrednosti Sauter-ovog prečnika je  $\pm 6,4$  %. Jednačina (8.4) pokazuje da uticaj brzine mešanja na srednji Sauter-ov prečnik odstupa od teorije izotropne turbulencije Kolmogorova. Vrednost eksponenta (-1,825) veća je od vrednosti koju predviđa teorija Kolmogorova (-1,2) i bliža je vrednosti Mišekove jednačine, koja u tzv. laminarnim uslovima iznosi -2,0 (Azbel i Cheremisinoff, 1983). Odstupanja od teorije Kolmogorova, bez objašnjenja mogućih razloga, zapažena su ranije pri emulgovanju metanola u goveđem loju i glicerola u MEMK. Vrednost eksponenta jednačine (8.4) za ove sisteme je -2,0 (Ma i sar., 1999), odnosno -1,95 (Kimmel, 2004). Odstupanja od očekivane zavisnosti mogu biti posledica prisustva površinski aktivnih supstanci u emulziji, koje inhibiraju koalescenciju kapi. Tako, u sistemu koji sadrži tri-*n*-oktilfosfin oksid (TOPO), inhibitor koalescencije, vrednost eksponenta brzine mešanja se menja od -1,2 na -1,8, povećanjem njegove koncentracije sa 0 do 5 mmol/dm<sup>3</sup> (Ban i sar., 2002b).

Teorija Kolmogorova je dala dobre rezultate u opisivanju maksimalnog stabilnog prečnika kapi u mnogim slučajevima turbulentnog strujanja u reaktoru sa mešanjem. U sprovedenim ispitivanjima emulzije metanol-ulje, kontinualna faza je viskozna, a strujanje u prelaznom režimu. Odstupanje od teorije Kolmogorova može biti posledica prelaznog režima strujanja, u kome je vrlo teško predvideti veličinu kapi emulgovane faze. Pri maloj vrednosti odnosa viskoziteta, koji u ovom slučaju iznosi  $\mu_{ef} / \mu_{kf} = 0,0063$ , emulgovanje se može postići pri velikim brzinama smicanja, zbog čega se proces sitnjenja kapi dešava u zoni oko impelera (Sajjadi i sar., 2002).

Za nekoalescentne sisteme pri laminarnom i turbulentnom strujanju u sudu sa mešanjem uspešno je primenjen model smicajnih sila u graničnom sloju, po kome do sitnjenja kapi dolazi u graničnom sloju oko lopatica rotirajućeg impelera (Shimizu i sar., 1999). Srednji Sauter-ov prečnik je proporcionalan maksimalnom stabilnom prečniku kapi, koji zavisi od brzine mešanja (Wichterle, 1995):

$$d_{32} \propto d_{max} \propto n^{\beta} \quad (8.5)$$

Vrednost eksponenta brzine mešanja  $\beta$  zavisi od režima strujanja kapi i nalazi se u intervalu od -2,5 do -0,333 za granične slučajeve laminarnog i turbulentnog strujanja, respektivno. Vrednost eksponenta brzine mešanja u jednačini (8.4) ukazuje da je, bez obzira na male vrednosti Reynoldsovog broja mešanja, strujanje u zoni oko impelera turbulentno.

Uključivanjem periodične i slučajne promene režima strujanja (eng. intermittency) u klasičnu teoriju Kolmogorova, maksimalni stabilni prečnik kapi u sudu sa mešanjem korelisan je sa brzinom mešanja prema jednačini (8.6) (Baldyga i Bourne, 1993):

$$d_{32} \propto n^{-\frac{1,2}{1-0,4(1-\alpha)}} \quad (8.6)$$

Vrednost multifraktalnog eksponenta  $\alpha$  zavisi od intenziteta periodične i slučajne promene režima strujanja. Kada je ova promena režima strujanja zanemarljiva ( $\alpha = 1$ ), eksponent brzine mešanja iznosi -1,2, što je u skladu sa teorijom Kolmogorova. Za  $\alpha_{min} < \alpha < 1$ , na kapi deluju intenzivniji naponi smicanja, a stabilne kapi se uspostavljaju približavanjem  $\alpha_{min}$  (Podgórska i Baldyga, 2003).

Vrednost multifraktalnog eksponenta za ispitivani sistem metanol-ulje iznosi 0,144. Tako male vrednosti  $\alpha$  se vrlo retko javljaju, a intenzivna periodična turbulencija se može pripisati malim dimenzijama suda (Baldyga i Bourne, 1993). Drugim rečima, intenzivna disipacija energije utiče na veličinu kapi, zbog čega vrednost eksponenta brzine mešanja može biti čak i manja od dobijene vrednosti. Vrednost eksponenta brzine mešanja u istraživanjima Ma i sar. (1999) iznosi -2, što odgovara vrednosti  $\alpha = 0$ , odnosno oblasti laminarnog režima strujanja.

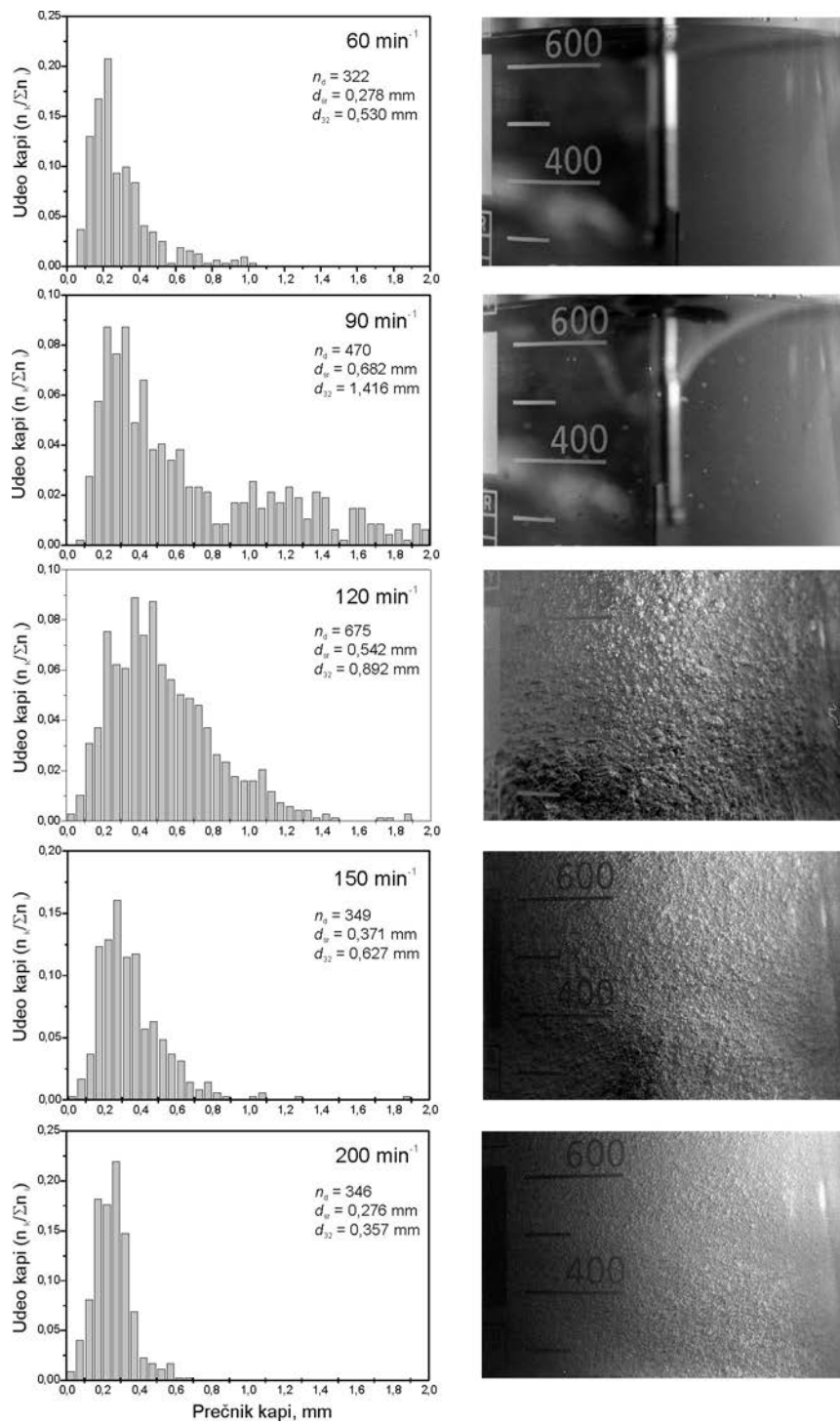
Za potpuno opisivanje emulzije nije dovoljno samo poznavanje srednjeg Sauter-ovog prečnika, već je potrebno poznavati i raspodelu veličine kapi. Pri analizi raspodele veličine kapi, broj izmerenih kapi alkoholne faze sa digitalizovanih fotografija emulzija metanol-ulje bio je u opsegu od 200 do 700. Za određivanje srednjeg prečnika kapi dovoljno je izmeriti ukupno 200 do 300 kapi (Kimmel, 2004). Raspodela veličine kapi u dva reaktora sa mešanjem pri različitim brzinama mešanja prikazana je na slikama 8.2 i 8.3, zajedno sa fotografijama emulzija. Sa slika 8.2 i 8.3 može se zaključiti da se veličina kapi emulgovane faze smanjuje sa povećanjem brzine mešanja iznad  $90 \text{ min}^{-1}$ . Takođe, povećanjem brzine mešanja, raspodela veličine kapi se menja i to: pri  $60 \text{ min}^{-1}$  je unimodalna, pri  $90 \text{ min}^{-1}$  je bimodalna, a pri većim brzinama mešanja ponovo unimodalna.

Pri najmanjoj brzini mešanja, raspodela veličine kapi ima visok pik u oblasti malih prečnika i kratak završetak u oblasti većih dimenzija kapi. Raspodela veličine kapi pri brzini mešanja od  $90 \text{ min}^{-1}$  je bimodalna sa velikim pikom u oblasti manjih veličina kapi i malim pikom u oblasti većih dimenzija kapi. Povećanjem brzine mešanja na  $120$  i  $150 \text{ min}^{-1}$  manji pik "nestaje", udeo kapi većeg prečnika se smanjuje, a raspodela veličine kapi postaje unimodalna sa širim i nesimetričnim pikom. Vrednost srednjeg Sauter-ovog prečnika je u oblasti većih dimenzija kapi, daleko od oblasti veličine najzastupljenijih kapi u emulziji (slika 8.2 i 8.3). To praktično znači da mali broj krupnih kapi metanola ima odlučujući uticaj na srednji prečnik kapi. Pri najvećoj brzini mešanja ( $200 \text{ min}^{-1}$ ) raspodela veličine kapi ima skoro simetričan oblik, a vrednost srednjeg Sauter-ovog prečnika je bliska vrednosti veličine najzastupljenijih kapi u emulziji. Simetričnost raspodele je rezultat sitnjenja kapi većeg prečnika, kao posledica većeg utroška energije pri intenzivnijem mešanju disperzije.

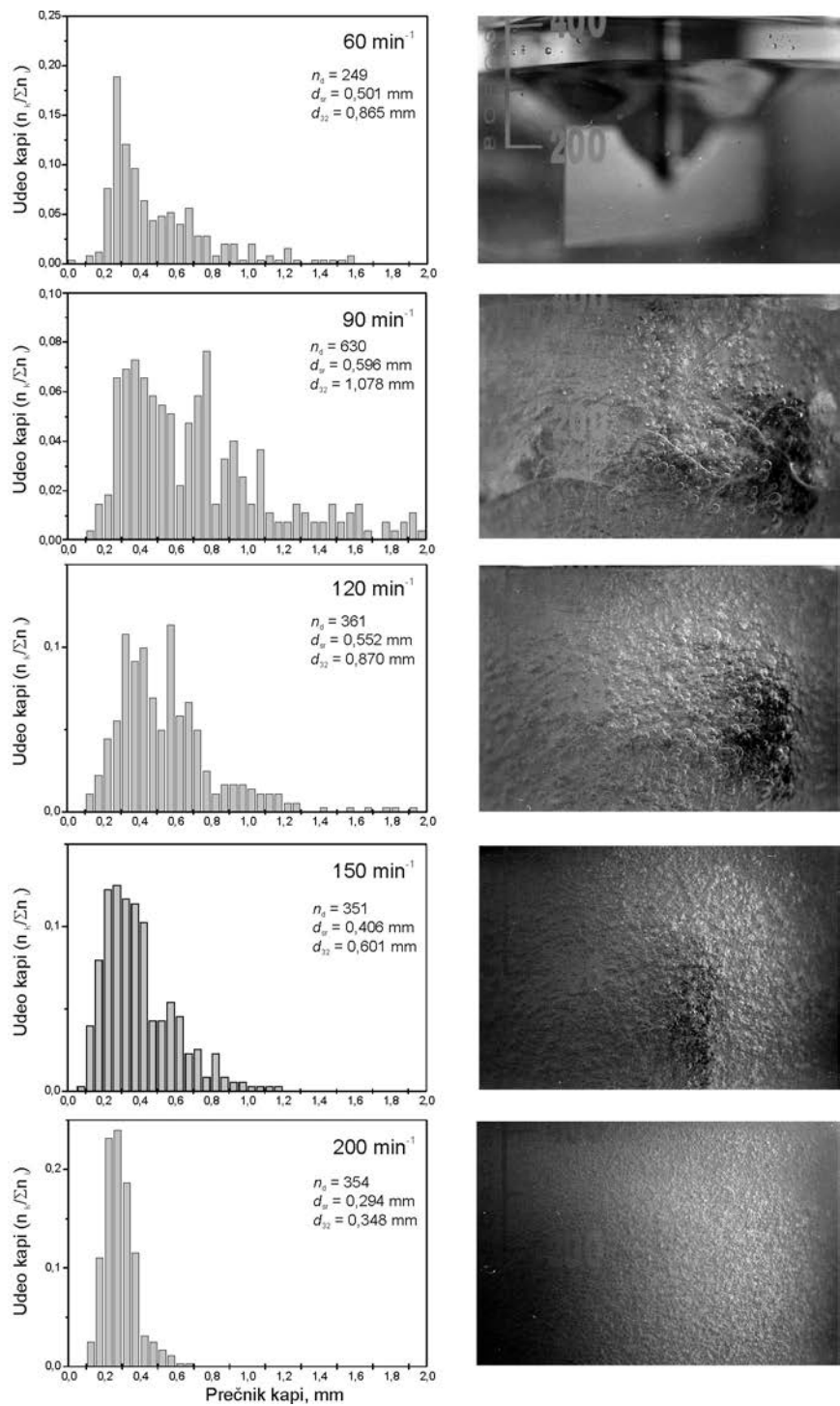
Krive unimodalne raspodele veličine kapi mogu se opisati log-normalnom funkcijom veličine kapi  $x$ , koja je data jednačinom (8.7):

$$y = A_1 \exp\left(\frac{-(\ln x/\nu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (8.7)$$

gde je  $\nu$  - parametar veličine i  $\sigma$  - standardna devijacija. Vrednosti parametara log-normalne funkcije raspodele veličine kapi emulgovane faze pri različitim brzinama mešanja u oba sistema date su tabeli 8.1. Raspodela veličine kapi pri brzini mešanja  $90 \text{ min}^{-1}$  je bimodalna i posmatrana je kao suma dve log-normalne funkcije raspodele različitih parametara. Generalno, vrednosti parametara  $\nu$  i  $\sigma$  se smanjuju sa povećanjem brzine mešanja. Smanjenje vrednosti parametra  $\nu$  potvrđuje zapažanje da se intenziviranjem mešanja smanjuje veličina kapi emulgovane faze, odnosno povećava se udeo sitnijih kapi u sistemu. Smanjenje standardne devijacije ukazuje na činjenicu da krive raspodele veličine kapi emulgovane faze postaju uže i simetričnije pri većim brzinama mešanja.



Slika 8.2 Raspodela veličine kapi pri različitim brzinama mešanja emulzije ukupne zapremine  $820 \text{ cm}^3$



Slika 8.3 Raspodela veličine kapi pri različitim brzinama mešanja emulzije ukupne zapremine 410 cm<sup>3</sup>



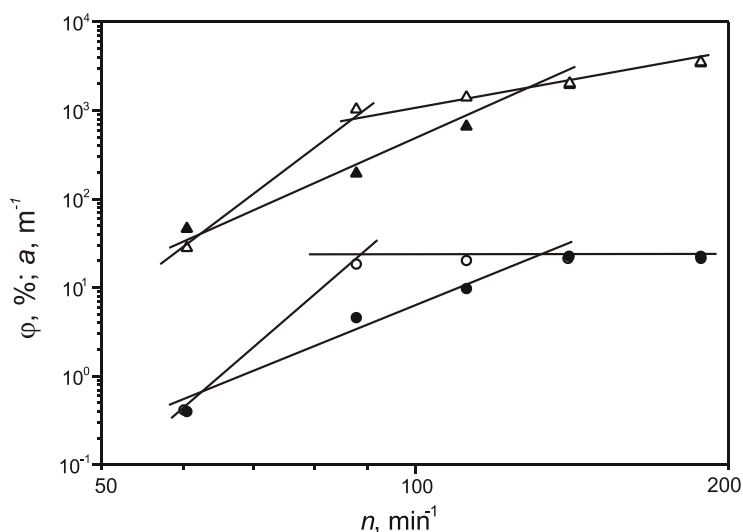
Tabela 8.1 Parametri log-normalne funkcije raspodele veličine kapi emulgovane faze pri različitim brzinama mešanja emulzije

Brzina mešanja, min <sup>-1</sup>	Zapremina emulzije, cm <sup>3</sup>	A <sub>1</sub>	$\nu$ , mm	$\sigma$ , 1	$r^2$
60	820	0,048	0,240	0,504	0,939
90		0,037	0,376	0,571	0,908
	820	0,018	0,577	0,775	0,749
120		0,051	0,505	0,608	0,950
150	820	0,049	0,315	0,475	0,970
200		0,049	0,255	0,386	0,911
60	410	0,042	0,362	0,401	0,770
90		0,037	0,499	0,481	0,795
	410	0,031	0,865	0,524	0,471
120		0,050	0,497	0,469	0,882
150	410	0,050	0,354	0,504	0,956
200		0,049	0,277	0,293	0,989

### 8.1.3. Specifična međufazna površina

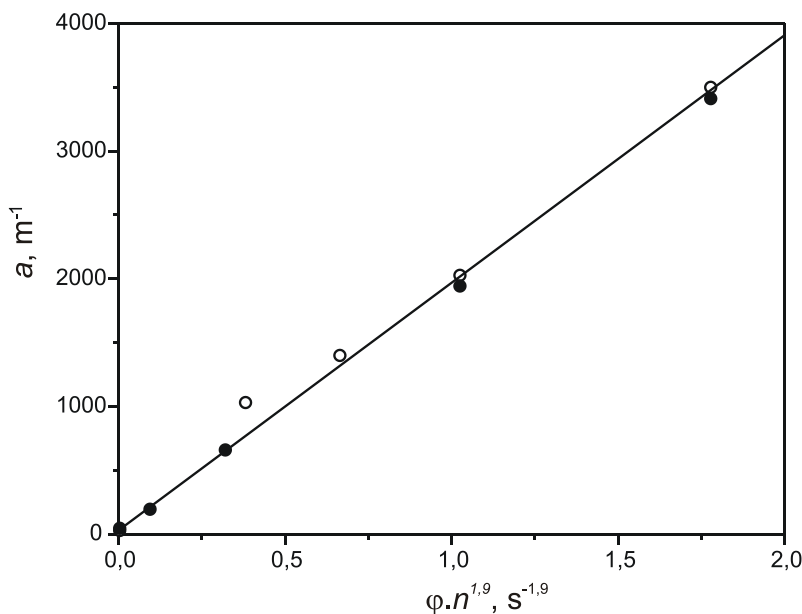
Na slici 8.4 prikazane su zavisnosti sadržaja emulgovane faze i specifične međufazne površine od brzine mešanja. Sadržaj emulgovane faze i specifična međufazna površina se povećavaju intenziviranjem mešanja. Brzina mešanja pri kojoj dolazi do potpunog emulgovanja metanola u ulju zavisi od zapremine sistema. U sistemu zapremine 410 cm<sup>3</sup> potpuno emulgovanje metanola se postiže pri brzini mešanja 120 min<sup>-1</sup>, a u sistemu zapremine 820 cm<sup>3</sup> pri brzini mešanja 150 min<sup>-1</sup>, kao posledica manje efikasnosti impelera da „uvuče“ celokupnu količinu metanola sa površine pri većoj visini smeše u reaktoru. Kao posledica toga i indeks mešanja se povećava sa 0,02 pri brzini mešanja 60 min<sup>-1</sup> u oba sistema, do 1,0 pri brzini mešanja 150 i 120 min<sup>-1</sup> u sistemu sa 820 i 410 cm<sup>3</sup> emulzije, respektivno.

Povećanje specifične međufazne površine pri intenzivnijem mešanju emulzije rezultat je povećanja sadržaja emulgovane faze i efikasnijeg sitnjenja kapi pri većim brzinama mešanja. Tako, na primer, povećanjem brzine mešanja sa 90 na 200 min<sup>-1</sup> u sistemu zapremine 820 cm<sup>3</sup>, srednji Sauter-ov prečnik se smanjuje četiri puta, a specifična međufazna površina povećava 17 puta.



Slika 8.4 Specifična međufazna površina ( $\Delta$  i  $\blacktriangle$ ) i sadržaj emulgovane faze ( $\circ$  i  $\bullet$ ) u funkciji brzine mešanja (zapremina emulzije, cm<sup>3</sup>: 410 - prazni simboli i 820 - puni simboli)

Specifična međufazna površina zavisi od sadržaja emulgovane faze i brzine mešanja i proporcionalna je  $\varphi \cdot n^{1,9}$  (slika 8.5), nezavisno da li je metanol delimično ili potpuno emulgovan (koeficijent linearne regresije 0,999 i 0,997 u sistemu zapremine 820 i 410 cm<sup>3</sup>, respektivno), što je u saglasnosti sa korelacijom Nagate (1975).



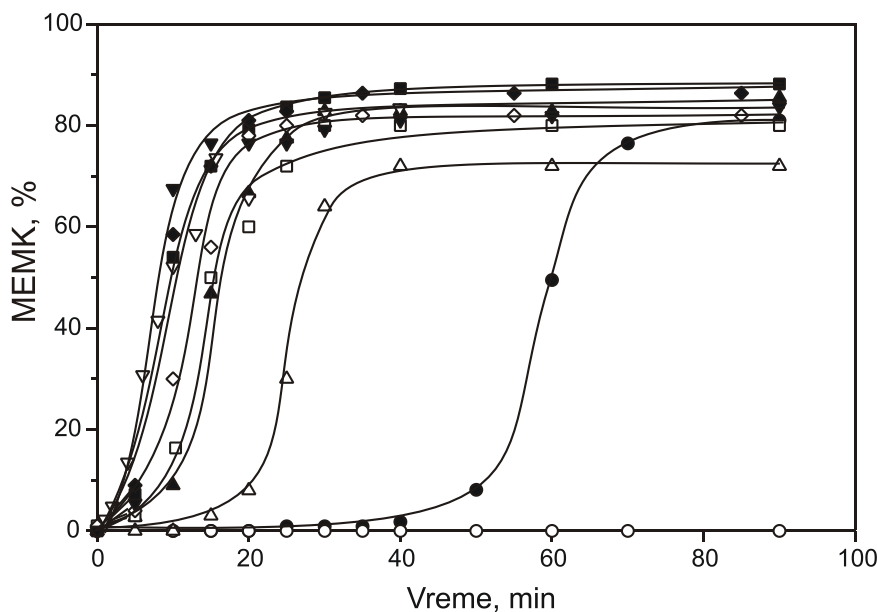
Slika 8.5 Specifična međufazna površina u funkciji  $\varphi \cdot n^{1,9}$  (zapremina emulzije, cm<sup>3</sup>: 410 - ○ i 820 - ●)

## 8.2. Homogeno katalizovana metanoliza

### 8.2.1. Uticaj brzine mešanja na nastajanje MEMK

Reaktanti metanolize međusobno su vrlo malo rastvorni (Ma i sar., 1998) i obrazuju dvofazni sistem, zbog čega intenzitet mešanja ima značajan uticaj na brzinu nastajanja i prinos MEMK (Alcantara i sar. 2000). O uticaju mešanja na reakciju metanolize uljnih sirovina govore i rezultati drugih istraživača (Ma i sar., 1999; Nouredini i Zhu, 1997; von Blotnitz i sar., 2004), ali nigde nije objašnjen mehanizam ovog uticaja.

U cilju određivanja uticaja brzine mešanja na nastajanje MEMK, reakcija homogeno katalizovane metanolize ulja suncokreta kalijum hidroksidom ispitivana je u opsegu brzina mešanja od 60 do 200 min<sup>-1</sup> u reakcionoj smeši ukupne zapremine 410 i 820 cm<sup>3</sup>. Zavisnost sadržaja MEMK u reakcionoj smeši od vremena reakcije prikazana je na slici 8.6, na osnovu koje se mogu izvući dva bitna zaključka. Prvo, nastajanje MEMK zavisi i od brzine mešanja i od zapremine reakcione smeše, što znači da intenzitet mešanja ima značajan uticaj na reakciju metanolize. Početni period reakcije u kome još uvek ne dolazi do nastajanja MEMK, tzv. „lag“ period, skraćuje se sa povećanjem brzine mešanja i smanjenjem zapremine reakcione smeše. Ovakav uticaj brzine mešanja na početak nastajanja MEMK zapazili su i drugi istraživači (von Blotnitz i sar., 2004; Nouredini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005). Drugo, nezavisno od brzine mešanja, zavisnost sadržaja MEMK od vremena je sigmoidna, što znači da je na početku reakcije njena brzina mala, zatim se naglo povećava, nakon čega se brzina reakcije ponovo smanjuje i na kraju se dostiže ravnoteža. Ova tri perioda reakcije sa različitim brzinama zabeležena su i ranije u slučaju metanolize ulja soje (Nouredini i Zhu, 1997) i suncokreta (Vicente i sar., 2005). Ostvareni sadržaj MEMK na kraju reakcije u intervalu je od 80 do 90 %.



Slika 8.6 Uticaj brzine mešanja na nastajanje MEMK u reakcionoj smeši zapremine 410 (puni simboli) i 820 cm<sup>3</sup> (prazni simboli) (molski odnos metanol-ulje 6:1; 1 % KOH; 20 °C; brzina mešanja, min<sup>-1</sup>: 60 - o, 90 - Δ, 120 - □, 150 - ◇ i 200 - ▽)

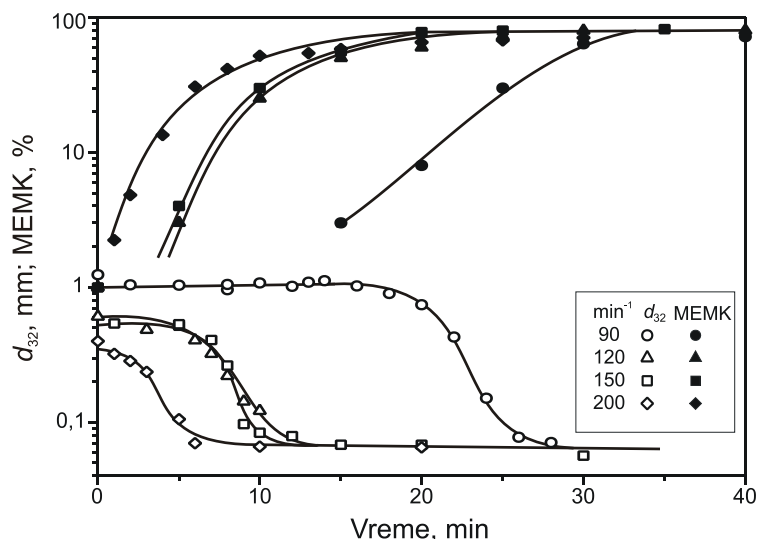
Nezavisno od zapremine reakcione smeše, pri brzinama mešanja  $n \geq 120 \text{ min}^{-1}$  nastajanje MEMK se uglavnom završava za približno 15–20 minuta, a početni „lag“ period reakcije traje svega par minuta. Pri ovim uslovima mešanja celokupna zapremina metanola je emulgovana u uljnoj fazi. Na osnovu kriva zavisnosti koje odgovaraju manjim brzinama mešanja (60 i 90 min<sup>-1</sup> u reakcionoj zapremini 410 cm<sup>3</sup> i 90 min<sup>-1</sup> u reakcionoj zapremini 820 cm<sup>3</sup>) uočava se postojanje dužeg „lag“ perioda reakcije (oko 50, 10 i 20 minuta respektivno), ali su brzine reakcije u periodu brze reakcije skoro iste kao i u slučaju reakcija pri većim brzinama mešanja. Pri ovim uslovima mešanja, na početku reakcije nije emulgovana celokupna količina metanola, ali je uočeno da se udeo ne-emulgovanog metanola smanjuje u toku reakcije. Reakcija metanolize se ne odigrava pri brzini mešanja 60 min<sup>-1</sup> u smeši zapremine 820 cm<sup>3</sup>, zato što je vrlo mali deo metanola emulgovan u ulju.

## 8.2.2. Veličina kapi i nastajanje MEMK

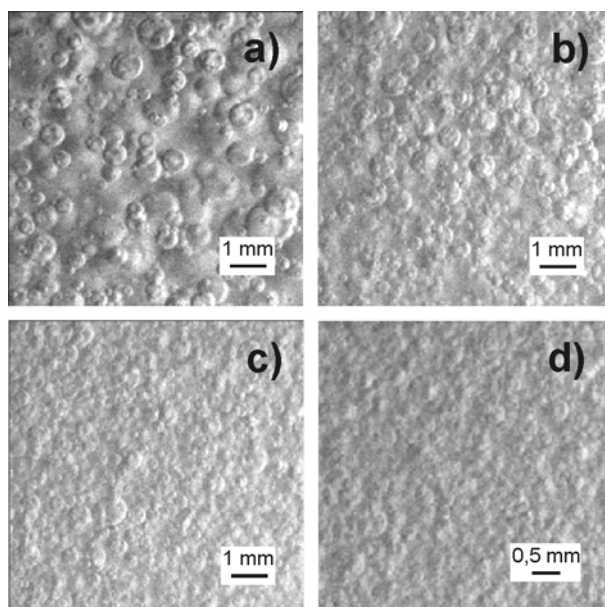
Na slici 8.7 prikazana je tipična promena srednjeg Sauter-ovog prečnika kapi alkoholne faze i sadržaj MEMK u toku bazno-katalizovane metanolize ulja suncokreta pri različitim brzinama mešanja reakcione smeše. Fotografije reakcione smeše u različitim vremenskim trenucima reakcije, prikazane na slici 8.8, ilustruju promenu veličine kapi u toku metanolize. Smanjenje veličine kapi u toku reakcije metanolize može se uočiti i golim okom. Ovo zapaženje, do sada, nije bilo potkrepljeno eksperimentalnim podacima. Izuzetak su istraživanja Kimmel-a (2004), koji je pratio veličinu kapi alkoholne faze u toku bazno katalizovane glicerolize MEMK.

Povećanjem brzine mešanja od 90 na 200 min<sup>-1</sup>, početni srednji Sauter-ov prečnik se smanjuje sa 1,2 na 0,35 mm, ali se povećavaju specifična međufazna površina i brzina prenosa mase TG iz mase ulja prema graničnoj površini sa metanolom. Zbog toga je, pri većim brzinama mešanja, brzina reakcije u početnom periodu veća.

Sa slike 8.7 može se zaključiti da se, nezavisno od brzine mešanja, smanjenje kapi i nastajanje metil estra dešavaju u istom periodu reakcije. U početnom periodu reakcije pri brzini mešanja 90 min<sup>-1</sup>, veličina kapi je praktično konstantna, a sadržaj MEMK manji od 0,5 %, zbog čega se može reći da se reakcija praktično ne odigrava. Naglo smanjenje veličine kapi zapaža se u periodu brze reakcije, koji počinje nakon 17 minuta reakcije, kada je sadržaj MEMK oko 1 %. U narednih 10 minuta reakcije veličina kapi se smanjuje od 1000 μm (koliko približno iznosi početna srednja vrednost) do 60 μm, a sadržaj MEMK se povećava do skoro 90 %. Pri većim brzinama mešanja ( $n \geq 120 \text{ min}^{-1}$ ) zapažen je isti fenomen, ali u ranijim minutama reakcije.



Slika 8.7 Promena srednjeg Sauter-ovog prečnika kapi i sadržaja MEMK u toku reakcije metanolize pri različitim brzinama mešanja (zapremina reakcione smeše  $820 \text{ cm}^3$ ; molski odnos metanol-ulje 6:1; 1 % KOH;  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )



Slika 8.8 Fotografije reakcione smeše u toku reakcije metanolize: a) 15 s, b) 5 minuta, c) 7 minuta, d) 10 minuta (zapremina reakcione smeše  $820 \text{ cm}^3$ ; molski odnos metanol-ulje 6:1; 1 % KOH;  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; brzina mešanja  $150 \text{ min}^{-1}$ )

Intenziviranjem mešanja skraćuje se vreme trajanja perioda brze reakcije. Tako, na primer, u slučaju metanolize pri brzini mešanja  $200 \text{ min}^{-1}$ , početni period spore reakcije, koji odgovara periodu konstantne veličine kapi praktično nestaje, dok period brze reakcije traje oko 5 minuta. Drugim rečima, povećanjem brzine mešanja skraćuje se i period spore i period brze reakcije. Ovo je, najverovatnije, posledica povećanja brzine prenosa mase TG prema graničnoj površini metanol-ulje, kao posledica veće međufazne površine.

Smanjenje veličine kapi može biti povezano sa promenama u površinskom naponu i viskozitetu. Promena gustine, zbog održavanja konstantne temperature reakcije, može biti zanemarena. Promene u površinskom naponu su očekivane zbog nastajanja površinski aktivnih supstanci, kao što su mono- i digliceridi i sapuni. Male količine ovih jedinjenja jako utiču na površinski napon. Dodavanjem ekvivalentne količine hlorovodonične kiseline po završetku reakcije metanolize radi neutralizacije pri brzini mešanja  $120 \text{ min}^{-1}$ , vrednost srednjeg Sauter-ovog prečnika se povećala sa  $60 \text{ }\mu\text{m}$  na oko  $600 \text{ }\mu\text{m}$ , što odgovara njegovoj vrednosti na

početku reakcije. Kalijumovi sapuni masnih kiselina neutralizacijom se prevode u SMK, koje ne utiču na površinski napon. Nakon izdvajanja nastale čvrste faze i ponovnog emulgovanja metil estarskog i glicerolnog sloja brzinom mešanja  $120 \text{ min}^{-1}$ , srednji Sauter-ov prečnik novoformirane emulzije iznosio je oko  $400 \text{ }\mu\text{m}$ .

Viskozitet reakcione smeše opada sa nastajanjem MEMK. U tabeli 8.2 date su vrednosti gustine i viskoziteta ulja suncokreta, metil estarskog i glicerolnog sloja nakon završetka reakcije i čistog metanola i glicerola. Na osnovu podataka u tabeli 8.2 može se reći da vrednost viskoziteta reakcione smeše na kraju reakcije je skoro tri puta manja u odnosu na početak reakcije. Smanjenje viskoziteta reakcione smeše doprinosi boljem mešanju u sistemu, što pozitivno utiče na sitnjenje kapi emulgovane faze.

Tabela 8.2 Fizičke osobine nekih tečnosti (na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Tečnost	Gustina, $\text{kg/m}^3$	Viskozitet, $\text{mPa}\cdot\text{s}$
Ulje suncokreta	918,4	92,0
Metil estarski sloj <sup>a</sup>	896,3	29,4
Glicerolni sloj <sup>a</sup>	979,2	28,9
Glicerol <sup>b</sup>	1261,1	1489
Metanol <sup>b</sup>	791,7	0,58

<sup>a</sup>Reakciona smeše na kraju reakcije koja se odigravala pri brzini mešanja  $150 \text{ min}^{-1}$ , razdvojena je gravitacionim taloženjem, pri čemu su dobijena dva sloja: gornji (metil estarski) i donji (metanolno-glicerolni). Prilikom određivanja gustine i viskoziteta korišćeni su uzorci ova dva sloja.

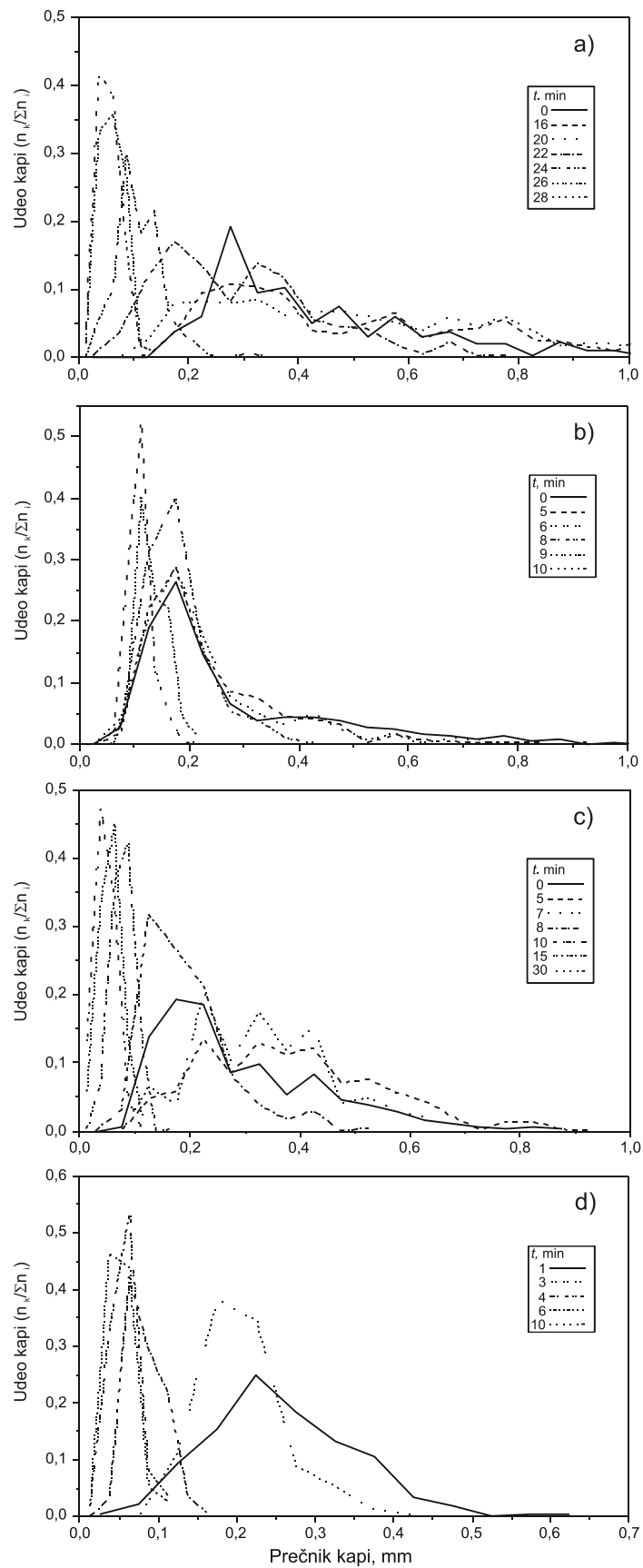
<sup>b</sup>CRC Handbook of Chemistry and Physics (1988)

Na slici 8.9 prikazana je promena raspodele veličine kapi u toku reakcije metanolize pri različitim brzinama mešanja. Sa napredovanjem reakcije, krive raspodele veličine kapi postaju uže i pomeraju se ka manjim vrednostima veličine kapi, što je uočeno i u slučaju vrednosti srednjeg Sauter-ovog prečnika. Kao i u slučaju sistema bez hemijske reakcije, krive raspodele veličine kapi mogu se opisati jednačinom log-normalne funkcije, čiji su parametri dati u tabeli P.5 u prilogu.

### 8.2.3. Mehanizam reakcije metanolize

Sigmoidni oblik konverzionih krivih je karakterističan za autokatalizovane reakcije i reakcije sa promenljivim mehanizmom. S obzirom na činjenicu da reakcija alkoholize TG nije autokatalizovana, Nouredini i Zhu (1997) su prvi predložili da se metanoliza odigrava u dve faze: posle perioda u kome prenos mase određuje brzinu procesa sledi period kada brzinu procesa određuje brzina hemijske reakcije. Međutim, pri modelovanju kinetike metanolize ulja soje, isti istraživači su se ograničili na uslove intenzivnog mešanja reakcione smeše, u kojima maseno-prenosna ograničenja praktično nestaju. Iste principe primenjuju i Vicente i sar. (2005) u ispitivanjima kinetike metanolize ulja suncokreta. U dosadašnjim istraživanjima kinetike reakcije metanolize nije dato objašnjenje „autokatalitičke“ prirode metanolize.

Reakciona smeša metanolize je, od početka reakcije, višefazni sistem. Male brzine reakcije u početnom periodu posledica su malih brzina prenosa mase između faza. Neki istraživači smatraju da su MEMK zajednički rastvarač za obe faze i da njihovim nastajanjem reakciona smeša postaje jednofazni sistem, što vremenski odgovara početku brzog nastajanja MEMK (Nouredini i Zhu, 1997). Ovakvo objašnjenje nije prihvatljivo, jer u toku cele reakcije metanolize postoje metil estarska i metanolno-glicerolna faza, dve takođe nemešljive tečne faze. U prilog tome idu i zapažanja u toku metanolize ulja suncokreta pri brzini mešanja  $150 \text{ min}^{-1}$ . Iz reakcione smeše metanolize uzeti su uzorci u 12 i 30 minutu reakcije (kraj perioda brze reakcije i stanje ravnoteže), koji su razdvojeni u dva sloja: gornji metil estarski i donji metanolno-glicerolni sloj. Sadržaj metanolno-glicerolnog sloja iznosio je oko 10 % vol.



Slika 8.9 Promene raspodele veličine kapi u toku reakcije metanolize pri brzini mešanja ( $\text{min}^{-1}$ ): a) 90, b) 120, c) 150 i d) 200 (zapremina reakcione smeše  $820 \text{ cm}^3$ ; molski odnos metanol-ulje 6:1; 1 % KOH;  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Prema rezultatima Komers i sar. (1995), sistem metanol-glicerol-metil estri je heterogen i razdvaja se u dva konjugovana trokomponentna rastvora: metil estarski (u kome je sadržaj metanola i glicerola manji od 2 %) i metanolno-glicerolni (sa sadržajem MEMK manjim od 3 %). Rezultati novijih istraživanja potvrđuju da se neizreagovali metanol, pretežno nalazi u metanolno-glicerolnoj fazi (Chiu i sar., 2005). Zbog svega toga, uloga MEMK kao zajedničkog rastvarača reaktanata je diskutabilna.

Na brzinu prenosa mase između faza imaju uticaj i ostali proizvodi reakcije. Mono- i digliceridi i sapuni deluju kao emulgatori (Gutsche, 1997), inhibiraju koalescenciju kapi i favorizuju nastajanje stabilnih emulzija sitnih kapi. Sitnjenju kapi doprinosi i efikasnije mešanje, kao posledica smanjenja viskoziteta reakcione smeše u toku reakcije zbog konverzije TG u MEMK. Zavisno od brzine mešanja reakcione smeše, vrednost srednjeg Sauter-ovog prečnika se smanjuje 10 do 20 puta u toku metanolize. Takođe, krive raspodele veličine kapi sa napredovanjem reakcije postaju uže i pomeraju se ka oblasti manjih veličina kapi. S druge strane, i pored nastajanja glicerola, zapremina metanolno-glicerolne faze se smanjuje sa vremenom, kao rezultat reagovanja metanola. Smanjenje sadržaja emulgovane faze (sa 20,3 na 17,8 %vol.) je mnogo manje u odnosu na smanjenje veličine kapi. Prema tome, specifična međufazna površina u toku reakcije se povećava, što doprinosu povećanju brzine prenosa mase TG. Zbog toga, „autokatalitička“ priroda reakcije metanolize može biti objašnjena povećanjem međufazne površine uslovljenog prirodom sistema.

Bez obzira na povećanje međufazne površine, u završnoj fazi reakcije brzina ukupnog procesa se smanjuje, kao rezultat smanjenja koncentracije reaktanata i povećanja koncentracije proizvoda reakcije, nakon čega se uspostavlja ravnoteža. Neki istraživači smatraju da smanjenju brzine reakcije doprinosi smanjenje koncentracije katalizatora u metil estarskom sloju pri stepenima konverzije većim od 80 % (Chiu i sar., 2005).

#### 8.2.4. Kinetika reakcije metanolize

Ukupna reakcija metanolize biljnih ulja može se prikazati sledećom stehiometrijskom jednačinom:



gde su: A – TG; B – metanol, R – MEMK i S – glicerol.

Modelovanje kinetike reakcije metanolize nije tako jednostavan postupak, s obzirom na činjenicu da se paralelno sa njom odigravaju i sporedne reakcije, od kojih su najznačajnije reakcija saponifikacije glicerida i MEMK i neutralizacija SMK baznim katalizatorom. Iz tih razloga, pri modelovanju kinetike reakcije metanolize uvedene su sledeće pretpostavke:

- 1) Reakcija metanolize se dešava najpre u heterogenom (prva faza), a zatim u pseudo-homogenom režimu (druga faza), u kojima je kinetika ukupne reakcije kontrolisana prenosom mase i hemijskom reakcijom, respektivno. Nakon toga uspostavlja se ravnoteža reakcije. Ova tri režima reakcije zapazili su i drugi istraživači (Noureddini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005).
- 2) U toku reakcije metanolize dolazi do sitnjenja kapi metanola i povećanja međufazne površine metanol-ulje, ali vrednost koeficijenta prenosa mase TG ka graničnoj površini ostaje konstantna.
- 3) U početnom periodu pseudo-homogenog režima, metanoliza TG je nepovratna reakcija pseudo drugog reda (Darnoko i Cheryan, 2000). Povratna reakcija može biti zanemarena zbog visoke koncentracije metanola i male koncentracije proizvoda reakcije.
- 4) U blizini ravnoteže, direktna i povratna reakcija su reakcije drugog reda. Model reakcije drugog reda u opisivanju kinetike direktnih i povratnih uzastopno-paralelnih reakcija metanolize primenjivali su i drugi istraživači (Vicente i sar., 2005, 2006).
- 5) Mešanje u sistemu je idealno, zbog čega se može pretpostaviti uniforman sastav reakcione smeše.
- 6) Sadržaj SMK u ulju je zanemarljiv, pa se reakcija neutralizacije SMK može zanemariti. Koncentracije mono- i diglicerida u ulju su, takođe, zanemarljivo male.
- 7) Na niskim temperaturama, reakcija saponifikacije se praktično ne odigrava. Prema rezultatima Vicente i sar. (2004), smanjenje prinosa MEMK kao posledica odigravanja reakcije saponifikacije, manje je od 3 mol%, u slučaju metanolize ulja suncokreta na 65 °C, katalizovane KOH (1 %) pri molskom odnosu metanol-ulje 6:1. Na nižim

temperaturama reakcije očekuje se još manje smanjenje prinosa MEMK zbog reakcije saponifikacije. Koncentracija katalizatora u toku reakcije je praktično konstantna, jer je zanemarena reakcija saponifikacije.

**Prva faza:** Brzina smanjenja koncentracije TG je jednaka brzini prenosa mase TG iz uljne faze prema graničnoj površini sa metanolom:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k_c a (c_A - c_{A,s}) \quad (8.8)$$

gde je:  $k_c$  - koeficijent prenosa mase TG;  $a$  - specifična međufazna površina;  $c_A$  i  $c_{A,s}$  - koncentracije TG u uljnoj fazi i na graničnoj površini, respektivno, i  $t$  - vreme.

Brzina hemijske reakcije je veća od brzine prenosa mase, zbog čega  $c_{A,s} \rightarrow 0$  i

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_c a c_A \quad (8.9)$$

Koncentracija TG povezana je sa stepenom konverzije TG jednačinom (8.10)

$$c_A = c_{A0}(1 - x_A) \quad (8.10)$$

pa jednačina (8.9) može biti napisana u obliku:

$$\frac{dx_A}{dt} = k_c a (1 - x_A) \quad (8.11)$$

gde su  $c_A$  i  $c_{A0}$  - aktuelna i početna koncentracija TG.

Na osnovu jednačine (8.11) može se izračunati vrednost koeficijenta prenosa mase TG, i to na dva načina. Prvi način omogućava određivanje trenutnih vrednosti koeficijenta prenosa mase TG prema jednačini (8.12)

$$k_c = \frac{1}{a(1 - x_A)} \frac{dx_A}{dt} \quad (8.12)$$

Drugi način omogućava određivanje srednje vrednosti koeficijenta prenosa mase TG, kao nagib linearne zavisnosti date jednačinom (8.13):

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{a(1 - x_A)} = k_c \cdot t \quad (8.13)$$

Za izračunavanje gradijenta stepena konverzije u jednačini (8.12) i integrala u jednačini (8.13) korišćene su metode numeričke matematike.

**Druga faza:** U pseudo-homogenom režimu, brzina prenosa mase je veća od brzine hemijske reakcije, kao posledica povećanja međufazne površine. Brzina reakcije u početnom periodu ove faze može se prikazati jednačinom:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2 \quad (8.14)$$

odnosno:

$$-\frac{dx_A}{dt} = k_2 c_{A0} (1 - x_A)^2 \quad (8.15)$$

gde je  $k_2$  - konstanta brzine nepovratne reakcije pseudo drugog reda. Integracijom jednačine (8.15) dobija se:

$$\frac{1}{1 - x_A} = k_2 c_{A0} t + C_1 \quad (8.16)$$

gde je  $C_1$  - konstanta integracije. Konstanta brzine reakcije i konstanta integracije mogu se izračunati iz nagiba i odsečka na ordinati linearne zavisnosti  $1/(1 - x_A)$  od vremena.

U blizini ravnoteže, brzina reakcije metanolize može se opisati jednačinom:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = \bar{k}_2 c_A c_B - \bar{k}_2 c_R c_S \quad (8.17)$$

gde su  $\bar{k}_2$  i  $\bar{k}_2$  - konstanta brzine direktne i povratne reakcije, respektivno, a  $c_B$ ,  $c_R$  i  $c_S$  - aktuelne koncentracije metanola, MEMK i glicerola, respektivno. Početne koncentracije MEMK i glicerola su jednake nuli, a početna koncentracija metanola iznosi  $c_{B0}$ .

Pošto je  $c_B = c_{B0} - 3c_{A0}x_A$ ,  $c_R = 3c_{A0}x_A$  i  $c_S = c_{A0}x_A$ , jednačina (8.17) može se napisati u obliku:



$$\frac{dx_A}{dt} = \bar{k}_2(1-x_A)(c_{B_0} - 3c_{A_0}x_A) - 3\bar{k}_2c_{A_0}x_A^2 \quad (8.18)$$

odnosno

$$\frac{dx_A}{3M(1-K)x_A^2 - (1+3M)x_A + 1} = \bar{k}_2c_{B_0}dt \quad (8.19)$$

gde je  $K = \bar{k}_2/\bar{k}_2$  recipročna vrednost konstante ravnoteže ukupne reakcije metanolize, i  $M = c_{A_0}/c_{B_0}$  je početni molski odnos ulje-metanol (= 1/6).

Nakon integracije dobija se sledeća jednačina:

$$\ln \left[ \frac{6M(1-K)x_A - (1+3M) - \sqrt{-\Delta}}{6M(1-K)x_A - (1+3M) + \sqrt{-\Delta}} \right] = f(x_A) = \bar{k}_2c_{B_0}t\sqrt{-\Delta} + C_2 \quad (8.20)$$

gde je:  $\Delta = 4 \cdot 3M(1-K) - (1+3M)^2 < 0$  i  $C_2$  - konstanta integracije. Konstanta brzine reakcije  $\bar{k}_2$  može se izračunati iz nagiba jednačine (8.20).

Konstanta ravnoteže ukupne reakcije može se izračunati na osnovu eksperimentalno određenog ravnotežnog stepena konverzije TG pomoću jednačine:

$$\frac{dx_A}{dt} = \bar{k}_2c_{B_0} \left[ (1-x_{Ae})(1-3Mx_{Ae}) - 3KMx_{Ae}^2 \right] = 0 \quad (8.21)$$

odakle sledi da je:

$$K = \frac{3Mx_{Ae}^2 - (1+3M)x_{Ae} + 1}{3Mx_{Ae}^2} \quad (8.22)$$

#### 8.2.4.1. Analiza homogeno katalizovane reakcije metanolize

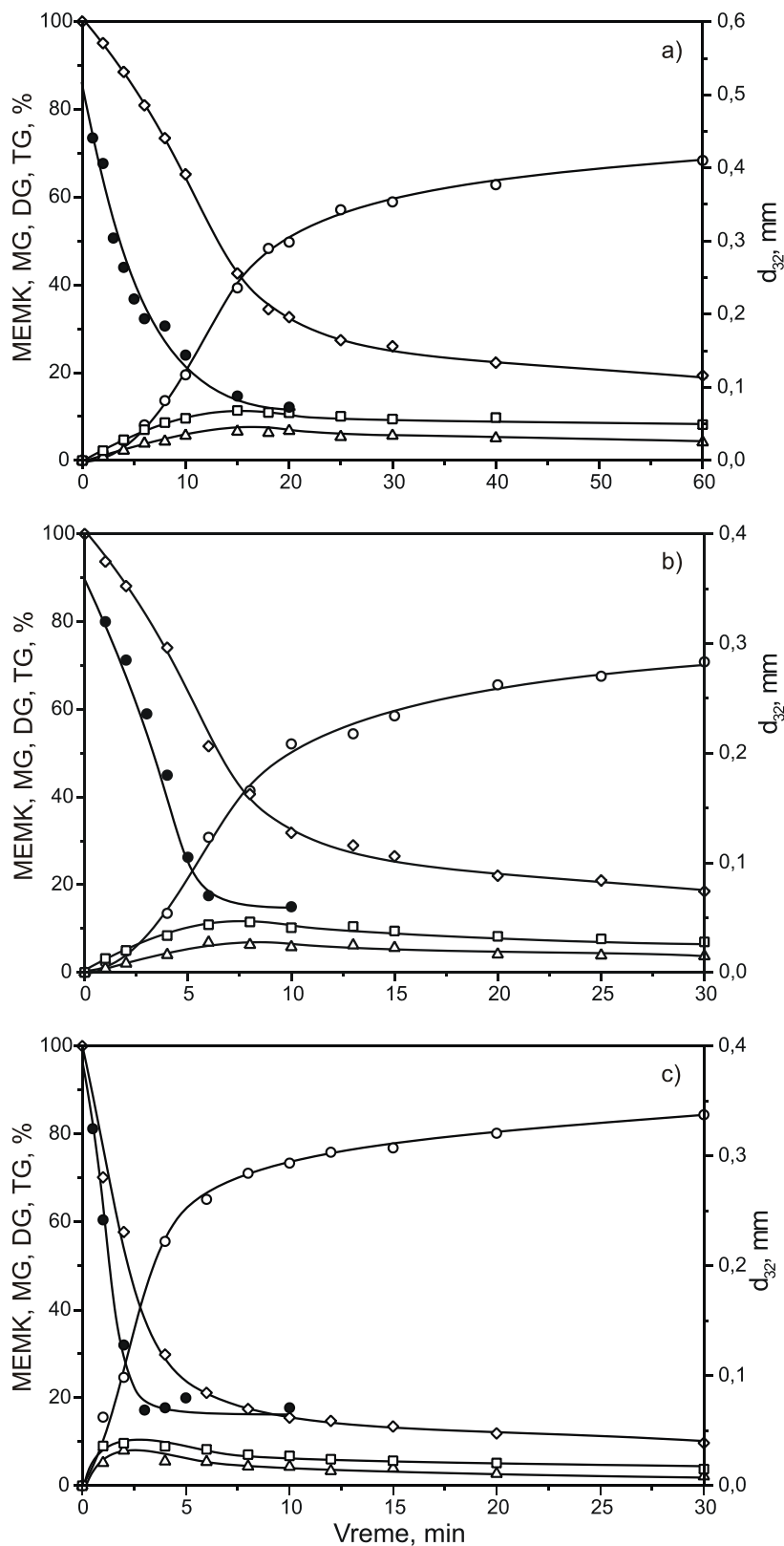
Promena sastava reakcione smeše i srednjeg Sauter-ovog prečnika u toku reakcije metanolize na temperaturama 10, 20 i 30 °C prikazana je slici 8.10. U slučaju reakcija metanolize na temperaturama 10 i 20 °C, zavisnost sadržaja MEMK u reakcionoj smeši sa vremenom je sigmoidna, i reprezentuje tri perioda reakcije. U toku reakcije metanolize na 30 °C, sigmoidni oblik zavisnosti se praktično gubi: brzina nastajanja MEMK je velika od samog početka reakcije i smanjuje se sa približavanjem reakcije ravnoteži. Koncentracija TG u toku reakcije smanjuje se paralelno sa povećanjem koncentracije MEMK, nezavisno od temperature reakcije. Koncentracije mono- i diglicerida se povećavaju u prvim minutama reakcije, dostižu maksimum, zatim se smanjuju, nakon čega ostaju praktično nepromenjene.

Sa povećanjem temperature reakcije, brzina smanjenja veličine kapi se povećava, a periodi i spore i brze reakcije skraćuju. Smanjenje veličine kapi povezano je sa nastajanjem MG, DG i sapuna, koje je očigledno brže na višim temperaturama.

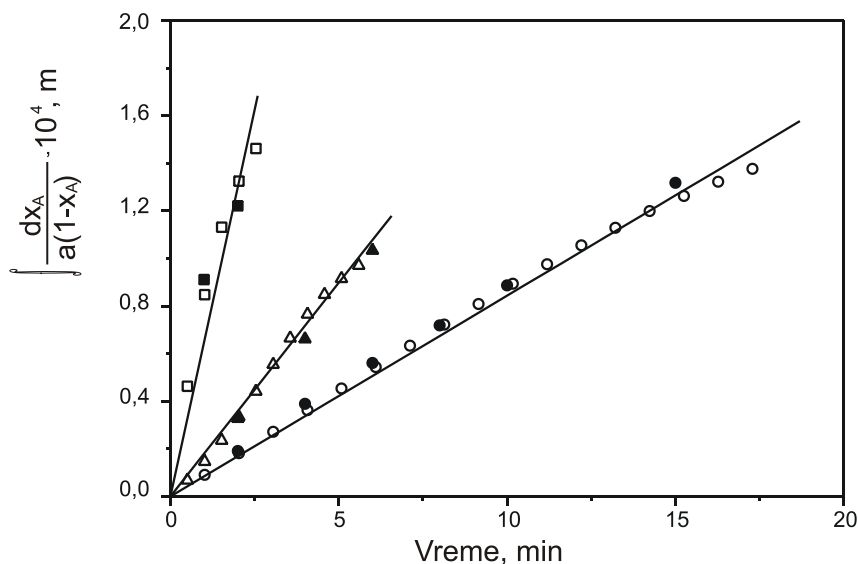
Kinetika reakcije u uočenim periodima reakcije je različita, zbog čega je potrebno analizirati pojedinačno svaki period.

#### 8.2.4.2. Heterogeni režim

U heterogenom režimu reaktanti formiraju dvofazni tečni sistem u kome je brzina prenosa mase TG iz uljne faze prema graničnoj površini mala. Pretpostavljeno je da maseno-prenosna ograničenja limitiraju ukupnu brzinu procesa i da je vrednost koeficijenta prenosa mase TG konstantna. Izračunavanjem srednje vrednosti koeficijenta prenosa mase TG u početnoj fazi reakcije po jednačini (8.13) (slika 8.11), uvedene pretpostavke su potvrđene. Eksperimentalni podaci stepena konverzije TG najpre su fitovani sigmoidnom, Boltzman-ovom funkcijom pomoću programa Origin Pro 8, a zatim je izračunata vrednost integrala leve strane jednačine (8.13). Sa slike 8.11 zapaža se izvanredno dobro slaganje jednačine (8.13), sigmoidnog fita i eksperimentalnih podataka u prvih 17, 5 i 1,5 minuta reakcije na temperaturama 10, 20 i 30 °C, respektivno.



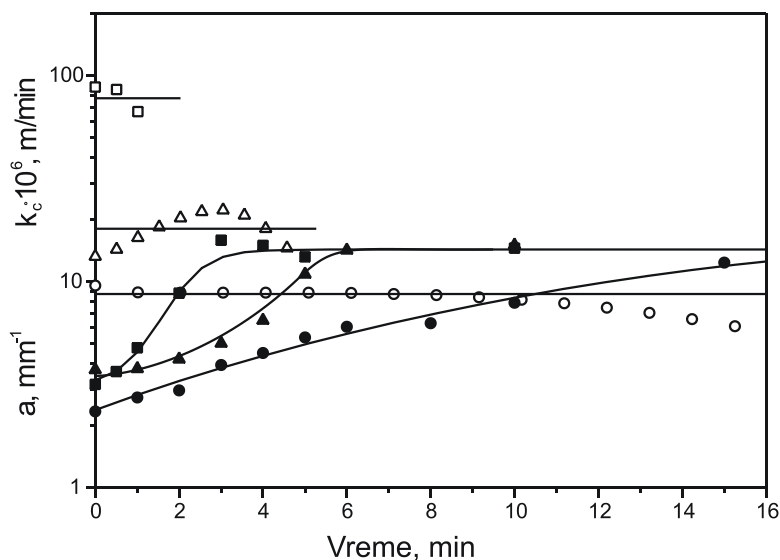
Slika 8.10 Promene sastava reakcione smеше i srednjeg Sauter-ovog prečnika u toku reakcije metanolize na a) 10 °C, b) 20 °C i c) 30 °C (MEMK - ○; MG - △; DG - □; TG - ◇; i  $d_{32}$  - ●) (molski odnos metanol-ulje 6:1; 1 % KOH; 200 min<sup>-1</sup>)



Slika 8.11 Srednja vrednost koeficijenta prenosa mase TG u početnoj fazi reakcije metanolize (temperatura, °C: 10 - ○, 20 - △ i 30 - □; eksperimentalni podaci – puni simboli; vrednosti sigmoidnog fita – prazni simboli)

Trenutne vrednosti koeficijenta prenosa mase TG i specifične međufazne površine (izračunate na osnovu jednačina (8.12) i (7.4), respektivno) u toku reakcije metanolize prikazane su na slici 8.12. I u ovom slučaju verifikovana je pretpostavka o konstantnosti koeficijenta prenosa mase TG u početnom periodu reakcije. Specifična međufazna površina se povećava u toku reakcije, kao posledica sitnjenja kapi emulgovane faze, zbog čega se povećava i zapreminski koeficijent prenosa mase TG.

U tabeli 8.3 date su srednje vrednosti koeficijenta prenosa mase TG i vreme trajanja perioda reakcija u kome je njena brzina limitirana maseno-prenosnim ograničenjima, na različitim temperaturama. Na osnovu podataka u tabeli 8.3 mogu se izvući dva zaključka. Prvo, srednja vrednost koeficijenta prenosa mase TG se povećava sa povećanjem temperature reakcije. Ovo se može objasniti povećanjem koeficijenta difuzije i smanjenjem otpora difuziji kroz tečni film oko emulgovanih kapi metanola na višim temperaturama. Drugo, vreme trajanja perioda reakcija u kome je njena brzina limitirana prenosom mase TG skraćuje se sa povišenjem temperature reakcije, najverovatnije kao posledica bržeg nastajanja emulgatora, koji stabilizuju emulziju sitnih kapi metanola u ulju.



Slika 8.12 Trenutne vrednosti koeficijenta prenosa mase TG (prazni simboli) i specifična međufazna površina (puni simboli) u početnoj fazi reakcije metanolize (temperatura, °C: 10 - ○, 20 - △ i 30 - □)

Tabela 8.3 Koeficijent prenosa mase TG i vreme trajanja perioda reakcija u kome je njena brzina limitirana maseno-prenosnim ograničenjima na različitim temperaturama

Temperatura reakcije, °C	Vrednost $k_c$ izračunata na osnovu jednačine (8.12)		Vrednost $k_c$ izračunata na osnovu jednačine (8.13)	
	Vreme, min	$k_c \cdot 10^5$ , m/min	Vreme, min	$k_c \cdot 10^5$ , m/min
10	10	0,87	17	0,84
20	3	1,81	5	1,81
30	0,5	8,70	1,5	7,80

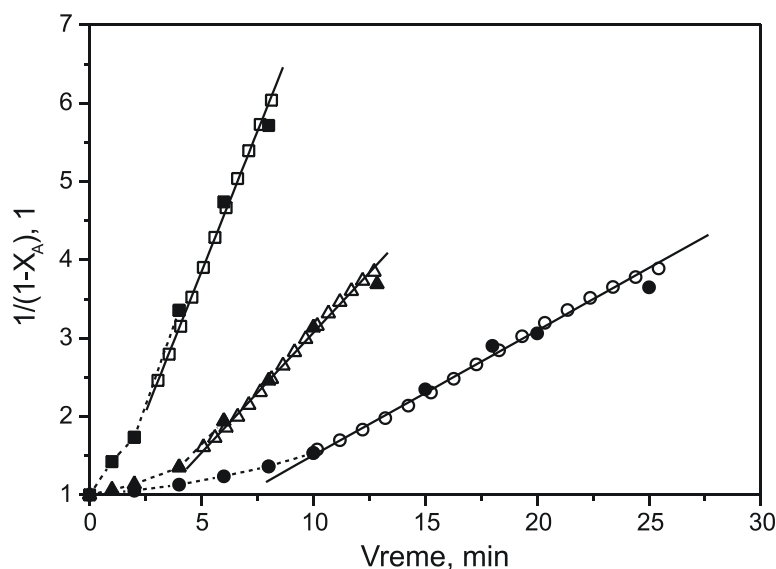
### 8.2.4.3. Pseudo-homogeni režim

U drugoj fazi reakcije metanolize reakciona smeša može biti posmatrana kao pseudo-homogeni sistem, zbog postojanja emulzije sa vrlo malim kapima. Kinetiku procesa u ovoj fazi određuje brzina hemijske reakcije. Prema pretpostavljenom kinetičkom modelu, u početnom periodu pseudo-homogenog režima reakcija metanolize TG je nepovratna reakcija pseudo drugog reda, a u blizini ravnoteže povratna reakcija drugog reda. Slike 8.13 i 8.14 ilustruju dobro slaganje pretpostavljenih modela nepovratne reakcije pseudo drugog (jednačina (8.16)) i povratne reakcije drugog reda (jednačina (8.20)) sa eksperimentom u pseudo-homogenom režimu. U tabeli 8.4 date su vrednosti konstanti brzina hemijskih reakcija, izračunate na osnovu nagiba pravolinijskog dela zavisnosti na slikama 8.13 i 8.14. Kao što je i očekivano, vrednosti konstanti brzina hemijskih reakcija se povećavaju sa povišenjem temperature reakcije.

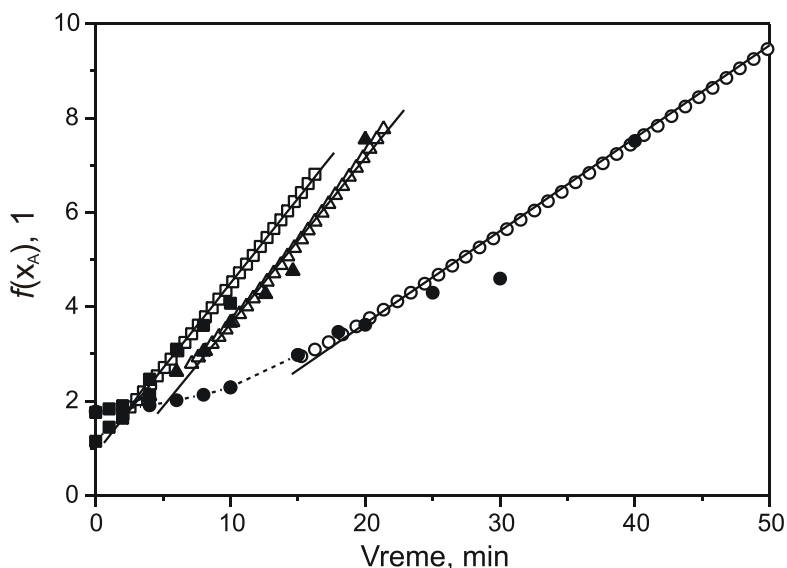
Energije aktivacije reakcija metanolize određene su na osnovu Arenijusove jednačine:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (8.23)$$

gde je:  $A$  - preeksponencijalni faktor,  $E_a$  - energija aktivacije i  $R$  - univerzalna gasna konstanta. Energije aktivacije, izračunate iz nagiba zavisnosti  $\ln(k_2)$ ,  $\ln(\bar{k}_2)$  i  $\ln(\bar{k}_2)$  od  $1/T$  (slika 8.15) iznose 53,5; 33,2 i 34,2 kJ/mol za nepovratnu reakciju pseudo drugog reda, direktnu i povratnu reakciju drugog reda, respektivno. Izračunate vrednosti energija aktivacija nalaze se u opsegu vrednosti koje su objavljene u literaturi (Darnoko i Cheryan, 2000; Freedman i sar., 1986; Nouredini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005, 2006).



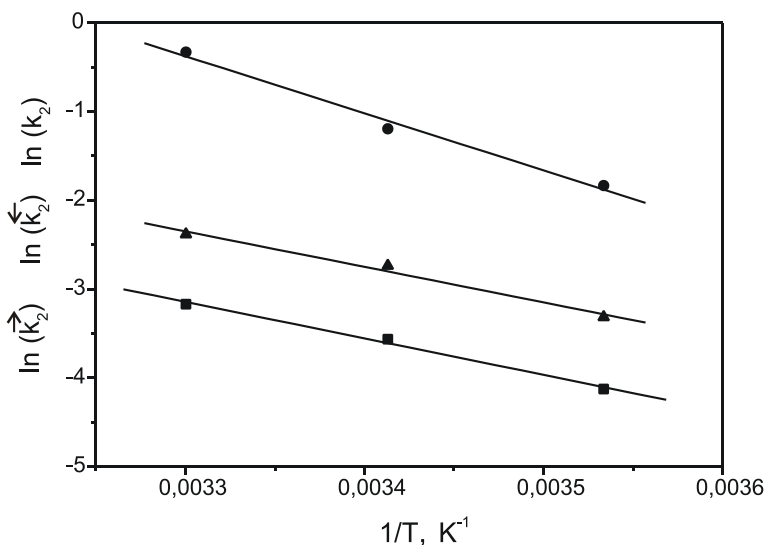
Slika 8.13 Primena kinetičkog modela nepovratne reakcije pseudo drugog reda u slučaju metanolize TG (temperatura, °C: 10 - ○, 20 - △ i 30 - □; pseudo-homogeni režim – puna linija; heterogeni režim – isprekidana linija; eksperimentalni podaci – puni simboli; vrednosti sigmoidnog fita – prazni simboli)



Slika 8.14 Primena kinetičkog modela povratne reakcije drugog reda u slučaju metanolize TG (temperatura, °C: 10 - ○, 20 - △ i 30 - □; pseudo-homogeni režim u blizini ravnoteže reakcije – puna linija; heterogeni režim i pseudo-homogeni režim sa nepovratnom reakcijom – isprekidana linija; eksperimentalni podaci – puni simboli; vrednosti sigmoidnog fita – prazni simboli)

Tabela 8.4 Konstante brzine reakcija u pseudo-homogenom režimu na različitim temperaturama reakcije

Temperatura reakcije, °C	$k_2$	$\bar{k}_2$	$\bar{k}_2$
	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$
10	0,188	0,036	0,016
20	0,359	0,065	0,028
30	0,854	0,092	0,043



Slika 8.15 Arenijusova zavisnost konstanti brzine reakcija metanolize od recipročne vrednosti temperature ( $k_2$  - ●,  $\bar{k}_2$  - ▲ i  $\bar{k}_2$  - ■)

## 8.2.5. Simulacija procesa metanolize

Za izračunavanje stepena konverzije TG na osnovu predloženog kinetičkog modela korišćene su sledeće jednačine:

- za  $0 < t \leq t_1$  (heterogeni režim)

$$\int_0^{x_A} \frac{dx_A}{a(1-x_A)} = k_c t \quad (8.24)$$

- za  $t_1 \leq t \leq t_2$  (nepovratna reakcija pseudo drugog reda u pseudo-homogenom režimu)

$$x_A = 1 - \frac{1}{k_2 c_{A0} t + C_1} \quad (8.25)$$

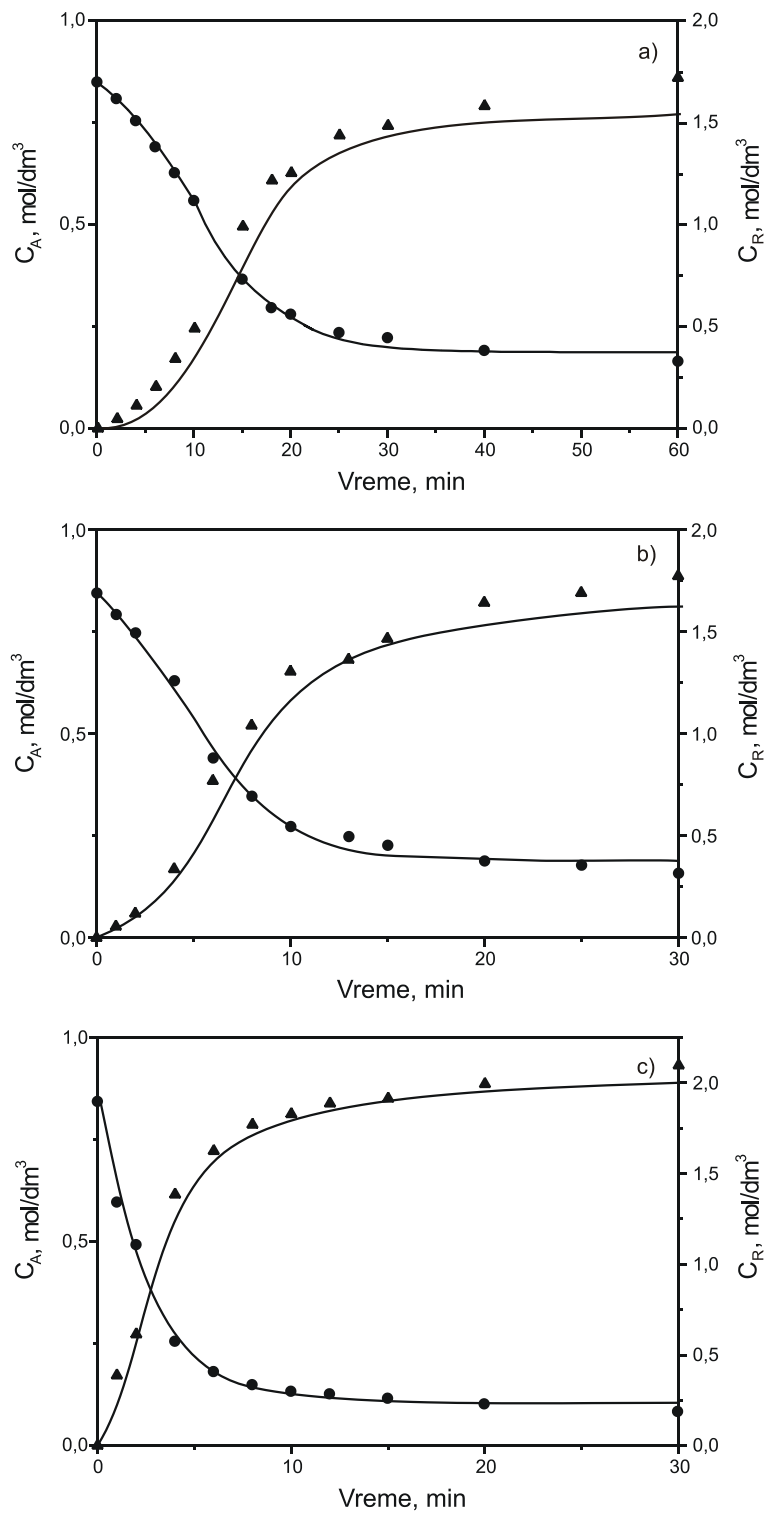
- za  $t \geq t_2$  (povratna reakcija drugog reda u pseudo-homogenom režimu)

$$x_A = \frac{\left[ -(1+3M) - \sqrt{-\Delta} \right] \cdot \exp\left(\bar{k}_2 c_{B0} t \sqrt{-\Delta} + C_2\right)}{\left[ 6M(1-K) \right] \left[ 1 - \exp\left(\bar{k}_2 c_{B0} t \sqrt{-\Delta} + C_2\right) \right]} \quad (8.26)$$

Za izračunavanje stepena konverzije TG u heterogenom režimu, jednačina (8.24), korišćena je metoda numeričke integracije. Kao što se može videti sa slike 8.16, postoji dobro slaganje između eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TG i vrednosti dobijene na osnovu sigmoidnog fita i kinetičkog modela. Relativna odstupanja izračunatih na osnovu kinetičkog modela i eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TG iznose  $\pm 2,8$ ,  $\pm 4,6$  i  $\pm 2,7$  % na temperaturama reakcije 10, 20 i 30 °C, respektivno. Relativna odstupanja izračunatih na osnovu sigmoidnog fita i eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TG iznose  $\pm 1,7$ ,  $\pm 3,9$  i  $\pm 2,7$  % na temperaturama reakcije 10, 20 i 30 °C, respektivno.

Na slici 8.17 prikazane su promene molarnih koncentracija TG i MEMK sa vremenom radi poređenja kinetičkog modela sa eksperimentom. Za izračunavanje molarne koncentracije TG korišćena je jednačina (8.10), dok je molarna koncentracija MEMK izračunata korišćenjem stepena konverzije TG korigovanog zbog nastajanja mono- i diglicerida. Ove zavisnosti, takođe, potvrđuju vrlo dobro slaganje kinetičkog modela i eksperimentalnih podataka, naročito na višim temperaturama reakcije.



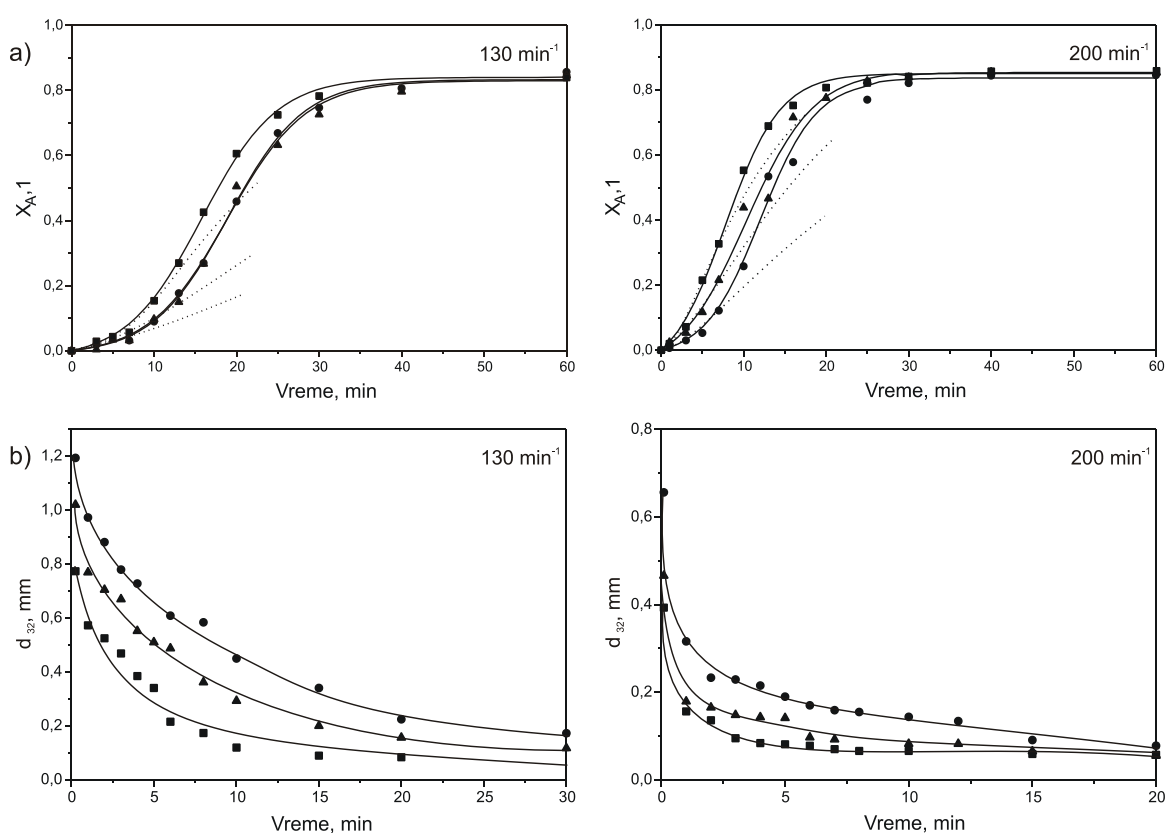


Slika 8.17 Poređenje koncentracija TG i MEMK izračunatih na osnovu kinetičkog modela (pune linije) i eksperimentalnih podataka (TG - ● i MEMK - ▲) na a) 10 °C, b) 20 °C i c) 30 °C



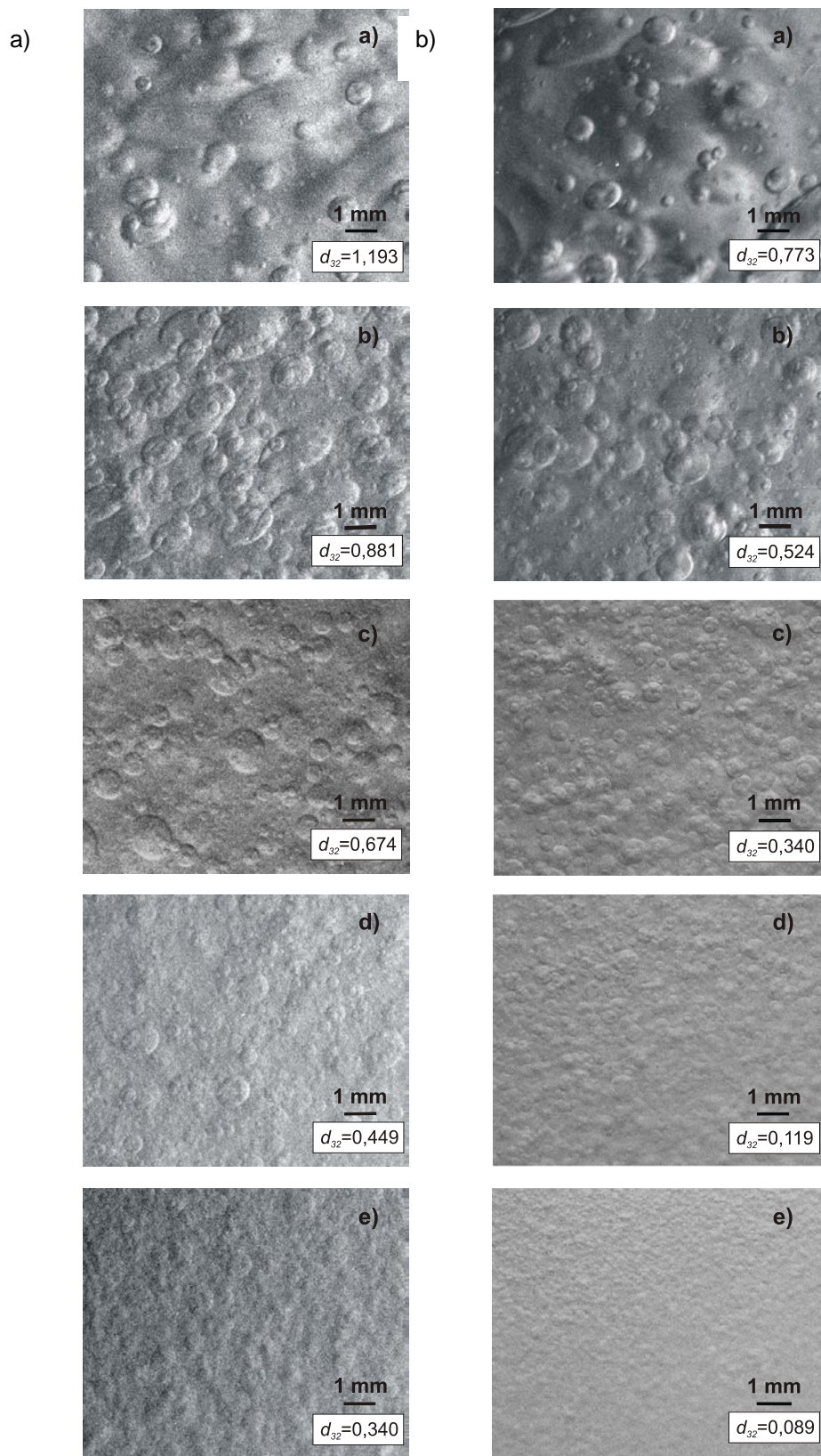
## 8.2.6. Uticaj površinski aktivnih supstanci na reakciju metanolize

U cilju sagledavanja uticaja prisustva površinski aktivnih jedinjenja na brzinu reakcije metanolize, homogena bazno katalizovana metanoliza ulja suncokreta je izvedena sa dodatkom metil estarskog sloja (1 i 10 % računato na masu ulja) iz prethodne reakcije metanolize (izvedene pri istim reakcionim uslovima) početnoj reakcionoj smeši. Prema kvantitativnoj analizi, pored MEMK, kao najzastupljenije komponente metil estarskog sloja (74 %), u njemu se nalaze i mono – (5 %), di – (8 %) i trigliceridi (13 %). Promene stepena konverzije TG i srednjeg Sauter-ovog prečnika u toku reakcija metanolize pri različitim brzinama mešanja reakcione smeše prikazane su na slici 8.18. Promene i stepena konverzije TG i srednjeg Sauter-ovog prečnika zavise od prisustva emulgatora u početnoj reakcionoj smeši i njihov uticaj je izraženiji ukoliko su prisutni u većoj količini. Vreme trajanja heterogenog režima reakcije se skraćuje, a brzina procesa u tom periodu povećava sa povećanjem količine dodatog metil estarskog sloja. Ovakvo zapažanje posledica je razvijenije međufazne površine zbog manjih veličina kapi alkoholne faze u emulziji (slika 8.19b), čime se potvrđuje pozitivan doprinos emulgatora procesu sitnjenja kapi alkoholne faze.



Slika 8.18 Promena stepena konverzije TG (a) (sigmoidni fit: —; kinetički model heterogenog režima reakcije .....;) i srednjeg Sauter-ovog prečnika (b) u toku reakcija metanolize pri brzinama mešanja 130 i 200  $\text{min}^{-1}$  (molski odnos metanol-ulje (osnovni) 6:1; 1 % KOH; 10 °C; eksperimentalni podaci: osnovna reakcija - ●; reakcija sa 1% metil estarskog sloja - ▲; reakcija sa 10% metil estarskog sloja - ■)

Ilustracije radi, na slici 8.19 prikazane su fotografije reakcione smeše u toku metanolize ulja suncokreta bez i sa dodatkom metilestarskog sloja (10 %). Sa fotografija je moguće vizuelno uočiti da su kapi alkoholne faze u istom vremenskom trenutku reakcije manje kada se početnoj reakcionoj smeši doda metilestarski sloj.



Slika 8.19 Fotografije reakcione smeše u toku metanolize: a) 15 s, b) 2 minut, c) 5 minut, d) 10 minut i e) 15 minut bez dodavanja metilestarskog sloja (A) i pri sadržaju metilestarskog sloja u količini od 10 % (B) (brzina mešanja  $130 \text{ min}^{-1}$ )

Stepen konverzije TG u početnom periodu reakcije je, sa vrlo dobim slaganjem, simuliran kinetičkim modelom heterogenog režima reakcije (poglavlje 4.2), kao što se može

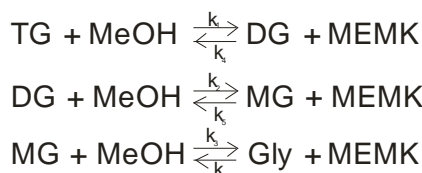
videti na slici 8.19a. Srednje vrednosti koeficijenta prenosa mase TG (izračunate primenom jednačine 8.13) i vreme trajanja perioda reakcija u kome je njena brzina limitirana maseno-prenosnim ograničenjima date su u tabeli 8.5. Podaci u tabeli potvrđuju da se sa povećanjem količine dodatog metil estarskog sloja vreme trajanja perioda reakcija u kome je njena brzina limitirana prenosom mase TG skraćuje. Vrednosti koeficijenta prenosa mase TG su u slučaju sve tri reakcije pri brzini mešanja reakcione smeše  $130 \text{ min}^{-1}$  približno iste, dok se pri intenzivnijem mešanju ( $200 \text{ min}^{-1}$ ) vrednosti koeficijenta prenosa mase malo povećavaju sa povećanjem količine dodatog metil estarskog sloja. Ovakvo zapažanje može biti posledica kombinovanog uticaja veličine kapi metanolne faze i viskoziteta reakcione smeše, koji se smanjuje pri većem udelu sloja manjeg viskoziteta.

Tabela 8.5 Koeficijent prenosa mase TG i vreme trajanja perioda reakcija u kome je njena brzina limitirana maseno-prenosnim ograničenjima

Reakcija	$130 \text{ min}^{-1}$		$200 \text{ min}^{-1}$	
	Vreme, min	$k_c \cdot 10^5, \text{ m/min}$	Vreme, min	$k_c \cdot 10^5, \text{ m/min}$
Osnovna	10	0,43	7	0,33
U prisustvu 1 % metil estarskog sloja	10	0,35	7	0,40
U prisustvu 10 % metil estarskog sloja	6	0,40	3	0,52

### 8.2.7. Poređenje kinetičkih modela homogeno katalizovane metanolize

U dosadašnjim istraživanjima kinetike reakcije metanolize najčešće je primenivan model tri reverzne, uzastopno-paralelne reakcije drugog reda u tečnoj fazi, dok je početni heterogeni režim reakcije zanemaran (Noureddini i Zhu, 1997; Darnoko i Cheryan, 2000; Vicente i sar., 2005; 2006). Brzine reakcija, koje odgovaraju stupnjevitom konverziji TG u MEMK (slika 8.20), prikazane su jednačinom (8.27):



Slika 8.20 Šema stupnjevite reakcije metanolize

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= k_4' c_D c_R - k_1' c_A c_B \\ \frac{dc_D}{dt} &= (k_5' c_M - k_4' c_D) c_R + (k_1' c_A - k_2' c_D) c_B \\ \frac{dc_M}{dt} &= (k_6' c_S - k_5' c_M) c_R + (k_2' c_D - k_3' c_M) c_B \\ \frac{dc_R}{dt} &= (k_1' c_A + k_2' c_D + k_3' c_M) c_B - (k_4' c_D + k_5' c_M + k_6' c_S) c_R \end{aligned} \quad (8.27)$$

gde je:  $k_1', k_2', k_3'$  - konstante brzine direktnih reakcija;  $k_4', k_5', k_6'$  - konstante brzine povratnih reakcija;  $c_A, c_D, c_M, c_R, c_S$  - molarne koncentracije TG, DG, MG, MEMK i glicerola, respektivno i  $t$  - vreme.

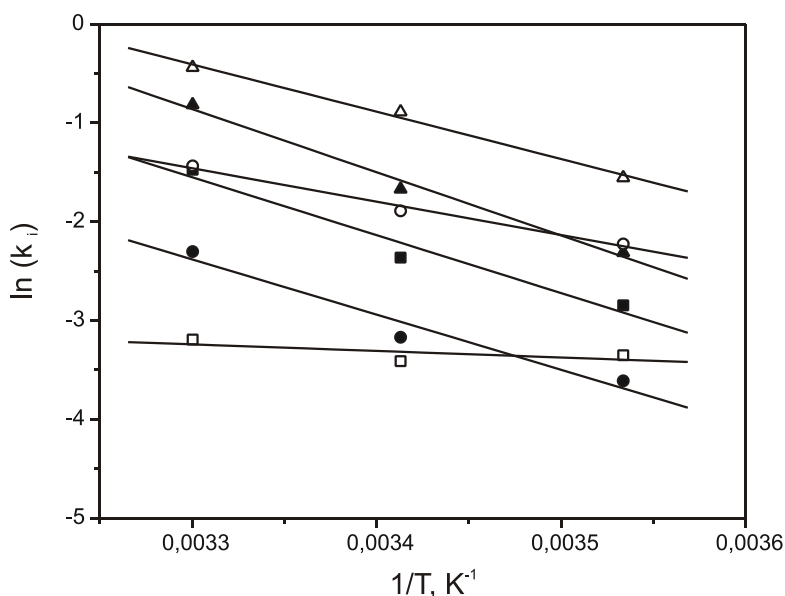
U cilju poređenja modela, reakcija metanolize u pseudo homogenom režimu opisana je i kinetičkim modelom tri reverzne, uzastopno-paralelne reakcije drugog reda. Vrednosti konstanti brzina, izračunate iz jednačine (8.27) primenom programskog paketa MATLAB 7.0.1, date su u tabeli 8.6.

Tabela 8.6 Konstante brzine direktnih i povratnih reakcija u pseudo-homogenom režimu reakcije metanolize na različitim temperaturama reakcije

t, °C	$k'_1$	$k'_2$	$k'_3$	$k'_4$	$k'_5$	$k'_6$
	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$
10	0,027	0,099	0,058	0,108	0,211	0,035
20	0,042	0,188	0,094	0,151	0,411	0,033
30	0,100	0,442	0,229	0,238	0,644	0,041

Energije aktivacije stupnjevitih reakcija određene na osnovu Arenijusove jednačine (8.23) iz nagiba zavisnosti  $\ln(k_i)$ ,  $i = 1 - 6$  od  $1/T$  (slika 8.21) iznose 46,5; 53,2 i 48,8 kJ/mol za direktne reakcije i 28,1; 39,8 i 5,5 kJ/mol za povratne reakcije.

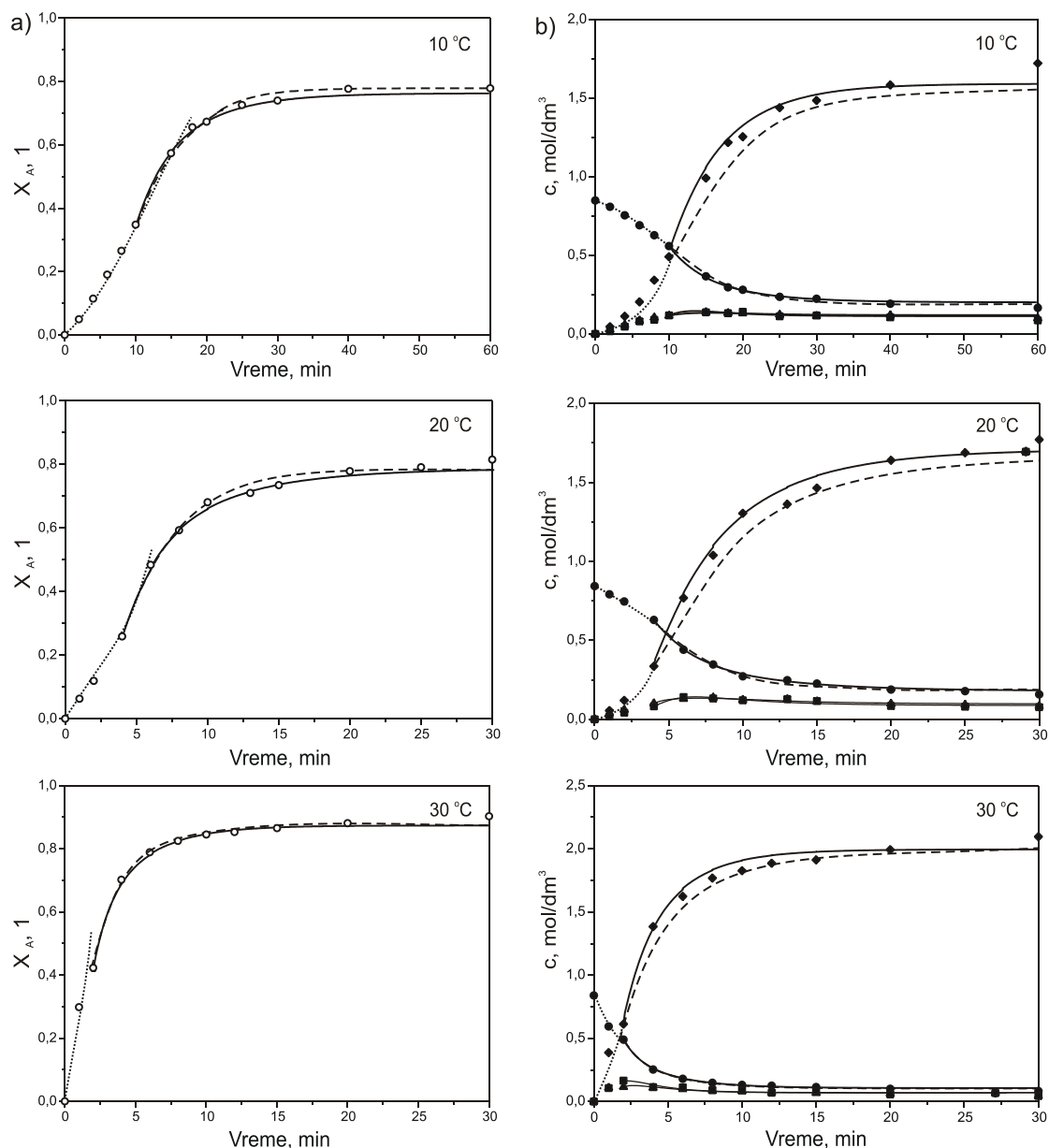
Izračunate vrednosti energija aktivacija nalaze se u opsegu vrednosti objavljenih u literaturi (Darnoko i Cheryan, 2000; Freedman i sar., 1986; Nouredini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005, 2006).



Slika 8.21 Arenijusova zavisnost konstanti brzine reakcija metanolize od recipročne vrednosti temperature ( $k'_1$  - ●,  $k'_2$  - ▲;  $k'_3$  - ■;  $k'_4$  - ○;  $k'_5$  - △ i  $k'_6$  - □)

Na slici 8.22 prikazane su promene stepena konverzije TG i molarnih koncentracija TG, DG, MG i MEMK sa vremenom izračunate na osnovu dva kinetička modela reakcije metanolize u pseudo-homogenom režimu reakcije. U heterogenom režimu reakcije brzina reakcije limitirana je difuzionim ograničenjima i određena iz brzine prenosa mase TG ka graničnoj površini sa metanolom.

Zavisnosti prikazane na slici 8.22 pokazuju vrlo dobro slaganje oba kinetička modela i eksperimentalnih podataka, naročito na višim temperaturama reakcije. Relativna odstupanja stepena konverzije TG izračunatih na osnovu kinetičkog modela tri reverzne, uzastopno-paralelne reakcije drugog reda i eksperimentalnih vrednosti iznose  $\pm 2,6$ ,  $\pm 4,0$  i  $\pm 2,1$  % na temperaturama reakcije 10, 20 i 30 °C, respektivno. Kinetički model ukupne reakcije ne omogućava izračunavanje koncentracija intermedijernih proizvoda, ali je jednostavniji za primenu.



Slika 8.22 Poređenje dva kinetička modela reakcije u pseudo-homogenom režimu reakcije preko stepena konverzije TG (a) i molarnih koncentracija TG i MEMK (b) (heterogeni režim:.....; pseudo-homogeni režim: nepovratna reakcija pseudo drugog reda i povratna reakcija drugog reda: - - -; tri reverzne, uzastopno-paralelne reakcije drugog reda: — i eksperimentalni podaci: stepen konverzije TG -o; molarne koncentracije: TG - •; DG - ▲; MG - ■ i MEMK -◆)

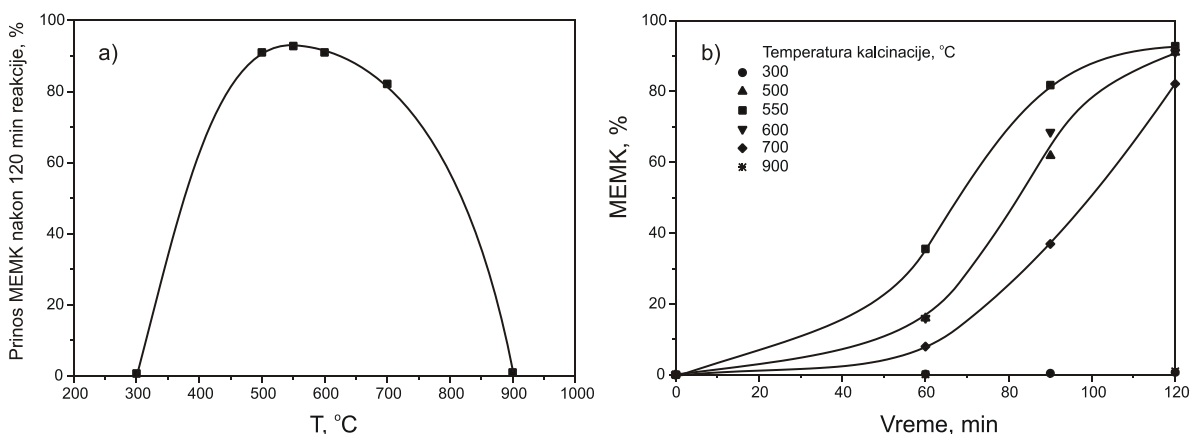
## 8.3. Heterogeno katalizovana metanoliza

### 8.3.1. Priprema katalizatora

CaO i MgO, pri stajanju na vazduhu, podležu hidrataciji i karbonizaciji. Prisustvo hidroksida i karbonata smanjuje njihovu katalitičku aktivnost, jer se H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> vezuju za aktivne centre katalize (Granados i sar., 2007). Katalitička aktivnost CaO i MgO zavisi od temperature kalcinacije, koja nema uticaja na jačinu baznih mesta, ali utiče na njihov broj (Chen i sar., 1998). Prema Granados i sar. (2007) optimalna temperatura kalcinacije CaO je 700 °C, dok Chen i sar. (1998) navode da je optimalna temperatura kalcinacije CaO na nosaču od alumine 550 °C.

Katalitička aktivnost MgO zavisi, takođe, od temperature kalcinacije, a katalitički najaktivniji oblik dobija se kalcinacijom na 600 °C (Leclercq i sar., 2001). S obzirom na podeljena mišljenja istraživača, optimalna temperatura kalcinacije CaO je određena eksperimentalno, upoređivanjem prinosa MEMK u reakcionoj smeši pri korišćenju katalizatora kalcinisanog na različitim temperaturama. MgO je kalcinisan na 600 °C, koja je utvrđena kao optimalna za kalcinaciju ovog katalizatora (Leclercq i sar., 2001).

**Kalcinacija kalcijum oksida.** Radi oslobađanja baznih mesta za katalitičku aktivnost u reakciji metanolize, CaO je kalcinisan u trajanju od 2 sata (Chen i sar., 1998; Granados i sar., 2007). Slika 8.23 pokazuje da se sa povišenjem temperature kalcinacije katalitička aktivnost CaO povećava, dostiže maksimum na 550 °C, a zatim opada. Kao optimalna temperatura za kalcinaciju CaO izabrana je temperatura od 550 °C. Svi eksperimenti metanolize ulja suncokreta izvedeni su u prisustvu CaO kalcinisanog na ovoj temperaturi.



Slika 8.23 Uticaj temperature kalcinacije CaO na prinos (a) i kinetiku sinteze (b) MEMK u metanolizi ulja suncokreta (molski odnos metanol-ulje 6:1; 1 % CaO; 900 min<sup>-1</sup>; 60 °C)

**Raspodela veličine čestice katalizatora.** Katalitička aktivnost heterogenog katalizatora zavisi od specifične površine čestica, koja zavisi od veličine čestica katalizatora. Raspodela veličina i srednji prečnik čestica CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> i MgO određeni su na osnovu obima čestica, koji je izmeren sa mikrofotografija ovih praškova suspendovanih u parafinskom ulju. Čestice kalcijum karbonata su, po specifikaciji proizvođača, prečnika 10 μm, zbog čega njihova veličina nije određivana. Na slici 8.24 prikazane su raspodele veličine obima čestica određene analizom čestica slučajnog uzorka CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> i MgO. Najzastupljenije čestice u uzorcima CaO i Ca(OH)<sub>2</sub> imaju obim oko 5 μm, dok su u uzorku MgO najčešće zastupljene čestice obima oko 3 μm. Srednji prečnik čestica CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> i MgO iznosi 2,8, 2,0 i 3,3 μm, respektivno. Mali broj istraživača daje podatke o veličini čestica katalizatora korišćenih u dosadašnjim istraživanjima heterogeno katalizovane metanolize. U metanolizi ulja soje korišćeni su: CaO sa česticama prečnika 20 i 40 nm (Reddy i sar., 2006), MgO sa česticama prečnika 6,5; 7,7 i 11,5 nm (Di Serio i sar., 2006) i 65 nm (Wang i Yang, 2007) i CaCO<sub>3</sub> sa česticama prečnika 149 μm (Suppes i sar., 2004), dok nema podataka o veličini čestica Ca(OH)<sub>2</sub>.

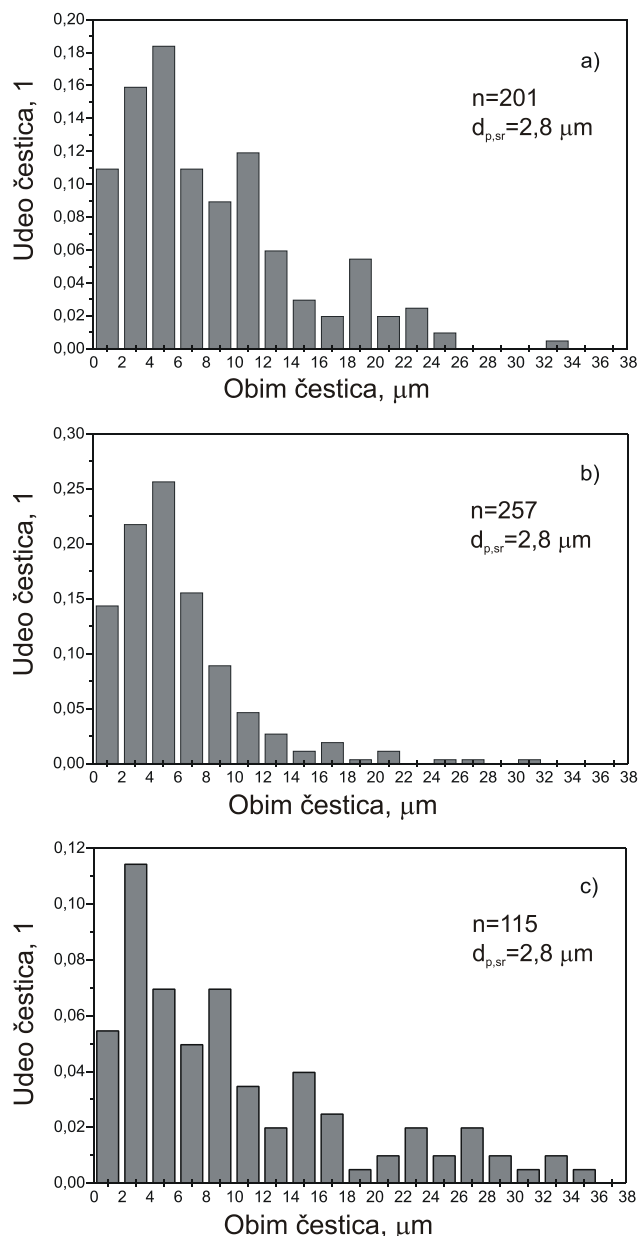
### 8.3.2. Poređenje katalitičke aktivnosti različitih katalizatora

Promena sadržaja MEMK u uljnoj fazi sa vremenom, pri istim uslovima reakcije (60 °C; 6:1 i 1, odnosno 5 % katalizatora računato na masu ulja), u prisustvu različitih katalizatora, prikazana je na slici 8.25. Pod primenjenim uslovima CaCO<sub>3</sub> i MgO ne pokazuju katalitičku aktivnost, dok CaO i Ca(OH)<sub>2</sub> katalizuju reakciju metanolize.

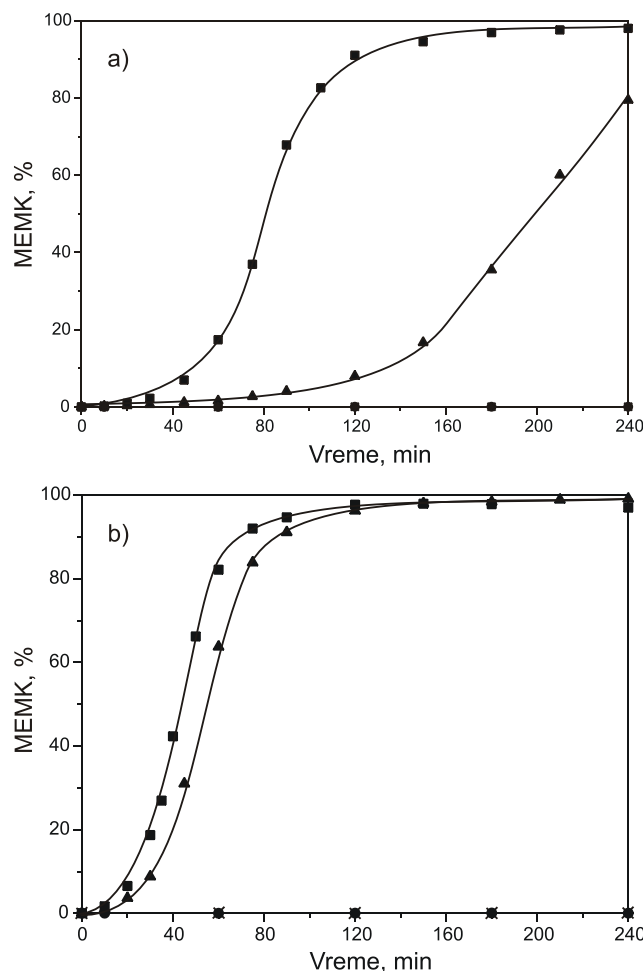
Mišljenja različitih istraživača o katalitičkoj aktivnosti CaCO<sub>3</sub> i MgO su podeljena. Gryglewicz (1999) je, takođe, utvrdio da CaCO<sub>3</sub> i MgO pod istim reakcionim uslovima ne katalizuju reakciju metanolize. Po drugim istraživačima, CaCO<sub>3</sub> može biti katalizator metanolize na temperaturama višim od 200 °C (Suppes i sar., 2001). MgO, zbog slabih baznih osobina, ne reaguje sa metanolom, zbog čega ne nastaje ni metoksidni jon, pravi katalizator reakcije (Gryglewicz, 1999). MgO ima katalitičku aktivnost na temperaturama 60 i 65 °C, s tim što je

konverzija TG u opsegu 6 do 69 % za vreme 11 do 24 h (Leclercq i sar., 2001; Lopez i sar., 2005; Reddy i sar., 2006; Vicente i sar., 1998). Na temperaturama reakcije iznad 180 °C i pri većem molskom odnosu metanol-ulje, ostvareni prinos MEMK u prisustvu MgO je iznad 80 % (Di Serio i sar., 2006; Wang i Yang, 2007).

Slika 8.25 potvrđuje katalitičku aktivnost CaO i Ca(OH)<sub>2</sub>. Neki istraživači smatraju da Ca(OH)<sub>2</sub>, zbog slabo baznih osobina, nema katalitičku aktivnost u metanolizi biljnih ulja (Gryglewicz, 1999), dok druga grupa istraživača smatra da Ca(OH)<sub>2</sub> katalizuje reakciju metanolize, ali da je brzina reakcije mala i da se visok prinos MEMK može ostvariti u dužem vremenskom periodu trajanja reakcije (Kouzu i sar., 2007). Iako su čestice CaO krupnije u odnosu na čestice Ca(OH)<sub>2</sub>, veća katalitička aktivnost CaO posledica je njegove veće baznosti (Gryglewicz, 1999), zbog čega je nastajanje kalcijum metoksida, na površini CaO mnogo brži proces.



Slika 8.24 Raspodela veličine obima čestica CaO (a), Ca(OH)<sub>2</sub> (b) i MgO (c)



Slika 8.25 Poređenje katalitičke aktivnosti različitih jedinjenja u katalizi reakcije metanolize ulja suncokreta: a) 1 % i b) 5 % katalizatora računato na masu ulja ( $\text{CaCO}_3$  – ●;  $\text{Ca(OH)}_2$  – ▲;  $\text{CaO}$  – ■ i  $\text{MgO}$  – \*)

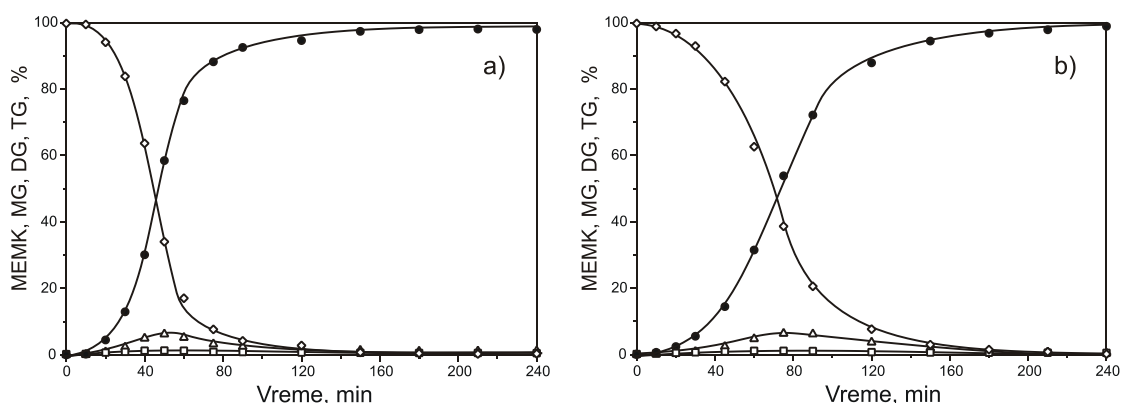
### 8.3.3. Mehanizam heterogeno katalizovane reakcije metanolize

Tipična promena sastava uljne faze reakcione smeše metanolize sa vremenom prikazana je na slici 8.26. Kao i u slučaju homogeno katalizovane metanolize, zavisnost sadržaja MEMK od vremena je sigmoidna. Sadržaj TG u toku reakcije smanjuje se paralelno sa povećanjem sadržaja MEMK. Sadržaji mono- i diglicerida se povećavaju na početku reakcije, dostižu maksimum, zatim smanjuju, nakon čega ostaju praktično nepromenjeni.

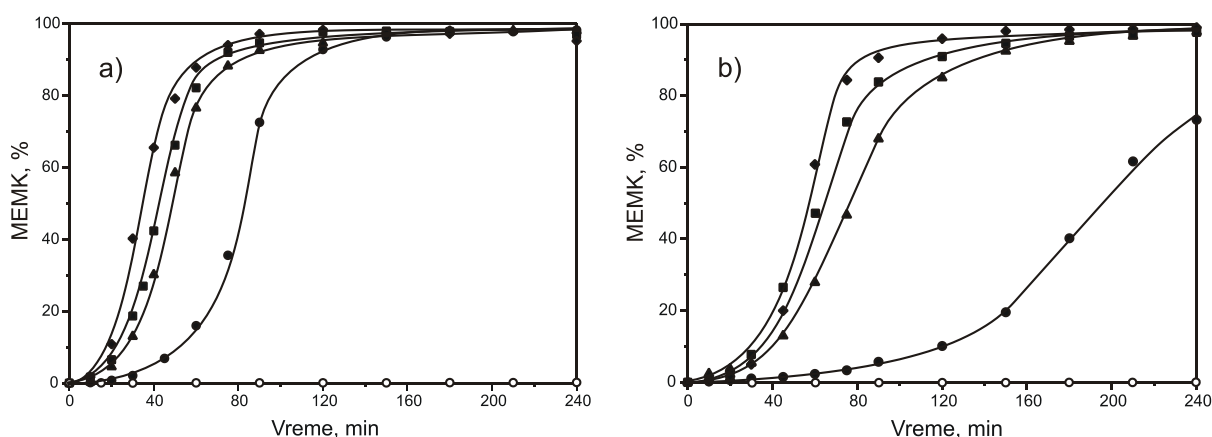
Rastvorljivost  $\text{CaO}$  i  $\text{Ca(OH)}_2$  u metanolu je veoma mala (0,035 i 0,010 %, respektivno) (Gryglewicz, 1999). Neki istraživači su pokazali da se reakcija metanolize odigrava i u dvofaznom sistemu ulje-zasićeni rastvor  $\text{CaO}$  u metanolu (Granados i sar., 2007), i to sa značajnim prinosom MEMK (60 % za 2 h reakcije na temperaturi 60 °C). U cilju ispitivanja doprinosa homogene katalize, metanoliza ulja suncokreta izvedena je sa zasićenim rastvorima  $\text{CaO}$  i  $\text{Ca(OH)}_2$  u metanolu i u prisustvu katalizatora u količinama od 1 do 10 %, računato na masu ulja. Promene sadržaja MEMK u uljnoj fazi reakcione smeše pri ovim uslovima reakcije prikazane su na slici 8.27. U homogenim uslovima katalize, povećanje sadržaja MEMK je zanemarljivo malo, što praktično znači da se reakcija metanolize ne odigrava, verovatno, zbog male koncentracije metoksidnog jona u reakcionoj smeši. Poznato je da je kalcijum metoksid neznatno rastvoran u metanolu (Gryglewicz, 1999). Povećanjem količine katalizatora brzina nastajanja MEMK se povećava, a početni period spore reakcije skraćuje. Veća brzina reakcije metanolize u prisustvu veće količine katalizatora posledica je njenog odigravanja na aktivnim mestima katalize na površini čvrstog katalizatora. Povećanjem količine katalizatora, povećava se broj čvrstih čestica i broj aktivnih centara katalize u sistemu, zbog čega je vreme trajanja



reakcije kraće (tabela 8.7). Krajnji prinos MEMK ne zavisi od količine katalizatora i iznosi oko 98 %.



Slika 8.26 Promena sastava uljne faze reakcione smeše u toku reakcije metanolize katalizovane CaO (a) i Ca(OH)<sub>2</sub> (b) (MEMK - ●; MG - ▲; DG - □; i TG - ◇) (molski odnos metanol-ulje 6:1; količina katalizatora 2,5 %; 900 min<sup>-1</sup>; 60 °C)

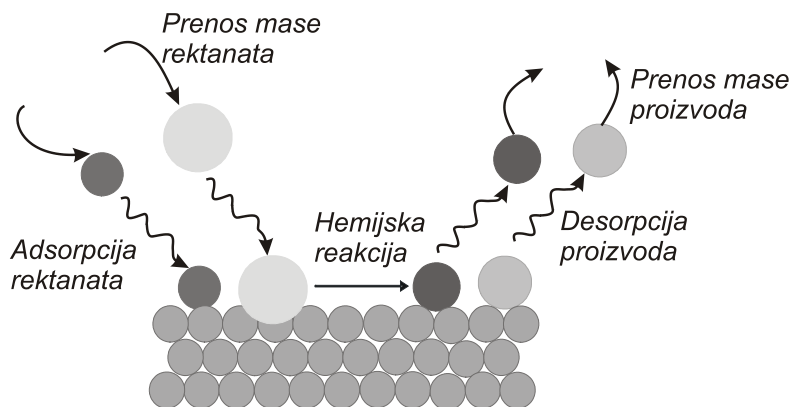


Slika 8.27 Promena sadržaja MEMK u uljnoj fazi reakcione smeše u toku reakcije metanolize katalizovane CaO (a) i Ca(OH)<sub>2</sub> (b) u slučaju homogene (○) i heterogene katalize (količina katalizatora, %: 1 - ●; 2,5 - ▲; 5 - ■; i 10 - ◆) (molski odnos metanol-ulje 6:1; 900 min<sup>-1</sup>; 60 °C)

Tabela 8.7 Vreme trajanja reakcije heterogeno katalizovane reakcije metanolize u zavisnosti od količine katalizatora

Količina katalizatora, %	Vreme, min	
	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>
1	120	-
2,5	100	150
5	90	120
10	80	100

Reakcija heterogeno katalizovane metanolize odvija se između molekula metanola i glicerida adsorbovanih na katalitički aktivnim centrima na površini čvrstog katalizatora (Hattori i sar., 2000). Mehanizam reakcije je šematski prikazan na slici 8.28.



Slika 8.28 Šematski prikaz mehanizma heterogeno katalizovane metanolize

### 8.3.4. Kinetika heterogeno katalizovane reakcije metanolize

Reakcija metanolize u prisustvu heterogenog katalizatora je složen proces, koji se odigrava u višefaznom sistemu, koji se sastoji iz čvrste faze (heterogeni katalizator) i dve nemešljive tečne faze (ulje i metanol). Modelovanje kinetike heterogeno katalizovane metanolize je dodatno usložnjeno sporednim reakcijama saponifikacije glicerida i MEMK i neutralizacije SMK baznim katalizatorom. Radi uprošćenja modela kinetike reakcije metanolize, uvedene su sledeće pretpostavke:

- 1) Reakcija metanolize odigrava se samo na površini katalizatora između metoksidnog jona i adsorbovanog glicerida. Doprinos homogeno katalizovane metanolize je zanemarljiv zbog male koncentracije metoksidnog jona, usled male rastvorljivosti kalcijum metoksida u metanolu (Gryglewicz, 1999);
- 2) Brzina prenosa mase metanola prema česticama katalizatora i brzina adsorpcije metanola na aktivnim mestima na površini katalizatora ne limitiraju brzinu ukupnog procesa;
- 3) Brzina prenosa mase glicerida do aktivnih centara na površini čvrstog katalizatora može uticati na brzinu ukupnog procesa;
- 4) Brzina adsorpcije glicerida na površinu katalizatora ograničena je brzinom prenosa mase glicerida do aktivnih centara na površini čvrstog katalizatora;
- 5) Brzinu ukupnog procesa u kasnijoj fazi određuje brzina reakcije između metoksidnog jona i TG;
- 6) Reakcija nestajanja TG je reakcija pseudo prvog reda. Metanoliza ulja soje katalizovana MgO u natkritičnim uslovima odvija se kao reakcija pseudo prvog reda (Wang i Yang, 2007);
- 7) Brzina desorpcije proizvoda metanolize sa površine katalizatora i brzina njihove difuzije u masu tečne reakcione smeše ne limitiraju brzinu ukupnog procesa;
- 8) Mešanje u sistemu je idealno, zbog čega su sastav reakcione smeše i raspodela čestica katalizatora u reakcionoj smeši uniformni;
- 9) Reakcija neutralizacije SMK može se zanemariti zbog njihovog zanemarljivog sadržaja u ulju;
- 10) Reakcija saponifikacije se može zanemariti, pa je koncentracija katalizatora u toku reakcije praktično konstantna. Prema rezultatima Hartmana (1956), stepen saponifikacije (kiselinski broj podeljen saponifikacionim brojem metilestarskog proizvoda) u slučaju metanolize ulja lana i kokosa na 65 °C, katalizovane CaO (1,5 %) iznosi oko 2,3 %.

Proces heterogeno katalizovane metanolize TG je stupnjeviti, a limitirajući stupanj može biti određen poređenjem brzina pojedinačnih stupnjeva.

Brzina prenosa mase metanola do katalitički aktivnih centara jednaka je brzini smanjenja koncentracije metanola u tečnoj fazi:

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_{c,B} \cdot \theta \cdot a_m \cdot (c_B - c_{B,s}) \cdot \frac{m_{cat}}{V} \quad (8.28)$$

gde je:  $k_{c,B}$  - koeficijent prenosa mase metanola;  $\theta$  - udeo raspoložive aktivne specifične površine katalizatora;  $a_m$  - aktivna specifična površina katalizatora;  $c_B$  - koncentracija metanola u tečnoj fazi;  $i_{c_{B,s}}$  - koncentracija metanola adsorbovanog na površini katalizatora računata po jedinici zapremine tečne faze;  $m_{cat}$  - masa katalizatora;  $V$  - zapremina reakcione smeše i  $t$  - vreme.

Brzina adsorpcije metanola na katalitičkim centrima metanolize jednaka je brzini povećanja koncentracije metanola na površini katalizatora:

$$\frac{m_{cat}}{V} \frac{dQ}{dt} = k_{ad}(Q_{max} - Q) \frac{m_{cat}}{V} \quad (8.29)$$

gde je:  $k_{ad}$  - konstanta brzine adsorpcije metanola, a  $Q_{max}$  i  $Q$  - maksimalna i trenutna koncentracija adsorbovanog metanola.

Brzina prenosa mase metanola iz mase tečnosti, brzina adsorpcije metanola na katalitičkim centrima katalizatora i brzina reakcije nestajanja metanola mogu se uporediti na osnovu masenog bilansa metanola za površinu čvrstog katalizatora:

$$\frac{m_{cat}}{V} \frac{dQ}{dt} = \left( - \frac{dc_B}{dt} \right) - (-r_B) \quad (8.30)$$

gde je  $(-r_B)$  - brzina reakcije nestajanja metanola. Imajući u vidu da je brzina reakcije nestajanja metanola jednaka brzini reakcije nastajanja MEMK:

$$(-r_B) = \frac{dc_R}{dt} \quad (8.31)$$

gde je  $c_R$  - koncentracija MEMK u tečnoj fazi, jednačina (8.30) može biti napisana u obliku:

$$\frac{dQ}{dt} = \left[ \left( - \frac{dc_B}{dt} \right) - \frac{dc_R}{dt} \right] \frac{V}{m_{cat}} \quad (8.32)$$

Na osnovu razlike brzina promene koncentracija metanola i MEMK u tečnoj fazi može se odrediti promena koncentracije metanola na površini katalizatora. U ovu svrhu, eksperimentalne vrednosti koncentracija metanola i MEMK najpre su fitovane sigmoidnim funkcijama, koje su zatim diferencirane radi izračunavanja vrednosti  $dc_B/dt$  i  $dc_R/dt$ .

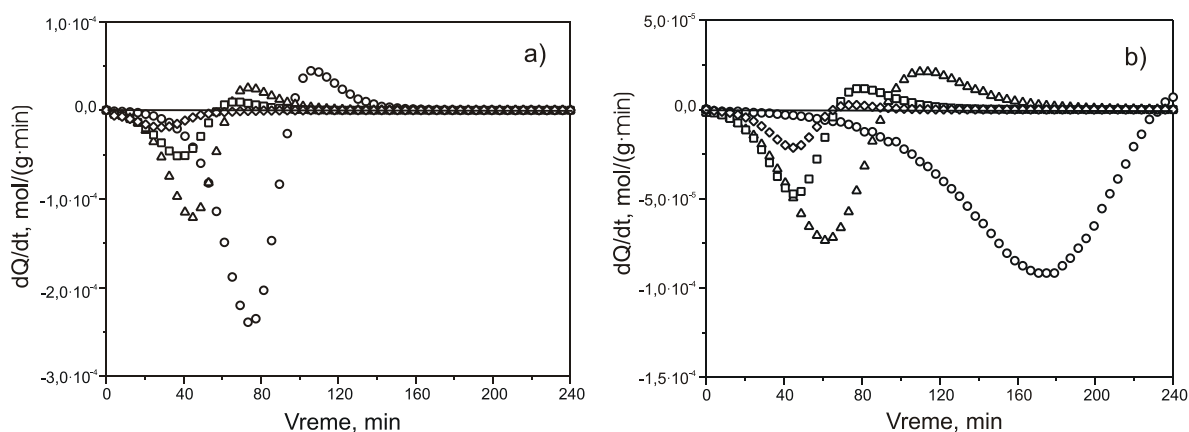
Brzina promene koncentracije adsorbovanog metanola na aktivnim centrima katalize sa vremenom prikazana je na slici 8.29. Početno je katalizator zasićen metanolom, odnosno metoksidnim jonima. Pošto se ulje doda smeši metanola i katalizatora, stvaraju se preduslovi za otpočinjanje reakcije između adsorbovanih metoksidnih jona i molekula glicerida, zbog čega se očekuje smanjenje koncentracije metanola na površini katalizatora. U početnom periodu reakcije je  $dQ/dt \approx 0$ , što znači da se hemijska reakcija odigrava vrlo sporo, verovatno zbog ograničenja prenosa mase glicerida. U daljem toku reakcije je  $dQ/dt < 0$ , što znači da se koncentracija adsorbovanog metanola smanjuje sa vremenom. Iako se nove količine metanola adsorbuju na oslobođenim katalitičkim centrima, koncentracija metoksidnih jona se smanjuje. Ovo ukazuje da je adsorpcija metanola sporija od hemijske reakcije, ali da ne limitira proces metanolize zbog visoke koncentracija metoksidnih jona na površini čestica katalizatora. Na osnovu promene  $dQ/dt$  sa vremenom u ovom periodu može se naslutiti postojanje promene kinetičkog režima procesa metanolize. Vrednost  $dQ/dt$  se smanjuje u početnoj fazi ovog perioda, dostiže minimalnu vrednost, a u kasnijoj fazi povećava sa vremenom. U početnoj fazi koja traje duže, smanjenje količine adsorbovanog metanola je zato sporije, odnosno brzina hemijske reakcije je mala. U kasnijoj fazi, koja traje kraće, količina adsorbovanog metanola se smanjuje znatno brže, zbog čega je brzina hemijske reakcije veća. Ovo bi praktično značilo da do promene kinetičkog režima dolazi u vremenskom trenutku kada je vrednost  $dQ/dt$  minimalna. U kasnijem periodu procesa je  $dQ/dt > 0$ , što znači da je brzina reakcije manja od brzine adsorpcije metanola. Prema tome, proces metanolize nije limitiran prenosom mase i adsorpcijom metanola na katalitičkim centrima u nijednom trenutku. U poslednjoj fazi reakcije vrednost  $dQ/dt = 0$ , odnosno  $Q = const$ , što ukazuje na završetak reakcije metanolize.

Uočene promene koncentracije metoksidnih jona na površini čestica katalizatora opravdavaju uvođenje pretpostavke 2) u analizu kinetike heterogeno katalizovane metanolize.

U skladu sa pretpostavkama 3), 4) i 6) postoji jednakost brzine prenosa mase i brzine reakcije TG:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k_{c,A} \cdot \theta \cdot a_m \cdot (c_A - c_{A,s}) \cdot \frac{m_{cat}}{V} = k \cdot c_{A,s} \quad (8.33)$$

gde je:  $k_{c,A}$  - koeficijent prenosa mase TG;  $\theta$  - udeo raspoložive aktivne specifične površine katalizatora;  $a_m$  - aktivna specifična površina katalizatora;  $c_A$  - koncentracija TG u tečnoj fazi;  $c_{A,s}$  - koncentracija TG adsorbovanog na površini katalizatora po jedinici zapremine tečne faze;  $k$  - prividna konstanta brzine hemijske reakcije ( $= k_1 \cdot \eta \cdot c_{cat}$ , gde je  $\eta$  - udeo aktivne površine na kojoj se odigrava hemijska reakcija;  $k_1$  - konstanta brzine reakcije prvog reda i  $c_{cat}$  - koncentracija katalizatora);  $m_{cat}$  - masa katalizatora i  $V$  - zapremina reakcione smeše.



Slika 8.29 Brzina promene koncentracije adsorbovanog metanola na aktivnim centrima katalizatora u toku metanolize katalizovane CaO (a) i Ca(OH)<sub>2</sub> (b) (količine katalizatora, %: 1 - ○; 2,5 - △; 5 - □ i 10 - ◇)

Ako se nepoznata koncentracija  $c_{A,s}$  izrazi preko koncentracije  $c_A$ , koja se može izmeriti, onda iz jednačine (8.33) proizilazi:

$$c_{A,s} = \frac{k_{mt,A}}{k_{mt,A} + k} \cdot c_A \quad (8.34)$$

gde je  $k_{mt,A} = k_{c,A} \cdot \theta \cdot a_m \cdot \frac{m_{cat}}{V}$  - zapreminski koeficijent prenosa mase TG.

Zamenom jednačine (8.34) u jednačinu (8.33) dobija se

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k \cdot k_{mt,A}}{k_{mt,A} + k} \cdot c_A \quad (8.35)$$

odnosno

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{app} \cdot c_A \quad (8.36)$$

gde je  $k_{app}$  - prividna konstanta brzine procesa.

Jednačina (8.35) ukazuje na mogućnost postojanje dve situacije u toku procesa metanolize. U prvoj, proces metanolize je limitiran prenosom mase TG, u drugoj, brzina hemijske reakcije je sporiji stupanj.

Ako, na osnovu pretpostavke 3), u početnoj fazi reakcije važi  $k_{mt,A} \ll k$ , onda je

$$k_{app} = k_{mt,A} \quad (8.37)$$

To znači da je brzina ukupnog procesa metanolize određena brzinom prenosa mase TG ka katalitičkim centrima:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{mt,A} \cdot c_A \quad (8.38)$$

Sa napredovanjem reakcije metanolize, kao rezultat smanjenja koncentracije metoksidnih jona (slika 8.29), udeo raspoloživih aktivnih centara na površini katalizatora na

kojima se adsorbuju molekuli glicerida se brzo povećava, tako da se povećava i  $k_{mt,A}$ . Kada postane  $k_{mt,A} \gg k$ , onda je

$$k_{app} = k \quad (8.39)$$

a brzinu ukupnog procesa metanolize određuje brzina hemijske reakcije.

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (8.40)$$

odnosno

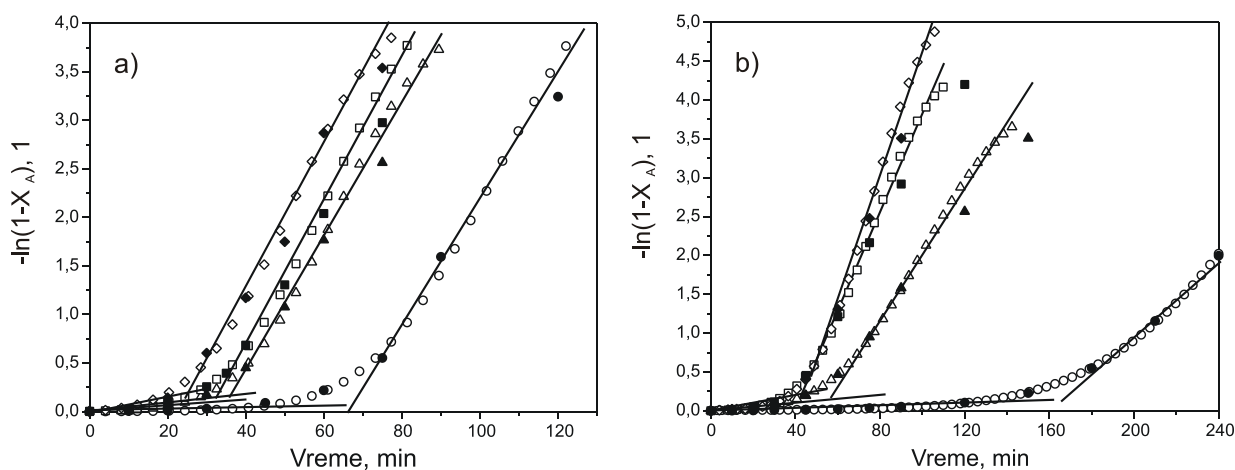
$$\frac{dx_A}{dt} = k_{app}(1 - x_A) \quad (8.41)$$

Integracijom jednačine (8.41) dobija se:

$$-\ln(1 - x_A) = k_{app}t + C \quad (8.42)$$

gde je  $C$  - konstanta integracije.

Radi analize procesa metanolize katalizovane CaO i Ca(OH)<sub>2</sub>, na slici 8.30 prikazana je zavisnost  $-\ln(1 - x_A)$  od vremena. Ove zavisnosti se mogu aproksimirati dvema pravolinijskim zavisnostima, različitog nagiba, koje odgovaraju početnom i završnom periodu procesa gde je proces metanolize limitiran prenosom mase TG ( $k_{mt,A} = const$ ) i hemijskom reakcijom, respektivno. Iz nagiba pravolinijske zavisnosti prve faze metanolize, izračunate su vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase TG. Slika 8.30 pokazuje da se povećanjem količine katalizatora od 1 na 10 %, vremenski period u kome je brzina procesa određena brzinom prenosa mase TG ka aktivnim centrima katalize značajno skraćuje. Ovo je rezultat veće brzine prenosa mase TG usled povećanja aktivne površine katalizatora sa povećanjem njegove količine u reakcionoj smeši. Sa napredovanjem reakcije, zapreminski koeficijent prenosa mase TG se povećava zbog povećanja raspoložive aktivne površine katalizatora, pa zavisnost  $-\ln(1 - x_A)$  od vremena nije linearna. U jednom trenutku, koji odgovara minimumu krive  $dQ/dt$ , njeno vrednost postaje veća od vrednosti konstante brzine hemijske reakcije, tako da u završnom periodu, brzina procesa postaje limitirana brzinom hemijske reakcije. Prividna konstanta brzine hemijske reakcije izračunata je iz nagiba pravolinijske zavisnosti u ovom periodu reakcije. Vrednosti prividne konstante brzine hemijske reakcije i zapreminskog koeficijenta prenosa mase TG u opsegu količine katalizatora od 1 do 10 % date su u tabeli 8.8.

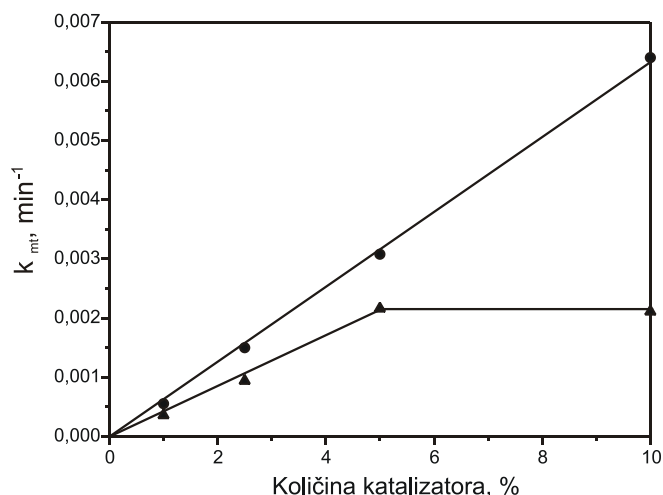


Slika 8.30 Zavisnost  $-\ln(1 - x_A)$  versus  $t$  u slučaju metanolize katalizovane CaO (a) i Ca(OH)<sub>2</sub> (b) (količina katalizatora, %: 1 -  $\circ$ ; 2,5 -  $\Delta$ ; 5 -  $\square$  i 10 -  $\diamond$ ; kinetički model nepovratne reakcije prvog reda – puna linija; eksperimentalni podaci – puni simboli i vrednosti fita – prazni simboli)

Tabela 8.8 Vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase TG i prividne konstante brzine hemijske reakcije u slučaju metanolize katalizovane CaO i Ca(OH)<sub>2</sub>

Količina katalizatora, %	CaO		Ca(OH) <sub>2</sub>	
	$k_{mt,A}$ , min <sup>-1</sup>	$k$ , min <sup>-1</sup>	$k_{mt,A}$ , min <sup>-1</sup>	$k$ , min <sup>-1</sup>
1	0,0006	0,068	0,0004	0,021
2,5	0,0015	0,069	0,0009	0,042
5	0,0031	0,071	0,0022	0,064
10	0,0064	0,071	0,0021	0,077

Zapreminski koeficijent prenosa mase TG se povećava približno proporcionalno povećanju mase katalizatora, i to u slučaju CaO u čitavom opsegu, a u slučaju Ca(OH)<sub>2</sub> samo do 5 %, kao što se može videti na slici 8.31. U slučaju 10 % Ca(OH)<sub>2</sub>, prema tome, celokupna aktivna površina katalizatora nije raspoloživa za katalizu. Ako je aktivna površina katalizatora raspoloživa za katalizu u opsegu pri količini Ca(OH)<sub>2</sub> 1 do 5 %, onda udeo aktivne površine raspoložive za katalizu pri količini katalizatora od 10 % iznosi samo 59 %. Smanjenje raspoložive površine Ca(OH)<sub>2</sub> je rezultat aglomeracije čestica pri većem udelu katalizatora u suspenziji, što se vizuelno zapaža.



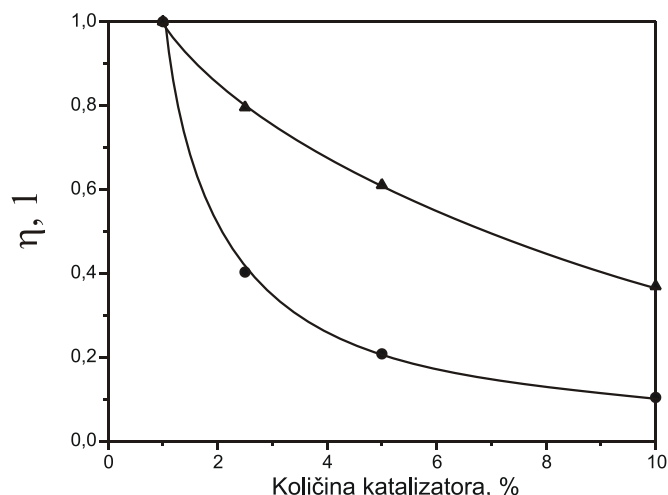
Slika 8.31 Zavisnost zapreminskog koeficijenta prenosa mase TG od količine katalizatora: CaO - ● i Ca(OH)<sub>2</sub> - ▲

Prividna konstanta brzine reakcije metanolize katalizovane CaO praktično ne zavisi od količine katalizatora, dok se u slučaju Ca(OH)<sub>2</sub> ona povećava ali neproporcionalno sa povećanjem količine katalizatora, kao što se može videti u tabeli 8.8. Neproporcionalan uticaj količine katalizatora na konstantu brzine reakcije uočen je ranije kod metanolize ulja soje katalizovane MgO u natkritičnim uslovima, a objašnjeno je učešćem MgO u katalizi glicerolize glicerida i smanjenjem maksimalnog prinosa MEMK sa povećanjem količine katalizatora iznad 3 % računato na masu ulja (Wang i Yang, 2007).

Nepromenljivost ili neproporcionalno povećanje prividne konstante brzine reakcije sa povećanjem količine katalizatora može biti uzrokovano neraspoloživošću aktivne površine katalizatora za reakciju metanolize, zbog čega se menja vrednost parametra  $\eta$  pri većoj količini katalizatora. Ako se pretpostavi da je pri najmanjoj količini katalizatora (1 %), celokupna aktivna površina raspoloživa za reakciju, onda je  $\eta = 1$ , a vrednosti konstante brzine reakcije  $k_1$  za CaO i Ca(OH)<sub>2</sub> 0,068 i 0,021 min<sup>-1</sup>, respektivno. Konstanta brzine hemijske reakcije ima manju vrednost u slučaju Ca(OH)<sub>2</sub> nego u slučaju CaO kao rezultat njegove slabije baznosti (Gryglewicz, 1999).

Na osnovu usvojene vrednosti konstante brzine reakcije  $k_1$  i vrednosti prividne konstante brzine hemijske reakcije mogu se izračunati vrednosti parametra  $\eta$  za veće količine katalizatora. Kao što se može videti na slici 8.32, aktivna površina katalizatora raspoloživa za reakciju se smanjuje sa povećanjem količine katalizatora, s tim što je ovo smanjenje brže u slučaju CaO. Moguće je da neki dodatni uticaj smanjuje udeo aktivne površine katalizatora

raspoložive za metanolize sa CaO zbog njegove veće baznosti u odnosu na Ca(OH)<sub>2</sub>, kao, na primer, kataliza glicerolize TG, što je već pokazano u slučaju MgO (Corma i sar., 1998).



Slika 8.32 Zavisnost udela aktivne površine na kojoj se odigrava hemijska reakcija od količine katalizatora: CaO - ● i Ca(OH)<sub>2</sub> - ▲

### 8.3.5. Simulacija procesa heterogeno katalizovane metanolize

Promene stepena konverzije TG u toku reakcije metanolize katalizovane CaO i Ca(OH)<sub>2</sub> opisane su, sa vrlo dobrim slaganjem, sigmoidnim fitom. Predloženi kinetički model dobro opisuje promene stepena konverzije TG sa vremenom u početnom i u kasnijem periodu reakcije, ali nije primenljiv u period reakcije kada brzina nastajanja MEMK počinje brzo da se povećava.

Za izračunavanje stepena konverzije TG na osnovu predloženog kinetičkog modela korišćene su sledeće jednačine:

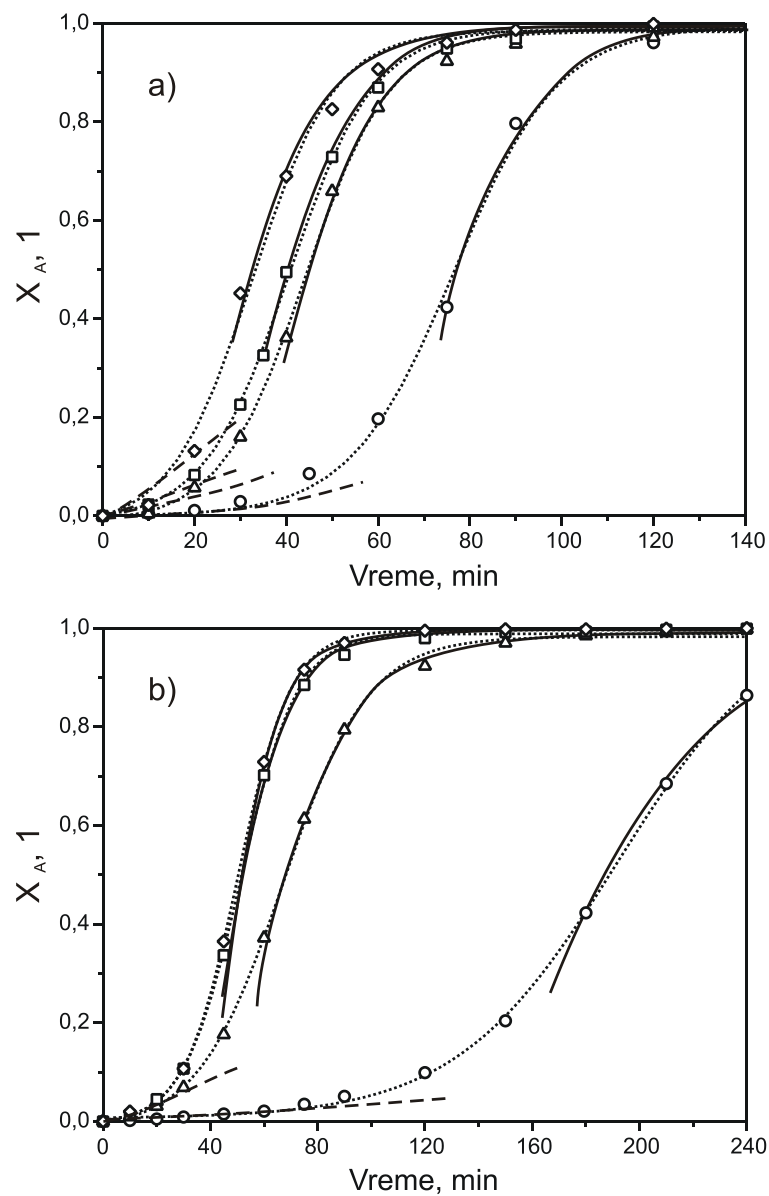
- za  $0 < t \leq t_1$  (limitirajući stupanj: prenos mase TG;  $k_{mt,A} = const$ )

$$x_A = 1 - \exp(-k_{mt,A}t) \quad (8.43)$$

- za  $t > t_1$  (limitirajući stupanj: brzina hemijske reakcije)

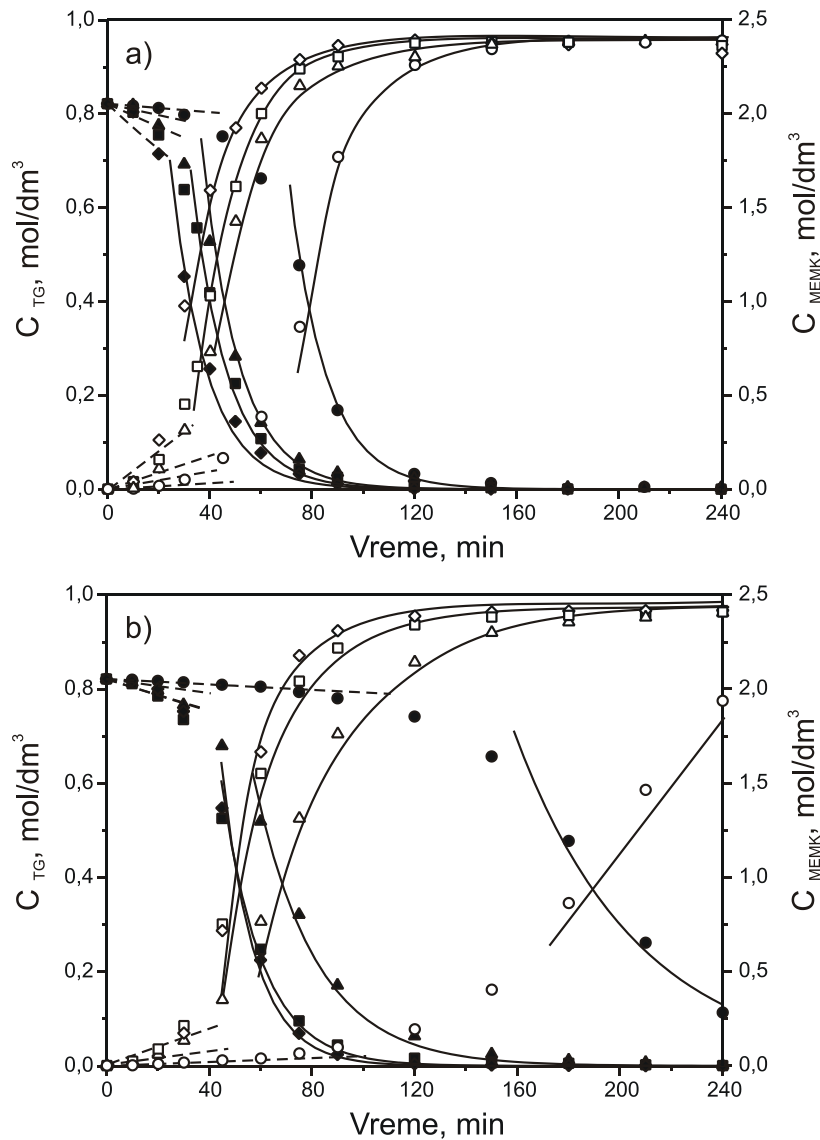
$$x_A = 1 - \exp(-kt - C_1) \quad (8.44)$$

Relativna odstupanja izračunatih (na osnovu sigmoidnog fita) i eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TG u slučaju metanolize katalizovane CaO odnosno Ca(OH)<sub>2</sub> u količini 1, 2,5, 5 i 10 % iznose  $\pm 14,3$ ,  $\pm 1,9$ ,  $\pm 2,0$  i  $4,1$  % odnosno  $\pm 13,9$ ,  $\pm 2,1$ ,  $\pm 2,0$  i  $4,5$  %, respektivno. Relativna odstupanja izračunatih (na osnovu kinetičkog modela u periodu reakcije gde je on primenljiv) i eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TG iznose  $\pm 6,0$ ,  $\pm 5,0$ ,  $\pm 6,1$  i  $\pm 1,9$  % odnosno  $\pm 13,0$ ,  $\pm 11,0$ ,  $\pm 7,1$  i  $6,0$  % u slučaju metanolize katalizovane CaO, odnosno Ca(OH)<sub>2</sub> u količini od 1, 2,5, 5 i 10 %, respektivno. Poređenje eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TG i vrednosti dobijene na osnovu sigmoidnog fita i kinetičkog modela u slučaju metanolize katalizovane CaO i Ca(OH)<sub>2</sub> izvršeno je na slici 8.33. Na slici 8.34 porede se kinetički model i eksperimentalni podaci preko molarnih koncentracija TG i MEMK. Za izračunavanje molarne koncentracije TG korišćena je jednačina (8.10), dok je molarna koncentracija MEMK izračunata korišćenjem stepena konverzije TG korigovanog sa nastajanjem mono- i diglicerida. Ove zavisnosti potvrđuju dobro slaganje sigmoidnog fita i eksperimentalnih podataka stepena konverzije TG u celom toku reakcije. Između kinetičkog modela i eksperimentalnih podataka postoji dobro slaganje u početnom i kasnijem periodu reakcije, ali ne i u periodu reakcije kada brzina nastajanja MEMK počinje brzo da se povećava.



Slika 8.33 Poređenje kinetičkog modela (prenos mase: - - -, hemijska reakcija: —), sigmoidnog fita (.....) i eksperimentalnih podataka (simboli) u toku metanolize katalizovane CaO (a) i Ca(OH)<sub>2</sub> (b) (količina katalizatora, %: 1 - ○; 2,5 - △; 5 - □ i 10 - ◇)

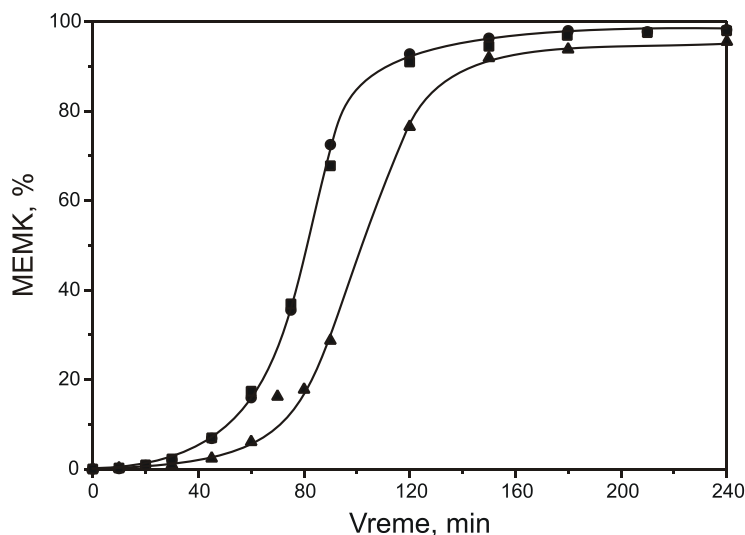




Slika 8.34 Poređenje kinetičkog modela (prenos mase: - - -, hemijska reakcija: —) i eksperimentalnih molarnih koncentracija TG (puni simboli) i MEMK (prazni simboli) u toku metanolize katalizovane CaO (a) i Ca(OH)<sub>2</sub> (b) (količina katalizatora, %: 1 - ○; 2,5 - △; 5 - □ i 10 - ◇)

### 8.3.6. Deaktivacija katalizatora

Ispitivanja površine CaO različitim metodama pokazala su postojanje jako baznih položaja, na kojima se odigrava reakcija metanolize – aktivna mesta katalize. Na ovim mestima vrlo brzo dolazi do adsorpcije H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>, poznato kao „trovanje“ katalizatora, zbog čega se njihov broj smanjuje, a samim tim smanjuje se i katalitička aktivnost CaO (Hattori, 1995; Granados i sar., 2007). Pri tome, adsorpcija CO<sub>2</sub>, odnosno karbonizacija CaO ima negativniji efekat na katalitičku aktivnost u poređenju sa adsorpcijom vode (Granados i sar., 2007). U cilju ispitivanja uticaja „trovanja“ katalizatora na njegovu katalitičku aktivnost, metanoliza ulja suncokreta izvedena je u prisustvu „sveže“ pripremljenog CaO, CaO koji je, nakon pripreme, stajao dva dana u zatvorenom sudu smeštenom u eksikatoru u prisustvu peleta KOH i ponovo kalcinisaog CaO, a rezultati su prikazani na slici 8.35. Očigledno je da stajanjem katalizatora dolazi do smanjenje katalitičke aktivnosti, ali se ponovnim žarenjem CaO adsorbovana voda i ugljenik (IV) oksid uklanjanju i katalitička aktivnost obnavlja.



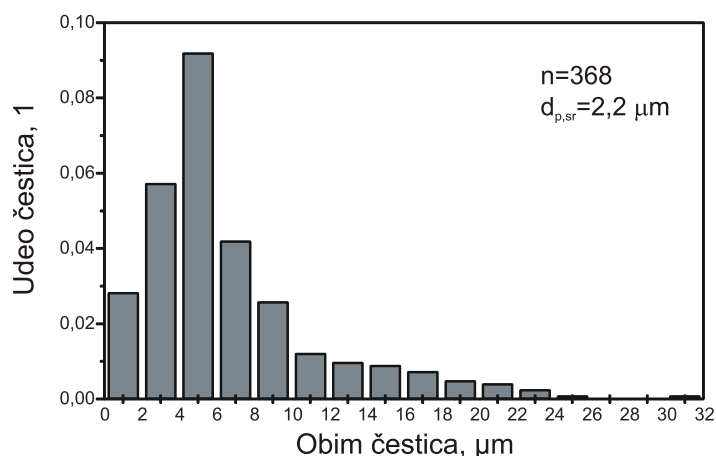
Slika 8.35 Promena sadržaja MEMK u uljnoj fazi sa vremenom u toku metanolize ulja katalizovane CaO (sveže pripremljen - ●; čuvan dva dana u eksikatoru u prisustvu peleta KOH - ▲; i ponovo pripreman - ■ (molski odnos metanol-ulje 6:1; količina katalizatora 1 %; 900 min<sup>-1</sup>; 60 °C)

## 8.4. Homogeno-heterogeno katalizovana metanoliza

### 8.4.1. Priprema i raspodela veličine čestica barijum hidroksida

Katalitički najaktivniji oblik barijum hidroksida, dobijen sušenjem Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O na temperaturi od 200 °C (Barrios i sar., 1988), sadrži β-Ba(OH)<sub>2</sub> u unutrašnjosti i Ba(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, koji nastaje hidratacijom β-Ba(OH)<sub>2</sub> sa atmosferskom vodom u toku hlađenja, na površini čestica. Katalitička aktivnost barijum hidroksida rezultat je postojanja jako baznih mesta, čija koncentracija određena titracijom sa 4-metil-2,6-ditercbutilfenol-om (TBMPHE) (pKa = 11,7) iznosi 6,3±0,2 μmol/g katalizatora (Barrios i sar., 1988).

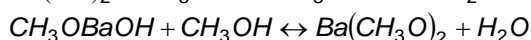
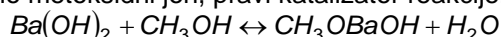
U ispitivanjima metanolize ulja suncokreta korišćen je barijum hidroksid dobijen sušenjem oktahidratnog oblika na temperaturi 200 °C pod vakuumom u trajanju od 10 sati. Gubitak mase u toku kalcinacije i hlađenja Ba(OH)<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O iznosi 42,92 %, što odgovara uklanjanju 7,52 molekula vode. To praktično znači da je pri primenjenim uslovima pripreme katalizatora došlo do delimične rehidratacije β-Ba(OH)<sub>2</sub> na površini čestica. Na slici 8.36 prikazana je raspodela veličine obima čestica barijum hidroksida. Najčešće zastupljene čestice su obima 5 μm. Srednji obim čestica Ba(OH)<sub>2</sub> je 6,8 μm, pa je srednji prečnik čestica 2,2 μm. U dosadašnjim istraživanjima metanolize biljnih ulja katalizovane barijum hidroksidom nema podataka o veličini čestica barijum hidroksida.



Slika 8.36 Raspodela veličine obima čestica barijum hidroksida

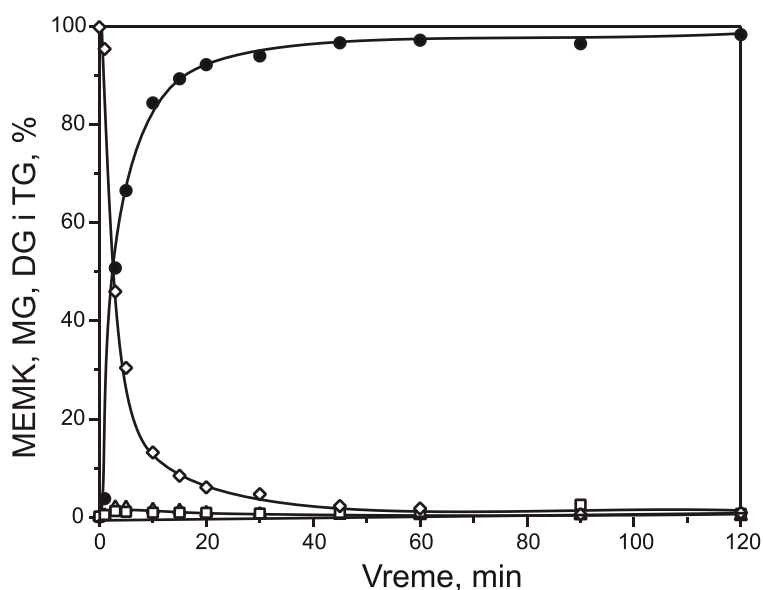
## 8.4.2. Mehanizam homogeno-heterogeno katalizovane metanolize

Tipična promena sastava uljne faze reakcione smeše metanolize sa vremenom prikazana je na slici 8.37. Zavisnost sadržaja MEMK od vremena reakcije odstupa od sigmoidne zavisnosti. Sadržaj MEMK u uljnoj fazi brzo raste od samog početka reakcije i smanjuje se u oblasti visokog sadržaja MEMK, odnosno visoke konverzije TG. U slučaju homogeno katalizovane metanolize početni period spore reakcije se značajno skraćuje i praktično gubi intenziviranjem mešanja reakcione smeše ili povišenjem temperature reakcije (Nourredini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005). Može se pretpostaviti da će intenzivno mešanje reakcione smeše i primena katalizatora velike katalitičke aktivnosti uticati na skraćenje početnog perioda i u slučaju homogeno-heterogeno katalizovane metanolize. Metanoliza ulja suncokreta katalizovana barijum hidroksidom izvedena je pri intenzivnom mešanju reakcione smeše ( $600 \text{ min}^{-1}$ ), što je omogućilo efikasno emulgovanje metanola u ulju i smanjenje maseno-prenosnih ograničenja. Pored toga, katalitička aktivnost barijum hidroksida je velika zbog njegovih jako baznih osobina. Veze  $HO - Ba - OH$  su jako polarizovane, lako disosuju, naročito u metanolu, pri čemu nastaje barijum metoksid, odnosno metoksidni jon, pravi katalizator reakcije:



Smanjenje brzine nastajanja MEMK u kasnijoj fazi posledica je smanjenja koncentracije TG u reakcionoj smeši.

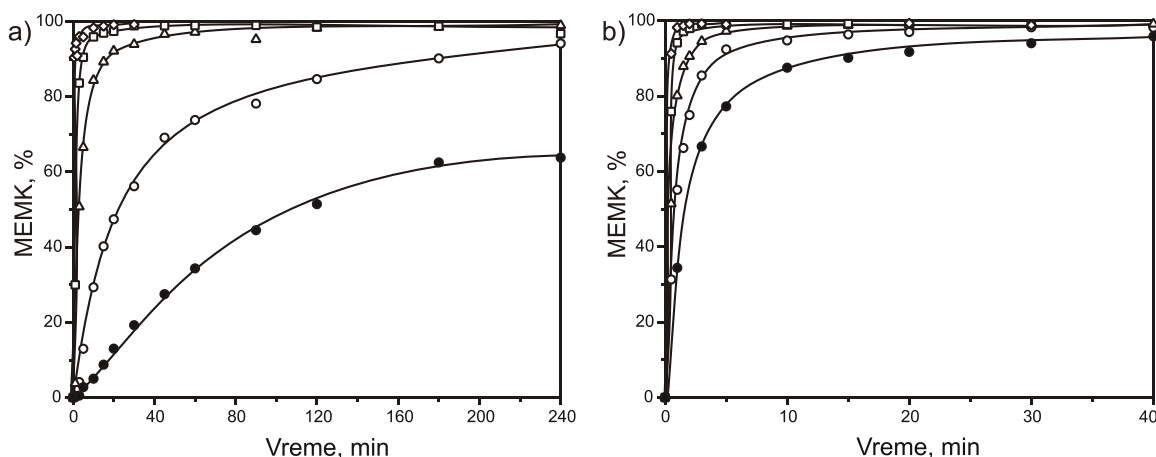
Sadržaj TG u reakcionoj smeši smanjuje se paralelno sa povećanjem sadržaja MEMK, dok se sadržaj mono- i diglicerida povećava u prvim minutama reakcije, dostiže maksimum, zatim smanjuje, nakon čega ostaje praktično nepromenjen.



Slika 8.37 Promena sastava uljne faze reakcione smeše u toku reakcije metanolize (MEMK - ●; MG - ▲; DG - □; i TG - ◇) (molski odnos metanol-ulje 6:1; 2,5 %  $Ba(OH)_2$ ;  $600 \text{ min}^{-1}$ ;  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Značajna rastvorljivost  $Ba(OH)_2$  u metanolu (1,17 %) (Gryglewicz, 1999), kao i nastajanje kompleksa  $Ba(OH)_2$  sa metanolom (Starikova i sar., 2006), doprinose povećanju koncentracije metoksidnog jona u metanolu. To praktično znači da se reakcija metanolize može odigrati na granici faza metanol-ulje i na površini čvrstog katalizatora. Zato se postavlja pitanje doprinosa homogene reakcije katalizovane metoksidnim jonima u rastvoru i heterogene reakcije na površini čestica. Metanoliza ulja suncokreta katalizovana je zasićenim rastvorom  $Ba(OH)_2$  u metanolu i čvrstim  $Ba(OH)_2$  u količinama od 1 do 10 % računato na masu ulja. Promene sadržaja MEMK u uljnoj fazi pri ovim uslovima izvođenja reakcije na temperaturama  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  prikazane su na slici 8.38. Reakcija metanolize se odigrava u homogenim uslovima, a ostvareni prinos MEMK iznosi oko 65 % na temperaturi  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , a 95 % na  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na višoj temperaturi brzina reakcije je veća, a vreme trajanja reakcije kraće (30 minuta na  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  i 180 minuta na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Povećanjem količine katalizatora brzina reakcije i ostvareni prinos MEMK se povećavaju.

S obzirom na to da je, pri konstantnoj temperaturi reakcije, koncentracija metoksidnog jona u rastvoru konstanta (određena rastvorljivošću  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  i ravnotežom reakcije nastajanja kompleksa sa metanolom), veća brzina reakcije metanolize u prisustvu veće količine katalizatora posledica je njenog odigravanja na aktivnim mestima katalize na površini čvrstog katalizatora. Reakcija metanolize odigrava se istovremeno i na granici faza metanol-ulje i na aktivnim mestima na površini čvrstog katalizatora. Povećanjem količine katalizatora, povećava se broj čvrstih čestica i broj aktivnih centara katalize, zbog čega je brzina reakcije metanolize veća, a vreme reakcije kraće. U tabeli 8.9 dati su podaci o vremenu trajanja reakcije metanolize ulja suncokreta pri različitim količinama katalizatora. Na osnovu podataka iz tabele može se zaključiti da se povećanjem količine katalizatora reakcija završava u kraćem vremenskom periodu. Prinos MEMK praktično ne zavisi od količine katalizatora i iznosi oko 98 %.



Slika 8.38 Promena sadržaja MEMK u uljnoj fazi reakcione smeše u toku reakcije metanolize na 20 °C (a) i 60 °C (b) u slučaju homogene (•) i homogeno-heterogene katalize (količina  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , %: 1 - ○; 2,5 - △; 5 - □; i 10 - ◇ (molski odnos metanol-ulje 6:1;  $600 \text{ min}^{-1}$ )

Tabela 8.9 Vreme trajanja reakcije metanolize katalizovane  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u uslovima homogene i homogeno-heterogene katalize pri različitim količinama katalizatora

Količina $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , % u odnosu na masu ulja	Vreme, min	Vreme, min	
		20 °C	60 °C
Homogena	0,26 <sup>a</sup>	180	30
	1	240	15
Homogeno-heterogena	2,5	60	5
	5	20	2
	10	10	1

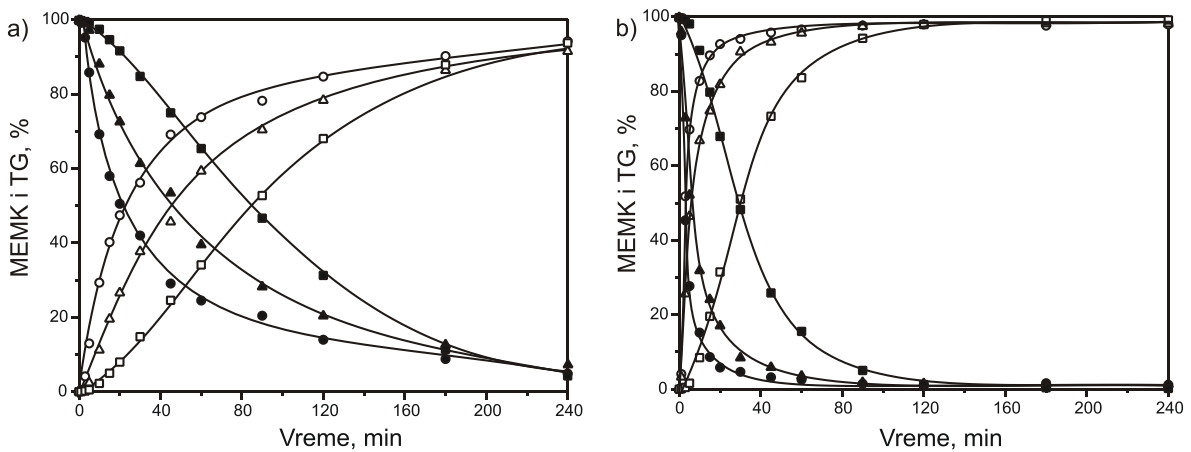
<sup>a</sup> 20 °C (prema podacima Gryglewicz (1999))

### 8.4.3. Uticaj molskog odnosa metanol-ulje

Promena udela MEMK i TG u uljnoj fazi sa vremenom pri različitim početnim molskim odnosima metanol-ulje prikazana je na slici 8.39. Eksperimenti su izvedeni u dva suda različite geometrije, pri konstantnoj zapremini reakcione smeše, što znači da je pri povećanju molskog odnosa smanjivana masa ulja.

Povećanjem molskog odnosa brzina nastajanja MEMK se smanjuje, dok krajnji prinos MEMK ostaje praktično nepromenjen. Smanjenje brzine nastajanja MEMK pri većem udelu metanola može biti posledica:

- nedovoljno efikasnog suspendovanja metanola, ulja i katalizatora, kao rezultat slabijeg mešanja reakcione smeše,
- smanjenja ukupne količine katalizatora, koja je računata u odnosu na masu ulja i
- smanjenja količine nerastvorenog  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  u smeši sa većim sadržajem metanola.



Slika 8.39 Promena sadržaja MEMK (otvoreni simboli) i TG (zatvoreni simboli) u uljnoj fazi sa vremenom u toku metanolize ulja: a) u balonu (količina katalizatora 1 %) i b) u čaši (količina katalizatora 2,5 %) (molski odnos metanol-ulje : 6:1 - ○; 9:1 – △ i 20:1 – □; 20 °C; 600 min<sup>-1</sup>; V<sub>sm</sub> = 63 cm<sup>3</sup>)

Idealno mešanje u šaržnom reaktoru ostvareno je ukoliko je zadovoljen sledeći uslov (Dossin i sar., 2006b):

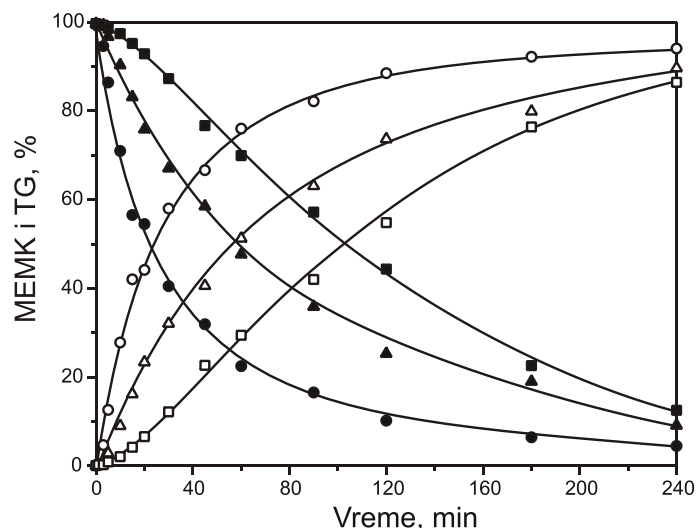
$$n > \left( 12 \frac{g}{D_i} \right)^{0,5} \left( \frac{\rho_s - \rho_L}{\rho_L} \right)^{0,5} \left( \frac{d_{p,sr}}{D_i} \right)^{0,1625} \varepsilon_S^{0,25} \quad (8.45)$$

gde je:  $n$  - brzina obrtanja mešalice;  $g$  - ubrzanje zemljine teže;  $D_i$  - prečnik impelera mešalice;  $\rho_s$  - gustina čvrstog katalizatora;  $\rho_L$  - gustina tečne faze;  $d_{p,sr}$  - srednji prečnik čestica katalizatora i  $\varepsilon_S$  - udeo katalizatora u reakcionoj smeši. Broj obrtaja mešalice koji obezbeđuje idealno mešanje reakcione smeše pri primenjenim uslovima reakcije metanolize (20, 30 i 60 °C i 1–10 % katalizatora manji je od 520 min<sup>-1</sup>. Prema tome pri brzini obrtanja od 600 min<sup>-1</sup>, mešanje reakcione smeše u svim eksperimentima može se smatrati idealnim.

U cilju ispitivanja uticaja ukupne količine Ba(OH)<sub>2</sub> na brzinu nastajanja MEMK, reakcija metanolize ulja suncokreta izvedena je pri konstantnoj početnoj masi ulja i nepromenjenim ostalim reakcionim uslovima (slika 8.40). Zapremine reakcione smeše u ovom slučaju su promenljive i iznose 63, 69 i 93 cm<sup>3</sup> pri molskim odnosima metanol-ulje 6:1, 9:1 i 20:1. Iako je ukupna količina katalizatora održavana konstantnom, brzina nastajanja MEMK se smanjuje sa povećanjem molskog odnosa metanol-ulje.

U tabeli 8.10 dat je pregled masa rastvorenog i nerastvorenog Ba(OH)<sub>2</sub> u reakcionim smešama pri konstantnoj i promenljivoj zapremini. U proračunu je korišćen literaturni podatak o rastvorljivosti Ba(OH)<sub>2</sub> u metanolu (1,17 %) (Gryglewicz, 1999). Povećanjem molskog odnosa metanol-ulje, odnosno povećanjem mase metanola u reakcionoj smeši smanjuje se količina nerastvorenog Ba(OH)<sub>2</sub>. Samim tim smanjuje se i broj aktivnih centara katalize na površini čvrstog katalizatora, što može uzrokovati smanjenje brzine nastajanja MEMK. Ovo zapažanje navodi na zaključak da je u slučaju homogeno-heterogeno katalizovane metanolize brzina reakcije određena količinom nerastvorenog katalizatora, odnosno da heterogeno katalizovana reakcija ima značajniji uticaj na kinetiku ukupnog procesa metanolize.

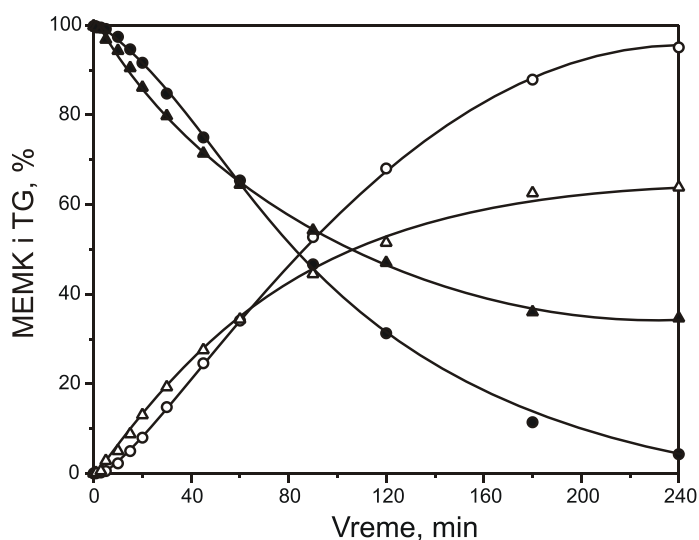
Na slici 8.41 prikazana je promena sadržaja MEMK i TG u toku reakcije homogeno katalizovane metanolize Ba(OH)<sub>2</sub> (molski odnos metanol-ulje 6:1) i metanolize ulja pri molskom odnosu metanol-ulje 20:1 i ukupnoj količini Ba(OH)<sub>2</sub> od 1 %. Generalno, brzina nastajanja MEMK u oba slučaja je približno ista, što potvrđuje konstataciju da je pri većim količinama katalizatora doprinos heterogeno katalizovane reakcije ukupnoj brzini procesa značajniji. Interesantno je da je u početnom periodu metanolize pri molskom odnosu metanol-ulje 20:1 brzina reakcije malo manja, što ukazuje na mogućnost postojanja maseno-prenosnih ograničenja. Drugim rečima, pri datim uslovima mešanja reakcione smeše, emulgovanje veće količine metanola nije tako efikasno, zbog čega su razvijanje međufazne površine i brzina nastajanja MEMK na početku reakcije sporiji.



Slika 8.40 Promena sadržaja MEMK i TG u uljnoj fazi sa vremenom u toku metanolize ulja pri konstantnoj početnoj masi ulja (20 °C; 600 min<sup>-1</sup>; količina katalizatora 1 %); simboli kao na slici 8.38

Tabela 8.10 Sastav početne reakcione smeše metanolize ulja suncokreta pri različitim molskim odnosima metanol-ulje i količini Ba(OH)<sub>2</sub> 1 % u odnosu na masu ulja (temperatura reakcije 20 °C)

Zapremina reakcione smeše, cm <sup>3</sup>	Molski odnos metanol-ulje	Masa ulja, g	Masa Ba(OH) <sub>2</sub> , g	Masa metanola, g	Masa rastvorenog Ba(OH) <sub>2</sub> , g	Masa nerastvorenog Ba(OH) <sub>2</sub> , g
63 = const	6:1	45,96	0,46	10,14	0,12	0,34
	9:1	42,16	0,42	13,92	0,16	0,26
	20:1	32,34	0,32	23,74	0,28	0,04
63	6:1	45,96	0,46	10,14	0,12	0,34
69	9:1	45,96	0,46	15,21	0,18	0,28
93	20:1	45,96	0,46	33,81	0,40	0,06



Slika 8.41 Promena sadržaja MEMK (otvoreni simboli) i TG (zatvoreni simboli) u uljnoj fazi sa vremenom u toku metanolize ulja pri molskom odnosu metanol-ulje 20:1 i ukupnoj količini Ba(OH)<sub>2</sub> od 1 % (○) i homogeno katalizovane metanolize ulja pri molskom odnosu metanol-ulje 6:1 (Δ) (20 °C; 600 min<sup>-1</sup>)

## 8.4.4. Kinetika homogeno-heterogeno katalizovane reakcije metanolize

### 8.4.4.1. Kinetika homogeno katalizovane reakcije metanolize

Za opisivanje kinetike homogeno katalizovane metanolize barijum hidroksidom primenjen je, uz izvesne modifikacije, model razvijen za kinetiku homogeno katalizovane metanolize KOH. U slučaju metanolize katalizovane  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zavisnost sadržaja MEMK od vremena reakcije nije sigmoidna, što ukazuje na nepostojanje maseno-prenosnih ograničenja u početnom periodu reakcije. Reakciona smeša se zato, u toku cele reakcije, može posmatrati kao pseudo-homogeni sistem, u kome brzinu procesa određuje kinetika hemijske reakcije.

U slučaju homogene katalize KOH u pseudo-homogenom režimu reakcije, kinetika procesa metanolize je opisana modelom reakcija drugog reda, i to nepovratnom reakcijom pseudo drugog (u početnom periodu) i povratnom reakcijom drugog reda (u blizini ravnoteže).

Za opisivanje kinetike homogeno katalizovane metanolize barijum hidroksidom primenjen je model nepovratne reakcije pseudo drugog reda i povratne reakcije drugog reda. Zbog promenjenih granica integracije jednačine (8.15) model nepovratne reakcije pseudo drugog reda uključuje jednačinu (8.46):

$$\frac{x_A}{1-x_A} = k_2 c_{A_0} t \quad (8.46)$$

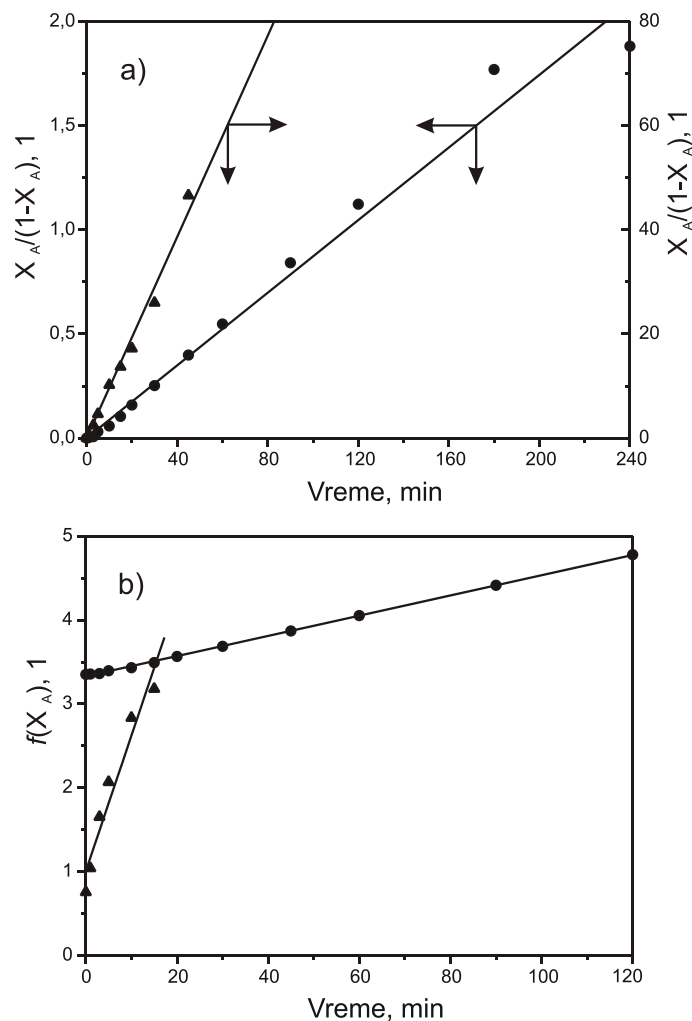
dok u slučaju povratne reakcije drugog reda važi jednačina (8.20).

Na slici 8.42 prikazane su zavisnosti modela nepovratne reakcije pseudo drugog i povratne reakcije drugog reda, respektivno. U tabeli 8.11 date su vrednosti konstanti brzina hemijskih reakcija, izračunate na osnovu nagiba pravolinijskog dela zavisnosti na slici 8.42. Očigledno je da oba modela relativno dobro opisuju kinetiku proseca. Relativna odstupanja izračunatih (na osnovu kinetičkog modela nepovratne reakcije pseudo drugog reda) i eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TG homogeno katalizovane metanolize na 20 i 60 °C iznose  $\pm 23,5$  i  $\pm 3,1$  %, respektivno. U slučaju kinetičkog modela povratne reakcije drugog reda relativna odstupanja izračunatih i eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TG su malo veća i iznose  $\pm 30,7$  i  $\pm 3,7$  % na temperaturama reakcije 20 i 60 °C, respektivno. Zato je za opisivanje kinetike homogeno katalizovane metanolize  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  usvojen je kinetički model nepovratne reakcije pseudo drugog reda.

### 8.4.4.2. Kinetika homogeno-heterogeno katalizovane reakcije metanolize

Za opisivanje kinetike ukupnog procesa primenjen je kinetički model heterogeno katalizovane metanolize. U skladu sa jednačinom (8.42), na slici 8.43 prikazana je zavisnost  $-\ln(1-x_A)$  od vremena koristeći eksperimentalne podatke o promeni stepena konverzije TG sa napredovanjem reakcije. Postojanje samo jedne pravolinijske zavisnosti ukazuje na to da ne postoji ograničenje brzine procesa prenosom mase TG, već samo hemijskom reakcijom. Vrednosti prividne konstante brzine hemijske reakcije izračunate su iz nagiba linearne zavisnosti  $-\ln(1-x_A) = f(t)$  i date u tabeli 8.12.

Sa povećanjem količine katalizatora i povišenjem reakcione temperature vrednosti konstante brzine se povećavaju. Povećanje vrednosti konstante brzine reakcije u slučaju metanolize na 60 °C približno je proporcionalno povećanju količine katalizatora. Na nižoj temperaturi reakcije količina katalizatora ima veći uticaj na konstantu brzine reakcije. Indirektno se može zaključiti da je u svim uslovima metanolize katalizovane barijum hidroksidom celokupna aktivna površina raspoloživa za reakciju. Konstante brzine reakcije  $k_1$ , određene iz nagiba zavisnosti prividne konstante brzine reakcije od količine katalizatora (slika 8.44), date su u tabeli 8.13. Kao što je i očekivano, vrednosti konstanti brzina hemijskih reakcija se povećavaju sa povišenjem temperature reakcije.



Slika 8.42 Primena kinetičkog modela nepovratne reakcije pseudo drugog (a) i povratne drugog reda (b) u slučaju homogeno katalizovane metanolize barijum hidroksidom (temperatura reakcije, °C: 20 - ● i 60 - ▲)

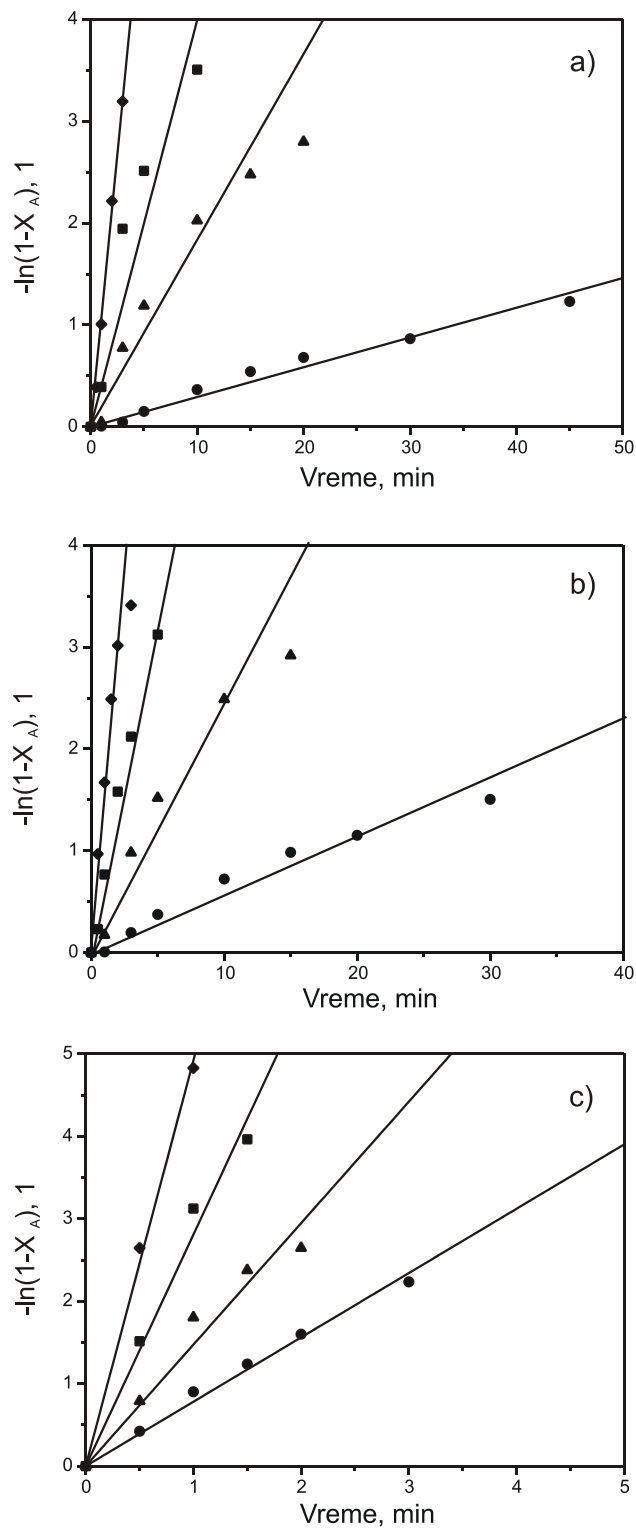
Tabela 8.11 Vrednosti konstanti brzine reakcija homogeno katalizovane metanolize barijum hidroksidom na različitim temperaturama

Temperatura reakcije, °C	$k_2$	$\bar{k}_2$	$\bar{k}_2$
	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$
20	0,0104	0,0017	0,0015
60	1,1756	0,0605	0,0013

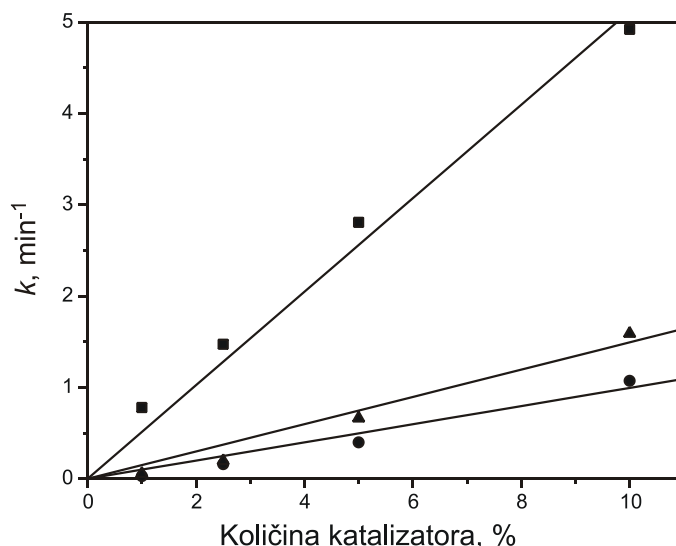
Tabela 8.12 Vrednosti prividne konstante brzine reakcije homogeno-heterogeno katalizovane metanolize ( $k$ ,  $min^{-1}$ ) na različitim temperaturama reakcije

Temperatura reakcije, °C	Količina katalizatora, %			
	1	2,5	5	10
20	0,029	0,160	0,399	1,073
30	0,056	0,195	0,663	1,590
60	0,780	1,473	2,807	4,921





Slika 8.43 Zavisnost  $-\ln(1-x_A)$  od vremena za metanolizu katalizovanu  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  na 20 (a), 30 (b) i 60 °C (c) (količina katalizatora, %: 1 - ●; 2,5 - ▲; 5 - ■ i 10 - ◆)

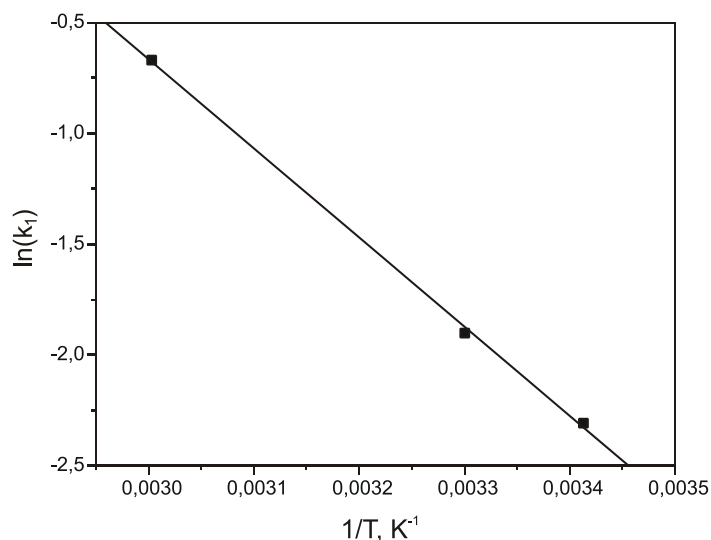


Slika 8.44 Zavisnost prividne konstante brzine homogeno-heterogeno katalizovane metanolize od količine katalizatora (temperatura reakcije, °C: 20 - ●, 30 - ▲ i 60 - ■)

Tabela 8.13 Vrednosti konstante brzine reakcija homogeno-heterogeno katalizovane metanolize barijum hidroksidom na različitim temperaturama

	Temperatura reakcije, °C		
	20	30	60
$k_1, \text{min}^{-1}$	0,099	0,149	0,512

Konstanta brzine hemijske reakcije ima znatno veću vrednost u slučaju metanolize katalizovane  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  nego u slučaju primene  $\text{CaO}$  i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , pri istim reakcionim uslovima. Ovo se objašnjava većom katalitičkom aktivnošću  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  kao rezultat njegove veće baznosti u odnosu na  $\text{CaO}$  i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Gryglewicz, 1999). Energija aktivacije reakcije metanolize, izračunata iz nagiba zavisnosti  $\ln(k_1)$  od  $1/T$  (slika 8.45) iznosi 33,5 kJ/mol.



Slika 8.45 Arenijusova zavisnost konstante brzine reakcija metanolize od recipročne vrednosti temperature

### 8.4.5. Simulacija procesa homogeno-heterogeno katalizovane metanolize

Predloženi kinetički modeli, sa dobrim slaganjem, opisuju promenu stepena konverzije TG u toku reakcije metanolize katalizovane  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Za izračunavanje stepena konverzije TG korišćene su sledeće jednačine:

1) za homogeno katalizovanu metanolizu

$$x_A = \frac{k_2 C_{A0} t}{1 + k_2 C_{A0} t} \quad (8.47)$$

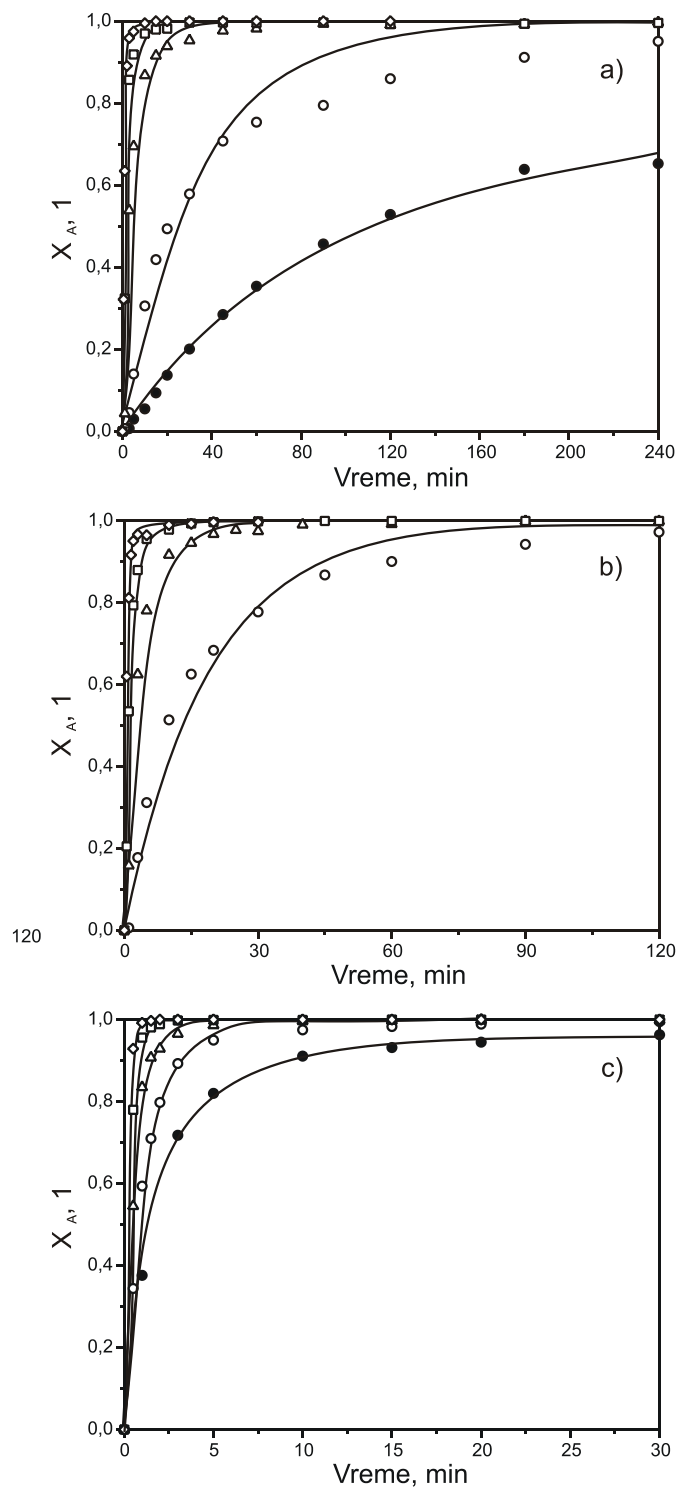
2) za homogeno-heterogeno katalizovanu metanolizu

$$x_A = 1 - \exp(-kt) \quad (8.48)$$

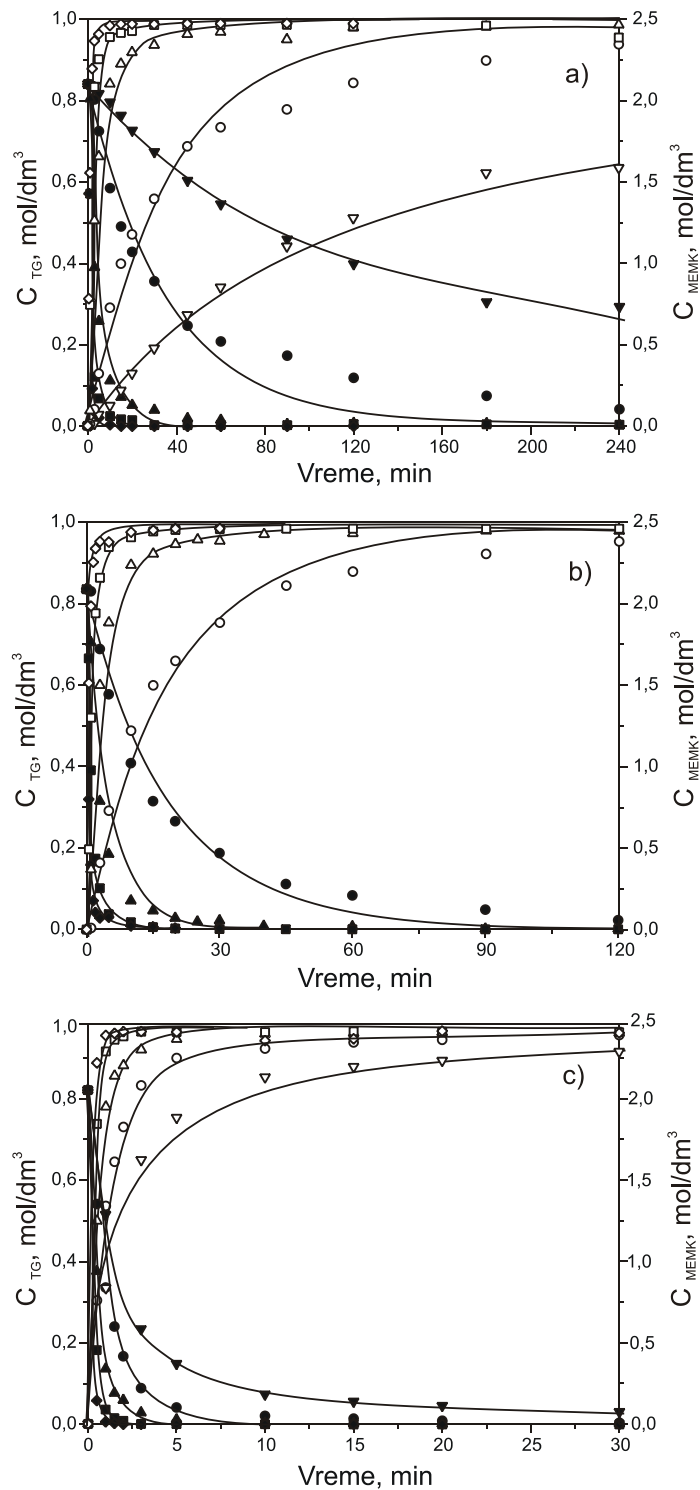
Na slici 8.46 izvršeno je poređenje eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TG i vrednosti dobijene na osnovu kinetičkog modela. Između kinetičkog modela i eksperimentalnih rezultata postoji dobro slaganje, naročito na višim temperaturama reakcije i pri većim količinama katalizatora. Poređenje eksperimentalnih vrednosti molarnih koncentracija TG i MEMK sa vrednostima dobijenim na osnovu kinetičkog modela izvršeno je na slici 8.47. Ove zavisnosti, takođe, potvrđuju dobro slaganje kinetičkog modela i eksperimentalnih podataka, naročito na višim temperaturama reakcije i pri većim količinama katalizatora.

### 8.4.6. Deaktivacija katalizatora

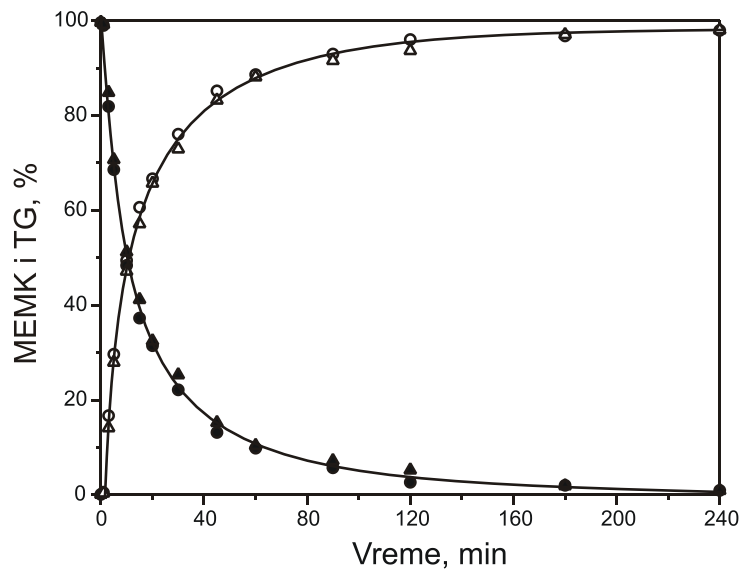
S obzirom na jako higroskopne osobine  $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2$ , u toku stajanja katalizatora može doći do njegove rehidracije, što se može odraziti na njegovu katalitičku aktivnost. Ukoliko se katalizator čuva u zatvorenom sudu u prisustvu peleta NaOH, rehidracija je jako spor proces (Barrios i sar., 1988). U cilju ispitivanja uticaja stajanja katalizatora na njegovu katalitičku aktivnost, metanoliza ulja suncokreta izvedena je u prisustvu „sveže“ pripremljenog katalizatora i katalizatora koji je stajao 6 meseci u eksikatoru u prisustvu peleta KOH, a rezultati su prikazani na slici 8.48. Brzina reakcije i ostvareni prinos MEMK u oba slučaja su isti, što znači da nije došlo do promene katalitičke aktivnosti i u toku dužeg stajanja katalizatora.



Slika 8.46 Poređenje kinetičkog modela (linija) i eksperimentalnih podataka (simboli) stepena konverzije TG u toku homogeno katalizovane (●) i homogeno-heterogeno katalizovane metanolize  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  na temperaturi 20 (a), 30 (b) i 60 °C (c) (količina katalizatora, %: 1 - ○; 2,5 - △; 5 - □ i 10 - ◇)



Slika 8.47 Poređenje kinetičkog modela (linija) i eksperimentalnih podataka molarnih koncentracija TG (puni simboli) i MEMK (prazni simboli) u toku homogeno katalizovane ( $\nabla$ ) i homogeno-heterogeno katalizovane metanolize  $Ba(OH)_2$  na temperaturi 20 (a), 30 (b) i 60 °C (c) (količina katalizatora, %: 1 -  $\circ$ ; 2,5 -  $\Delta$ ; 5 -  $\square$  i 10 -  $\diamond$ )



Slika 8.48 Promena sadržaja MEMK (prazni simboli) i TG (puni simboli) u uljnoj fazi sa vremenom u prisustvu 1 %  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ : katalizator čuvan 6 meseci u eksikatoru - ○; „sveže“ pripremljen katalizator - △ (molski odnos metanol-ulje 6:1; 1 %  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;  $600 \text{ min}^{-1}$ ;  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ )



## ZAKLJUČAK

Sinteza MEMK reakcijom metanolize ulja suncokreta je istraživana na atmosferskom pritisku i niskim temperaturama ( $\leq 60$  °C) u šaržnim uslovima homegene (katalizator: kalijum hidroksid), heterogene (kalcijum oksid, kalcijum hidroksid, kalcijum karbonat i magnezijum oksid) i homogeno-heterogene (barijum hidroksid) bazne katalize. Ova istraživanja imala su za ciljeve objašnjenje autokatalitičke prirode reakcije metanolize ulja suncokreta katalizovane KOH, izbor optimalnog heterogenog katalizatora metanolize ulja suncokreta na niskim temperaturama i razvoj kinetičkih modela metanolize koji se zasnivaju na maseno-prenosnim ograničenjima i/ili hemizmu reakcije metanolize.

Intenzitet mešanja, temperatura i prisustvo emulgatora (mono- i digliceridi i sapuni) presudno utiču na veličinu i raspodelu veličine kapi emulgovanog metanola u ulju, specifičnu međufaznu površinu, brzinu prenosa mase i brzinu procesa metanolize. Veličina i raspodela kapi su određene smicajnim silama u graničnom sloju oko lopatica mešalice u skladu sa periodičnim i slučajnim promenama režima strujanja. Raspodela veličine kapi je log-normalna, sa pikom koji postaje simetričniji i koji se pomera ka sitnijim kapima sa povećanjem brzine mešanja. Smanjenje viskoziteta reakcione smeše favorizuje proces sitnjenja kapi, a sinteza emulgatora sprečava koalescenciju kapi i stabilizuje emulziju sitnih kapi. "Autokatalitička" priroda reakcije metanolize, koja se ogleda u sigmoidnom obliku promene koncentracije MEMK sa napredovanjem metanolize, objašnjena je postojanjem maseno-prenosnih ograničenja u početnom periodu reakcije. Prema ovom originalnom pristupu, ubrzavanje reakcije metanolize je objašnjeno povećanjem međufazne površine, koje je rezultat intenzivnog sitnjenja i stabilizacije kapi alkoholne faze.

CaO i  $\text{Ca(OH)}_2$  katalizuju metanolizu ulja suncokreta na 60 °C i atmosferskom pritisku, ali je aktivnost CaO veća zbog njegove veće baznosti. Za razliku od rezultata drugih istraživača, katalitička aktivnost  $\text{CaCO}_3$  i MgO nije potvrđena u sprovedenim istraživanjima. Sigmoidni oblik promene sadržaja MEMK sa vremenom i povećanje brzine reakcije sa povećanjem količine katalizatora su rezultat mehanizma heterogeno katalizovane metanolize. Prema ovom modelu, reakcija metanolize se odigrava između adsorbovanih molekula reaktanata na površini čestica katalizatora. Brzinu procesa u početnoj fazi limitira brzina prenosa mase glicerida do aktivnih centara na površini katalizatora, a u kasnijoj fazi hemijska reakcija. Difuziona ograničenja nastaju kao posledica zasićenja aktivnih centara katalize metoksidnim jonima.

Od ispitivanih katalizatora reakcije metanolize,  $\text{Ba(OH)}_2$  ima najveću katalitičku aktivnost. Reakcija metanolize katalizovana  $\text{Ba(OH)}_2$  je homogeno-heterogena, bez maseno-prenosnih ograničenja, a njena brzina se povećava sa povećanjem količine katalizatora. Na kinetiku procesa metanolize značajniji uticaj ima heterogeno katalizovana reakcija.

Nezavisno od vrste katalizatora, kinetika bazno katalizovane metanolize ulja suncokreta na niskim temperaturama i atmosferskom pritisku može se, generalno, opisati modelom koji uključuje prenos mase reaktanata i hemijsku reakciju. Uticaj prenosa mase zavisi od vrste katalizatora i reakcione temperature. Prenos mase limitira brzinu procesa metanolize u početnom periodu kada je katalizator KOH, CaO ili  $\text{Ca(OH)}_2$ , ali ne i u slučaju  $\text{Ba(OH)}_2$ . Ovaj uticaj se smanjuje sa povišenjem reakcione temperature.

Kinetika procesa metanolize katalizovane KOH je opisana modelom koji uključuje heterogeni i pseudo-homogeni režim u kojima je brzina procesa kontrolisana prenosom mase TG ka graničnoj površini sa metanolom i hemijskom reakcijom, respektivno. Kinetika reakcije metanolize u pseudo-homogenom režimu se može opisati i modelom tri reverzne, uzastopno-paralelne reakcije drugog reda i uprošćenim modelom koji kombinuje nepovratnu reakciju pseudo drugog reda i povratnu reakciju drugog reda. Uprošćeni kinetički model ukupne reakcije ne omogućava izračunavanje koncentracija intermedijernih proizvoda, ali je jednostavniji za primenu. Kod upotrebe heterogenog katalizatora, difuziona ograničenja nastaju kao posledica zasićenja aktivnih centara katalize metoksidnim jonima. Sa napredovanjem reakcije, količina adsorbovanog metanola se smanjuje, brzina prenosa mase TG povećava i u jednom trenutku postaje veća od brzine hemijske reakcije. Kinetika reakcije metanolize je opisana modelom nepovratne reakcije prvog reda. Konstanta brzine reakcije metanolize katalizovane  $\text{Ba(OH)}_2$  je znatno veća od konstanti brzine reakcija katalizovanih CaO i  $\text{Ca(OH)}_2$ , pri istim reakcionim



uslovima. Simulacijom procesa metanolize potvrđeno je dobro slaganje između modela i eksperimentalnih podataka.

Rezultati dobijeni u okviru sprovedenih istraživanja mogu imati aplikativni značaj za proizvodnju biodizela. Oni, pre svega, upućuju na realnu mogućnost vođenja klasičnog procesa metanolize katalizovane KOH ili NaOH na nižim temperaturama (30 °C ili čak nižim) od onih koje se danas primenjuju u industrijskoj proizvodnji (iznad 45 °C) ukoliko se obezbede uslovi sitnjenja kapi i njihove stabilizacije u početnom periodu procesa. Problemi vezani za otežano izdvajanje sitnih emulgovanih kapi glicerola i nepromenljivog metanola iz finalne reakcione smeše mogu se rešiti primenom odgovarajućih separatora. Takođe, CaO i Ca(OH)<sub>2</sub> su interesantni kao katalizatori metanolize zbog njihove relativno niske cene, mogućnosti kontinualnog izvođenja procesa metanolize i jednostavnog odvajanja od tečne reakcione smeše. Zbog toga su postupci prečišćavanja proizvoda jednostavniji, proizvodi metanolize čistiji, a i postoji mogućnost višestrukog korišćenja katalizatora. Iako sa najvećom katalitičkom aktivnošću, Ba(OH)<sub>2</sub> ima nedostatke zbog relativno velike rastvorljivosti u metanolu i otrovnosti njegovih rastvornih soli. Problem njegove primene se može rešiti definisanjem odgovarajućeg postupka uklanjanja barijumovih jona iz otpadnih tokova. Razvijeni matematički modeli kinetike procesa metanolize olakšaću projektovanje reaktora, kao i optimizaciju i vođenje procesa.

## LITERATURA

- Abigor R., Uadia P., Foglia T., Haas M., Jones K., Okpefa E., Obibuzor J., Bafor M., Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils, *Biochemical Society Transactions* 28 (2000) 979-981.
- Alcantara R., Amores J., Canoira L., Fidalgo E., Franco M.J., Navarro A., Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow, *Biomass and Bioenergy* 18 (2000) 515-527.
- Alencar J. W., Alves P.B., Craveiro A.A., Pyrolysis of tropical vegetable oils, *Journal Of Agricultural and Food Chemistry* 31 (1983) 1268-1270.
- Altin R., Çetinkaya S., Yücesu H.S., The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines, *Energy Conversion and Management*, 42 (5) (2001) 529-538.
- AOCS, Official and Tentative Methods. American Oil Chemists' Society, Chicago (1980).
- Avciata U., Teker M., Transesterification kinetics of sunflower oil, *Chimica Acta Turcica* 20 (1992) 181-186.
- Azbel D.S., Cheremisinoff N.P., Fluid mechanics and unit operations, Ann Arbor Science Publisher, Ann Arbor, MI (1983) 708.
- Baldyga J., Bourne J.R., Drop breakup and intermittent turbulence, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 26 (1993) 738-741.
- Ban K., Hama S., Nishizuka K., Kaieda M., Matsumoto T., Kondo A., Noda H., Fukuda H., Repeated use of whole – cell biocatalysts immobilized within biomass support particles for biodiesel fuel production, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 17 (2002a) 157-165.
- Ban K., Kaieda M., Matsumoto T., Kondo A., Fukuda H., Whole cell biocatalyst for biodiesel fuel production utilizing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles, *Biochemical Engineering Journal* 8 (2001) 39-43.
- Ban T., Kawaizumi F., Nii S., Takahashi K., Effects of surface activities of extractants on drop coalescence and breakage in a mixer-settler, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41 (2002b) 5477–5482.
- Barnwal, B. K., Sharma, M. P., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9 (2005) 363-378.
- Barrios J., Royas R., Alcanrara A.R., Sinisterra J.V., Ba(OH)<sub>2</sub> as the catalyst in organic reactions: XVIII. Influence of the microcrystalline structure and the nature of active sites on catalytic activity, *Journal of Catalysis* 112 (1988) 528-542.
- Bayense C.R., Hinnekens, H., Martens, J., Esterification process, *US Patent 5,508,457* (1996).
- Blotnitz von H., Sadat-Rezai S.A., Vardy J., Conversion of plant oils to methyl-ester fuels: consideration for reactor design in commercial and small-scale production. In: 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2004, 22–26 August, 2004, Prague, Czech Republic. CD ROM of Full Texts 1361.pdf.
- Bondioli P., The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reaction, *Topics in Catalysis* 27 (1-4) (2004) 77-82.
- 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(1) (1996) 43-50.
- Bozbas K., Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12(2) (2008) 542-552.
- Canakci M., Van Gerpen J., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 44(6) (2001) 1429-1436.

- Canakci M., Van Gerpen J., Biodiesel production via acid catalysis, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 42(5) (1999) 1203-1210.
- Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F., Wilson K., Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 183-190.
- Çetinkaya M., Karaosmanoğlu F., Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil, *Energy and Fuels* 18 (2004) 1888-1895.
- Chavanne G., Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants, *Belgian Patent* 422,877 (1937)
- Chen Y-W., Chen H-Y, Lin W-F., Basicities of alumina-supported alkaline earth metal oxides, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 65(1) (1998) 83-86.
- Chiu C.-W., Goff M.J., Suppes G.J., Distribution of methanol and catalysts between biodiesel and glycerin phases, *American Institute of Chemical Engineers Journal* 51 (2005) 1274–1278
- Choo Y.M., Ong S.H., Transesterification of fats and oils, *British Patent GB 2 188 057 A* (1986).
- Colucci J.A., Borrero E.E., Alape F., Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 82(7) (2005) 525-530.
- Corma A., Iborra S., Miquel S., Primo J., Catalysts for the production of fine chemicals: production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts, *Journal of Catalysis* 173 (1998) 315-321.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69 izdanje, 1988.
- Darnoko D., Cheryan M., Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 (2000) 1263–1267.
- De B.K., Bhattacharyya D.K., Biodiesel from minor vegetable oils like karanja oil and nahor oil, *Fett – Lipid* 101 (1999) 404-406.
- Demirbaş A., Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 937-941.
- Demirbaş A., Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Conversion and Management*, 44 (13) (2003) 2093–2109.
- Di Serio M., Ledda M., Cozzolino M., Minutillo G., Tesser R., Santacesaria E., Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 3009-3014.
- Dorado M. P., Ballesteros E., de Almedia J. A., Schellert C., Löhrlin H. P., Krause R., An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid waste oils, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 45(3) (2002) 525-529.
- Dossin T.F., Reyniers M.-F., Berger R.J., Marin G.B., Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006a) 136-148.
- Dossin T.F., Reyniers M.-F., Marin G.B., Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006b) 35-45.
- Du W., Xu Y., Liu D., Lipase-catalysed transesterification of soya bean oil for biodiesel production during continuous batch operation, *Biotechnology and Applied Biochemistry* 38 (2003) 103-106.
- Dubè M.A., Tremblay A.Y., Liu J., Biodiesel production using a membrane reactor, *Bioresource Technology* 98 (2007) 639-647.
- Duffy P., On the constitution of stearine, *Journal of the Chemical Society* 5 (1852) 303.
- Ebiura T., Echizen T., Ishikawa A., Murai K., Baba T., Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General* 283 (2005) 111-116.

- Fillières R., Benjelloun-Mlayah B., Delmas M., Ethanolysis of rapeseed Oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72(4) (1995) 427-432.
- Foglia T.A., Nelson L.A., Dunn R.O., Marmer W.N., Low-temperature properties of alkyl esters of tallow and grease, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74(8) (1997) 951-955.
- Formo M.W., Ester reactions of fatty materials, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 31(11) (1954) 548-559.
- Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H., Transesterification kinetics of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63 (1986) 1375-1380.
- Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(10) (1984) 1638-1643.
- Frondel M., Peters J., Biodiesel: A new Oildorado?, *Energy Policy* 35 (2007) 1675-1684.
- Fukuda H., Kondo A., Noda H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92(5) (2001) 405-416.
- Furuta S., Matsuhashi H., Arata K., Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure, *Catalysis Communications* 5 (2004) 721-723.
- Furuta S., Matsuhashi H., Arata K., Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor, *Biomass and Bioenergy* 30 (2006) 870-873.
- Ghadge S. V., Raheman H., Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids, *Biomass and Bioenergy* 28 (2005) 601-605.
- Giannelos P.N., Sxizas S., Lois E., Zannikos F., Anastopoulos G., Physical, chemical and fuel related properties of tomato seed oil for evaluating its direct use in diesel engines, *Industrial Crops and Products* 22 (3) (2005) 193-199.
- Giannelos P.N., Zannikos F., Stournas S., Lois E., Anastopoulos G., Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties, *Industrial Crops and Products* 16 (1) (2002) 1-9.
- Granados M.L., Zafra Poves M.D., Martin Alonso D., Mariscal R., Cabelo Galisteo F., Moreno-Tost R., Santamaria J., Fierro J.L.G., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 317-326.
- Gryglewicz S., Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, *Bioresource Technology* 70 (1999) 249-253.
- Gupta M.K., Sunflower oil, in: *Vegetable oils in food technology: Composition, properties and uses* (Gunstone F.D., ed.), Blackwell Publishing, Paris, France (2002), pp. 128-156.
- Gutsche B., Technologie der methylesterherstellung – anwendung für die biodieselproduktion. *Fett – Lipid* 99 (1997) 418-427.
- Haas M.J., Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1087-1096.
- Haas M.J., McAloon A.J., Yee W.C., Foglia T.A., A process model to estimate biodiesel production costs, *Bioresource Technology* 97 (2006) 671-678.
- Haas M.J., Scott K.M., Alleman T.L., McCormick R.L., Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: A high quality renewable fuel produced from a waste feedstock, *Energy and Fuels* 15(5) (2001) 1207-1212.
- Hackel S., Untersuchungen zur treibstoffgewinnung aus ölhaltigen samen des purgierstrauches (*Jatropha curcas* L.) in Nicaragua, Doctoral thesis, Institute of Chemistry, Karl-Franzens University, Graz (1994).
- Hama S., Yamaji H., Kaieda M., Oda M., Kondo A., Fukuda H., Effect of fatty acid membrane composition on whole – cell biocatalysts for biodiesel – fuel production, *Biochemical Engineering Journal* 21 (2004) 155-160.

- Hanna M.A., Ali Y., Fuel properties of methyl esters of beef tallow, *Recent Research Developments in Oil Chemistry* 1 (1997) 309-320.
- Hartman L., Methanolysis of triglycerides, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78 (1956) 129.
- Hartman L., Processo de extracao de oleos vegetais para obtencao de combustiveis, *Brazilian Patent PI 800 37 39* (1980).
- Harvey A.P., Mackley M.R., Seliger T., Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor, *Journal Of Chemical Technology and Biotechnology* 78 (2003) 338-341.
- Harwood H.J., Oleochemicals as a fuel: Mechanical and economic feasibility, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(1984), 315-324.
- Hattori H., Heterogeneous basic catalysis, *Chemical Reviews* 95 (1995) 537-558.
- Hattori H., Shima M., Kabashima H., Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases, *Studies in Surface Science and Catalysis* 130 (2000) 3507-3512.
- Hawkins C.S., Fuls J., Comparative combustion studies of various plant oil esters and the long term effects of an ethyl ester on a compression ignition engine, *ASAE Publications* 4 (1982) 184-197.
- Hsu A.-F., Jones K., Marmer W.N., Foglia T.A., Production of alkyl esters from tallow and grease using lipase immobilized in a phyllosilicate sol-gel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78(6) (2001) 585-588.
- Hsu A-F., Jones K.C., Foglia T.A., Marmer W.N., Optimization of alkyl ester production from grease using a phyllosilicate sol-gel immobilized lipase, *Biotechnology Letters* 25 (2003) 1713-1716.
- Hsu, A-F., Jones K.C., Foglia T.A., Marmer W.N., Immobilized lipase-catalysed production of alkyl esters of restaurant grease as biodiesel, *Biotechnology and Applied Biochemistry* 36 (2002) 181-186.
- Ikwuagwu O.E., Ononogbu I.C., Njoku O.U., Production of biodiesel using rubber [*Hevea brasiliensis* (Kunth. Muell.)] seed oil, *Industrial Crop and Products* 12 (2000) 57-62.
- Iso M., Chen B., Eguchi M., Kudo T., Shrestha S., Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 16 (2001) 53-58.
- Ji J., Wang J., Li Y., Yu Y., Xu Z., Preparation of biodiesel with help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation, *Ultrasonics* 44 (2006) e411-e417.
- Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P., Transesterification of crude palm and kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 61-66.
- Kaieda M., Samukawa T., Kondo A., Fukuda H., Effect of methanol and water contents on production of biodiesel fuel from plant oil catalyzed by various lipases in a solvent-free system, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 91(1) (2001) 12-15.
- Kaieda M., Samukawa T., Matsumoto T., Ban K., Kondo A., Shimada Y., Noda H., Nomoto F., Ohtsuka K., Izumoto E., Fukuda H., Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water – containing system without an organic solvent, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 88(6) (1999) 627-631.
- Kildiran G., Özgül S., Türkay S., *In-situ* alcoholysis of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73 (1996) 225-228.
- Kim H-J., Kang B-S., Kim M-J., Park Y.M., Kim D-K., Lee J-S., Lee K-Y., Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catalysis Today* 93-95 (2004) 315-320.
- Kimmel T., Kinetic investigation of the base-catalyzed glycerolysis of fatty acid methyl esters, PhD Thesis, The Technical University, Berlin (2004).

- Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., Solid acid catalysts for biodiesel production – towards sustainable energy, *Advanced Synthesis and Catalysis* 348 (2006) 75-81.
- Komers K., Skopal F., Stloukal R., Machek J., Kinetics and mechanism of the KOH-catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production, *European Journal Of Lipid Science and Technology* 104 (2002) 728–737.
- Komers K., Tichy J., Skopal F., Ternary phase diagram biodiesel fuel–methanol–glycerol, *Journal Fur Praktische Chemie* 337 (1995) 328–331.
- Köse O., Tüter M., Aksoy H.A., Immobilized *Candida antarctica* lipase – catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium, *Bioresource Technology* 83 (2002) 125-129.
- Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., Hidaka J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel* (2007) doi: 10.1016/j.fuel.2007.10.019
- Kulkarni M.G., Dalai A.K., Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: A review, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 2901-2913.
- Kusdiana D., Saka S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology* 91 (2004) 289-295.
- Kusdiana D., Saka, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel* 80 (2001) 693-698.
- Lara P.V., Park E.Y., Lipase – catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth, *Process Biochemistry* 38 (2003) 1077-1082.
- Lara P.V., Park E.Y., Potential application of waste activated bleaching earth on the production of fatty acid alkyl esters using *Candida cylindracea* lipase in organic solvent system, *Enzyme and Microbial Technology* 34 (2004) 270-277.
- Leclercq E., Finiels A., Moreau C., Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78(11) (2001) 1161-1165.
- Lee I., Johnson L.A., Hammond E.G., Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72(10) (1995) 1155-1160.
- Lee K.T., Foglia T.A., Chang K.S., Production of alkyl ester as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79(2) (2002) 191-195.
- Leung D.Y.C., Koo B.C.P., Guo Y., Degradation of biodiesel under different storage conditions, *Bioresource Technology* 97 (2006) 250-256.
- Li H., Xie W., Transesterification of soybean oil to biodiesel with Zn/J<sub>2</sub> catalyst, *Catalysis Letters* 107(1-2) (2006) 25-30.
- Liu K.S., Preparation of fatty-acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological-materials, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71 (1994) 1179-1187.
- Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Piao X., Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, *Fuel* 87 (2008) 216-221.
- Lopez D.E., Goodwin J.G.Jr., Bruce D.A., Lotero E., Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts, *Applied Catalysis A: General* 295 (2005) 97-105.
- Lotero E., Goodwin J.G.Jr., Bruce D.A., Suwannakarn K., Liu Y., Lopez D.E., The catalysis of biodiesel synthesis, in: *Catalysis*, Vol 19 (Spivey J., ed.), Royal Society of Chemistry, London (2006).
- Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G.Jr., Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 5353-5363.
- Lukić I., Sinteza metil estara masnih kiselina sa heterogenim katalizatorom tipa kalijum-oksidi ili cink-oksidi na alumosilikatnom nosaču, Magistarska teza, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2007).

- Ma F., Clements L.D., Hanna M.A., Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 37 (1998) 3768-3771.
- Ma F., Clements L.D., Hanna M.A., The effect of mixing on transesterification of beef tallow, *Bioresource Technology* 69 (1999) 289–293.
- Ma F., Hanna M.A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15.
- Matsumoto T., Takahashi S., Kaieda M., Ueda M., Tanaka A., Fukuda H., Kondo A., Yeast whole-cell biocatalyst constructed by intracellular overproduction of *Rhizopus oryzae* lipase is applicable to biodiesel fuel production, *Applied Microbiology and Biotechnology* 57 (2001) 515-520.
- Maurer K., Pflanzenöl, Mehrkomponentenkraftstoffe und Wasser-Emulsionen im Vergleich zu Biodiesel, u: Biodiesel: Optimierungspotentiale und Umwelteffekte ; Informationen, Erfahrungsaustausch, Perspektiven. 12.-13.06.1998, Forum der FAL, Braunschweig, Deutschland (1998). Fachtagung Biodiesel: Optimierungspotentiale und Umwelteffekte. Landbauforschung Völknerode: Sonderheft 190 (1998) 45-50.
- Mazzocchia C., Modica G., Kaddouri A., Nannicini R., Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves, *Comptes Rendus Chimie* 7 (2004a) 601-605.
- Mazzocchia C., Modica G., Martini F., Nannicini R., Fatty acid methyl esters from triglycerides over heterogeneous catalysts in presence of microwaves, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> World Congress on Microwave and RF Applications, 22.-26. 09. 2002, Sydney, Australia (2002). <http://www.microwave-rf.org/MWRFAppKaddouri.pdf> (14.08.2006)
- Mazzocchia C., Modica G., Martini F., Nannicini R., Venegoni D., Biodiesel and FAME from triglycerides over acid and basic catalysts assisted by microwave, Proceedings of Secondo Convegno Nazionale delle Microonde nell'Ingegneria e nelle Scienze Applicate, MISA 2004, 6.-8.10.2004, Ancona, Italia (2004b). <http://misa2004.univpm.it/articoli/s009.pdf> (14.08.2006)
- Mittelbach M., Herstellung von Fettsäuremethylestern und deren Verwendung als Dieselmotortreibstoff, *Österreichische Chemiezeitschrift* 90 (1989)147-150.
- Mittelbach M., Lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 67(3) (1990) 168-170.
- Mittelbach M., Pokits B., Silberholz A., Production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil, Proceedings of an Alternative Energy Conference: Liquid Fuels from Renewable Resources, 14-15 December, 1992, Nashville, Tennessee, USA, ASAE Publications, p.74-78
- Mittelbach M., Remschmidt C., Biodiesel -the comprehensive handbook, Boersedruck Ges.m.b.H., Vienna, Austria (2005).
- Mittelbach M., Silberholz A., Koncar M., Novel aspects concerning acid catalyzed alcoholysis of triglycerides, oil-fats-lipids. Proceedings of the 21<sup>st</sup> World Congress of the International Society for Fat Research, ISF, 1-6 October, 1995, The Hague, Volume 3 (1996) p. 497-499.
- Mittelbach M., Trathnigg B., Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Fat Science and Technology* 92 (1990) 145–148.
- Mittelbach M., Wörgetter M., Pernkopf J., Junek H., Diesel fuel derived from vegetable oils: Preparation and use of rape oil methyl ester, *Energy in Agriculture* 2 (1983) 369-384.
- Nagata S., Mixing: principles and applications, Wiley, New York (1975) 300.
- Nelson L.A., Foglia A., Marmer W.N., Lipase-catalyzed production of biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73 (1996) 1191-1195.
- Niehaus R.A., Goering C.E., Savage L.D.Jr., Sorenson, S.C., Cracked soybean oil as a fuel for a diesel engine, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 29 (1986) 683-689.
- Noureddini H., Gao X., Philkana R.S., Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil, *Bioresource Technology* 96 (2005) 769-777.

- Noureddini H., Harkey D., Medikonduru V., A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75 (1998) 1775-1783.
- Noureddini H., Zhu D., Kinetics of transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74 (11) (1997) 1457-1463.
- Nye M.J., Southwell P.H., Esters from rapeseed oil as diesel fuel, Proceedings of Vegetable Oil as Diesel Fuel, Seminar III, Northern Agricultural Energy Center, Peoria, Illinois (1983) p. 78-83.
- Nye M.J., Williamson T.W., Deshpande S., Schrader J.H., Snively W.H., Yurkewich T.P., French C.L., Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 60(8) (1983) 1598-1601.
- Obibuzor J.U., Abigor R.D., Okiy D.A., Recovery of oil via acid-catalyzed transesterification, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80(1) (2003) 77-80.
- Oldshue J.Y., Fluid mixing technology, Chemical Engineering McGraw-Hill Pub. Co., New York (1983) 157.
- Özgül S., Türkay S., *In situ* esterification of rice bran oil with methanol and ethanol, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 70 (1993) 145-147.
- Pantzaris T.P., Basiron Y., The lauric (coconut and palmkernel) oils, u: Vegetable oils in food technology: Composition, properties and uses (Gunstone F.D., ed.), Blackwell Publishing, Paris, France (2002) p. 157-202.
- Podgórska W., Baldyga J., Drop break-up in a stirred tank, *Task Quarterly* 7 (2003) 409-424.
- Pryde E. H., Vegetable oils as fuel alternatives – symposium overview, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61 (1984) 1609-1610.
- Ramadhass A.S., Muraleedharan C., Jayaraj S., Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel* 84 (2005) 335-340.
- Reddy C., Reddy V., Oshel R., Verkade J.G., Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides, *Energy and Fuels* 20 (2006) 1310-1314.
- Sajjadi S., Zerfa M., Brooks B.W., Dynamic behaviour in oil/water/oil dispersions, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 663-675.
- Saka S., Kusdiana D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel* 80 (2001) 225-231.
- Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M., Transesterification of vegetable oils: a Review, *Journal Of The Brazilian Chemical Society*. 9(1) (1998) 199-210.
- Schuchardt U., Vargas R.M., Gelbard G., Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil, *Journal of Molecular Catalysis* 99 (1995) 65-70.
- Schwab A.W., Bagby M.O., Freedman B., Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils, *Fuel* 66 (1987) 1372-1378.
- Schwab A.W., Dykstra G.J., Selke E., Sorenson S.C., Pryde E.H., Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65 (1988) 1781-1786.
- Sercheli R., Vargas R.M., Schuchardt U., Alkylguanidine – catalyzed heterogeneous transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76(10) (1999) 1207-1210.
- Shah S., Sharma S., Gupta M.N., Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of *Jatropha* oil, *Energy and Fuels* 18 (2004) 154-159.
- Shibasaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H., Toda T., Fukumura T., Yonemoto T., Biodiesel production using ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* 98 (2007) 416-421.



- Shimada Y., Watanabe Y., Samukawa T., Sugihara A., Noda H., Fukuda, H., Tominaga Y., Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76 (1999) 789-793.
- Shimada Y., Watanabe Y., Sugihara A., Tominaga Y., Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reactor to oil processing, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 17 (2002) 133-142.
- Shimizu K., Minekawa K., Hirose T., Kawase Y., Drop breakage in stirred tanks with Newtonian and non-Newtonian fluid systems, *Chemical Engineering Journal* 72 (1999) 117-124.
- Siaty N.G., Kimbaris A.C., Pappas C.S., Tarantilis P.A., Polissiou M.G., Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: Monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83(1) (2006) 53-57.
- Singh A.K., Fernando S.D., Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts, *Chemical Engineering and Technology* 30(12) (2007a) 1716-1720.
- Singh A.K., Fernando S.D., Hernandez R., Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication, *Energy and Fuels* 21 (2007b) 1161-1164.
- Skala D., Orlović A., Veljković V., Nove tehnologije sinteze biodizela, VII Savetovanje DZ SCG sa međunarodnim učešćem YUNG 2005, Novi Sad, 4-7.10.2005, Zbornik radova, sveska 2., str. 29-43.
- Soumanou M.M., Bornscheuer U.T., Improvement in lipase – catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil, *Enzyme and Microbial Technology* 33 (2003) 97-103.
- Srivastava A., Prasad R., Tryglicerides-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2000) 111-133.
- Stahl E., *Dunshicht Chromatographie*, Springer-Verlag, Berlin (1967) 362.
- Stamenković O.S., Lazić M.L., Veljković V.B., Skala D.U., Dobijanje biodizela transesterifikacijom katalizovanom enzimima, *Hemijska industrija* 59(3-4) (2005) 49-59.
- Starikova Z.A., Kessler V.G., Turova N.Y., Dantsker I.A., Bobyljov A.P., Mitiaev, A.S., Interaction of barium oxide and hydroxide with methanol: X-ray single crystal of Ba(OH)<sub>2</sub> methanol solvates, *Polyhedron* 25 (2006) 2401-2406.
- Stavarache C., Vinatoru M., Maeda Y., Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007a) 380-386.
- Stavarache C., Vinatoru M., Maeda Y., Bandow H., Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007b) 413-417.
- Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y., Conversion of vegetable oil to biodiesel using ultrasonic irradiation, *Chemistry Letters*. 32 (8) (2003) 716-717.
- Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y., Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12 (5) (2005) 367-372.
- Suppes G.J., Bockwinkler K., Lucas S., Botts J.B., Mason M.H., Heppert A.J., Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78(2) (2001) 139-145.
- Suppes G.J., Dasari M.A., Doskocil E.J., Mankidy P.J., Goff M.J., Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 213-223.
- Šiler-Marinković S.S., Tomašević A.V., Mojović Lj.V., Petrović S.D., Optimizacija metanolize biljnih ulja I: Uticaj proizvodnih parametara, *Hemijska industrija* 50(7-8) (1996) 303-307.
- Tanaka Y., Ichikawa C., Okabe A., Ando S., Verfahren zur Herstellung niederer Fettsäurealkylester, *German Patent DE 30 20 612 A1* (1980).
- Taylor G.I., The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid, *Proceedings of the Royal Society. A* 138 (1932) 41-48.

- Tomašević A.V., Šiler-Marinković S.S., Methanolysis of used frying oil, *Fuel Processing Technology* 81(2003) 1-6.
- Tyagi, V. K., Vasishtha, A. K., Changes in the characteristics and compositions of oils during deep-fat frying, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73 (4) (1996) 499-506.
- Usta N., Use of tobacco oil methyl ester in turbocharged indirect injection diesel engine, *Biomass and Bioenergy* 28 (1) (2005) 77–86.
- Van Gerpen J., Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1097-1107.
- Veljković V.B., Lakićević S.H., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids, *Fuel* 85 (2006) 2671-2675.
- Veljković V.B., Stamenković Olivera S., Banković-Ilić, Ivana, Lazić M.L., Todorović Z.B., Skala D.U., Drop size variation during transesterification of sunflower oil. Proceedings of the 1<sup>st</sup> South East European Congress of Chemical Engineering, SEECChE1, 25-28.09. 2005, Belgrade, Serbia and Montenegro (2005). Book of Abstracts, p. 40.
- Vicente G., Coteron A., Martinez M., Aracil J., Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, *Industrial Crop and Products* 8 (1998) 29-35.
- Vicente G., Martinez M., Aracil J., Esteban A., Kinetics of sunflower oil methanolysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 5447–5454.
- Vicente G., Martinez M., Aracil J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts system, *Bioresource Technology* 92 (2004) 297-305.
- Vicente G., Martinez M., Aracil J., Kinetics of *Brassica carinata* oil methanolysis, *Energy Fuels* 20 (2006) 1722-1726.
- Wang L., Yang J., Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol, *Fuel* 86 (2007) 328-333.
- Wang T., Soybean oil, u: Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses (Gunstone F.D., ed.), Blackwell Publishing, Paris, France (2002), pp. 18-58.
- Wang Y., Ou S., Liu P., Zhang Z., Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, *Energy Conversion and Management* 48(1) (2007) 184-188.
- Warabi Y., Kusdiana D., Saka S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Bioresource Technology* 91 (2004) 283-287.
- Washida M., Takahashi S., Ueda M., Tanaka A., Spacer-mediated display of active lipase on the yeast cell surface, *Applied Microbiology and Biotechnology* 56 (2001) 681-686.
- Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Noda H., Fukuda H., Tominaga Y., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 (2000) 355-360.
- Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Tominaga Y., Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78(7) (2001) 703-707.
- Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara Y., Tominaga Y., Stepwise ethanolysis of tuna oil using immobilized *Candida antarctica* lipase, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 88(6) (1999) 622-626.
- Wichterle K., Drop breakup by impellers, *Chemical Engineering Science* 50 (1995) 3581-3586.
- Williamson A.M., Badr O., Assessing the viability of using rape methyl ester (RME) as an alternative to mineral diesel fuel for powering road vehicles in the UK, *Applied Energy* 59 (1998) 187-214.
- Wu W.H., Foglia T.A., Marmer W.N., Phillips J.G., Optimizing production of ethyl esters of grease using 95 % ethanol by response surface methodology, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76(4) (1999) 517-521.

- Xie W., Huang X., Li H., Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* 98 (2007) 936-939.
- Xie W., Peng H., Chen L., Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2005) 24-32.
- Xie W., Peng H., Chen L., Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General* 300 (2006) 67-74.
- Zaks A., Klibanov A.M., The Effect of water on enzyme action in organic media, *Journal of Biological Chemistry* 263 (1988) 8017-8021.
- Zhang D., Crystallization characteristics and fuel properties of tallow methyl esters, Master thesis, Food Science and Technology, University of Nebraska-Lincoln (1994).
- Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresource Technology* 90 (2003) 229-240.
- Zheng D.N., Hanna M.A., Preparation and properties of methyl esters of beef tallow, *Bioresource Technology* 57(1996) 137-142.
- Zhou H., Lu H., Liang B., Solubility of multicomponent systems in the biodiesel production by transesterification of *Jatropha curcas* L., oil with methanol, *Journal of Chemical and Engineering Data* 51 (2006) 1130-1135.
- Ziejewski M., Kaufman K.R., Schwab A.W., Pryde E.H., Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil – aqueous ethanol microemulsion, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61 (1984) 1620-1626.

## BIOGRAFIJA

Mr Olivera Stamenković (devojačko prezime Naseva) rođena je 2. juna 1973. godine u Bosilegradu, gde je završila osnovnu i srednju školu. Tehnološki fakultet u Leskovcu, smer Hemijsko i biohemijsko inženjerstvo upisala je šk. 1992/93. godine, a završila 1997. godine, sa prosečnom ocenom 9,62. Magistarske studije na istom fakultetu, smer Hemijsko i biohemijsko inženjerstvo, oblast Biohemijsko inženjerstvo upisala je šk.1997/98. godine. Magistarsku tezu pod naslovom „*Uticao reoloških osobina tečne faze na snagu mešanja u bioreктору sa vibracionom mešalicom*” odbranila je 2003. godine. Januara 2000. godine zasnovala je radni odnos na Tehnološkim fakultetu kao asistent – pripravnik na predmetima Tehnološke operacije i Osnovni procesi biohemijskog inženjerstva. Februara 2004. godine izabrana je u zvanje asistent za užu naučnu oblast Hemijsko-inženjerska grupa predmeta (Tehnološke operacije). Učestvovala je u realizaciji više projekata. Deo rezultata istraživanja u okviru doktorske disertacije objavila je u vodećem časopisu međunarodnog značaja (2 rada) i saopštila na naučnim skupovima međunarodnog (1 rad štampan u izvodu) i nacionalnog (1 rad štampan u celini i 2 rada štampana u izvodu) značaja.



**Универзитет у Нишу**  
Универзитетска библиотека

Овај текст је део Дигиталног репозиторијума, јавно је доступан, и може се слободно користити за личне потребе, у образовне и научне сврхе. Ако користите текст, наведите извор.

Комерцијална употреба текста није дозвољена.

**University of Niš**  
University Library

This text is a part of the Digital repository of public domain. Permission is granted for personal, educational and scientific use. If you do use the document, indicate the source.

No permission is granted for commercial use.

