



Univerzitet u Nišu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za hemiju



**Radomir B. Ljupković**

**SINTEZA BIODIZELA NA AKTIVIRANOM  
KATALIZATORU NA BAZI CaO:  
OPTIMIZACIJA PROCESNIH PARAMETARA I  
EFEKTI KORIŠĆENJA BIODIZELA**

Doktorska disertacija

Niš, 2014.



University of Niš  
Faculty of Science and Mathematics  
Department of Chemistry



**Radomir B. Ljupković**

**SYNTHESIS OF BIODIESEL OVER  
ACTIVATED CaO-BASED CATALYST:  
OPTIMISATION OF PROCESS PARAMETERS  
AND EFFECTS OF USING BIODIESEL**

PhD Thesis

Niš, 2014.



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
НИШ**

**КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА**

Редни број, <b>РБР:</b>	
Идентификациони број, <b>ИБР:</b>	
Тип документације, <b>ТД:</b>	монографска
Тип записа, <b>ТЗ:</b>	текстуални / графички
Врста рада, <b>ВР:</b>	докторска дисертација
Аутор, <b>АУ:</b>	Радомир Б. Љупковић
Ментор, <b>МН:</b>	Александра Зарубица
Наслов рада, <b>НР:</b>	Синтеза биодизела на активираним катализатору на бази СаО: Оптимизација процесних параметара и ефекти коришћења биодизела
Језик публикације, <b>ЈП:</b>	српски
Језик извода, <b>ЈИ:</b>	енглески
Земља публикавања, <b>ЗП:</b>	Србија
Уже географско подручје, <b>УГП:</b>	Србија
Година, <b>ГО:</b>	2014.
Издавач, <b>ИЗ:</b>	ауторски репринт
Место и адреса, <b>МА:</b>	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, <b>ФО:</b> (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	11 поглавља, 188 страна, 36 слика, 75 табела, 150 цитата
Научна област, <b>НО:</b>	Хемија
Научна дисциплина, <b>НД:</b>	Примењена хемија
Предметна одредница/Кључне речи, <b>ПО:</b>	Биодизел, трансестерификација, калцијум-оксид, катализатор, емисија гасова стаклене баште
<b>УДК</b>	662.756.3 : 678.044 + 669.891
Чува се, <b>ЧУ:</b>	библиотека
Важна напомена, <b>ВН:</b>	СаО катализатор, емисија гасова који изазивају ефекат “стаклене баште”, производња биодизела, структурална каталитичка својства
Извод, <b>ИЗ:</b>	У овом раду је испитиван утицај физичко-хемијских својстава серије СаО катализатора активираних на различитим температурама на производњу биодизела. Поменути катализатори дају различите приносе у реакцији трансестерификације триглицерида са метанолом. Утврдили смо битну повезаност између структуралних својстава (тип порозног система, типична СаО кристална фаза и величина кристалита до 25 нм, минимални проценат кристалне фазе СаО, укупна базност и потенцијално постојање две врсте

	<p>базних центара) СаО катализатора припремљеног и активираниог термијским третманом на највишој температури и каталитичке ефикасности. Предности коришћења овог катализатора су: кратко контактено време, стандардна радна температура и атмосферски услови, релативно мали молски удео реактанта и мала количина катализатора. Све наведено резултирало је веома високим приносом биодизела високог степена чистоће. Својства различитих намешаних биодизел (добијеног коришћењем синтетисаног СаО катализатора) горива са другачијим уделима дизел и биодизел горива указују да што је већи удео биодизела, боља су остварена својства горива имајући у виду референтне ЕУ стандарде. Значајно смањење емисија ЦО<sub>2</sub> и ЦО гасова, и готово незнатно повећање НО<sub>x</sub> емисија, регистровано је када је употребљено гориво са повећаним уделом биодизела. Коришћење намешаних горива са биодизел горивом, као и потенцијална тотална замена фосилних горива са биодизелом као обновљивим, алтернативним, еколошки прихватљивим горивом за дизел моторе, могло би у великој мери да утиче на смањење емисије гасова који изазивају ефекат “стаклене баште”. Смањење емисије ЦО<sub>x</sub> и НО<sub>x</sub> гасова је од огромног значаја имајући у виду да оне изазивају глобално загревање. Будућа истраживања на ову тему и слично оријентисане могла би дати одговор на савремене енергетске захтеве и потребе транспорта у Србији, коришћењем новог, алтернативног, обновљивог извора. Коришћење биодизела обезбеђује независност у погледу увоза сирове нафте, као и бројне енергетске, еколошке, гео-политичке и економске бенефите.</p>					
Датум прихватања теме, ДП:	04.11.2013.					
Датум одбране, ДО:						
Чланови	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="422 1146 660 1191">Председник:</td> </tr> <tr> <td data-bbox="422 1191 660 1236">Члан:</td> </tr> <tr> <td data-bbox="422 1236 660 1281">Члан:</td> </tr> <tr> <td data-bbox="422 1281 660 1326">Члан:</td> </tr> <tr> <td data-bbox="422 1326 660 1366">Члан, ментор:</td> </tr> </table>	Председник:	Члан:	Члан:	Члан:	Члан, ментор:
Председник:						
Члан:						
Члан:						
Члан:						
Члан, ментор:						



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ  
НИШ**

**KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number, <b>ANO</b> :	
Identification number, <b>INO</b> :	
Document type, <b>DT</b> :	monograph
Type of record, <b>TR</b> :	textual / graphic
Contents code, <b>CC</b> :	doctoral dissertation
Author, <b>AU</b> :	Radomir B. Ljupković
Mentor, <b>MN</b> :	Aleksandra Zarubica
Title, <b>TI</b> :	Synthesis of biodiesel over activated CaO-based catalyst: Optimization of process parameters and effects of using biodiesel
Language of text, <b>LT</b> :	Serbian
Language of abstract, <b>LA</b> :	English
Country of publication, <b>CP</b> :	Serbia
Locality of publication, <b>LP</b> :	Serbia
Publication year, <b>PY</b> :	2014.
Publisher, <b>PB</b> :	author's reprint
Publication place, <b>PP</b> :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, <b>PD</b> : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appen dixes)	11 chapters, 188 pages, 75 tables, 36 pictures, 150 references
Scientific field, <b>SF</b> :	chemistry
Scientific discipline, <b>SD</b> :	applied chemistry
Subject/Key words, <b>S/KW</b> :	biodiesel production, CaO catalyst, greenhouse gases emission, structural catalytic properties
<b>UC</b>	662.756.3 : 678.044 + 669.891
Holding data, <b>HD</b> :	library
Note, <b>N</b> :	
Abstract, <b>AB</b> :	The influence of the physicochemical properties of a series of CaO catalysts activated at different temperatures on the biodiesel production was investigated. These catalysts show dissimilar yields in the transesterification of triglycerides with methanol. We have found significant relationships between structural properties (the type of the pore system, the typical CaO crystal phase and the sizes of crystallites (up to 25 nm), the minimal weight percentage of CaO phase, the total surface basicity and potential existence of two types of basic active sites) of CaO prepared and activated by means of thermal

		<p>treatment at highest temperature and catalytic efficiency. Benefits of this catalyst are short contact time, standard operating temperature and atmospheric conditions, relatively low molar ratios and small catalyst loading. These all together resulted in a very high biodiesel yield of high purity. The properties of different biodiesel (obtained with the use of the prepared CaO catalyst) blends with different diesel and biodiesel ratios indicate that the higher the fraction of biodiesel fuel the better the achieved fuel properties according to the EU standards. A significant reduction of CO<sub>2</sub> and CO emissions and only a negligible NO<sub>x</sub> increase occurred when blends with an increased biodiesel portion was used. The use of biodiesel derived blends, and the eventual complete replacement of fossil fuels with biodiesel as a renewable, alternative fuel for diesel engines, would greatly contribute to the reduction of greenhouse gases emissions.</p>
Accepted by the Scientific Board on, <b>ASB</b> :		04.11.2013.
Defended on, <b>DE</b> :		
Defended Board, <b>DB</b> :	President:	
	Member:	
	Member:	
	Member:	
	Member, Mentor:	

**Mentor:**

dr Aleksandra Zarubica, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu

**Članovi komisije:**

dr Milena Miljković, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu

dr Slobodan Gadžurić, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

dr Aleksandar Bojić, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu

dr Dragan Milićević, docent Građevinsko-arhitektonskog fakulteta u Nišu

*Ova teza je urađena u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije TR34008.*

*Veliku zahvalnost dugujem mentoru prof. dr Aleksandri Zarubici na nesebičnoj pomoći u radu i izradi ove disertacije. Posebno se zahvaljujem zbog prihvatanja mentorstva, izboru teme i nesebičnoj pomoći u presudnim trenucima u mom školovanju i odabiru teme.*

*Hvala članovima komisije na učešću i sugestijama.*

*Hvala svim kolegama iz laboratorije na saradnji.*

*Veliku zahvalnost dugujem svojim roditeljima i prijateljima koji su mi pružali podršku i davali snagu da ne posustanem u teškim trenucima.*



# Sadržaj

<b>1. Uvod</b> .....	1
<b>2. Teorijski pristup</b> .....	5
2.1. Dizel goriva .....	6
2.2. Alternativna goriva.....	10
2.3. Biodizel .....	17
2.3.1. <i>Fizičko-hemijska svojstva biodizela</i> .....	18
2.3.2. <i>Sirovine za dobijanje biodizela</i> .....	25
2.4. Proces proizvodnje biodizela – upotreba katalizatora.....	27
2.5. Pregled katalizatora koji se koriste u proizvodnji biodizela .....	32
<b>3. Eksperimentalni deo</b> .....	36
3.1. Motivacija i opravdanost ispitivanja .....	37
3.1.1. <i>Ciljevi i predmet istraživanja</i> .....	39
3.2. Sinteza/priprema katalizatora .....	40
3.3. Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora .....	41
3.3.1. <i>Ispitivanje teksture katalizatora</i> .....	41
3.3.2. <i>Ispitivanje strukture katalizatora</i> .....	41
3.3.3. <i>Ispitivanje termijskih svojstava katalizatora</i> .....	41
3.3.4. <i>Ispitivanje površinskih – baznih svojstava katalizatora</i> .....	42
3.3.5. <i>Ispitivanje morfoloških karakteristika katalizatora</i> .....	42
3.4. Test reakcija .....	43
3.4.1. <i>Reaktor</i> .....	43
3.4.2. <i>Parametri procesa transesterifikacije</i> .....	44
3.4.3. <i>Karakterizacija suncokretovog ulja</i> .....	45
3.5. Karakterizacija dobijenog biodizela.....	47
3.5.1. <i>Razdvajanje proizvoda reakcije</i> .....	47
3.5.2. <i>Gasno-hromatografska analiza proizvoda reakcije</i> .....	48

3.6. Ispitivanje parametara rada motora .....	48
3.7. Ispitivanje sastava izduvnih gasova .....	49
3.8. Regresioni modeli – matematički pristup u optimizaciji procesnih parametara .....	49
<b>4. Rezultati i diskusija rezultata.....</b>	<b>53</b>
4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora .....	53
4.1.1. <i>Teksturalna svojstva katalizatora.....</i>	<i>53</i>
4.1.2. <i>Strukturna svojstva katalizatora.....</i>	<i>56</i>
4.1.3. <i>Termijska svojstva katalizatora.....</i>	<i>59</i>
4.1.4. <i>Površinska svojstva katalizatora.....</i>	<i>62</i>
4.1.5. <i>Morfološka svojstva katalizatora .....</i>	<i>64</i>
4.1.6. <i>Korelacija struktura-aktivnost katalizatora u test reakciji .....</i>	<i>66</i>
4.2. Korišćenje smeša konvencionalnog dizel i biodizel goriva .....	69
4.2.1. <i>Osobine goriva –konvencionalnog dizel i biodizel goriva.....</i>	<i>69</i>
4.2.2. <i>Emisija CO<sub>x</sub> i NO<sub>x</sub> gasovairadne performanse motora.....</i>	<i>71</i>
4.2.3. <i>Odabrana esencijalna svojstva sintetisanog biodizela .....</i>	<i>72</i>
4.3. Efikasnost CaO katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja pri različitim reakcionim uslovima.....	74
4.3.1. <i>Uticaj temperature reakcije na prinos MEMK .....</i>	<i>74</i>
4.3.2. <i>Uticaj pritiska na prinos MEMK.....</i>	<i>76</i>
4.3.3. <i>Uticaj molarnog odnosa reaktanata na prinos MEMK .....</i>	<i>76</i>
4.3.4. <i>Uticaj brzine mešanja na prinos MEMK.....</i>	<i>78</i>
4.3.5. <i>Uticaj prisustva vlage/vode na prinos MEMK.....</i>	<i>79</i>
4.3.6. <i>Uticaj temperature aktivacije katalizatora na prinos MEMK .....</i>	<i>81</i>
<b>5. Matematičko modelovanje eksperimentalnih rezultata .....</b>	<b>86</b>
5.1. Razvoj jednoparametarskog regresionog modela u optimizaciji procesnih parametara87	
5.1.1. <i>Uticaj vode na prinos MEMK – optimizacija parametra matematičkim modelom</i>	<i>87</i>
5.1.2. <i>Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana</i>	<i>93</i>

5.1.3. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji pritiska i vremena tretmana na temperaturi od 80 °C.....	97
5.1.4. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana na pritisku 10 bar.....	101
5.1.5. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature kalcinacije katalizatora i vremena reakcije.....	105
5.1.6. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji brzine mešanja i vremena tretmana na temperaturi 80 °C.....	109
5.1.7. Uticaj udela metanola na prinos MEMK.....	112
5.1.8. Uticaj udela metanola na prinos MEMK - drugi set merenja.....	117
5.1.9. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji od odnosa metanol/ulje, uz konst. broj obrtaja mešalice i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C i pritisku 10 bar .....	121
5.1.10. Ocena jednoparametarskih regresionih modela u optimizaciji procesnih parametara.....	124
5.2. Razvoj višeparametarnog regresionog modela u optimizaciji procesnih parametara .	125
5.2.1. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana .....	125
5.2.2. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji pritiska i vremena tretmana na 80 °C.....	129
5.2.3. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana na pritisku 10 bar.....	134
5.2.4. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature kalcinacije katalizatora i vremena tretmana .....	139
5.2.5. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji brzine mešanja i vremena tretmana .....	144
5.2.6. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji od odnosa metanol/ulje i vremena tretmana .....	148
5.2.7. Ocena višeparametarskih regresionih modela u optimizaciji procesnih parametara .....	153
5.3. Umesto zaključka – matematičko modelovanje u optimizaciji procesnih parametara	154

<b>6. Zaključak .....</b>	<b>156</b>
<b>7. Literatura .....</b>	<b>161</b>
<b>8. Rezime .....</b>	<b>175</b>
<b>9. Summary .....</b>	<b>177</b>
<b>10. Biografija.....</b>	<b>179</b>
<b>11. Bibliografija .....</b>	<b>181</b>
<b>12. Izjave autora .....</b>	<b>185</b>

## **1. Uvod**

Sve veća potrošnja i stalno smanjenje globalnih rezervi fosilnih goriva, dovodi do rasta potrebe za pronalaženjem odgovarajuće zamene za fosilna goriva. Sa povećanjem interesovanja za alternativna, obnovljiva i ekološki čista goriva, pažnja istraživača je usmerena ka biogorivima. Mogućnost upotrebe biljnih ulja kao goriva je razmatrana još od samih početaka upotrebe dizel motora sa unutrašnjim sagorevanjem, a poslednjih godina sve je više istraživanja na ovu temu.

Korišćenje biodizela kao pogonskog goriva u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem je prihvatljivo sa ekološkog aspekta. Biodizel je alternativno, obnovljivo i biorazgradivo gorivo. Upotreba biodizela dovodi do smanjenja emisije gasova koji dovode do pojačavanja tzv. "efekata staklene bašte", te redukcije emisije/izdvajanja sagorevanih ugljovodonika i čestica čađi. Pored toga, biodizel ima i određenih prednosti kada su u pitanju mehaničke karakteristike motora, kao što su bolja lubrikacija, dobar cetanski broj i dr.

Sirovo biljno ulje ima niz nedostataka koji ograničavaju njegovu direktnu upotrebu kao goriva. Stoga je neophodno izvršiti prethodnu obradu sirovog biljnog ulja u cilju dobijanja produkta odgovarajućih karakteristika, i koji je moguće primeniti kao zamenu za dizel gorivo bez dodatnih modifikacija motora. Postoji nekoliko načina tretiranja biljnih ulja poput mešanja sa dizel gorivom, pravljenja mikro-emulzija, pirolize i transesterifikacije. Sa aspekta složenosti procesa, cene procesa i osobina konačnog proizvoda, transesterifikacija predstavlja najprihvatljiviji metod.

Transesterifikacija predstavlja reakciju kojom se trigliceridi iz sirovog biljnog ulja prevode u estere masnih kiselina i alkohola kratkog lanca, uz izdvajanje glicerola kao sporednog proizvoda. Dobijeni estri masnih kiselina predstavljaju zadovoljavajuću zamenu za fosilno dizel gorivo. Reakcija transesterifikacije zahteva prisustvo katalizatora ili postojanje superkritičnih/nadkritičnih uslova reakcije. Za reakciju transesterifikacije se koriste kako homogeni, tako i heterogeni katalizatori, koji mogu biti kiseli ili bazni.

Primenom heterogenih katalizatora omogućeno je dobro razdvajanje proizvoda reakcije, kao i ponovna upotreba katalizatora. To ima uticaja na smanjenje cene postupka, samim tim i konačnog proizvoda. Bazni heterogeni katalizatori su se pokazali efikasnijim u odnosu na kisele katalizatore, kako po pitanju prinosa reakcije, tako i po pitanju parametara reakcije. Oksidi zemnoalkalnih metala su privukli dosta pažnje zbog svojih relevantnih pozitivnih karakteristika. Kalcijum-oksidi predstavljaju dobru opciju kada je u pitanju izbor

heterogenog baznog katalizatora za dobijanje biodizela reakcijom transesterifikacije biljnih ulja.

Jedan od primenjivanih baznih heterogenih katalizatora u reakciji transesterifikacije jeste kalcijum-oksidi. CaO poseduje veliku katalitičku aktivnost, lako se izdvaja iz reakcione smeše, te postoji mogućnost njegovog ponovnog korišćenja u heterogeno-katalizovanom procesu. Kao prekursori, moguće je iskoristiti veliki broj supstanci, počev od komercijalnog kalcijum-oksida, preko karbonata, do raznih prirodnih materijala koji sadrže CaO u dovoljnim količinama. Još uvek nisu utvrđeni optimalni parametri sinteze/pripreme, a posebno aktivacije samog katalizatora. U naučnim krugovima, još uvek, postoje neslaganja oko optimalnih uslova aktivacije katalizatora, kao i povezanosti strukturnih karakteristika katalizatora sa njegovom efikasnošću u procesu transesterifikacije biljnih ulja. Nedorečenosti se pojavljuju i kada je u pitanju procena optimalnih procesnih parametara koji bi obezbedili najekonomičniji i ekološki benigni proces.

U ovom istraživanju smo nastojali da utvrdimo optimalne uslove sinteze/pripreme katalizatora, kao i da odredimo optimalne parametre procesa proizvodnje biodizela primenom dobijenog katalizatora na bazi CaO. Ispitali smo uticaj temperature aktivacije/kalcinacije na fizičko-hemijska svojstva katalizatora, kao i njihovu povezanost sa katalitičkom aktivnošću. Slično rezultatima pojedinih autora, najbolje katalitičke osobine poseduje čist kristalni CaO, dok karbonat i hidroksid nemaju zadovoljavajuću katalitičku aktivnost u reakciji transesterifikacije biljnih ulja. Imajući u vidu naše rezultate fizičko-hemijske karakterizacije serije katalizatora na bazi CaO i korelacije strukturnih svojstava katalizatora sa njegovom efikasnošću u procesu, zaključili smo da se najveća aktivnost očekuje od katalizatora aktiviranih na temperaturama iznad 750°C.

U cilju određivanja optimalnih parametara procesa ispitivan je uticaj temperature reakcije, pritiska, brzine mešanja, udela katalizatora i molskog odnosa reaktanata, pri čemu posebno, determinisan je uticaj pritiska na prinos i kvalitet alternativnog goriva u heterogeno-katalizovanom procesu, još uvek pripada retko prezentovanim/objašnjenim temama na nivou akademskih dešavanja. Brojni dobijeni eksperimentalni rezultati su obrađeni matematičkim modelima da bi se odredili optimalni procesni parametri, podržani teorijskim modelovanjem, kako bi se u perspektivi racionalno mogli procenjivati, te brže i lakše predviđati i planirati procesni parametri na globalnijem nivou. U ovom istraživanju,

eksperimentalni podaci se u velikoj meri poklapaju sa vrednostima dobijenim matematičkim modelovanjem što potvrđuje valjanost odabira testiranih parametara.

Dobijeni proizvod-biodizel je testiran radi određivanja njegovih gorivatskih svojstava. Dobijeni rezultati pokazuju da biodizel sintetisan upotrebom CaO katalizatora, pri uslovima određenim u ovom istraživanju, u potpunosti zadovoljava zahteve aktuelnih standarda, kako domaćih, tako i međunarodnih. Ispitivanjem uticaja upotrebe dobijenog biodizela na rad motora, došlo se do zaključka da nema negativnih uticaja na radne performanse posmatranog dizel motora. Što se tiče emisije izduvnih gasova, evidentno je smanjenje emisije CO<sub>x</sub> gasova, uz neznatno povećanje emisije NO<sub>x</sub> gasova.



## **2. Teorijski pristup**

## 2.1. Dizel goriva

Dizel motor i dizel gorivo koje ga pokreće, nose ime po inženjeru Rudolfu Dizelu koji je patentirao motor 1892. godine, a prvi dizel motor koji je uspešno radio proizveo je 1897. godine. Na samom početku, R. Dizel je imao zamisao da njegov motor pokreće ugljena prašina. To nije bilo moguće zbog poteškoća kod ubacivanja prašine u cilindar motora, što je dovodilo do jakih eksplozija i uništenja motora. Kasnije, R. Dizel je eksperimentisao sa korišćenjem biljnih ulja i uspešnom se pokazala upotreba ulja kikirikija. U vreme kada je radiona razvoju svog motora, naftna industrija je bila u povoju, pa je zbog toga tek nekoliko godina kasnije uvideo da prateći tečni proizvodi obrade nafte odgovaraju za upotrebu u njegovom motoru. Tako je jedan derivat nafte dobio naziv dizel gorivo. Uporedo sa razvojem naftne industrije pojavljivale su se i nove vrste goriva. Došlo je i do pojave lakog goriva sličnog naftnom ulju. Od tada kreće ubrzani razvoj dizel goriva i dizel motora[1].

Sa povećanjem potrošnje dizel goriva, javila se potreba za razvojem standarda kvaliteta vezanih za dizel goriva, koji bi doveli do proizvodnje goriva željenih karakteristika. Prema američkom Dokumentu o kontroli toksičnih supstanci (US Chemical Substances Inventory under the Toxic Substances Control Act)[2], dizel gorivo je definisano kao složena smeša ugljovodonika dobijena destilacijom sirove nafte - sadrži ugljovodonike koji u najvećoj meri imaju od 9 do 20 ugljenikovih atoma i čija je tačka ključanja u rasponu 163-357°C. U Evropi, u dizel gorivu za automobile se mogu naći ugljovodonici koji sadrže do 28 ugljenikovih atoma i ono može imati temperaturu ključanja do 390°C [2].

Već je rečeno da se dizel gorivo dobija iz nafte. Svaka sirova nafta se sastoji na prvom mestu od ugljovodonika koji pripadaju klasi parafina, naftena i aromatičnih jedinjenja. Svaka klasa sadrži jedinjenja različitih molekulskih masa. Rafinisanje nafte je proces kojim se razdvajaju proizvodi iz sirove nafte. Najvredniji proizvodi su transportna goriva, benzin, avio-gorivo i dizel-gorivo. Ostali proizvodi su tečni naftni gas, lož-ulje, ulja za podmazivanje, vosak i asfalt. Rafinisanje predstavlja kombinaciju nezavisnih procesa koji se svrstavaju u tri osnovne kategorije:

- odvajanje - sirovina se ovim procesima razdvaja na dve ili više komponenti na osnovu različitih fizičkih karakteristika/konstanti, uglavnom tačke ključanja. Najčešće korišćeni postupak razdvajanja u rafinaciji je destilacija;

- poboljšavanje - ovi procesi omogućavaju poboljšanje kvaliteta sirovine primenom hemijskih reakcija kojima se uklanjaju supstance prisutne u tragovima koje nepovoljno utiču na kvalitet. U rafinaciji se najčešće koristi hidrotretman za uklanjanje sumpora iz dizel goriva (npr. hidrodesulfurizacija);
- konverzija - tokom konverzije se drastično menja molekulska struktura sirovine, najčešće „krekovanjem“ tj razbijanjem velikih molekula na manje. Primeri ovog procesa su katalitičko krekovanje i hidrokrekovanje[2].

Dizel gorivo proizvedeno u rafineriji predstavlja smešu više proizvoda, direktnih proizvoda rafinacije, tečno katalizovano krekovanih ulja, hidrokrekovanih gasnih ulja. U rafineriji je neophodno mešati dostupne sirovine da bi se dobio proizvod odgovarajućih svojstava.

Kao što je rečeno, dizel gorivo je veoma složena smeša pojedinačnih komponenti. Najveći broj komponenti dizel goriva pripada nekoj od grupa ugljovodonika, bilo parafina, naftena ili aromatičnih jedinjenja[3-5]. Razlike u međusobnim odnosima ovih klasa jedinjenja je jedan od razloga za različite karakteristike dizel goriva, npr. različita jedinjenja imaju različite tačke ključanja, prikazano u tabeli 2.1, što utiče na tačku ključanja goriva.

**Tabela 2.1.** Temperature ključanja i topljenja nekih ugljovodonika iz dizel goriva [6]

Jedinjenje	Klasa	Temperatura ključanja (°C)	Temperatura topljenja (°C)
Naftalen	aromati	218	80
Tetralin	aromati	208	-35
<i>cis</i> -dekalin	nafteni	196	-43
1,3-dietilbenzen	aromati	181	-84
n-butilcikloheksan	naften	181	-75
n-pentilciklopentan	naften	181	-83
Dekan	n-parfin	173	-30
Antracen	aromati	341	215
1-pentilnaftalen	aromati	306	-24
n-nonilcikloheksan	naften	282	-10
n-decilciklopentan	naften	279	-22
n-pentadekan	n-parafin	271	10
2-metiltetradekan	izoparafin	265	-8
1-decilnaftalen	aromat	379	15
n-tetradecilbenzen	aromat	354	16
n-tetradecilcikloheksan	naften	354	25
n-pentadecilciklopentan	naften	353	17
Eikozan	n-parafin	344	38
2-metilnonadekan	izoparafin	339	18

Poznato je da su ugljovodonici organska jedinjenja koja se sastoje isključivo iz atoma ugljenika i vodonika. Razlikuju se četiri klase ugljovodonika: parafini, nafteni, olefini i aromatična jedinjenja. Parafini (alkani) imaju opštu formulu  $C_nH_{2n+2}$ , gde n predstavlja broj ugljenikovih atoma u molekulu. Postoje normalni parafini kod kojih su atomi ugljenika povezani u lance i izoparafini kod kojih postoji grananje molekula. Nafteni poseduju deo molekula koji ima oblik prstena. Nafteni u dizel gorivu imaju prstenove sa 5 ili 6 ugljenika. Olefini (alkeni) su slični parafinima, ali imaju manje vodonikovih atoma i imaju bar jednu dvostruku vezu između ugljenikovih atoma. Oni se retko nalaze u sirovoj nafti i nastaju prilikom rafinacije. Kod aromatičnih jedinjenja, deo molekula formira prsten, ali su u prstenu atomi povezani tzv. aromatičnom vezom za razliku od C atoma kod naftena. Aromatični ugljovodonični prsten sadrži 6 atoma. Postoje aromatična jedinjenja sa jednim prstenom ili više povezanih prstenova u svom molekulu. Za razliku od parafina i naftena, koji predstavljaju zasićene ugljovodonike, aromatična jedinjenja i olefini predstavljaju nezasićena jedinjenja. Često jedinjenja u svojoj strukturi sadrže delove koji pripadaju različitim klasama ugljovodnika. Na primer, molekul iz nafte može sadržati aromatični prsten, naftenski prsten i parafinski lanac. Za klasifikaciju takvih jedinjenja, koriste se pravila [7] koja kažu da najveći prioritet pri određivanju klase jedinjenja imaju aromatična jedinjenja, zatim olefini, nafteni i parafini na kraju. Pored ugljovodonika, u dizel gorivu se mogu sresti i jedinjenja koja poseduju heteroatome (sumpor, kiseonik, azot, itd.). Sadržaj sumpora u dizel gorivu zavisi od izvora sirove nafte i za većinu goriva iznosi 0,1-0,5%. Raznim propisima [7,8], sadržaj sumpora u dizel gorivima za primenu u saobraćaju je smanjen na 15 ppm, a za primenu u radnim mašinama na 500 ppm i kasnije na 15 ppm [4,5]. Sumporna jedinjenja koja se sreću u dizel gorivima pripadaju klasama merkaptana, sulfida, disulfida, cikličnih sulfida, alkil sulfata, sulfonskih kiselina, sulfoksida i tiofena [7,8]. Uopšteno posmatrano, dizel goriva se sastoje od 65-85% zasićenih jedinjenja, 5-30% aromatičnih jedinjenja i 0-5% olefina. Udeo svake klase jedinjenja zavisi od vrste dizel goriva, kao i od porekla nafte iz koje je dobijeno [1].

U okviru svake klase jedinjenja osobine zavise od broja atoma i strukture molekula. Takođe, za molekule sa istim brojem ugljenikovih atoma, karakteristike zavise od klase kojoj pripadaju. Tako, ugljovodonici sa većim molekulima imaju veću gustinu, veću tačku ključanja i manju toplotu sagorevanja u odnosu na pripadnike iste klase jedinjenja sa manjim brojem C atoma. Kada poredimo različite klase jedinjenja, parafini, nafteni i olefini imaju približno iste gustine, tačke ključanja i toplotne vrednosti, ali su olefini mnogo reaktivniji zbog prisustva

dvostrukih veza. Aromatična jedinjenja imaju veću gustinu i manju toplotu sagorevanja od pomenutih klasa jedinjenja, ali su i manje reaktivna zbog stabilne aromatične strukture. U tabeli 2.2 su prikazane gustine određenih ugljovodonika iz dizel goriva i njihove gustine i toplote sagorevanja. Konačne osobine dizel goriva zavise od koncentracije različitih grupa ugljovodonika u gorivu[6].

**Tabela 2.2.** Gustina i toplota sagorevanja određenih ugljovodonika iz dizel goriva[6]

Jedinjenje	Klasa ugljovodonika	Broj C-atoma	Gustina na 20°C / (g/cm <sup>3</sup> )	Toplota sagorevanja na 25°C / (kJ/kg)	Toplota sagorevanja na 25°C / (Btu/gal)
naftalen	aromat	10	1,175	38854	163800
tetralin	aromat	10	0,9695	40524	140960
1,3-dietilbenzen	aromat	10	0,8369	41384	128270
n-butilcikloheksan	naften	10	0,7992	43717	124500
n-pentilciklopentan	naften	10	0,7912	43585	123720
dekan	n-parafin	10	0,7301	44236	115880
2,2-dimetiloktan	izoparafin	10	0,7245	44145	114750
antracen	aromat	14	1,251	38412	172410
n-nonilbenzen	aromat	15	0,8558	42147	129410
n-nonilcikloheksan	naften	15	0,816	43431	127150
n- decilciklopentan	naften	15	0,811	43545	126710
n-pentadecen	n-parafin	15	0,7684	43980	121250
n-tetradecilbenzen	aromat	20	0,8549	42482	130310
n-tetradecilcikloheksan	naften	20	0,825	43445	128590
n-pentadecilciklopentan	naften	20	0,8213	43524	128260
eikozan	n-parafin	20	0,7843	43852	123400

Za ocenjivanje (osnovnih) svojstava dizel goriva, koristi se veličina nazvana cetanski broj, koja predstavlja procenat cetana (heksadecena) u smeši cetan- + -1-metilnaftalen koja ima iste osobine kao ispitivano gorivo [1]. Cetanski broj predstavlja meru kašnjenja pri paljenju goriva, odnosno vreme od trenutka kada počinje ubrizgavanje goriva u cilindar motora do pojave pritiska usled sagorevanja goriva. Heksadecenu, odnosno cetanu je dodeljena vrednost cetanskog broja 100 zbog velike sposobnosti samozapaljenja, a 1-metilnaftalenu je dodeljena vrednost nula zbog nemogućnosti samozapaljenja. Goriva sa velikim cetanskim brojem imaju manje kašnjenje pri paljenju u odnosu na ona goriva sa manjim cetanskim brojem. Uopšteno posmatrano, za dobro funkcionisanje motora, poželjno je da dizel gorivo ima cetanski broj između 40 i 55. Prema Evropskim standardima (EN 590) minimalni cetanski broj dizel goriva je 51. U SAD, minimalni cetanski broj je 40 (standard ASTM D975), dok je prosečna vrednost između 42 i 45 [9].

Postoje razne vrste dizel goriva koje se razlikuju u kvalitetu i primeni. Tako, na primer, dizel gorivo klase D-1 je namenjeno za motore koji često menjaju brzinu i opterećenje, poput većine automobila i kamiona. Gorivo klase D-2 je namenjeno za “teške” mašine koje se primenjuju u industriji[9].

## **2.2. Alternativna goriva**

Rezerve fosilnih goriva na planeti Zemlji su ograničene i očekuje se da će zalihe biti iscrpljene u relativno kratkom periodu. Takođe, smatra se da je upotreba fosilnih goriva jedan od glavnih izvora tzv. “gasova staklene bašte”. Zbog toga se širom sveta mnogo truda ulaže da se pronađu odgovarajuća alternativna goriva koja mogu da zadovolje potrebe društva za energijom, bez daljih negativnih efekata na proces globalnog zagrevanja.

Da bi neko gorivo predstavljalo zadovoljavajuću alternativu postojećim gorivima, mora imati slične karakteristike, pre svih osobine paljenja i sagorevanja, kao i konvencionalno gorivo (cetanski/oktanski broj, toplota sagorevanja, temperatura zapaljenja, isparljivost, temperatura samozapaljenja itd.).

Trenutno se vrše istraživanja mnogih supstanci i njihovih izvora u cilju mogućnosti njihovog korišćenja kao alternativnih goriva fosilnim gorivima, pre svih, naftnim derivatima. Glavni kriterijum kojim se ocenjuje da li neka supstanca može biti alternativno gorivo jeste uporedivost njenih osobina sa osobinama postojećih goriva. Trenutno, najviše istraživanja je okrenuto ka različitim uljima, kako čistim, tako i u smešama sa fosilnim gorivima, etanolu, glicerolu, biodizelu i vodoniku. Pored pomenutih, vrše se i istraživanja vezana za tehnologije uglj-tečna goriva, koja bi mogla da predstavljaju održivu zamenu konvencionalnom benzinu ili dizel gorivu[9].

*Biljna ulja* su masti dobijena iz biljaka. Čista biljna ulja, kao i smeše ovih ulja sa konvencionalnim gorivima su privukla pažnju kao moguća zamena konvencionalnim gorivima zbog prisustva triglicerida masnih kiselina koji predstavljaju bitan izvor ugljovodonika prilikom termičkog krekovanja [9]. Čista biljna ulja, mogu biti zamena teškoj nafti koja se koristi za dizel motore malih brzina, poput onih u velikim brodovima. Prilikom upotrebe ovih ulja, ne dolazi do povećane emisije ugljenik(IV)-oksida niti emisije oksida sumpora tokom tzv. životnog ciklusa. Glavni nedostatak primene čistih biljnih ulja je povećana emisija azotovih oksida. Postojeći postupci i metode skladištenja i distribucije

fosilnih dizel goriva su primenjivi i na čista biljna ulja. Čista biljna ulja ne zahtevaju modifikacije dizel motora već se mogu direktno primenjivati u postojećim motorima. Takođe, mešavine biljnih ulja i dizel goriva u odgovarajućim odnosima, predstavljaju dobru alternativu konvencionalnim gorivima [10-17].

Još u XIX veku se koristio alkohol kao gorivo za automobilske motore, međutim, nije široko primenjivan zbog visoke cene. Poslednjih godina, ponovo je privukao pažnju kao transportno gorivo, pogotovo u smeši sa benzinom. Postoje brojne prednosti korišćenja alkohola-etanola, pre svih to što može biti proizveden iz biomase što mu daje status “zelenog” goriva.

*Bioetanol* koristi ugljenik koji cirkuliše u globalnom sistemu za razliku od vezanog ugljenika u fosilnim gorivima. Na ovaj način bioetanol pomaže održavanju sadašnjeg nivoa emisije “gasova staklene bašte”. Pored ovoga, bioetanol poseduje i neka dobra mehanička svojstva koja se ogledaju u boljem radu motora, kao i smanjenoj emisiji ugljenik(II)-oksida i nesagorelih ugljovodonika. Bioetanol je prilično siguran za skladištenje i transport, jer poseduje relativno visoku tačku paljenja i tačku samozapaljenja. Dobija se fermentacijom i destilacijom različitih biomasa, poput melase, kukuruza, šećera, celulozne i lignocelulozne biomase, primenom raznih enzima i mikroorganizama. Bioetanol dobijen fermentacijom biomase je obično u obliku vodenog rastvora – hidratizani alkohol. Primenom ovakvog alkohola, može doći do pojave korozije u motoru. Zbog toga, hidratizani alkohol mora da se oslobodi vode da bi mogao da se komercijalno primenjuje [19]. Gore pomenuta sposobnost etanola da se meša sa vodom predstavlja jedno od najvećih ograničenja njegove široke primene zbog mogućnosti korozije motora. Osim sposobnosti da se meša sa vodom, bioetanol sadrži i jonske nečistoće, poput hlorida koje povećavaju provodljivost goriva. Samim tim, proces korozije je brži. Pored toga, etanol može reagovati sa gumenim delovima. Pošto ima nižu toplotnu vrednost od benzina, potrebna je veća količina etanola da bi se dobila ista količina energije. Mešanjem bioetanol sa benzinom se mogu uskladiti prednosti i nedostaci bioetanol u cilju dobijanja željenih performansi [19].

Glicerol je vrlo čest sporedni proizvod i može se koristiti kao izvor ugljenika. Njegovom biotransformacijom se pozitivno utiče na okolinu direktnim uticajem na izvore zagađenja i redukovati zavisnost od nafte kao izvora energije [19].

*Biodizel* predstavlja jedno od goriva koja imaju najveće mogućnosti da zamene dizel gorivo. Sastoji se od monoalkil estara masnih kiselina dugog lanca dobijenih iz biljnih ulja.

Glavna prednost biodizela kao alternativnog goriva je to što može da se primeni u postojećim motorima bez njihovih modifikacija. Sirovine za dobijanje biodizela se mogu podeliti u tri grupe:

- 1) biljna ulja;
- 2) korišćeno ulje za kuvanje;
- 3) životinjske masnoće.

Korišćeno ulje za kuvanje predstavlja jedan od najboljih i najrentabilnijih izvora sirovina[21].

Vodonik kao izvor energije nije nova pojava. Još za vreme Drugog svetskog rata se ispitivao potencijal vodonika kao alternativnog goriva. Tokom 60-tih godina prošlog veka je u mnogim zemljama korišćen za ulično osvetljenje i kućne potrebe (kuvanje, grejanje). Naftna kriza iz 70-tih godina je povećala zanimanje za vodonik kao izvor energije, ali veće interesovanje nastaje krajem 90-tih godina sa razvojem tehnologije gorivnih ćelija i baterija. Smatra se da će u skorijoj budućnosti zbog povećane emisije "gasova staklene bašte" primenom fosilnih goriva, vodonik postati veoma popularan zbog gotovo nulte emisije "gasova staklene bašte" prilikom njegove primene [20]. Vodonik se nalazi u više od 75% materije u svemiru, ali da bi se koristio kao gorivo, mora biti u slobodnom stanju. Vodonik se može prevesti u tečno stanje radi lakšeg skladištenja, transporta i primene, samim tim može biti skladišten u rezervoarima, transportovan cevovodima i kontrolisan ventilima postojeće konstrukcije [21]. Vodonik ima najveći sadržaj energije po jedinici mase od svih goriva, gotovo da nema emisije pri sagorevanju u motoru i pri upotrebi u gorivnim ćelijama jedini "otpad" je voda. Ovo je glavni razlog zbog čega će vodonik predstavljati alternativno gorivo budućnosti[21]. Moguće ograničenje primeni vodonikapredstavljajjegova velika zapaljivost i eksplozivnost.

Prevođenje uglja u tečno stanje, tzv. *ugalj-tečnost tehnologija*, predstavlja pretvaranje čvrstog uglja u tečno gorivo i hemikalije. Uglavnom se sastoji od razgradnje molekulske strukture uglja i dodatka vodonika. Kod direktnog prevođenja uglja u tečnost se vrši direktna hidrogenacija uglja. Kod indirektnog prevođenja se ugalj razlaže na ugljenik(II)-oksid i vodonik, koji se zatim Fišer-Tropšovim procesom pretvaraju u tečne proizvode[23].

Iako alternativna goriva imaju brojne prednosti u odnosu na konvencionalna goriva, posebno sa ekološkog aspekta, potrebno je još mnogo vremena i istraživanja kako bi se smatrala za ekonomski isplative alternative gorivima koja su trenutno u upotrebi. Bioetanol je trenutno najvažnije alternativno gorivo u transportnom sektoru zbog lakog mešanja sa



benzinom i prednosti koje nudi ta mešavina [23]. Međutim, zbog troškova obrade sirovine i gotovog proizvoda, troškovi proizvodnje bioetanola su još uvek daleko veći od cene benzina [24].

Biodizel polako dobija na značaju kao zamena dizel gorivu u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem, ali je potrebno još vremena da bi dostigao svoj puni komercijalni potencijal. Kako biljna ulja predstavljaju glavnu sirovinu za proizvodnju biodizela, tako i cena njihove proizvodnje najviše utiče na cenu biodizela. Korišćeno ulje za kuvanje je daleko isplativije kao sirovina [25,26].

Glavni problem komercijalizacije ugalj-tečnost tehnologije je velika količina ugljenik(IV)-oksida koja bi se emitovala pored postojeće emisije tzv. "gasova staklene bašte" primenom konvencionalnih goriva [27,28].

Potreba za energijom raste u proseku 1,8% godišnje, pogotovo u zemljama u razvoju. Na svetu se 75-85% energije dobija iz fosilnih goriva (nafta, ugalj, gas) [29], a njihove zalihe su ograničene. Takođe, sagorevanje fosilnih goriva ima negativan uticaj na životnu sredinu jer podstiče globalno zagrevanje.

Kako se zalihe fosilnih goriva ubrzano troše, sve više pažnje je posvećeno alternativnim izvorima energije. Alternativni izvori energije koji se traže moraju biti obnovljivi, tj. treba da imaju mogućnost održivog snabdevanja. Takvi izvori omogućavaju konstantno snabdevanje energijom i primer ovakvih izvora su: hidro-električna energija, vetar, snaga talasa, geotermalni izvori i goriva biološkog porekla.

Svetski ekonomski rast do sredine XX veka je bio podržavan ubrzanom proizvodnjom fosilnih goriva. Velika infrastruktura je izgrađena širom sveta da bi se omogućila nesmetana isporuka ovih goriva, čak su podizane cele zajednice da bi se proizvodila fosilna goriva, pre svih ugalj. Sa porastom stepena razvijenosti, raste i potreba neke države za energijom, kao npr. trenutna dešavanja u Kini i Indiji. U periodu od industrijske revolucije u XIX veku, pa sve do 30-tih godina XX veka, više od 70% svetskih potreba energije je dobijano iz uglja. Sredinom prve decenije ovog veka nafta i gas preuzimaju primat kao glavni izvori energije.

Obnovljivi izvori energije su oni koji mogu konstantno biti zamenjeni pre nego što budu potrošeni, poput energije Sunca ili biljnih materijala, gde se energija dobija iz Sunca u procesu fotosinteze, brže nego što se energija dobijena iz tog izvora potroši.

Svi gasovi koji apsorbuju i emituju infracrveno zračenje se nazivaju tzv. gasovima staklene bašte. Osim hlorofluorokarbonskih, svi gasovi prisutni u atmosferi nastaju u prirodi, i

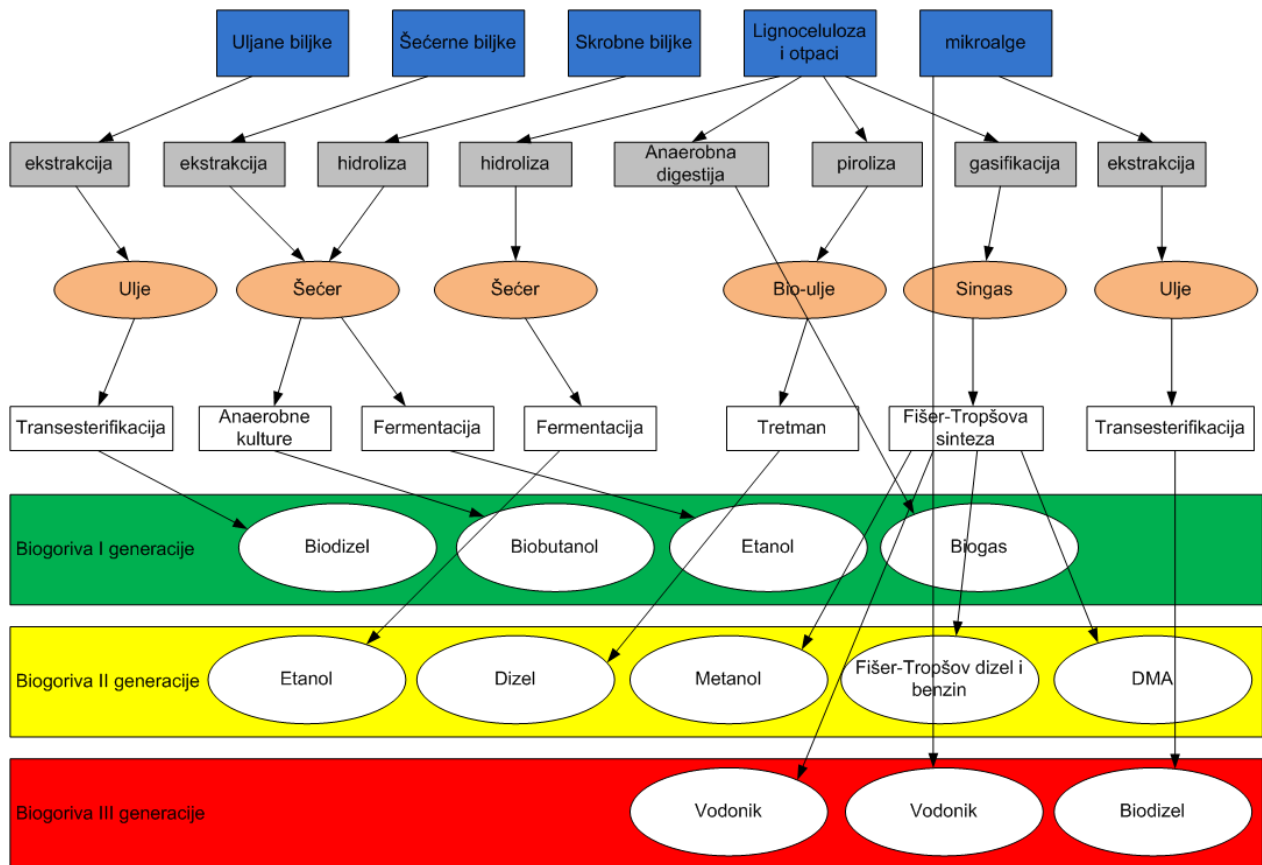
ravnoteža između njihovog nastajanja i razgradnje omogućava održavanje temperature konstantnom. Vodena para, takođe je gas staklene bašte, međutim njeno prisustvo je vrlo promenljivo pa se ne uzima u razmatranje efekata gasova staklene bašte[30].

Količina “gasova staklene bašte” u atmosferi raste, pogotovo količina ugljen dioksida. Porast je evidentan od 1850. godine na ovamo, pre svega kao posledica sagorevanja fosilnih goriva od industrijske revolucije na ovamo. Smatra se da će, ukoliko se nastavi nekontrolisan rast zapremine “gasova staklene bašte”, klima biti veoma ugrožena. Glavni izvor “gasova staklene bašte” su fosilna goriva, čije zalihe su konačne, pa se, u skladu s tim, ulažu veliki naponi da se pronađu novi “ne-fosilni izvori energije”. Novi izvori energije bi trebalo da budu održivi i obnovljivi, i da smanje ili eliminišu emisiju “gasova staklene bašte”.

Da bi se sprečilo dalje zagađivanje atmosfere i negativan uticaj na klimatske promene, neophodno je brzo reagovati i stabilizovati količinu “gasova staklene bašte” u atmosferi, bez daljeg povećanja emisije. Upotreba bioloških materijala kao obnovljivih izvora energije koji mogu smanjiti nagomilavanje ugljenik(IV)-oksida u atmosferi sve više privlači pažnju u poslednje vreme. Goriva na bazi bioloških materijala mogu biti čvrsta, tečna i gasovita. Razlikuju se tri generacije bio-goriva (slika 2.1.). U prvu generaciju spadaju biogoriva koja se uspešno proizvode u današnjim uslovima. Drugu generaciju čine biogoriva koja se mogu proizvoditi u trenutnim uslovima, ali postoje tehničke poteškoće u primeni ili je cena njihove proizvodnje još uvek visoka. Trećoj generaciji pripadaju ona goriva koja su još uvek predmet raznih istraživanja i na čijem se razvoju uveliko radi[30].

Prva generacija biogoriva se proizvodi iz biljaka sa visokim sadržajem energije poput šećerne trske, šećerne repe, kukuruza, pšenice, uljane repice, soje i suncokreta. Za potpunu zamenu fosilnih goriva (gas, dizel, benzin) potrebno je uzgajati ove biljke na velikim površinama, što bi se odrazilo na proizvodnju biljaka za ishranu. Druga generacija biogoriva se dobija iz ligno-celulozne biomase i otpada čiji je prinos po hektaru mnogo veći jer se koristi cela biljka. Samim tim, potrebne su manje površine obradive zemlje za proizvodnju odgovarajuće količine goriva u odnosu na biogoriva prve generacije što za rezultat ima manji uticaj na proizvodnju hrane. Treću generaciju biogoriva dobijamo procesima koji uopšte ne utiču na proizvodnju hrane već se dobijaju direktnom proizvodnjom vodonika ili ekstrakcijom ulja za proizvodnju biodizela iz mikroalgi. Mikroalge se gaje na zemljištu koje se ne koristi za proizvodnju hrane ili u vodenim uslovima. Produktivnost mikroalgi u odnosu na biljke koje se trenutno koriste za dobijanje biodizela je i do 100 puta veća. Stoga, vrlo je bitno da se radi na

razvoju biogoriva druge i treće generacije, jer biogoriva prve generacije mogu zadovoljiti samo 5% svetskih potreba [30].

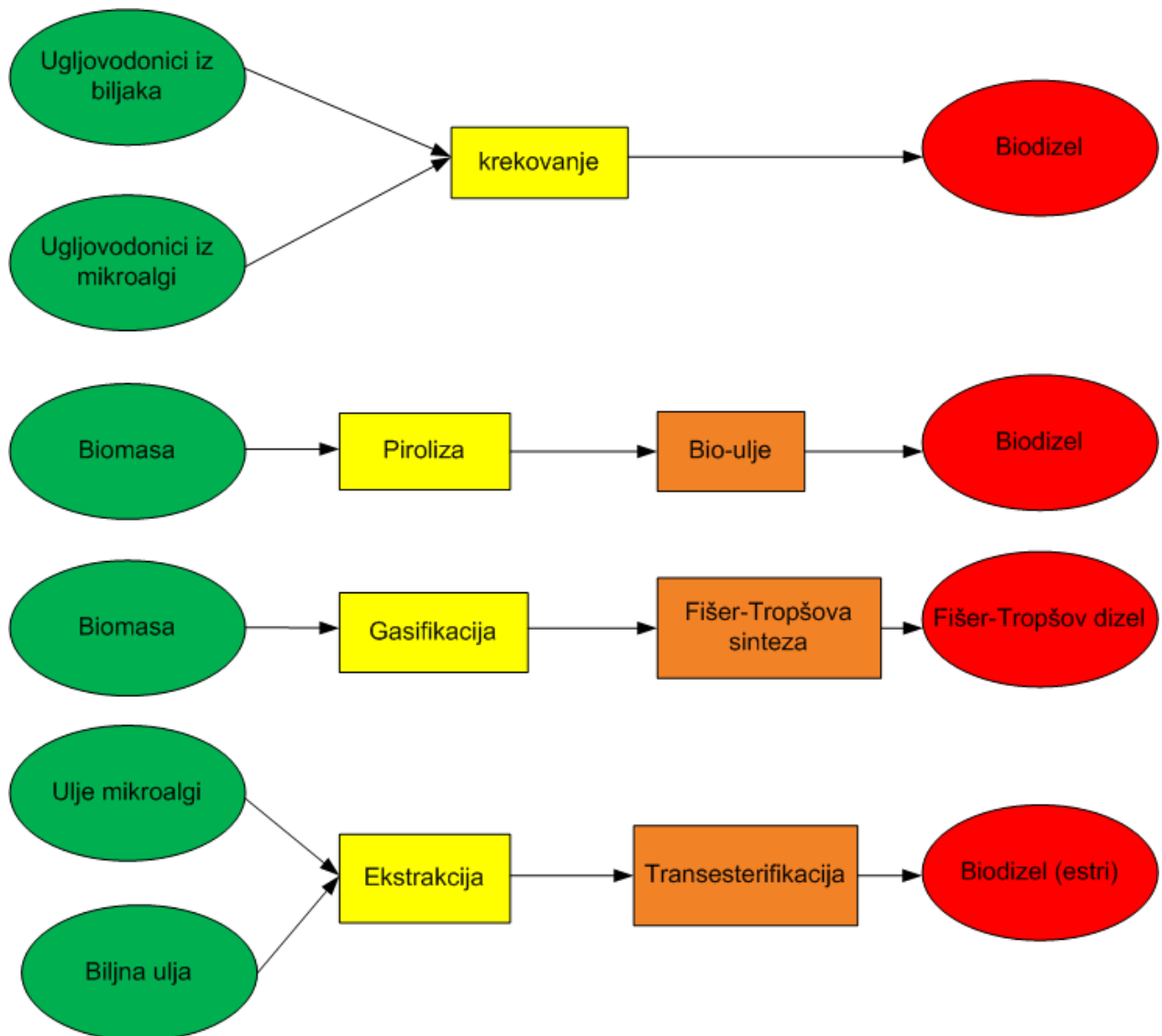


**Slika 2.1.** Sirovine i procesi za proizvodnju biogoriva prve, druge i treće generacije [30]

Industrijske mašine i transportna sredstva uglavnom koriste dizel motore. Da bi neko gorivo bilo odgovarajuća zamena mora da ima slične osobine kao i fosilno dizel gorivo. Bitne osobine koje utiču na kvalitet goriva i rad motora su energetska (kalorijska) vrednost, cetanski broj, viskoznost, tačka zapaljenja. Potencijalna zamena, mora biti dobijena iz obnovljivih izvora poput biomase, uljanih biljaka i otpada. Takođe, mora biti dostupna u velikim količinama. Mnoge zamene za dizel gorivo se mogu dobiti iz poljoprivrednih proizvoda ili mikrobioloških kultura primenom nekih od postupaka prikazanih na slici 2.2 [30].

Izvori zamena za dizel mogu biti ugljovodonici ekstrahovani iz biljaka ili mikroalgi čijim se krekovanjem dobija dizel kao biogorivo koje spada u I generaciju. Pirolizom biomase ili otpada dobija se bio-ulje, čijom konverzijom dobijamo dizel druge generacije biogoriva. Gasifikacijom biomase i Fišer-Tropšovom sintezom dizela iz proizvoda gasifikacije se dobija Fišer-Tropšov dizel, koji pripada drugoj generaciji biogoriva.

Neobrađena biljna ulja su korišćena kao zamena za dizel u nekim situacijama. Patent Rudolfa Dizela je predviđao upotrebu biljnih ulja kao jedno od goriva za njegov motor. Dugoročna upotreba neobrađenih ulja prouzrokuje probleme u radu dizel motora. U poslednje vreme, ponovo se javilo interesovanje za biljna ulja kao obnovljivu i ugljenik-neutralnu zamenu za dizel.



**Slika 2.2.** Postupci dobijanja alternativnih dizel goriva koja mogu zameniti fosilno dizel gorivo[30]

Biljna ulja se uglavnom dobijaju iz semena biljaka koje koriste ulja kao rezerve energije. Ulje se može dobiti iz semena mnogih jednogodišnjih biljaka, poput soje, suncokreta, uljane repice ili višegodišnjih kao npr. palme. Neobrađena biljna ulja sadrže mnoge prateće supstance poput voskova, guma i komponenti velike molekulske mase, koje

povećavaju viskoznost ulja što dovodi do otežanog protoka kroz sistem za distribuciju goriva i filtere i može izazvati njihovo začepljenje. Usled velike viskoznosti, atomizacija goriva je loša što negativno utiče na zapaljivost i sagorevanje goriva. Posledica toga je pojava onečišćenja u brizgaljkama, cilindru i na klipovima motora. Postoje mnoge metode kojima se smanjuje viskoznost ulja čime ono postaje prikladnije za upotrebu u dizel motorima [30].

### **2.3. Biodizel**

Alternativno gorivo koje bi zamenilo naftne derivate mora biti tehnički izvodljivo, ekonomski isplativo, ekološki prihvatljivo i lako dostupno. Biodizel je gorivo koje trenutno ispunjava sve ove uslove. Biodizel nije nova pojava, već je primena biljnih ulja kao goriva stara otprilike koliko i dizel motor. Još 1900. godine, Rudolf Dizel je konstruisao motor koji je koristio ulje kikirikija kao gorivo [28]. 1911. godine R. Dizel je govorio da korišćenje biljnih ulja kao goriva za motore predstavlja povod za razvoj poljoprivrede, a sledeće godine je predvideo da će korišćenje biljnih ulja u budućnosti poprimiti značajnije razmere [30]. Ovo predviđanje se ispostavilo kao tačno.

U odnosu na konvencionalna goriva biodizel ima nekoliko značajnih kako tehničkih, tako i ekonomskih prednosti:

- zbog bolje sposobnosti podmazivanja produžava rad motora i smanjuje potrebe za održavanjem;
- sigurniji je za rukovanje, manje je toksičan, lakše se razgrađuje i biorazgradiv je, ima višu tačku paljenja;
- dovodi do smanjenja emisije nekih izduvnih gasova [31].

Pored pomenutih prednosti, biodizel je moguće koristiti u gotovo svim konvencionalnim dizel motorima bez značajnijeg uticaja na radne performanse. Takođe, zbog manjeg sadržaja sumpora i aromatičnih jedinjenja, kao i zbog svoje biorazgradivosti, sa ekološkog aspekta mnogo je prihvatljivije biodizel gorivo u odnosu na fosilno dizel gorivo [32,33]. Ekonomski značaj upotrebe biodizela je taj što, pre svega, smanjuje emisiju gasova staklene bašte, smanjuje zavisnost od naftinih derivata koje većina zemalja uvozi i posredno potpomaže razvoj poljoprivrede. Cena proizvodnje biodizela je još uvek visoka, ali sa

razvojem tehnologije, primenom otpadnih ulja i mogućnošću iskorišćenja sporednih proizvoda, može se očekivati smanjenje cene biodizela [34,35].

Izrazi “obnovljiv”, niska emisija “gasova staklene bašte” i “održiv” ne predstavljaju sinonime već se moraju razmatrati odvojeno. Konkretno, “održivost” je ispunjena kada tehnologija zasnovana na obnovljivim izvorima ima negativan ili bar neutralan uticaj na bilans ugljenik(IV)-oksida tokom celog životnog ciklusa. Emisija “gasova staklene bašte” je jedan od ekoloških kriterijuma u analizi održivosti, ali nije odlučujući. Koncept “održivosti” obuhvata pored ekoloških i kulturne i zdravstvene aspekte međusobno povezane sa ekonomskim. Uopšteno posmatrano, koncept “održivog razvoja” primenjen na energetske sektor ne može biti povezan sa nekim od pomenutih kriterijuma, već se isključivo mora sagledavati kao presek ovih kriterijuma.

Benefiti primene biogoriva, samim tim i biodizela u odnosu na konvencionalna goriva obuhvataju veću energetske sigurnost, smanjeni uticaj na okolinu i socio-ekonomske prilike vezane za razvoj ruralnog sektora.

### ***2.3.1. Fizičko-hemijska svojstva biodizela***

Biodizel se dobija transesterifikacijom gotovo svake sirovine koja sadrži trigliceride, pre svih - ulja iz tzv. ulj(a)nih biljaka, životinjskih masnoća i lipida iz algi. Trenutno, najviše se koriste kao sirovine sojino ulje u SAD, ulje repice u Evropi i palmino ulje u Aziji [36,37]. S obzirom na različite sirovine za dobijanje, biodizel se sastoji iz više metil-estara različitih masnih kiselina. Najčešće su to estri palmitinske, stearinske, oleinske, linoleinske i linolenske kiseline.

Fizičko-hemijska svojstva biodizela su određen njegovim hemijskim sastavom; svojstva konačnog proizvoda su direktno povezana sa vrstom sirovine iz koje je dobijen. Zbog značajnog sadržaja kiseonika (prosečno 11%), biodizel ima niži sadržaj ugljenika i vodonika u odnosu na fosilni dizel. Samim tim, sadržaj energije po masi goriva je za oko 10% niži kod biodizela. Takođe, zbog veće gustine biodizela, sadržaj energije po jedinici zapremine je takođe niži. Generalno, biodizel ima nešto veću molekulsku masu od fosilnog dizela što rezultuje nešto većom temperaturom destilacije, a kako se biodizel uglavnom sastoji od estara dugih nerazgranatih lanaca, većina biodizel goriva ima veći cetanski broj od fosilnih dizel goriva. Viskoznost biodizela je u većini slučajeva značajno veća nego kod fosilnog dizela

[38]. U tabeli 2.3. su sumarno prikazane prosečne vrednosti gorivatskih osobina biodizela dobijenih iz različitih sirovina-ulja iz ulj(a)nih biljaka:

**Tabela 2.3.** Fizičko-hemijska svojstva raznih biljnih ulja [38]

Osobina	Lan	Kanola	Kokos	Kukuruz	Jatrofa	Palma	Uljana repica	Soja	Suncokret
Sadržaj sumpora (ppm)	2	2	3	4	5	2	4	2	2
Kinematička viskoznost (na 40°C, mm <sup>2</sup> /s)	3,80	4,38	2,75	4,19	4,75	4,61	4,50	4,26	4,42
Tačka zamagljenja (°C)	3	-2	-3	-3	5	14	-3	0	2
Tačka mržnjenja (°C)	-7	-6	-9	-2	0	13	-10	-4	-2
Tačka začepljenja (°C)	-3	-9	-5	-8	/	9	-12	-4	-2
Tačka samozapaljenja (°C)	136	153	113	171	152	163	169	159	175
Cetanski broj	50,4	53,7	59,3	55,7	55,7	61,9	53,7	51,3	51,1
Jodni broj J/100 gr	152,8	108,8	18,5	101,0	109,5	54,0	116,1	125,5	128,7
Specifična gustina (g/cm <sup>3</sup> )	0,882	0,883	0,874	0,883	0,876	0,873	0,879	0,882	0,878
Toplotna vrednost (MJ/kg)	45,2	41,3	38,1	43,1	40,7	40,6	41,1	39,7	40,6

Postoje brojni nacionalni standardi kojima se regulišu karakteristike biodizela. U Evropskoj uniji se primenjuje standard EN 14214, koji je usvojen 2003. godine. Na osnovu ovog standarda u Republici Srbiji je usvojen “Standard o gorivima za motorna vozila-metil estri masnih kiselina (MEMK)” sa oznakom SRPS EN 14214 [38]. Standard obuhvata sve relevantne fizičko-hemijske karakteristike koje treba da obezbede kvalitet biodizela. U tabeli 2.4. su date karakteristike biodizela i odgovarajuće metode ispitivanja predviđene standardima EN 14214 i SRPS EN 14214.

**Tabela 2.4.** Zahtevi i metode ispitivanja biodizel goriva po standardu SRPS EN 14214

Svojstvo	Jedinica	Granična vrednost		Metoda ispitivanja
		najniža	najviša	
Sadržaj estara	% (m/m)	96,5		EN14103
Gustina na 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskoznost na 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Tačka paljenja	°C	120		pr EN ISO 3679
Sadržaj sumpora	mg/kg		10,0	pr EN ISO 20846 pr EN ISO 20884
Ugljenični ostatak (na 10% ostatka destilacije)	% (m/m)		0,30	EN ISO 10370
Cetanski broj		51		EN ISO 5165
Sadržaj sulfatnog pepela	% (m/m)		0,02	ISO 3987
Sadržaj vode	mg/kg		500	EN ISO 12927
Ukupne nečistoće	mg/kg		24	EN 12662
Korozija bakarne trake (3h na 50°C)	ocena		Klasa 1	EN ISO 2160
Oksidaciona stabilnost, 110°C	h	6,0		EN 14112
Kiselinski broj	mg KOH/g		0,50	EN 14104
Jodni broj	gr J/100 gr		120	EN 14111
Metil estar linoleinske kiseline	% (m/m)		12	EN 14103
Polinezasićeni metil estri (> 4 dvostruke veze)	% (m/m)		1	
Sadržaj metanola	% (m/m)		0,20	EN 14119
Sadržaj monoglicerida	% (m/m)		0,80	EN 14105
Sadržaj diglicerida	% (m/m)		0,20	EN 14105
Sadržaj triglicerida	% (m/m)		0,20	EN 14105
Slobodni glicerol	% (m/m)		0,02	EN 14105 EN 14106
Ukupni glicerol	% (m/m)		0,25	EN 14105
Metali I grupe (Na + K)	mg/kg		5,0	EN 14108 EN14109
Metali II grupe (Ca + Mg)	mg/kg		5,0	pr EN 14538
Sadržaj fosfora	mg/kg		10,0	EN 14107

U tabeli 2.5. su date karakteristike i metode ispitivanja dizel goriva predviđene Standardom SRPS (JUS) EN 590, dok je u tabeli 2.6 dat uporedni pregled karakteristika i propisanih vrednosti za biodizel i dizel.



**Tabela 2.5.** Zahtevi i metode ispitivanja goriva za dizel motore naftnog porekla

po Standardu SRPS (JUS) EN 590 iz 2005. godine

Svojstvo	Jedinica	Granična vrednost		Metoda
		najniža	najviša	
Cetanski broj		51,0		EN ISO 5165
Cetanski indeks		46,0		EN ISO 4264
Gustina na 15°C	kg/m <sup>3</sup>	820	845	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Policiklični aromatski ugljovodonici	% (m/m)		11	EN ISO 12916
Sadržaj sumpora	mg/kg		350, (do 31.12.2004.)ili 50,0	EN ISO 20846 EN ISO 20847 EN ISO 20884
			10	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Tačka paljenja	°C	>55		EN ISO 10370
Ugljenični ostatak (na 10% ostatka destilacije)	% (m/m)		0,30	EN ISO 10370
Sadržaj pepela	% (m/m)		0,01	EN ISO 6245
Sadržaj vode	mg/kg		200	EN ISO 12937
Ukupne nečistoće	mg/kg		24	EN 12662
Korozija bakarne žice (3h na 50°C)	ocena		Klasa 1	EN ISO 2160
Oksidaciona stabilnost	g/cm <sup>3</sup>		25	EN ISO 12205
Mazivost, korigovani prečnik oštećenja usled habanja (wsd 1,4) na 60°C	µm		460	EN ISO12156-1
Viskoznost na 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,00	4,50	EN ISO 3104
Destilacija				
% (V/V) predestilisanog na 250°C	% (V/V)		<65	EN ISO 3405
% (V/V) predestilisanog na 350°C	% (V/V)	85		
95% (V/V) predestilisanog na	°C		360	
Sadržaj metilestara masne kiseline	% (V/V)		5	

Karakteristike biodizela propisane pomenutim Standardom i prikazane u tabeli 2.4., mogu se svrstati u dve grupe: prvu predstavljaju karakteristike koje su obuhvaćene i Standardom o kvalitetu dizela, a drugu predstavljaju karakteristike specifične za biodizel. Kvalitet biodizela treba da odgovara kvalitetu fosilnog dizela, pa se koriste iste standardne metode za određivanje zajedničkih karakteristika.

**Tabela 2.6.** Poređenje svojstava biodizela i dizela

Svojstvo	Jedinica mere	Biodizel SRPS EN 14214	Dizel SRPS (JUS) EN 590	Standardna metoda
Gustina na 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860-900	820-845	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskoznost na 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,5-5,0	2,0-4,5	EN ISO 3104
Tačka paljenja	°C	>120	>55	pr EN ISO 3679
Sadržaj pepela	% m/m	<0,01	(<0,01)	ISO 3987 (EN ISO 6245)
Sadržaj sumpora	mg/kg	<10,0	<10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Korozija bakarne trake (3h, 50°C)	ocena	klasa 1	klasa 1	EN ISO 2160
Sadržaj vode	mg/kg	<500,0	<200,0	EN ISO 12937
Ukupne nečistoće, max	mg/kg	24	24	EN 12662
Ugljenični ostatak	% m/m	<0,3	<0,3	EN ISO 10370
Oksidaciona stabilnost, 110°C		6h	(25 g/cm <sup>3</sup> )	EN 14112 (EN ISO 12205)
Cetanski broj		>51,0	>51,0	EN ISO 5165
Cetanski indeks			>46	EN ISO 4264
Niskotemperaturne karakteristike, CFPP	°C			EN 116

*Gustina goriva* je važan parametar jer utiče na efikasnost atomizacije goriva. Od veličine kapi zavisi brzina isparavanja i mešanje sa vazduhom.

*Kinematička viskoznost* je sa stanovišta atomizacije goriva i kvaliteta obrazovanja gorive smeše (pare goriva i vazduha), a time i sagorevanja, bitnija karakteristika od gustine. Na viskoznost metil-estara utiče kvalitet sirovine i stepen razdvajanja metil-estara od glicerola[38].

*Tačka paljenja* je najniža temperatura do koje treba zagrejati gorivo da bi se nastale pare mogle zapaliti spoljnim izvorom plamena. Biodizel ima višu tačku paljenja u odnosu na fosilni dizel (120°C i 55°C, respektivno) [38], što ga čini sigurnijim prilikom skladištenja i transporta.

*Cetanski broj* je pokazatelj sklonosti goriva ka samopaljenju. To je najbitnija karakteristika goriva za dizel motore kod kojih se goriva smeša u pretkomori ili komori za sagorevanje u taktu kompresije samostalno pali na račun toplote komprimovanih gasova.

Cetanski broj se definiše kao procentualni udeo  $n$ -cetana u smeši sa  $\alpha$ -metil naftalenom koja je po upaljivosti identična ispitivanom gorivu. Standard SRPS EN 14214 predviđa minimalnu vrednost cetanskog broja biodizela, 51, što odgovara vrednosti cetanskog broja za fosilna dizel goriva. Cetanski broj biodizela zavisi od sastava sirovine, tj. vrste metil-estara prisutnih u biodizelu. Sa povećanjem ugljovodoničnog lanca cetanski broj raste, a sa povećanjem stepena nezasićenja cetanski broj opada [38]. U Tabeli 2.7 su prikazane vrednosti cetanskih brojeva određenih metil-estara masnih kiselina.

**Tabela 2.7.** Vrednosti cetanskih brojeva za pojedine metil-estre masnih kiselina [38]

<b>Metil estar</b>	<b>Oznaka*</b>	<b>Cetanski broj</b>
Metil-estar laurinske kiseline	12:0	61,4
Metil-estar miristinske kiseline	14:0	66,2
Metil-estar palmitinske kiseline	16:0	74,5
Metil-estar stearinske kiseline	18:0	86,9
Metil-estar oleinske kiseline	18:1	47,2
Metil-estar linolne kiseline	18:2	28,5
Metil-estar linoleinske kiseline	18:3	20,6
Metil-estar eruka kiseline	22:1	76,0

\*oznaka – broj C atoma i nezasićenih veza

Iz tabele se vidi na primeru metil-estara kiselina sa 18 C-atomada stepen nezasićenja ima veći uticaj na cetanski broj od broja C-atoma.

*Biodizel* predstavlja gorivo *bez sumpora*, pa je biodizel povoljniji u odnosu na fosilni dizel sa ekološkog aspekta. *Sadržaj pepela* ukazuje na prisustvo neorganskih materija u gorivu.

*Voda* nije poželjna u gorivu, jer sa proizvodima sagorevanja stvara kiseline koje deluju korozivno na delove motora. Kod biodizela, voda može reagovati sa estrima pri čemu nastaju slobodne masne kiseline.

*Ugljenični ostatak po Konradsonu* ukazuje posredno na čistoću biodizela jer postoji direktna veza između količine ugljeničnog ostatka i prisustva slobodnih masnih kiselina, glicerola, sapuna, viših nezasićenih masnih kiselina i neorganskih nečistoća.

*Sadržaj metil-estra linolenske kiseline* je ograničen standardima, jer on podleže oksidaciji. Da bi se moglo koristiti repičino ulje kao sirovina za dobijanje biodizela postavljena je granica od 12% [38]. Sadržaj metil-estara masnih kiselina sa više od 3

dvostruke veze je ograničen, jer su ovi metil-estri veoma podložni oksidaciji i to u većoj meri od linolenske kiseline i njenih estara. Ovo ograničenje isključuje korišćenje ribljeg ulja kao sirovine.

*Glicerol*, kao slobodan ili kao vezan (mono-, di- i tri-gliceridi) je sporedni produkt proizvodnje biodizela. Prisustvo glicerola je posledica lošeg razdvajanja biodizela u procesu proizvodnje. Njegovo prisustvo nije poželjno jer sagorevanjem glicerola nastaje akrolein koji ima negativan uticaj na životnu sredinu. Prisustvo mono-, di- i tri-glicerida u gorivu može dovesti do začepjenja filtera i slabijih karakteristika sagorevanja.

*Metanol* je toksičan, pa je stoga i nepoželjan u biodizelu. Višak metanola prilikom proizvodnje biodizela je neophodno izdvojiti iz proizvoda i vratiti u proces proizvodnje.

Fosfor, kalijum, natrijum, kalcijum, magnezijum u gorivu potiču od kontaminacije, formiranja sapuna ili aditiva. Fosfor dovodi do trovanja katalitičkih konvertora i može stvoriti taloge u motoru što utiče na njegov rad. Natrijum i kalijum mogu formirati čvrste materije koje mogu dovesti do oštećenja delova motora.

*Kiselinski broj* predstavlja merilo sadržaja slobodnih masnih kiselina u biodizelu. Definiše se kao masa KOH izražena u mg potrebna za potpunu neutralizaciju masnih kiselina u 1 g uzorka. Slobodne masne kiseline u biodizelu izazivaju degradaciju goriva tokom skladištenja usled oksidacionih reakcija sa kiseonikom iz vazduha. Kao proizvodi oksidacije nastaju hidroperoksidi koji dovode do polimerizacije estara i formiranja nerastvorne gume i taloga koji otežavaju primenu goriva.

*Jodni broj* je karakteristika koja ukazuje na prisustvo nezasićenih veza u molekulima masti i ulja. Jodni broj metil-estara masnih kiselina zavisi od sirovine, pa tako otpadna ulja imaju niže vrednosti jodnog broja od rafinisanih biljnih ulja jer tokom zagrevanja nezasićene masne kiseline učestvuju u reakcijama polimerizacije i autooksidacije, pa se njihov sadržaj smanjuje.

Uopšteno govoreći, biodizel ima loše *niskotemperaturne karakteristike* što se ogleda u relativno visokim temperaturama zamućenja i tečenja, pato predstavlja faktor ograničenja njegove primene. *Tačka zamagljenja (Cloud point)* je definisana kao temperatura na kojoj dolazi do razdvajanja faza u gorivu usled pojave kristala što izaziva zamućenje. *Tačka stinjanja (Pourpoint)* je temperatura pri kojoj gorivo gubi sposobnost tečenja. Metil-estri zasićenih masnih kiselina imaju više temperature topljenja od metil-estara nezasićenih kiselina pa kristališu na višim temperaturama. Samim tim biodizel proizveden od biljnih ulja

sa velikim sadržajem zasićenih masnih kiselina ima velike temperature zamućenja i topljenja. Standard SRPS EN 14214 ne obuhvata ove karakteristike biodizela[38].

Standardi EN 14214 za biodizel i SRPS 590 za dizel goriva, propisuju niskotemperaturnu karakteristiku nazvanu *filtrabilnost (Cold Filter Plugging Point, CFPP)*. Temperatura filtrabilnosti se definiše kao najbliža celobrojna vrednost temperature na kojoj ispitivani uzorak goriva više ne prolazi kroz filter, odnosno temperatura na kojoj nataloženi kristali na filteru izazivaju njegovo začepljenje. Standard EN 14214 predviđa različite vrednosti CFPP u zavisnosti od klimatskih karakteristika određene teritorije[38].

### **2.3.2. Sirovine za dobijanje biodizela**

Kao osnovna sirovina za dobijanje biodizela se koriste biljna ulja. Uglavnom su to jestiva biljna ulja, pre svih ona dobijena iz uljane repice[39], suncokreta [40], soje[41] i palme[42,43]. Biodizel dobijen iz jestivih biljnih ulja spada u biogoriva prve generacije [44]. Cena tako dobijenog biodizela je veća od cene konvencionalnog dizela, pre svega zbog cene rafinisanog jestivog ulja.

Osnovne komponente biljnih ulja i životinjskih masnoća su trigliceridi, tj. estri viših masnih kiselina i trohidroksilnog alkohola glicerola. Karakteristike triglicerida zavise od tipa masnih kiselina. U prirodnim izvorima masti i ulja se nalaze linearne monokarboksilne kiseline koje imaju paran broj C-atoma, a međusobno se razlikuju po dužini ugljovodoničnog lanca i broju nezasićenih veza. Više od 30 različitih viših masnih kiselina je pronađeno u mastima i uljima, ali se u značajnijim količinama javlja samo nekoliko. Najčešće prisutne nezasićene više masne kiseline su oleinska, koja ima 18 C-atoma i jednu nezasićenu vezu i linolna sa 18 C-atoma i dve nezasićene veze. Zasićene više masne kiseline koje se najčešće sreću su palmitinska sa 16 C-atoma i stearinska sa 18. Pored triglicerida, u životinjskim mastima i biljnim uljima se nalaze i slobodne masne kiseline, steroli, fosfolipidi, vitamini i druge supstance.

Biljna ulja uglavnom sadrže nezasićene masne kiseline pa su na sobnoj temperaturi tečne konzistencije, dok životinjske masti imaju veliki sadržaj zasićenih masnih kiselina pa su u čvrstom stanju.

Biljna ulja su zbog prisustva nezasićenih masnih kiselina hemijski nestabilna, pa može doći do degradacije estarske veze reakcijama oksidacije i dimerizacije pri čemu dolazi do

promene boje i nastaju talozi. Rafinacijom se povećava stabilnost ulja, a da bi se obezbedila stabilnost tokom dužeg perioda dodaju se aditivi.

Za dobijanje ulja se koristi veliki broj biljaka (prema nekim podacima [22]), a izbor sirovine za dobijanje biodizela zavisi od uslova i prilika u konkretnim regijama.

Kada je proizvodnja biodizela u pitanju, činjenica koja najviše zabrinjava je ta što se jestive biljke koriste u proizvodnji što negativno može da utiče na cenu hrane. S toga se radi na pronalaženju nejestivih biljaka koje bi bile izvor sirovina za dobijanje biodizela. Na taj način dobilo bi se biogorivo druge generacije [44].

*Jatropha curcas* je nejestiva biljka, koja raste na slabo plodnom tlu i uglavnom se koristila za sprečavanje procesa erozije zemljišta. Ova biljka predstavlja potencijalni izvor ulja za dobijanje biodizela [45,46]. Međutim, postavlja se pitanje njenog kultivisanog uzgoja i zauzimanja plodnog zemljišta, što bi takođe imalo negativan uticaj na proizvodnju, samim tim i cenu hrane [46,47]. Pored *Jatropha curcas*, kao izvor sirovina za dobijanje biodizela mogu da se koriste *Pongamia pinnata* [48] i druge biljke.

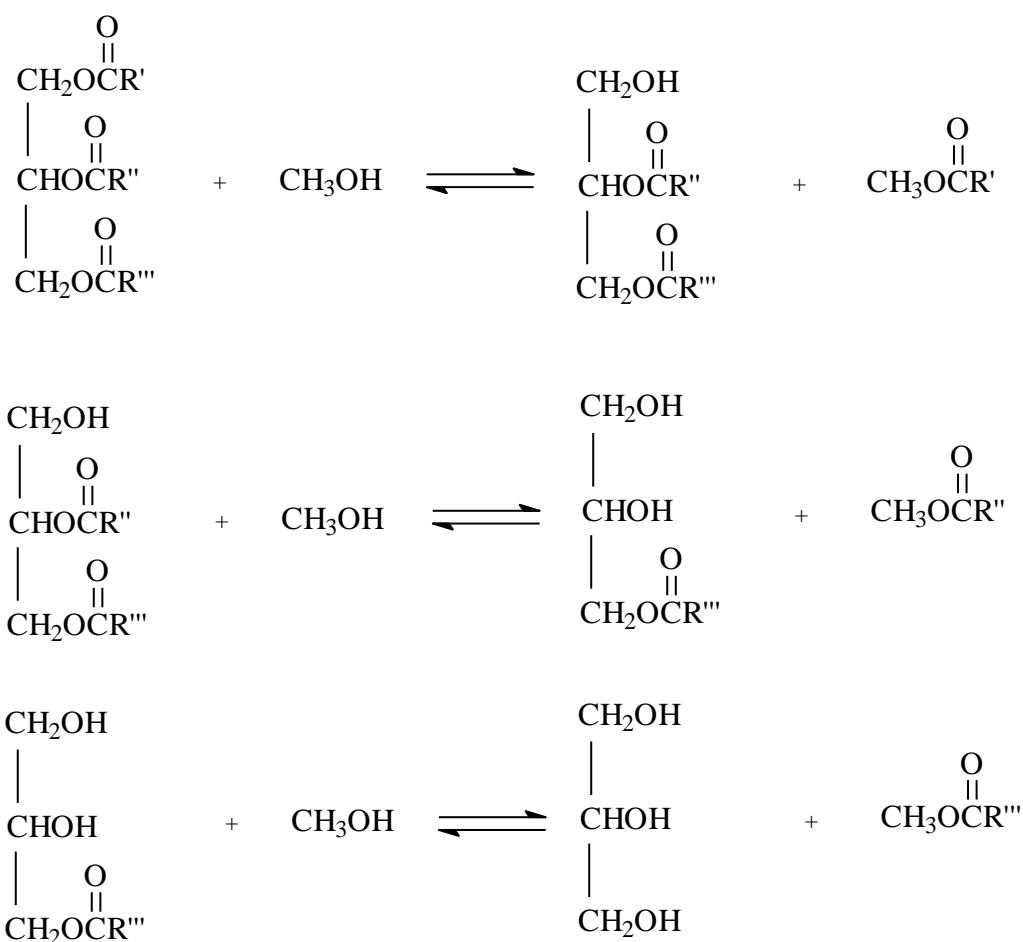
Jedna od potencijalnih sirovina za dobijanje biodizela su i životinjske masnoće [49-51]. Problem kod ovih sirovina je što biodizel dobijen njihovom preradom ima loše karakteristike, pre svih niskotemperaturne osobine što negativno utiče na njegovu primenu. Takođe, visok sadržaj slobodnih masnih kiselina otežava sam proces proizvodnje biodizela iz ove sirovine.

U poslednje vreme, sve više pažnje se posvećuje proizvodnji biodizela iz mikroalgi [52-54]. Ovo predstavlja obećavajući izbor za budućnost iz više razloga. Pre svih, proizvodnja algi ne utiče na proizvodnju hrane, tj. ne zauzima plodno zemljište. Takođe, prinos biodizela je daleko veći iz mikroalgi nego kod proizvodnje iz biljnih ulja. Trenutno, proces proizvodnje biodizela pomoću mikroalgi nije isplativ zbog ekonomskih i tehničkih problema, međutim, postoje indicije da bi ovo bio vrlo prihvatljiv način proizvodnje. Biodizel dobijen na ovaj način pripada trećoj generaciji biogoriva [44].

Pored pomenutih sirovina, primenu u proizvodnji biodizela pronalazi i iskorišćeno ulje za kuvanje [52,55,56]. Korišćenje iskorišćenog ulja za kuvanje ima višestruke prednosti. Pre svih, otpadna materija se reciklira što je pozitivno sa ekološkog aspekta [52,57]. Takođe, ekonomski aspekt upotrebe korišćenog ulja je vrlo značajan.

## 2.4. Proces proizvodnje biodizela – upotreba katalizatora

Konvencionalni način dobijanja biodizela je prevođenje triglicerida u estre viših masnih kiselina sa alkoholom kratkog lanca i takav proces se naziva transesterifikacija. Za transesterifikaciju se najčešće koristi metanol jer je jeftin, lako se upotrebljava, a konačni proizvod ima bolje karakteristike u odnosu na proizvode dobijene iz drugih alkohola [58]. Transesterifikacija je proces koji se odvija u tri stepena (Slika 2.4), najpre se iz triglicerida dobija diglicerid i jedan estar masne kiseline, zatim monoglicerid i još jedan estar, da bi na kraju kao proizvodi reakcije ostali metil-estri masnih kiselina i glicerol [59].



Slika 2.3. Reakcije transformacije triglicerida

U početku razvoja procesa dobijanja biodizela, primenjivana je homogena kataliza gde su kao katalizatori korišćeni rastvori hidroksida alkalnih metala, pre svih - natrijum hidroksid. Međutim, primena ovih hidroksida kao katalizatora ima mnogo nedostataka. Naime, javlja se

problem razdvajanja proizvoda na kraju reakcije. Takođe, da bi se prečistio konačni proizvod neophodno je primeniti velike količine vode, koja nakon rafinacije predstavlja zagađenje za okolinu. Pored toga, problem predstavlja i nemogućnost ponovnog korišćenja katalizatora, što ima negativan uticaj na cenu proizvoda. Još jedan problem primene rastvora alkalnih hidroksida predstavlja i stvaranje sapuna u reakciji sa uljima koja imaju visok sadržaj slobodnih masnih kiselina. Nastali sapuni, kasnije otežavaju proces izdvajanja proizvoda-biodizela, a ukoliko se ne uklone iz konačnog proizvoda značajno smanjuju kvalitet proizvoda [56,60,52].

Zbog pomenutih problema sa korišćenjem homogenih katalizatora, posvećeno je dosta pažnje razvoju heterogenih katalizatora. Primenom heterogenih katalizatora se olakšava proces razdvajanja i čišćenja proizvoda reakcije i postoji mogućnost ponovnog korišćenja katalizatora. Kod upotrebe heterogenih baznih katalizatora i dalje postoji mogućnost saponifikacije slobodnih masnih kiselina [60,61], pa treba voditi računa o sadržaju slobodnih masnih kiselina u ulju koje se koristi kao sirovina. Kiseli heterogeni katalizatori, ne reaguju sa slobodnim masnim kiselinama, pa predstavljaju povoljniju opciju za proces transesterifikacije [56,60]. Međutim, proces je vrlo spor i prinos reakcije je značajno manji u odnosu na transesterifikaciju sa baznim katalizatorima [52].

Trenutno je u žiži interesovanja primena enzimske katalize za dobijanje biodizela. Lipaze su enzimi koji razlažu lipide i mogu se primeniti za dobijanje biodizela jer katalizuju procese transesterifikacije, esterifikacije i hidrolize [62]. Reakcija saponifikacije se ne javlja u procesu dobijanja biodizela primenom enzimske katalize, što kasnije olakšava razdvajanje biodizela i glicerola. Enzimski katalizovano dobijanje biodizela je spor proces uz visoku cenu enzima, pa se trenutno vrlo malo koristi u praksi.

Postoje dva osnovna postupka dobijanja biodizela, šaržni i kontinualni. Ovi postupci se mogu izvoditi na sobnoj ili povišenoj temperaturi, na atmosferskom ili povišenom pritisku, uz upotrebu katalizatora ili bez istih. Kontinualnim postupkom se dobija biodizel ujednačenijeg kvaliteta uz niže troškove proizvodnje [63,64]. Kontinualni postupci se mogu razvrstati na osnovu kapaciteta postrojenja (laboratorijski, poluindustrijski i industrijski), stepena razvoja (postupci u primeni i postupci u razvoju) i na osnovu broja reaktorskih jedinica (jedno- i dvostepeni).

Šaržni postupci daju proizvod koji zadovoljava zahteve Evropske Unije po pitanju čistoće proizvoda za biodizel [65]. Nedostaci šaržnog postupka u odnosu na kontinualni su:



- zahteva reaktor velike zapremine, samim tim i veća ulaganja;
- manje je efikasan jer pokazuje inertnost prilikom pokretanja i zaustavljanja procesa;
- kvalitet proizvoda varira od šarže do šarže.

Kontinualni postupak je isplativiji jer obezbeđuje niže troškove proizvodnje i dobija se proizvod ujednačenog kvaliteta. Pored toga, kontrola procesa je mnogo lakša, zapremina reaktora je manja što smanjuje vreme procesa [66].

Postupak dobijanja biodizela se odvija u nekoliko faza:

- priprema reaktanata;
- reakcija transesterifikacije;
- separacija proizvoda;
- prečišćavanje proizvoda;
- rekuperacija alkohola.

#### *Priprema reaktanata*

Na početku procesa se ulje zagreva do određene temperature i iz napojnog suda se transportuje do reakcione posude. U drugom sudu se vrši mešanje katalizatora sa metanolom uz zagrevanje do temperature na kojoj se odvija metanoliza. Zagrejana smeša metanol-katalizator, u odgovarajućem odnosu, uvodi se u reaktor. Kako su reaktanti međusobno nemešljivi, reakcija transesterifikacije može biti limitirana prenosom mase reaktanata, pa se za poboljšanje kontakta između reaktanata koriste mešači, bilo statički, bilo brzo rotirajući [67].

#### *Transesterifikacija*

Reakcija transesterifikacije je glavna faza procesa. Reakcija se najčešće odvija na temperaturi ključanja alkohola. Postoje različiti tipovi reaktora i postupaka mešanja reakcione smeše. Za mešanje reaktanata mogu se iskoristiti predmešači [67], oscilatorno strujanje fluida [68], ultrazvuk [69], membranski mešači ili statički mešači [70,71].

#### *Razdvajanje i prečišćavanje proizvoda*

Nakon završetka hemijske reakcije, reakciona smeša se prevodi u separator (obično gravitacionog tipa) da bi se razdvojili metil-estri od nusproizvoda, glicerola. Nakon razdvajanja, dobijeni metil-estri se odvođe na prečišćavanje od zaostalog glicerola, katalizatora, metanola i ulja. Prečišćavanje se vrši ispiranjem velikom zapreminom vode na

sobnoj temperaturi, nakon čega sledi centrifugiranje i sušenje metil-estara. Prečišćavanjem može da nastane velika količina/zapremina otpadne vode, a takođe je neophodna veća potrošnja energije za prečišćavanje što dovodi do poskupljenja procesa.

### *Rekuperacija alkohola*

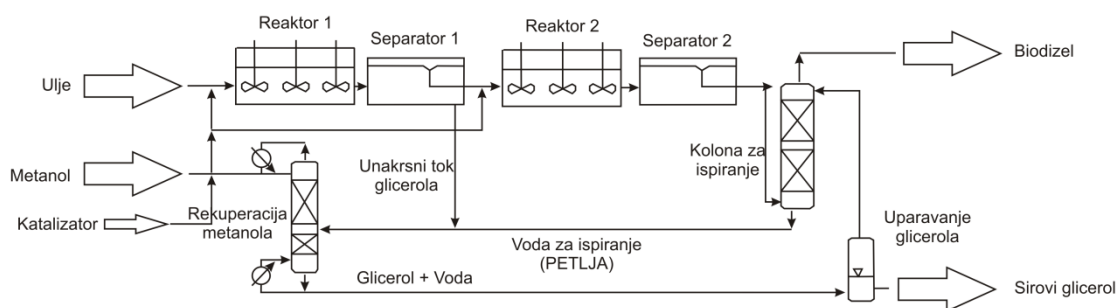
Višak alkohola u svakoj fazi se izdvaja fleš-destilacijom. Tako prikupljeni alkohol se može ponovo koristiti, tako da se obrati pažnja da ne sadrži vodu [66].

### *Industrijski postupci*

Sve veća potražnja za alternativnim gorivima, dovela je do povećanje proizvodnje ovih goriva. Najveći proizvođači biodizela u Evropi su Nemačka, Francuska, Italija i Austrija. Tehnološki postupci dobijanja biodizela se zasnivaju na dvostepenom kontinualnom postupku. U ovim postupcima reakcija transesterifikacije može biti homogeno katalizovana (Lurgijev postupak) ili heterogeno katalizovana (Esterfip-H postupak) [66].

### *Lurgijev postupak*

Lurgijevim postupkom se dobija kvalitet biodizela koji odgovara Standardu EN 14214, uz izdvajanje glicerola kao nusproizvoda odgovarajućeg kvaliteta za primenu u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Ovim postupkom se obezbeđuje visok prinos uz male troškove proizvodnje [72]. Kao sirovine se u ovom procesu koriste jestiva ulja i masti, bilo biljnog ili životinjskog porekla. Reakcija transesterifikacije se odvija u prisustvu homogenog katalizatora.



**Slika 2.4.** Šema dobijanja biodizela Lurgijevim postupkom[66]

Transesterifikacija se odvija u dva reaktora tipa mešač-odvajač na 60°C (slika 2.4). U prvom reaktoru se vrši mešanje ulja, metanola i natrijum-metilata, kao katalizatora. Nakon svakog reaktora vrši se gravitaciono odvajanje, gde se sa vrha izdvaja lakša metil-estarsko-

uljna faza dok se sa dna izdvaja teža faza koja sadrži glicerol [73]. Glicerolna faza iz prvog reaktora sadrži višak metanola i ona se odvodi na destilaciju radi izdvajanja metanola. Glicerolna faza iz drugog reaktora sadrži višak metanola i katalizatora, pa se kao takva vraća u prvi reaktor. Destilacijom glicerolne faze iz prvog reaktora dobija se sirovi glicerol. Prečišćavanje estarske faze se vrši ispiranjem vodom u suprotnom smeru, a nakon sušenja dobija se biodizel spreman za upotrebu.

Opisanim postupkom se od 1000 kg semena uljane repice dobija oko 1000 kg biodizela, 128 kg sirovog glicerola i oko 5 kg tehničkog glicerola [66].

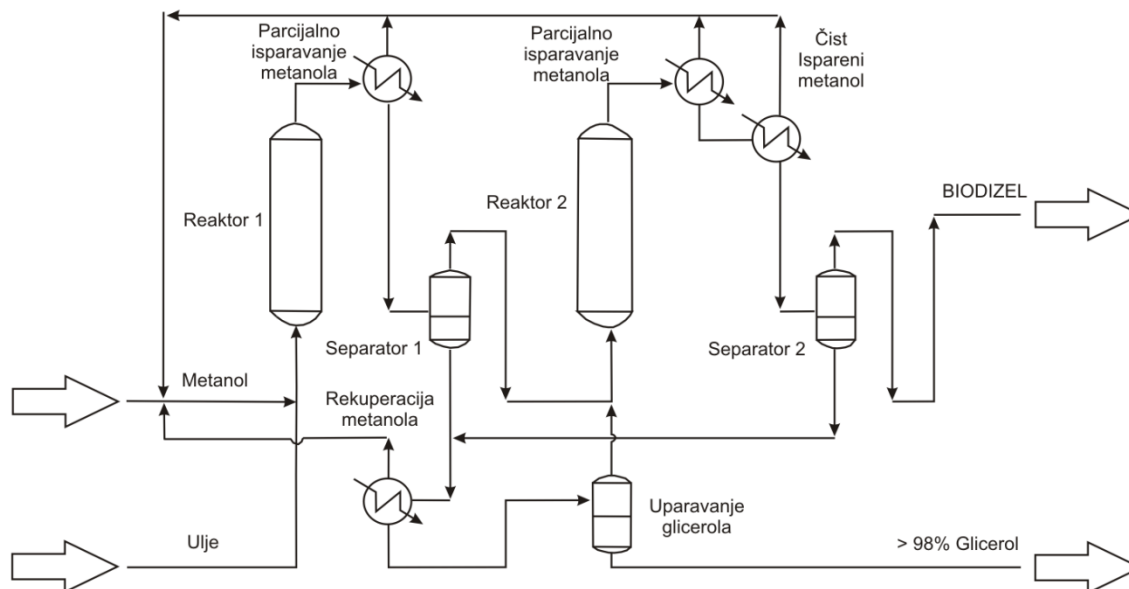
### *Esterfip-H proces*

Nemogućnost ponovnog korišćenja katalizatora je glavni nedostatak procesa dobijanja biodizela kod kojih se primenjuje homogena kataliza. Pored toga, za ispiranje proizvoda je potrebna velika količina vode što predstavlja ekološki problem. Primenom nerastvornih katalizatora postupak izdvajanja i prečišćavanja proizvoda postaje značajno jednostavniji, smanjuje se količina zagađujućeg otpada i omogućava se ponovno korišćenje katalizatora. Korišćenjem homogenih katalizatora se dobijaju čistiji proizvodi – biodizel i nusproizvod – glicerol, a ponovnom upotrebom katalizatora se smanjuje cena biodizela.

Esterfip-H proces je kontinualni proces dobijanja biodizela korišćenjem čvrstog katalizatora. Proizvodnja biodizela ovim postupkom ne zahteva ispiranje proizvoda vodom ni zamenu katalizatora pa nije praćena stvaranjem otpadnih proizvoda niti dolazi do utroška dodatnih hemikalija. Ovaj postupak ima mnoge prednosti od kojih vredi navesti visok prinos biodizela (99%), izdvajanje glicerola velike čistoće, jednostavnost procesa, smanjenu potrošnju katalizatora. Esterfip-H proces je razvio Francuski Institut za naftu (IFP) [74].

Postrojenje koje radi po Esterfip-H procesu se sastoji iz dva reaktora sa nepokretnim slojem katalizatora u kojima reakcija transesterifikacije teče na višoj temperaturi i pritisku nego kod procesa sa homogenom katalizom, slika 2.5.

Kao katalizator se koristi smeša oksida cinka i aluminijuma. Višak metanola se uklanja nakon svakog reaktora delimičnim isparavanjem, a u separatoru se razdvajaju glicerol i estri. Izdvojeni glicerol se sakuplja, a zaostali metanol se uklanja isparavanjem. Prečišćavanje estara se vrši u isparivaču metanola pod vakuumom i adsorberom za finalno prečišćavanje i zamenu rastvorenog glicerola. Biodizel iz prvog reaktora ima sadržaj metil-estara od 94,1%, odnosno 98,3% iz drugog reaktora. Glicerol je čistoće 98%, uz vodu, metil-estre i metanol kao nečistoće [66].



Slika 2.5. Šema dobijanja biodizela Esterfip-H procesom[66]

## 2.5. Pregled katalizatora koji se koriste u proizvodnji biodizela

Reakcija transesterifikacije može biti katalizovana bazama, kiselinama ili enzimima. Bazna kataliza je najčešće primenjavana zbog velike aktivnosti baznih katalizatora. Pored veće aktivnosti, prednost baznih katalizatora je to što su manje korozivni u odnosu na kisele pa samim tim ne zahtevaju skupu aparaturu. Najčešće korišćeni bazni homogeni katalizatori su jedinjenja alkalnih metala, tačnije njihovi hidroksidi, alkoksidi i karbonati.

Kao bazni homogeni katalizatori, koriste se alkalni hidroksidi [47,75], alkoksidi alkalnih metala [76], kao i karbonati natrijuma i kalijuma. Baznu homogenu katalizu odlikuje velika brzina reakcije i visok prinos biodizela. U industrijskim uslovima, danas se najčešće koriste natrijum i kalijum hidroksid [77], dok alkoksidi daju bolje rezultate [58,78], međutim njihova cena i problemipri rukovanju ih čine manje isplativim. Tipičan proces proizvodnje biodizela uz primenu bazne homogene katalize odvija se na temperaturi 60-65°C, uz molarni odnos alkohola i ulja 6:1, na pritisku 1,5-4 bar. U takvim uslovima, količina katalizatora koja se dodaje je 0,5-2%, a prinos reakcije je i do 95% posle sat vremena[79].

Kao kiseli homogeni katalizatori se primenjuju mineralne kiseline, poput sumporne, fosforne, hlorovodonične i drugih. Njihova aktivnost je značajno manja u odnosu na baze homogene katalizatore. Pored toga, kiseli homogeni katalizatori su vrlo korozivni i zahtevaju upotrebu aparature izrađenu od skupih materijala. Zbog ovih nedostataka, kiseli katalizatori se mnogo manje primenjuju. Međutim, u poslednje vreme pojavilo interesovanje za ove katalizatore zbog toga što na njih ne utiče prisustvo slobodnih masnih kiselina u sirovini za dobijanje biodizela.

Primenom homogenih baznih katalizatora se obezbeđuje kratko vreme za odvijanje procesa, ostvaruje se veliki prinos proizvoda, uz primenu relativno blagih uslova reakcije pa se zato oni široko primenjuju u industrijskim uslovima. Problem kod primene ovih katalizatora je to što je katalizator rastvoren u proizvodima reakcije, pa je neophodno primeniti komplikovane i skupe procese razdvajanja i prečišćavanja proizvoda. Prečišćavanje proizvoda podrazumeva ispiranje velikim količinama vode, što stvara velike zapremine otpadnog efluenta uz upotrebu velikih količina energije i hemikalija [47,49,80].

Pored problema sa prečišćavanjem proizvoda, glavni problem pri primeni baznih homogenih katalizatora predstavlja reakcija saponifikacije. U reakciji saponifikacije se troši katalizator uz nastanak sapuna koji formiraju stabilne emulzije što otežava razdvajanje proizvoda [57,77]. Da bi se izbeglo stvaranje sapuna, potrebno je kao sirovinu koristiti biljno ulje sa niskim sadržajem slobodnih masnih kiselina. Na taj način, se smanjuje izbor sirovina, a takođe se onemogućava primena korišćenih ulja ili životinjskih masnoća.

Heterogeni bazni katalizatori predstavljaju alternativu homogenim katalizatorima. Pošto su oni u čvrstom stanju, mogu se lako izdvojiti iz reakcione smeše, mogu se ponovo koristiti, imaju manje štetan efekat na aparaturu i manje su podložni uticaju slobodnih masnih kiselina [47,77]. Kao heterogeni bazni katalizatori mogu da se koriste metalni oksidi, mešani metalni oksidi, nosači sa alkalnim hidoksidima i alkoksidima, bazni zeoliti, hidrotalciti i anjonske izmenjivačke smole.

Metalni oksidi su nerastvorni u reakcionoj smeši. Najčešće su razmatrani kalcijum i magnezijum-oksidi, a posle njih i stroncijum-oksidi [80]. U grupi oksida zemnoalkalnih metala, aktivnost je povezana sa njihovom baznošću i raste u nizu  $MgO < CaO < SrO < BaO$ . BaO je rastvoran u metanolu i gradi toksično jedinjenje, pa se ne koristi u praksi iako pokazuje najveću katalitičku aktivnost. SrO je vrlo aktivan, ali je podložan atmosferskim uticajima i u reakcijama sa  $CO_2$  i  $H_2O$  gradi karbonat i hidrokسيد usled čega gubi katalitičku aktivnost.

MgO ima najmanju aktivnost, pa nije našao praktičnu primenu. Primenom kalcijum-oksida su mogući prinosi 91-97% uz moguću primenu različitih uslova reakcije. Potencijalni problem primene kalcijum oksida predstavlja njegovo otpuštanje/rastvaranje u reakcionoj smeši [82].

Kalcijum-oxid ima široku primenu u industriji kao katalizator za razne procese, između ostalih i za dobijanje biodizela transesterifikacijom biljnih ulja. Uglavnom, CaO zahteva termijsku aktivaciju, da bi se oslobodio adsorbovanih CO<sub>2</sub> i vlage. Kalcinacija se vrši na temperaturama između 500 i 900°C. Aktivnost CaO katalizatora se može povećati prethodnim tretmanom alkoholom.

Primenom mešanog oksida na bazi kalcijuma, magnezijuma i cinka, moguće je ostvariti prinos od 97,5% [83]. Sa magnezijum-oxidom koji je dopiran litijumom je ostvaren prinos od 94% [84]. Međutim, uoba slučaja dolazi do rastvaranja katalizatora u izvesnoj meri.

Nanošenjem na nosače, čvrstim katalizatorima se povećava baznost i specifična površina, što dovodi do boljih katalitičkih karakteristika. Primer ovakvih katalizatora su SrO, MgO ili K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na alumini [47,85]. Razmatrana je primena baznih zeolita, i kompozita alkalnih i zemnoalkalnih metala sa zeolitima. Noiroj [86] je poredio KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i KOH/NaY katalizatore i dobio podatke da u oba slučaja prinos seže do 91% uz udeo katalizatora 3-6%. Primitio je da dolazi do oslobađanja kalijuma. Guo [87] je primenom natrijum-silikata kao katalizatora dobio prinos od 100% posle 1h reakcije na 60°C.

Kada se posmatraju različita kalijumova jedinjenja na nosaču od alumine, dolazi se do zaključka da kalijum-jodid daje najveći stepen konverzije [76]. Kasnije su naučnici razmatrali uticaj nosača, pa su došli do zaključka da alumina daje najbolje rezultate. Najbolja kombinacija je kalijum jodid na alumini sa 35% KI, kalcinisan na 500°C tokom 3h. Još jedan zaključak tog istraživanja je da stepen konverzije raste sa porastom baznosti katalizatora.

U nizu raznih zeolita: mordenita, beta i X zeolita, X zeolit je pokazao najveći stepen konverzije [88]. Razlog ovome je najveća koncentracija baznih centara kod pomenutog tipa zeolita. Dodatkom malih količina natrijuma, efikasnost zeolita X se povećava. Hidrotalcit predstavlja baznu glinu koja je u suštini slojevit dvostruki oksid magnezijuma i aluminijuma [77]. U reakciji sa uljem pamukovog semena, mogući stepen konverzije je 98% uz ovaj katalizator. Poređenjem zeolita Mg/MCM-41, MgAl-hidrotalcita, kao i mezoporozne K/ZrO<sub>2</sub> dolazi se do rezultata da najveći stepen konverzije pokazuje hidrotalcit [39].

Generalno posmatrano, primenom čvrstih baznih katalizatora su dobijeni dobri rezultati pri relativno blagim reakcionim uslovima ili blago visokim temperaturama (oko

200°C). Zajedničko svim katalizatorima ovog tipa je da njihova katalitička aktivnost raste sa porastom baznosti [39,76,82]. Kao problem, javlja se oslobađanje/rastvaranje katalizatora što može da dovede do reakcija sa vodom i/ili slobodnim masnim kiselinama [77,80]. Što se praktične primene čvrstih baznih katalizatora tiče, mnogi zahtevaju komplikovane i skupe procese pripreme samih katalizatora pa se postavlja pitanje njihove isplativosti [77].

### **3. Eksperimentalni deo**



### 3.1. Motivacija i opravdanost ispitivanja

Stalni porast potrebe za fosilnim gorivima, smanjenje postojećih rezervi i porast cene predstavljaju motiv za istraživanja koja imaju za cilj dobijanje alternativnih goriva. Takođe, sve veći ekološki problemi poput tzv. efekta “staklene bašte” usled povećane emisije gasova štetnih po Zemljinu atmosferu, doveli su do zahteva za ekološki čistijim, obnovljivim i biorazgradivim gorivima. Biodizel je perspektivna alternativa fosilnom dizel gorivu, jer se može koristiti u postojećim motorima sa unutrašnjim sagorevanjem koja koriste dizel gorivo, kako čist, tako i u mešavini sa fosilnim dizel gorivom. Za korišćenje biodizela nije neophodno vršiti modifikacije postojećih motora, te je samim tim moguće gotovo odmah preći na korišćenje ovog goriva.

Biodizel predstavlja smešu estara viših masnih kiselina i nižih alifatičnih alkohola. Kao sirovina za dobijanje viših masnih kiselina se koriste biljna ulja i životinjske masnoće, kako u sirovom, tako i u obrađenom obliku. Najčešće se koristi metanol za dobijanje estara [89]. Postoje četiri načina dobijanja biodizela:

- direktno korišćenje ili u smeši sa fosilnim dizelom;
- piroliza;
- priprema mikroemulzija;
- transesterifikacija.

Transesterifikacija je trenutno najprihvatljiviji način proizvodnje biodizela. Za reakciju prevođenja masti i ulja u metil-estre viših masnih kiselina uz dobijanje glicerola kao sporednog proizvoda - transesterifikaciju - stehiometrijski su neophodna 3 mola alkohola da bi se jedan mol triglicerida preveo u 3 mola metil-estara viših masnih kiselina uz izdvajanje jednog mola glicerola [90]. Za odvijanje reakcije pri umerenim uslovima je neophodno prisustvo katalizatora. Na samim počecima proizvodnje biodizela, korišćeni su homogeni katalizatori, bilo bazni ili kiseli. Najčešće korišćeni homogeni bazni katalizatori su KOH i NaOH [91-93], dok je H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jedan od najkorišćenijih kiselih katalizatora [94]. Homogeno katalizovana transesterifikacija ima nekoliko nedostataka, od kojih su najveći - korozivnost, komplikovano razdvajanje produkata reakcije, nemogućnost ponovnog korišćenja katalizatora i dobijanje velikih zapremina otpadne vode prilikom ispiranja proizvoda od katalizatora [95].

Primena heterogenih katalizatora ima brojne prednosti, pre svih, omogućeno je lakše razdvajanje proizvoda reakcije i katalizatora. Moguće je lako izdvojiti katalizator i ponovo ga

koristiti. Takođe, dobijeni glicerol se može razdvojiti od biodizela i koristiti u druge svrhe. Sve ovo pojednostavljuje proces, smanjuje utrošak vode, samim time ima ekonomske i ekološke prednosti [96].

U istraživanjima su korišćeni razni i kiseli i bazni katalizatori [9,10]. Bazni heterogeni katalizatori su se pokazali praktičnijim, pa su i češće od kiselih, bili predmet istraživanja. Za reakciju transesterifikacije, dobre karakteristike imaju oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala [97,98], njihovi karbonati [99], zeoliti [100], hidrotalciti [101,102]. Među oksidima zemnoalkalnih metala, CaO se pokazao najpraktičnijim, iako SrO i BaO, poseduju veću aktivnost. SrO i BaO su rastvorljivi u reakcionom sistemu i podložni su neželjenoj deaktivaciji u atmosferskim uslovima [103,104].

Aktivnost katalizatora može zavistiti od njegovih fizičko-hemijskih svojstava, a samim tim i od načina sinteze/pripreme, kao i aktivacije. Mnoga istraživanja su imala za cilj da se odredi optimalna temperatura kalcinacije CaO katalizatora [105-117]. Ispitivano je i kako izbor prekursora utiče na aktivnost katalizatora [118-121]. Ne postoji slaganje među istraživačima oko toga koja je optimalna temperatura kalcinacije, ali se svi slažu da je potrebno primeniti temperaturu veću od 500°C.

Biodizel ne sadrži sumpor i aromatična jedinjenja za razliku od fosilnih goriva. Emisija ugljovodonika, ugljenik(II)-oksida i čestica čađi se smanjuje korišćenjem biodizela, uglavnom, zbog većeg sadržaja kiseonika [122]. Primećeno je izvesno povećanje emisije azotnih oksida primenom biodizela u odnosu na upotrebu konvencionalnog dizel goriva, što se takođe delimično može objasniti višim sadržajem kiseonika u biodizelu [123,124]. Što se tiče uticaja na mehaničke karakteristike motora, kao što su snaga, obrtni moment i potrošnja goriva, ne primećuju se drastične razlike kada se koristi biodizel i fosilno dizel gorivo [125].

U ovim istraživanjima je ispitivana korelacija između fizičko-hemijskih svojstava sintetisanih katalizatora na bazi CaO i njihove aktivnosti u reakciji transesterifikacije. Kako su nam preliminarni rezultati ukazali, karakteristike katalizatora zavise od tipa i prirode prekursora, te načina/metode sinteze i temperature kalcinacije/aktivacije; otuda će biti sintetisana serija katalizatora kalciniranih na različitim temperaturama u cilju određivanja optimalne temperature aktivacije. Takođe, prilikom ispitivanja katalitičke aktivnosti dobijenih katalizatora, biće izvršeno određivanje optimalnih parametara procesa transesterifikacije biljnog ulja, što treba da bude podržano razvojem adekvatnog matematičkog modela. Konačno, dobijeni biodizel će biti ispitivan u cilju da se odrede efekti njegove primene.

Akcentat će biti na praćenju emisije tzv. gasova “staklene bašte”, pre svih, CO, CO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub>. Pored toga, biće razmotren uticaj primene dobijenog biodizela na radne performanse motora.

Istraživanje će biti izvedeno u sledećim fazama:

- Priprema katalizatora na bazi CaO primenom različitih temperatura prilikom termičkih tretmana aktivacije;
- Fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih/pripremljenih katalizatora;
- Ispitivanje aktivnosti katalizatora u reakciji transesterifikacije biljnog ulja;
- Ispitivanje efekata korišćenja sintetisanog biodizela na rad motora i životnu sredinu;
- Matematičko modelovanje dobijenih eksperimentalnih rezultata – razvoj i primena odgovarajućeg modela za optimizaciju procesnih parametara.

### ***3.1.1. Ciljevi i predmet istraživanja***

Predmet ove disertacije je određivanje optimalnih parametara pripreme/sinteze, kao i aktivacije katalizatora, ispitivanje uticaja strukturnih karakteristika CaO na reakciju transesterifikacije biljnih ulja, te definisanje optimalnih procesnih uslova.

Ciljevi ove doktorske disertacije jesu definisanje/ili optimizacija:

- uslova pripreme i aktivacije katalizatora na bazi kalcijum-oksida željene aktivnosti;
- parametara reakcije transesterifikacije biljnog ulja u cilju povećanja prinosa proizvoda visokog stepena čistoće;
- efekata korišćenja dobijenog biodizela i mešavina biodizel-fosilno dizel gorivo na rad motora sa unutrašnjim sagorevanjem;
- uticaja proisteklih iz upotrebe biodizela i mešavina sa dizel gorivom na emisiju gasova koji izazivaju tzv. efekat staklene bašte.

Imajući u vidu predmet i ciljeve ove doktorske disertacije, predviđeni su sledeći program i metodologija istraživanja:

- U cilju određivanja optimalnih uslova aktivacije katalizatora, biće izvršeni različiti termički tretmani prekursora (temperatura, gasna faza);
- aktivirani katalizator će biti testiran u reakciji transesterifikacije biljnog ulja. Biće određeni optimalni parametri reakcije kao što su: molarni odnos biljno ulje : alkohol, udeo katalizatora, vreme reakcije, temperatura, brzina mešanja, pritisak i dr;

- planirana je kompletna fizičko-hemijska i strukturna karakterizacija sintetisanog/aktiviranog katalizatora pre i nakon reakcije;
- sintetisani biodizel će biti testiran na realnom motoru za dizel goriva u cilju utvrđivanja optimalnih efekata njegovog korišćenja na rad motora. Biodizel će u ovim istraživanjima biti korišćen kao čist i usmeši sa dizel gorivom u različitim udelima, u cilju utvrđivanja optimalnog sastava goriva na rad motora, kao i po pitanju emisije izduvnih gasova i ukupnog uticaja na životnusradinu;
- eksperimentalni rezultati će biti obrađeni i primenom odgovarajućih teorijskih modela u cilju iznalaženja optimalnih procesnih parametara i parametara aktivacije samog katalizatora.

### **3.2.Sinteza/priprema katalizatora**

Za sintezu/pripremu katalizatora, korišćen je kao prekursor CaO (Centrohemi, Srbija), nepoznatog tačnog hemijskog sastava i termijske istorije. Kalcinacija je vršena u laboratorijskoj peći (tip-Elektron CP-90) na odabranim temperaturama u programiranom režimu zagrevanja. Određena količina prekursora je sipana u porcelanske lončice i zagrevana na prethodno programiranoj temperaturi 3 sata. Kalcinacija je vršena na temperaturama od 500, 700, 750, 800, 900 i 1000°C u cilju ispitivanja uticaja temperature kalcinacije/aktivacije na katalitičku aktivnost sintetisanih/pripremljenih katalizatora. Zagrevanje je vršeno u statičkim uslovima u laboratorijskoj/vazdušnoj atmosferi. Brzina zagrevanja je iznosila 10°C/min. Nakon kalcinacije, katalizatori su ostavljani da se hlade u eksikatoru da bi se izbegao dodatni kontakt sa vlagom i CO<sub>2</sub> iz vazduha.

Dobijeni katalizatori su nakon 90 minuta hlađenja, tabletirani na presi Perkin-Elmer Hydraulische Presse. Dobijene tablete su drobljene u avanu, nakon čega je vršeno prosejavanje kroz sita promera 1,0-1,5 mm. Dimenzije frakcija katalizatora su izabrane tako da se izbegnu moguća difuziona ograničenja tokom reakcije, a da sa druge strane, bude omogućeno zadržavanje katalizatora u korpi reaktora i stabilnost dimenzija zrna/frakcijakatalizatora tokom izvođenja reakcije. Nakon pripreme, uzorci katalizatora su označeni na sledeći način: CaO-T, gde T- predstavlja temperaturu procesa aktivacije katalizatora.

### 3.3. Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora

#### 3.3.1. Ispitivanje teksture katalizatora

U cilju karakterizacije teksture katalizatora određivana je specifična površina, srednji prečnik pora, distribucija pora po veličini i ukupna zapremina pora. Ispitivanje je vršeno na uređaju Micrometrics ASAP 2010. Primenjena je stacionarna metoda niskotemperaturne adsorpcije/desorpcije azota uz snimanje kompletne adsorpciono-desorpcione izoterme (LTN<sub>2</sub>A). Karakterizacija se zasniva na adsorpciji azota u monomolekulskom sloju na temperaturi od -196°C uz He kao noseći gas. Specifična površina se izračunava primenom Brunauer – Emmett – Teller jednačine (BET) uz standardnu vrednost  $16,2 \times 10^{-2} \text{nm}^2$  za površinu koju zauzima jedan molekul adsorbata na adsorbentu, tj. molekul tečnog azota na površini katalizatora. Degasacija uzoraka katalizatora je vršena pre merenja na temperaturi od 250°C, pri pritisku  $3 \times 10^{-5}$  mbar, tokom 2 h. Distribucija pora po veličini je procenjena na osnovu Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metode.

#### 3.3.2. Ispitivanje strukture katalizatora

Kristalna struktura katalizatora je određivana difrakcijom rentgenskih zraka (XRD). Ispitivanje je vršeno na difraktometru XRD Philips APD-1700 sa Cu-antikatomom i monohromatorom, na 40 kV i pri 55 mA. Na osnovu dobijenih podataka, primenom Šererove (Scherrer) jednačine, određivana je veličina zrna kristalita:

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

gde je:

- $d$  - veličina zrna kristalne faze (nm),
- $\lambda$  - talasna dužina upotrebljenog XRD zračenja (nm),
- $\beta$  - širina pika na polovini visine (rad),
- $\theta$  - Bragg-ov ugao difrakcije konkretnog pika (°).

#### 3.3.3. Ispitivanje termijskih svojstava katalizatora

U cilju dobijanja informacija o termičkoj stabilnosti katalizatora, kao i faznim promenama u funkciji od temperature, vršena je termalna analiza (TA/DTA) i termo-

gravimetrijska analiza (TG/DTG). Merenja su vršena na aparatu Derivatograph MOM, M-1000 u statičkim uslovima u temperaturnom opsegu: 20-1000°C, pri čemu je upotrebljena brzina zagrevanja od 10°C/min i brzina hlađenja od 20°C/min.

#### **3.3.4. Ispitivanje površinskih – baznih svojstava katalizatora**

Infracrvena spektroskopska metoda sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) je upotrebljena u cilju ispitivanja površinskih - baznih svojstava katalizatora. Spektri su snimani na instrumentu NEXUS670 FTIR u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  sa rezolucijom od 2  $\text{cm}^{-1}$ . Uzorci su pripremani za snimanje KBr tehnikom za čvrste uzorke, mešanjem konkretnih uzoraka katalizatora i spektroskopski čistog KBr u odnosu 1 : 10. Pastile su napravljene od uzoraka pripremljenih pomenutom tehnikom na hidrauličnoj presi pod opterećenjem od 5t. Pastile su snimane u regionu navedenih talasnih brojeva, a rezultujući spektri ukazuju na karakteristične funkcionalne grupe katalitičkog materijala, te dalje služe kao osnova za poređenja u cilju utvrđivanja baznih katalitički aktivnih centara nakon naparavanja kiselinom.

Radi ispitivanja baznih karakteristika katalizatora na bazi CaO, izvedeno je adsorbovanje fenola u uređaju povezanom sa vakuum-pumpom (piranometar) na uzorcima katalizatora. Uzorci katalizatora su najpre evakuisani na sobnoj temperaturi, u cilju uklanjanja potencijalno prisutnih nečistoća i gasova iz atmosfere, tokom 30 min. Potom su uzorci naparavani fenolom pri sniženom pritisku u trajanju od 6h. Nakon završene hemisorpcije fenola na površini katalizatora, ponovljena je evakuacija uzoraka radi uklanjanja viška fenola, koji može biti fizisorbovan na površini.

Upoređivanjem FTIR spektara uzoraka katalizatora pre i nakon adsorpcije fenola, te njihovim oduzimanjem, što je praćeno odgovarajućom programskom podrškom, utvrđuje se prisustvo/odsustvo pojedinih baznih centara.

#### **3.3.5. Ispitivanje morfoloških karakteristika katalizatora**

Morfološke karakteristike katalizatora su određivane skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Za analizu je korišćen uređaj JEOL JSM-6460LV, radnog napona 25 kV. Uzorci katalizatora su pripremani za analizu, tako što je vršeno naparavanje tankog sloja zlata da bi se povećala provodljivost uzoraka, pri jačini struje od 30 mA, na rastojanju od 50

mm tokom 3 min. Primenom ovakvih uslova, korišćen su uvećanja od 10 do 200.000x, pri čemu je moć razdvajanja 5 nm. Korišćene brzine snimanja su: 3 i super-fina brzina, 4.

### **3.4. Test reakcija**

Ispitivanje katalitičke aktivnosti i/ili efikasnosti katalizatora je vršeno u test-reakciji transesterifikacije biljnog ulja – suncokretovog ulja sa metanolom.

#### **3.4.1. Reaktor**

Korišćen je šaržni reaktor tipa Parr 4520 (slika 3.1.), zapremine 2 dm<sup>3</sup> sa maksimalnom radnom temperaturom 350°C i maksimalnim pritiskom 150 bar. Katalizator se smešta u nepokretnu korpu zapremine 150 cm<sup>3</sup> i nalazi se u anularnom prostoru između dva koncentrična cilindra čije su stranice izrađene od mrežice sa promerom otvora od 0,9 mm. Reaktor poseduje mešalicu sa promenljivim brojem obrtaja čiji se propeler nalazi unutar užeg cilindra. Uređaj Parr 4842 je povezan sa reaktorom i služi za digitalno merenje pritiska, kontrolu i merenje temperature i broja obrtaja mešalice. Mikro-procesorski modul omogućava trostruku regulaciju parametara.



**Slika 3.1.** Šaržni reaktor Parr 4520

### **3.4.2. Parametri procesa transesterifikacije**

Kako odnos metanola i triglicerida (ulja) u reakciji transesterifikacije predstavlja vrlo bitan, gotovo i najznačajniji parametar procesa, rađena je serija eksperimenata u kojima je variran molarni odnos alkohola i ulja od 6:1 do 12:1.

Reakciona smeša pri reakciji transesterifikacije predstavlja trofazni sistem koji čine čvrsti katalizator, ulje i alkohol kao nemešljive tečnosti. Da bi se uspostavio što bolji kontakt među fazama, neophodno je primeniti mešanje reakcionog sistema. Intenzitet mešanja je još jedan vrlo bitan parametar procesa. Uticaj intenziteta mešanja reakcione smeše je određivan serijom eksperimenata, gde je varirana brzina mešanja u opsegu od 200 do 500 o/min.

Zavisnost prinosa glavnog produkta reakcije od primenjene temperature je posmatrana variranjem temperature u rasponu od 60 do 120°C, dok je za uticaj pritiska primenjivan pritisak u rasponu 5-20 bar.

U cilju definisanja i ostalih parametara procesa, posmatran je i uticaj količine katalizatora, efekat prisutne vlage, uticaj temperature aktivacije katalizatora i brzine mešanja reakcione smeše.



Svi eksperimenti su rađeni uz trajanje reakcije od 5 h, uz uzimanje uzoraka za praćenje toka reakcije na svakih sat vremena. Katalizator je ubacivan u korpu van reaktora. Standardno je korišćena katalitička šarža od 1 % CaO katalizatora u odnosu na ukupnu masu reaktanata. U reakcionom sudu je prvo sipan metanol, zatim ulje, da bi na kraju bila spuštena korpa sa katalizatorom i zatvoren reaktor. Pre početka reakcije, u reaktor je puštan azot da bi se uklonio zaostali vazduh. Nakon toga, uključivana je mešalica i započinjalo se sa zagrevanjem do željene temperature konstantnom brzinom od 2°C/min. Metanol koji je korišćen za reakciju transesterifikacije je HPLC čistoće, proizvođača Sigma Aldrich Co (Nemačka).

Da bi se definisali optimalni parametri procesa, izvedeni su sledeći eksperimenti za procenu:

- Prinos MEMK reakcije u funkciji temperature: primenjene temperature 60, 80, 100, 120°C;
- Prinos MEMK reakcije u funkciji pritiska, na 80°C: primenjeni pritisci 5, 10, 15, 20 bar;
- Prinos MEMK reakcije u funkciji temperature kalcinacije/aktivacije katalizatora, 80°C, 10 bar, 200 o/min: katalizatori kalcinirani na 500, 700, 900°C;
- Prinos MEMK reakcije u funkciji brzine mešanja, 80°C, 10 bar, temperatura kalcinacije 900°C: brzina mešanja 200, 350, 500 o/min;
- Prinos MEMK reakcije u funkciji molarnog odnosa metanol :ulje, 80°C, 10 bar, temperatura kalcinacije 900 °C, 200 o/min: molarni odnosi metanol :ulje od 6:1, 9:1, i 12:1.

### ***3.4.3. Karakterizacija suncokretovog ulja***

U ovom ispitivanju, kao sirovina je korišćeno rafinisano suncokretovo ulje “Sunce”, proizvođača Sunce a.d. iz Sombora. Suncokretovo ulje je izabrano na osnovu činjenice da je suncokret najčešće uzgajana kultura za dobijanje ulja u Srbiji i regionu. Rafinisana ulja sadrže relativno mali udeo slobodnih masnih kiselina, koji je znatno manji od dozvoljenih 3% za bazno katalizovanu reakciju transesterifikacije, pa je zato korišćeno rafinisano ulje. Fizičke i hemijske osobine sirovina određivane su u skladu sa odgovarajućim standardima:

- JUS EN ISO 3675:1988;
- EN 14111:2003;
- JUS E K8.028;

- JUS ISO 3104:2003;
- EN 14104:2003;
- EN ISO 5165:1988;
- EN 116.

**Tabela 3.1.**Karakteristike jestivog suncokretovog ulja "Sunce"

Karakteristika	Rezultat
Senzorna analiza:	<ul style="list-style-type: none"> <li>• svojstvena</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• boja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• neutralan, bez stranog mirisa i užeglog mirisa</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• miris</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• neutralan, bez stranog ukusa i užeglog ukusa</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• ukus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• /</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• izgled</li> </ul>	
Indeks refrakcije	1,467
Jodni broj	133
Neosapunjive materije (%)	0,67
Nerastvorne nečistoće (%)	0,02
Peroksidni broj (mmol/kg)	0,18
Relativna gustina (na 20 °C)	0,922
Saponifikacioni broj (mg KOH/g)	194
Sadržaj sapuna (%)	0,00
Kiselinski broj (mg KOH/g)	0,05
Sadržaj vode i drugih isparljivih materija (%)	0,06
Sadržaj ukupnih tokoferola i tokotrienola	657

**Tabela 3.2.** Kiselinski sastav ulja "Sunce"

Viša masna kiselina	Broj C-atoma, broj dvogubih	udeo (%)
	veza	
Palmitinska	16-0	6,18
Stearinska	18-0	3,98
Elaidinska (elaidic)	18-1	n.d.

Oleinska	18-1	21,13
Linolelaidinska (linolelaidic)	18-2	n.d
Linolna	18-2	66,79
Linolenska	18-3	n.d.
Arahidna	20-0	0,17
Behenska	22-0	0,67
Lignocerinska	24-0	0,24
Ostalo		0,84

### 3.5. Karakterizacija dobijenog biodizela

#### 3.5.1. Razdvajanje proizvoda reakcije

Razdvajanje proizvoda reakcije transesterifikacije, tj. metil-estara i glicerola je zasnovano na činjenici da su ove supstance međusobno slabo rasvorljive i da postoji značajna razlika u gustinama. Zbog dovoljne razlike u gustinama, mogu se upotrebiti tehnike razdvajanja zasnovane na dejstvu sile Zemljine teže, npr. dekantovanje. Brzina razdvajanja zavisi od mnogo faktora, između ostalog brzine mešanja tokom reakcije, viška alkohola, pH smeše, itd.

Ukoliko su u proizvodu prisutni gliceridi, može nastati emulzioni sloj između sloja biodizela i sloja glicerola. U zavisnosti od količine ovih supstanci, ovaj sloj može predstavljati gubitak u odnosu na glavni proizvod reakcije/ili dobijeni biodizel neće zadovoljavati neophodne uslove propisane standardima.

U industrijskim uslovima, za razdvajanje proizvoda transesterifikacije, koriste se:

- Dekantovanje – najjednostavniji, ali najneefikasniji način, gde na efikasnost razdvajanja utiče više faktora;
- Centrifugiranje – brz i efikasan način razdvajanja;
- Hidrociklon – sličan sistem kao centrifuga.

Tokom izvođenja eksperimenata u ovom ispitivanju, razdvajanje proizvoda reakcije je vršeno dekantovanjem u većini slučajeva, i u manjem broju, centrifugiranjem. Nakon reakcije, reakcioni sud je hlađen na 55 °C, a sadržaj ceđen kroz filter hartiju u sud za odvajanje. Slojevi estara i glicerola počinju se izdvajati već posle nekoliko minuta, međutim, da bi razdvajanje bilo što efikasnije, proizvodi su ostavljani u sudu za razdvajanje preko noći.

### ***3.5.2. Gasno-hromatografska analiza proizvoda reakcije***

Dobijeni proizvod reakcije – biodizel je analiziran na gasnom hromatografu tipa GC HP 5980 Series II, koji poseduje plameno-jonizujući detektor. Analiza je vršena u skladu sa standardom SRPS EN 14103. Analiza je vršena na kapilarnoj koloni dužine 30 m, sa protokom helijuma kao nosećeg gasa od 2 ml/min, uz izotermalno razdvajanje na 210°C tokom 10 min. Metil-heptadekanoat čistoće preko 99% (Sigma Aldrich Co.) je korišćen kao unutrašnji standard.

## **3.6. Ispitivanje parametara rada motora**

Za ispitivanje uticaja biodizela na rad dizel motora su pripremane sledeće smeše fosilnog dizel goriva i dobijenog biodizela: 85:15% (v/v), 75:25% (v/v), 50:50% (v/v), 25:75% (v/v), 0:100%. Karakteristike rada motora su upoređivane sa radom motora prilikom upotrebe čistog fosilnog dizel goriva. Fosilno dizel gorivo korišćeno u eksperimentima je dizel gorivo sa niskim sadržajem sumpora (NSDG) proizvedeno u Rafineriji nafte Novi Sad.

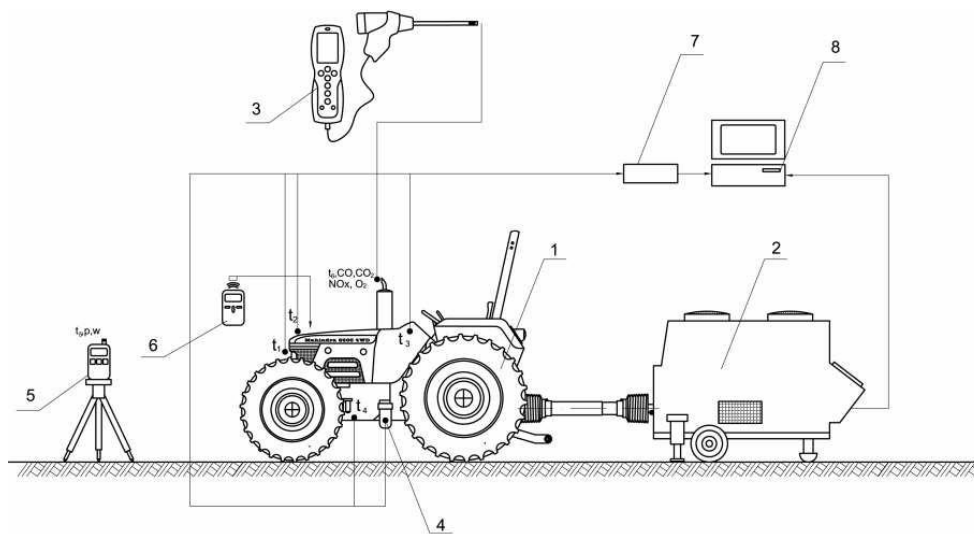
Parametri rada motora posmatranih goriva su ispitivani na traktoru tipa Mahindra 6500 4WD. Ova vrsta traktora predstavlja tip traktora koji je najčešće u upotrebi u Srbiji. Traktor poseduje četvoro-cilindrični motor Mahindra NE 462R, zapremine 3532 cm<sup>3</sup>, snage 48,4 kW i maksimalnog obrtnog momenta od 217,4 Nm.

Motor traktora je povezan na Egger-dinamometar tipa 301/ME. Potrošnja goriva je određivana merenjem protoka pomoću protokomera Pierburg 2911. Radna temperatura rashladne tečnosti i motornog ulja, kao i temperatura na ulazu usisne cevi, kao i temperatura goriva je merena pomoću uređaja LM-35, HBM – Hottinger Baldwin Messtechnik, Germany. Broj obrtaja motora je meren tahometrom, tipa Testo 0563 4710. Ispitivanja su

vršena u skladu sa OECD standardnom (CODE 2). Šema uređaja i traktorasa odgovarajućim dizel motorom koji je korišćen je prikazana na lici 3.2.

### 3.7. Ispitivanje sastava izduvnih gasova

Za ispitivanje sastava izduvnih gasova je korišćen isti traktor, opisan u okviru prethodnog naslova. Merenja su vršena prema standardu ISO 8178-4, C1, korišćenjem portabl analizatora tipa Testo 355. U izduvnim gasovima je određivan sadržaj  $\text{NO}_x$ , CO, i  $\text{CO}_2$ .



**Slika 3.2.** Šema traktorai uređaja za ispitivanje korišćenja biodizela: 1) test traktor, 2) dinamometar, 3) analizator izduvnih gasova, 4) merač protoka gasova, 5) uređaj za merenje uslova sredine, 6) merač brzine motora, 7) procesor, 8) računar [126]

### 3.8. Regresioni modeli – matematički pristup u optimizaciji procesnih parametara

U velikom broju eksperimenata uočava se veza između dve ili više promenljivih. Povezanost (odnos i/ili asocijacija) dve ili više varijabli analizira se korelacijom i regresijom.

Korelacija podrazumeva analizu jačine i smera povezanosti. Brojčano se iskazuje koeficijentom korelacije ( $r$ ).

Vrednosti koeficijenta linearne korelacije kreću se u rasponu od -1 do +1. Jačina povezanosti (interpretacija je ista i za negativne vrednosti koeficijenta korelacije) se interpretira na sledeći način: za  $r \approx 0,00$  nema povezanosti između promenljivih, za  $r \geq 0,70$  postoji jaka povezanost između promenljivih.

Koeficijent determinacije  $r^2$  predstavlja proporciju zajedničkog varijabiliteta dve varijable.

Regresija podrazumeva analizu oblika i smera povezanosti i analizu u smislu nezavisnih/zavisnih (prediktor/ishod) varijabli sa ciljem predikcije. U regresionom modelu, poznavanje vrednosti nezavisnih varijabli omogućava predikciju vrednosti zavisnih varijabli. Uopšte uzev, kad god postoji značajna korelacija između dve varijable može se vrednost jedne varijable iskoristiti za predikciju vrednosti druge varijable.

Kada zavisnu promenljivu  $Y (y_1, y_2, \dots, y_p)$  treba predviđati na osnovu jedne nezavisne promenljive  $X (x_1, x_2, \dots, x_p)$ , radi se o najjednostavnijoj regresiji, koja se zove jednostruka regresija. Kod jednostruke regresije, traži se funkcija  $\varphi$  takva da je:  $Y \approx \varphi(X)$ . Funkcija  $\varphi$  se zove regresija  $Y (y_1, y_2, \dots, y_p)$  po  $X (x_1, x_2, \dots, x_p)$  i bira se tako da srednje kvadratno odstupanje koje se označava kao:

$$E(Y - \varphi(x_1, x_2, \dots, x_p))^2 \quad (3.2)$$

bude najmanje.

Ako je zavisnost  $\varphi$  između promenljivih  $Y$  i  $X$ , sledećeg oblika:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot X + a_2 \cdot X^2 + \dots + a_n \cdot X^n \quad (3.3)$$

tada se kaže da je  $\varphi$ - jednostruka polinomna regresija. Nepoznati parametri, odnosno regresioni koeficijenti:  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$  se određuju metodom najmanjih kvadrata iz uslova da srednje kvadratno odstupanje  $E(Y - \varphi(X))^2$  bude najmanje.

Ako je stepen polinoma  $n=1$ , radi se o jednostrukoj linearnoj regresiji, ako je  $n=2$  radi se o jednostrukoj kvadratnoj regresionoj funkciji (stepen polinoma 2), ako je  $n=3$ , radi se o jednostrukoj kubnoj regresionoj funkciji (stepen polinoma 3).

U mnogim problemima, zavisnu promenljivu  $Y (y_1, y_2, \dots, y_p)$ , treba predviđati na osnovu više nezavisnih promenljivih, recimo:  $X_1(x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1p}), X_2(x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2p}), \dots, X_k(x_{k1}, x_{k2}, \dots, x_{kp})$  i tada se radi o višeparametarskoj ili višestrukoj regresiji, kod koje se traži funkcija  $\varphi$

takva da je:  $Y \approx \varphi(X_1, X_2, \dots, X_k)$ . Funkcija  $\varphi$  se bira tako da srednje kvadratno odstupanje koje se označava kao:

$$E(Y - \varphi(X_1, X_2, \dots, X_k))^2 \quad (3.4)$$

bude najmanje.

Ako je zavisnost  $\varphi$  između promenljivih  $Y$  i  $X_1, X_2, \dots, X_k$ , sledećeg oblika:

$$Y = a_0 + \sum_{j=1}^k a_j \cdot X_j + \sum_{j=1}^k a_{jj} \cdot X_j^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j \quad (3.5)$$

tada se kaže da je:  $\varphi$  višestruka kvadratna polinomna regresija. U jednačini je  $k$  broj nezavisnih promenljivih,  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_k$  su nepoznati parametri, koji se kao i kod jednostrukog regresionog modela određuju metodom najmanjih kvadrata iz uslova da srednje kvadratno odstupanje:  $E(Y - \varphi(X_1, X_2, \dots, X_k))^2$  bude najmanje. Za slučaj dve nezavisne promenljive, jednačina ima oblik:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_{11} \cdot X_1^2 + a_{22} \cdot X_2^2 + a_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3.6)$$





## 4. Rezultati i diskusija rezultata

### 4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora

#### 4.1.1. *Teksturalna svojstva katalizatora*

Teksturalne karakteristike sintetisanih/pripremljenih katalizatora (specifična površina prema BET metodi, prosečan prečnik pora, kumulativna zapremina pora sa desorpcione krive prema BJH metodi i maksimum distribucije/raspodele pora po dimenzijama(PSD)) su prikazane u Tabeli 4.1. Navedene osobine su veoma važne karakteristike čvrstog/heterogenog katalizatora na bazi CaO, jer bitno utiču na katalitičku aktivnost u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja. Ove osobine katalizatora se mogu direktno korelisati sa prirodom prekursora CaO katalizatora i termijskom istorijom aktiviranih uzoraka CaO katalizatora.

Konkretno, porast temperature kalcinacije/aktivacije CaO katalizatora izazvao jeblago smanjenje BET specifične površine sa 5,2 na 4,1 m<sup>2</sup>/g i istovremeno porast prosečnog prečnika pora (tabela 4.1.). Shodno tome, prosečni prečnik pora je postao veći sa porastom temperature kalcinacije od 500 do 900°C. Dakle, proces sinterovanja se odigrao u izvesnoj meri što je verovatno dovelo do konsolidacije čestica katalizatora[127].

U ovom istraživanju, izmerene vrednosti specifičnih površina CaO katalizatora su nešto manje od BET specifičnih površina publikovanih od strane drugih autora[128,129]. Ovakvi rezultati se mogu objasniti činjenicom da detaljno poreklo (prirode/strukture) prekursora CaO katalizatora, u ovom ispitivanju, nije poznato, teiz tog razloga, teksturalne osobine katalizatora mogu biti (veoma) različite u odnosu na druge CaO katalizatore, bez obzira na konačni istovetni prost hemijski sastav finalnog katalizatora.Osim toga, BET specifična površina CaO katalizatora može biti u uskoj relaciji zavisnosti sa tipom prekursora

i primenjenim relevantnim termijskim tretmanom aktivacije katalizatora. Prema našim saznanjima, ne postoje objavljeni podaci da je u naučnim krugovima korišćen identičan prekursor, te je gotovo nemoguće očekivati slične/identične teksturalne osobine CaO katalizatora u literaturi.

Rezultati pokazuju da CaO katalizator kalcinisan na najnižoj temperaturi, CaO-500, poseduje specifičnu površinu od 5,2 m<sup>2</sup>/g i prosečan prečnik pora od 11,9 nm (tabela 4.1.). Odgovarajuće osobine uzoraka katalizatora kalcinisanih na većim temperaturama (750 i 900 °C), CaO-750 i CaO-900 katalizatora, izmenjene su, ali ne u značajnijoj meri. Sledi da teksturalne karakteristike uzoraka CaO katalizatora, korišćenih u ovom eksperimentu (počev od CaO-500 do CaO-900), ukazuju da su uzorci katalizatora relevantni za primenu u tečno-čvrstoj heterogenoj faznoj reakciji/procesui obezbeđuju dovoljnu površinu za reakciju konverzije velikih molekula triglicerida.

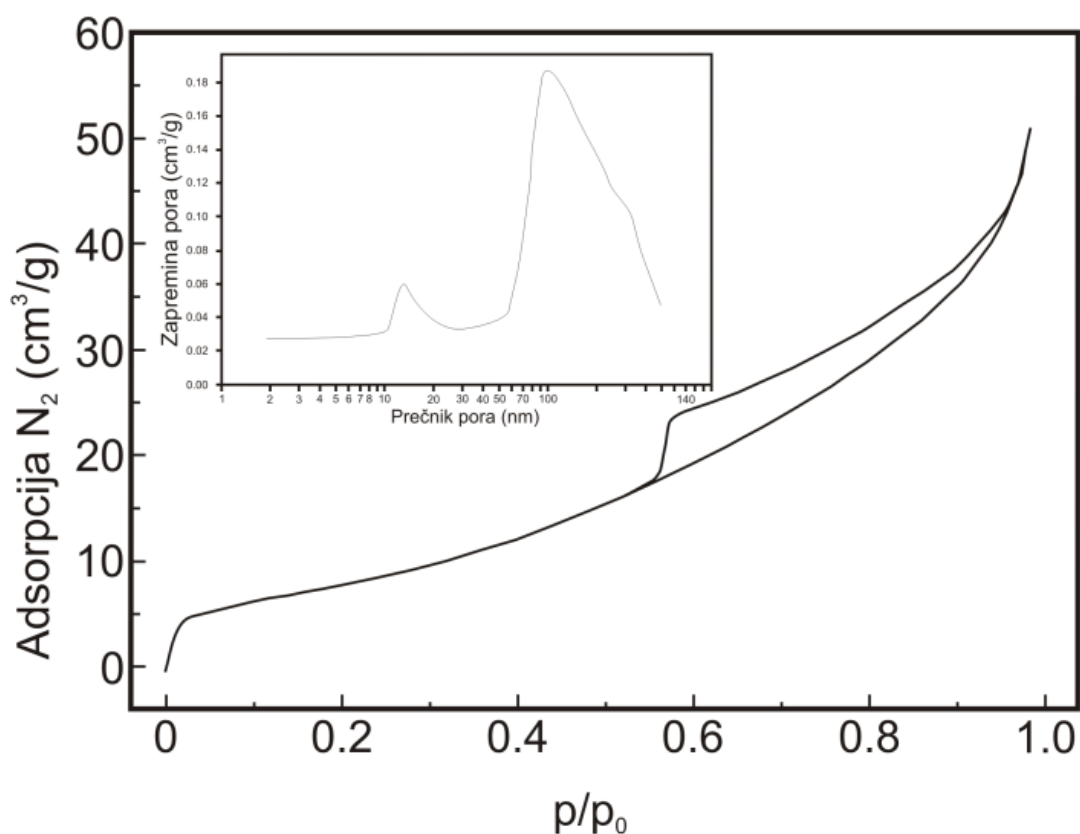
**Tabela 4.1.** Specifične površine, prosečni prečnik pora, zapremine pora i maksimum distribucije pora po veličini za CaO katalizatore

Katalizator	BET površina (m <sup>2</sup> /g)	prosečni prečnik pora (nm)	BJH zapremina pora (cm <sup>3</sup> /g)	maksimum u PSD (nm)
CaO-500	5,2	11,9	0,010	10-20; 60-140
CaO-750	4,7	12,7	0,017	12-20; 60-140
CaO-900	4,1	13,8	0,021	13-20; 60-140

Izoterme adsorpcije i desorpcije azota i krive distribucije pora po dimenzijama za katalizator CaO-500 su prikazane na slici 4.1. N<sub>2</sub>-izoterme pokazuju tipični *s*-oblik IV-tipa sa histerezičnom petljom tipa - H1, što dalje ukazuje na moguće prisustvo relativno širokih cilindričnih pora u katalitičkom materijalu. Porozni sistem je, generalno, u mezoporoznom opsegu veličina pora, između 10 i 100 nm sa prosečnim prečnikom pora oko 28 nm na osnovu BJH desorpcionih izoterma. Na osnovu PSD krive se vidi da manji deo specifične površine zauzimaju pore dimenzija oko 10 nm, dok pore relativno velikog srednjeg prečnika, između 60 i 140 nm, zauzimaju veći deo specifične površine uzorka katalizatora. Ovakve mezopore i pore graničnih dimenzijana liniji mezo-makropore nastale su kao rezultat zaostalih površina/regiona između čestica formiranih tokom sinteze/pripreme katalizatora. Tip IV izoterma je prepoznatljiv kod katalitičkih materijala sa poroznim sistemom u mezoporoznom

opsegu [130], koji se dodatno poklapa sa dominantnom sunderastom morfologijom CaO katalizatora, koja je dokazana SEM - instrumentalnom tehnikom/metodom.

Pomenuta dva maksimuma na PSD krivoj mogu biti od značaja prilikom primene katalizatora u katalizovanoj reakciji zbog mogućnosti odvijanja efektivnog procesa prenosa/razmene mase u konverziji relativno velikih reaktanata - triglicerida. Uzimajući u obzir da su približne dimenzije triglicerida duž lanca/niza, koji potiče od masnih kiselina (oko 2,5 nm na osnovu dimenzija molekula metil-oleata) [128], nekoliko redova veličine manje od mezo-makropora u CaO katalizatorima, prepostavljamo da ne bi trebalo očekivati unutrašnjadifuziona ograničenja.



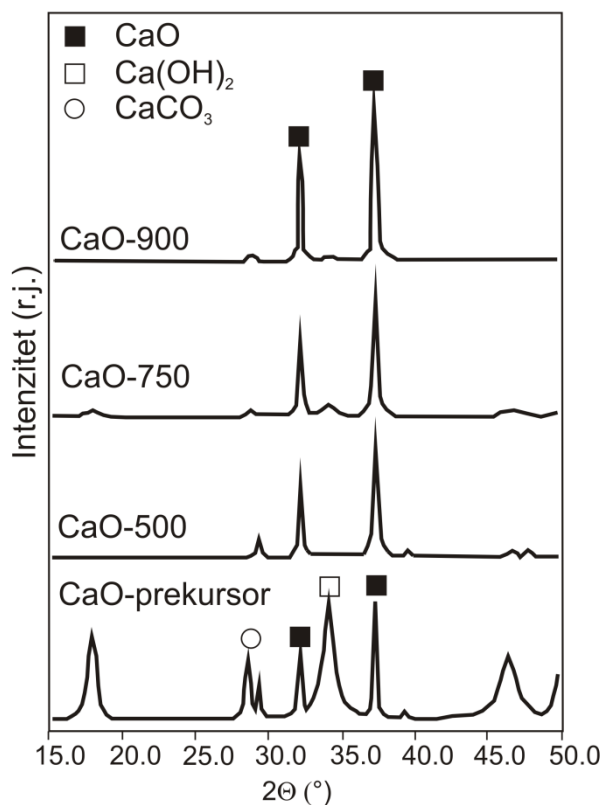
**Slika 4.1.** Adsorpciono-desorpciona izoterma N<sub>2</sub> i distribucija pora po veličini za katalizator CaO-500

U slučaju uzoraka katalizatora kalciniranih/aktiviranih na višim temperaturama dolazi do blagog pomeranja maksimuma PSD krivih ka većim mezoporama. Zbog toga, porast temperature kalcinacije izaziva pomeranje prečnika pora ka nešto većim vrednostima za katalizatore na bazi CaO.

Na osnovu ovih i prikazanih teksturalnih osobina CaO katalizatora, smatramo da je reaktivnost katalizatora obrnuto srazmerna specifičnoj površini, a da je direktno povezana sa prosečnim prečnikom pora [131]. Tačnije, prečnik pora i/ili zapremina pora imaju bitnu ulogu u postizanju efikasnosti katalizatora. Čvrsto verujemo da su ove katalitičke osobine veoma značajne u izražavanju katalitičke aktivnosti, ali nisu od odlučujućeg značaja.

#### ***4.1.2. Strukturna svojstva katalizatora***

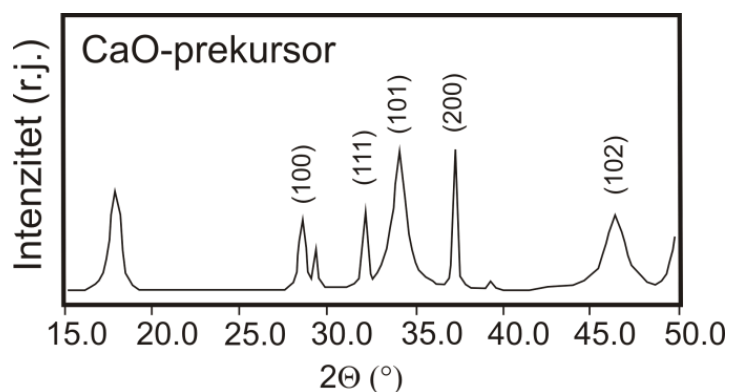
XRD grafički prikazi, termijski netretiranog komercijalnog prekursora CaO katalizatora, kao i uzoraka CaO katalizatora kalciniranih na različitim temperaturama su prikazani na slici 4.2. Uzorak nekalciniranog prekursora CaO, na XR-difraktogramu se karakteriše pikovima tipičnim za tri različite kristalne faze: CaCO<sub>3</sub>, CaO i Ca(OH)<sub>2</sub>. Intenziteti XRD - pikova, kao i udeo kristalnih faza karakterističnih za CaO i Ca(OH)<sub>2</sub> su uporedivih vrednosti, dok je intenzitet pika koji odgovara kristalnoj fazi CaCO<sub>3</sub> značajno manji, ali se može detektovati. Prisustvo ove tri kristalne faze u neaktiviranom CaO prekursoru je povezano sa njegovim izvornim hemijskim sastavom, prisustvom nečistoća i mogućim interakcijama površine katalitičkog materijala sa CO<sub>2</sub> i/ili vlagom iz atmosfere.



a)

**Slika 4.2.** XR - difraktogrami CaO katalizatora: a) CaO-T uzorci katalizatora i b) CaO-prekursor

Aktivaciona procedura tokom termijskog tretmana CaO prekursora dovodi do razgradnje korišćenog prekursora. XR - difraktogram CaO-500 katalizatora pokazuje pikove gore pomenutih kristalnih faza, pri čemu je CaO kristalna faza najzastupljenija, dok su kristalna faza CaCO<sub>3</sub> i posebno faza Ca(OH)<sub>2</sub> prisutne u znatno manjem udelu nego dominantna CaO kristalna faza, ali se i one mogu detektovati. Za kalcijum(II)-hidroksid je pokazano da pokazuje malu reaktivnost[132], dok je kalcijum-karbonat potpuno neaktivan u reakciji transesterifikacije sojinog i repičinog ulja[133]. U nekim prethodnim istraživanjima se tvrdilo da do formiranja CaO iz prekursora dolazi na temperaturi od 800°C[134], ali smo mi utvrdili genezu CaO katalitičkog materijalana temperaturama nižim od 750°C. Shodno tome, imajući u vidu da CaO kristalna faza može biti suštinska za katalitičku aktivnost katalizatora u proizvodnji biodizela[135], može se očekivati da čist CaO katalizator pokazuje najvišu efikasnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja.



b)

**Slika 4.3.** XR - difraktogrami CaO katalizatora: a) CaO-T uzorci katalizatora i b) CaO-prekursor

XRD pikovi uzoraka katalizatora CaO-750 i CaO-900 pokazuju prisustvo čiste CaO kristalne faze. Intenziteti tipičnih pikova CaO kristalne faze su veći kada je primenjena viša temperatura u postupku aktivacije katalitičkog materijala. Ove promene u intenzitetu pikova i širina pikova mogu ukazati na formiranje CaO kristalita nešto većih dimenzija na višim temperaturama (tabela 4.2.). Na osnovu detektovane kristalne faze (čist CaO) i veličine kristalita CaO katalizatora kalciniranih na višim temperaturama, a počev od 750°C, možemo zaključiti da je neophodno izvršiti termijsku aktivaciju CaO katalitičkog materijala na odgovarajućoj temperaturi, pre primene istog u konkretnoj test reakciji. Ovo zapažanje je u saglasnosti sa zapažanjima drugih autora [136].

**Tabela 4.2.** Krsitalne faze i dimenzije kristalita

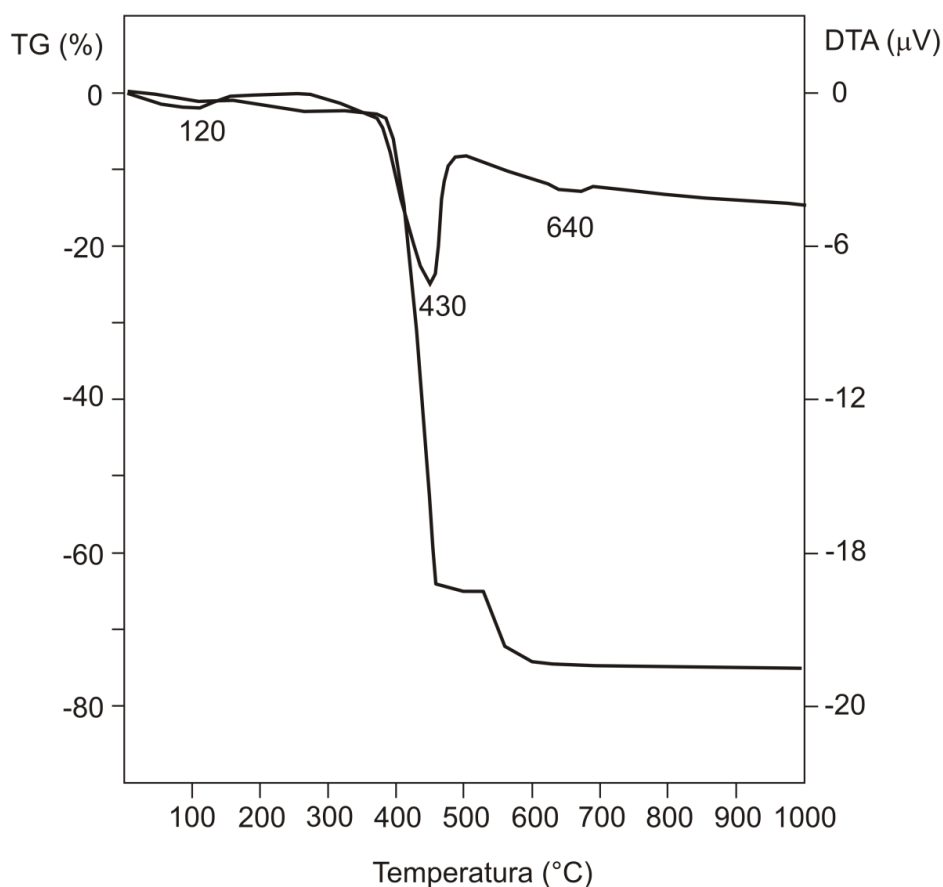
Katalizator	prisutne kristalne faze	dimenzije kristalita CaO na 37.4° (nm)
CaO – prekursor	CaO, Ca(OH) <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub>	38,5
CaO – 500	CaO, CaCO <sub>3</sub>	25,5
CaO – 750	CaO	25,6
CaO – 900	CaO	25,7

Strukturne karakteristike CaO katalizatora (slika 4.2. i tabela 4.2.) pokazuju da se katalitička aktivnost u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja može očekivati nasledećinačin po opadajućoj efikasnosti: CaO>Ca(OH)<sub>2</sub>>CaCO<sub>3</sub>. Stoga, katalizatori

aktivirani na temperaturama preko 700°C, trebalo bi da pokazuju značajnu katalitičku efikasnost, što je i pokazano našim rezultatima u test reakciji.

#### 4.1.3. Termijska svojstva katalizatora

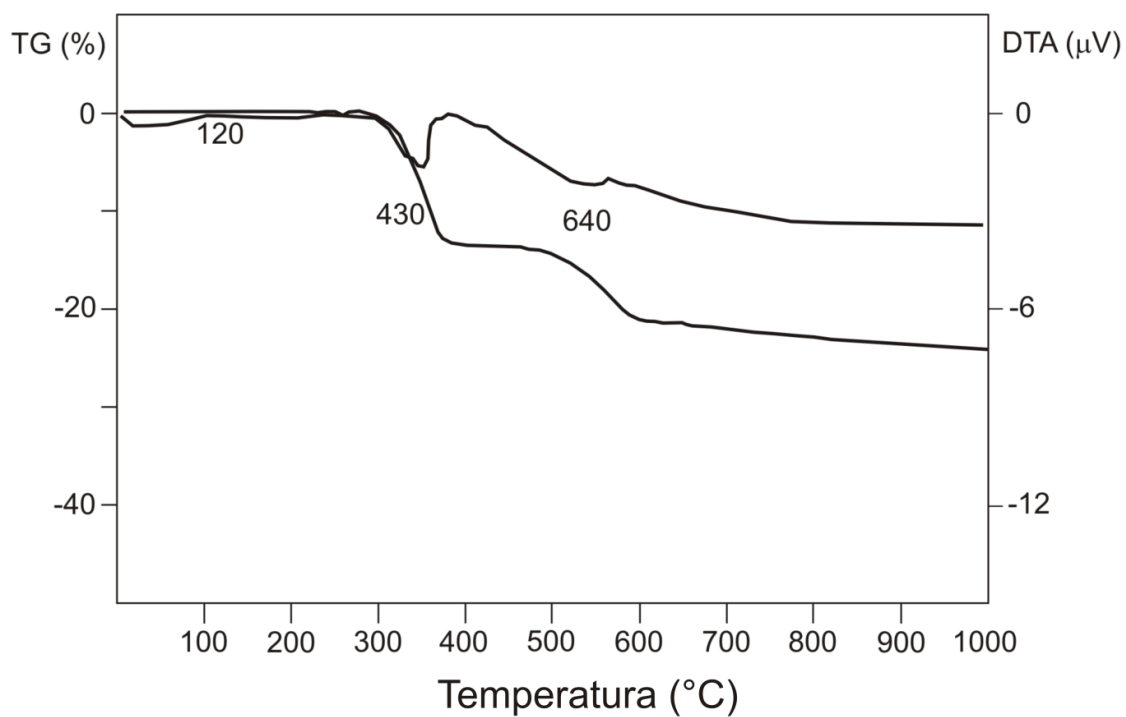
DTA krive CaO katalizatora karakterišu se sa tri relativno široka endotermna pika (slika 4.3.). Prvi endotermni pik koji se javlja na oko 120°C je posledica uklanjanja površinski adsorbovane i/ili hemisorbovane vode na katalizatoru; odgovara mu gubitak mase od 5 do 15% u zavisnosti od konkretnog katalitičkog uzorka. Drugi proces se završava do 430°C i odgovara dehidraciji Ca(OH)<sub>2</sub> (jed. 4.1.). Treći termijski prelaz na 530-640°C verovatno odgovara razgradnji CaCO<sub>3</sub>(jed. 4.2.), nastalog u reakciji CaO i CO<sub>2</sub> iz atmosfere. Maksimumiova tri pika su pozicionirani na nešto nižim ili višim temperaturama u zavisnosti na koji konkretni katalitički uzorak se odnose:



a)

**Slika 4.4.** TG i DTA krive katalitičkih uzoraka na bazi CaO:

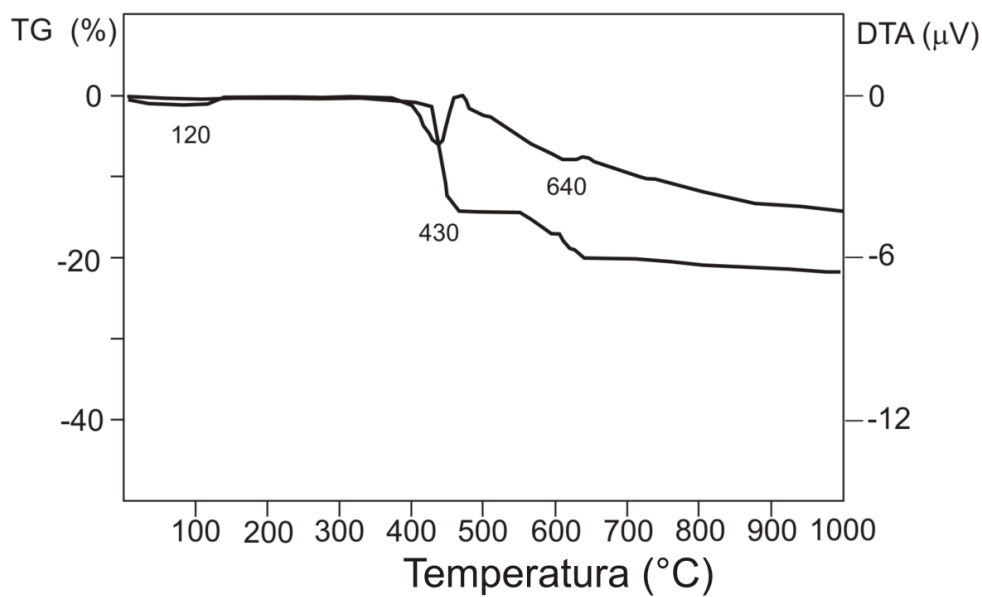
a) nekalcinirani CaO, b) CaO-500, c) CaO-750 i d) CaO-900



b)

**Slika 4.5.** TG i DTA krive katalitičkih uzoraka na bazi CaO:

a) nekalcinirani CaO, b) CaO-500, c) CaO-750 i d) CaO-900

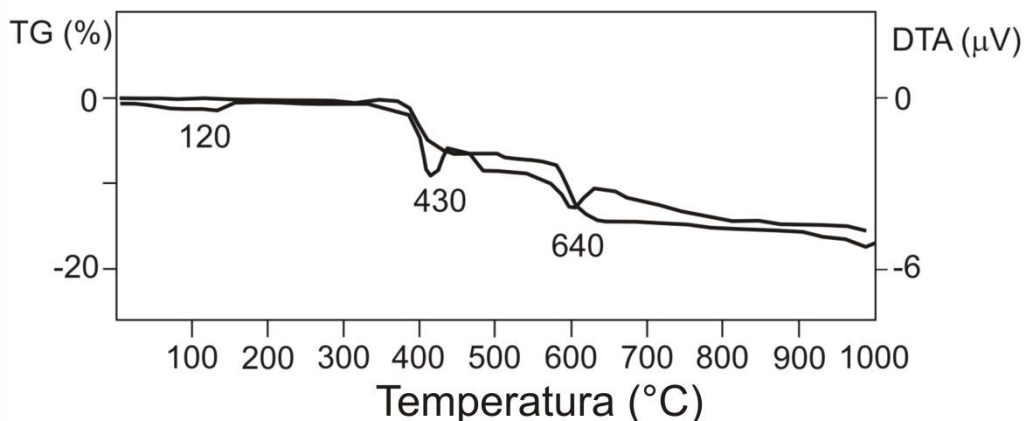


c)



**Slika 4.6.** TG i DTA krive katalitičkih uzoraka na bazi CaO:

a) nekalcinirani CaO, b) CaO-500, c) CaO-750 i d) CaO-900



d)

**Slika 4.7.** TG i DTA krive katalitičkih uzoraka na bazi CaO:

a) nekalcinirani CaO, b) CaO-500, c) CaO-750 i d) CaO-900

Kalcijum(II)-hidroksid i kalcijum karbonat mogu biti prisutni u polaznom CaO prekursoru i/ili mogu nastati tokomsinteze/pripreme katalizatora i njegovog testiranja u atmosferskim uslovima. Temperature ovih termijskih promena i/ili razgradnji su nešto niže u odnosu na one prikazane u literaturu ranije[129,137].

Međutim, očigledno je da su temperature razgradnje kalcijum(II)-hidroksida i kalcijum karbonata pomerene ka višim temperaturama paralelno sa porastom temperature aktivacije konkretnih uzoraka katalizatora. Ovo je u saglasnosti sa termijskom stabilizacijom katalitičkih materijala na bazi CaO. U prilog prethodno izloženom, na TG krivama se vide tri gubitka mase koji odgovaraju desorpciji fizisorbovane vode na površini katalizatora, zatim pomenutoj dehidroksilaciji i dekarbonizaciji. Procentualno izraženo, gubitak mase povezan sa razgradnjom hidroksida, izraženo samo kod nekalcinisanog uzorka CaO (oko 65%), dok je gubitak mase koji odgovara dekompoziciji karbonata oko 8%. Jasno je, da što je veća temperatura kalcinacije/aktivacije, manji procentualni gubitak mase kalcijum(II)-hidroksida i karbonata treba očekivati kod CaO katalizatora.

Na osnovu termograma (slika 4.3.), sledi da procentualni gubitak mase od razgradnje hidroksida iz uzorka CaO-500 iznosi 10-15% i karbonata oko 5%. CaO uzorci kalcinirani na višim temperaturama poseduju daleko manje količine hidroksida i karbonata. Ovi rezultati su

u saglasnosti sa prikazanim XRD rezultatima (tabela 4.2, slika 4.2). Naime, kristalne faze kalcijum(II)-hidroksida i kalcijum karbonata su detektovane u nekalcinisanom CaO uzorku, a samo mala količina karbonatnekristane faze u uzorku CaO-500 (oko 5% na osnovu TGrezultata). Ovo je očekivano imajući u vidu da hemijske vrste prisutne u manjem procentu od 5% ne mogu biti detektovane XRD-om. Dobijeni XRD i TG/DTA rezultati su potpuno u saglasnosti.

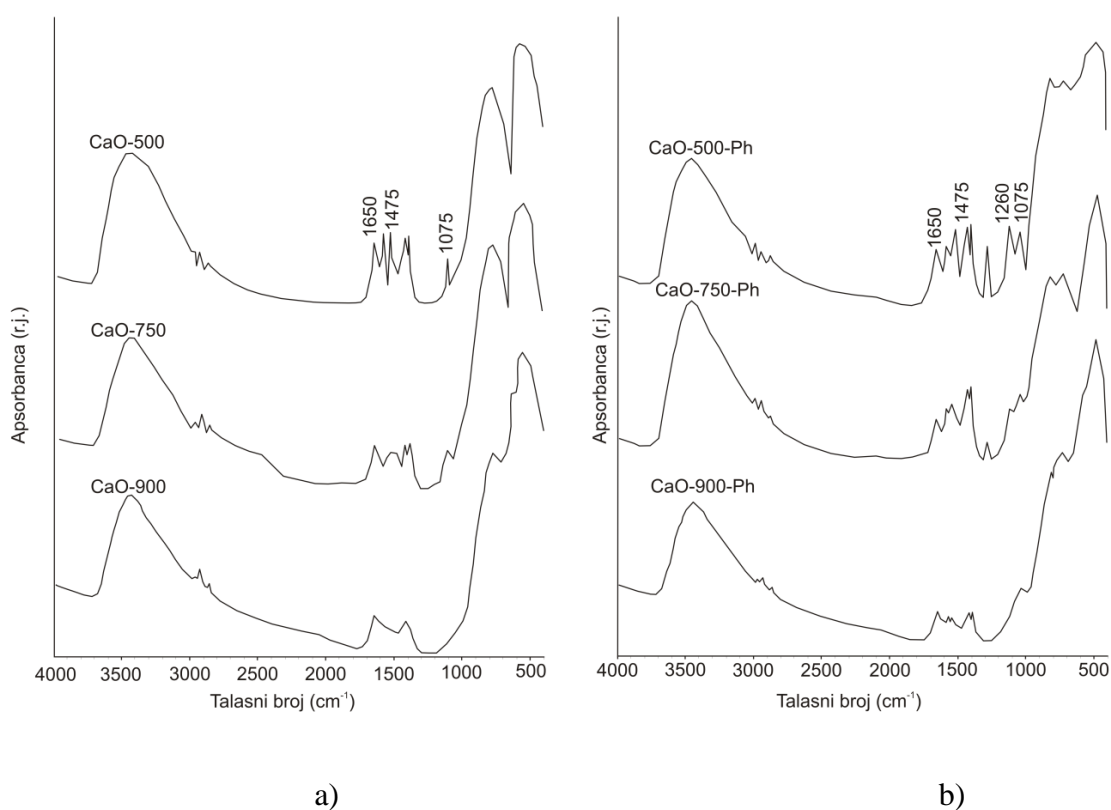
Verujemo da je čistoća CaO-katalizatora najbitnijipojedinačnifaktor koji određuje katalitičku aktivnost u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, ali takođe mislimo da male količine  $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{CaCO}_3$  (manje od 5%) neće značajno negativno uticati na efikasnost katalizatora. Međutim, neki autori su striktnijeg mišljenja u vezi sa objašnjenjem deaktivacije CaO katalizatora usled prisustva kalcijum karbonata u katalizatoru. Oni, takođe, tvrde da se ostvaruje samo minorna katalitička aktivnost ukoliko je prisutan kalcijum(II)-hidroksid u katalizatoru [132,133]. Naime, nakon atmosferske kalcinacije uzoraka CaO katalizatora, primećena je deaktivacija ovih katalizatora u kontaktu sa vazduhom i adsorpcijom  $\text{CO}_2$  [138].

#### **4.1.4. Površinska svojstva katalizatora**

Uzorci CaO katalizatora kalcinisani na različitim temperaturama su analizirani FTIR spektroskopskom metodom pre i nakon izlaganja parama fenola. Ovo je izvršeno u cilju utvrđivanja bazne prirode/svojstava CaO katalizatora, zapravo, relevantnih katalitičkih osobina za transesterifikaciju suncokretovog ulja. Fenol, blaga kiselina, odabran je da bude probno jedinjenje za procenu (aktivnih) baznih katalitičkih centara na površini katalizatora [139]. Uočene su razlike u FTIR spektrima fenola adsorbovanog na površini CaO uzoraka različito termijski (pre)tretiranih katalizatora (slika 4.4). Fenol može interagovati sa baznim centrima na površini katalizatora putem/preko disocijativne adsorpcije pri čemu verovatno nastaje  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  [140], ato u zavisnosti od prisustva i jačine baznih katalitičkih centara. Tako, fenol može biti molekulski fizesorbovan na međusobno mrežnopovezanim kiseonikovim atomima i/ili hemisorbovan u formi fenolatnih jona.

Vibracione trake u oblasti  $1270\text{-}1150\text{cm}^{-1}$  su pripisane OH-grupama direktno vezanim za aromatični prsten fenola [141]. Ove vibracione trake su detektovane u FTIR spektrima CaO katalizatora tretiranih na nižim aktivacionim temperaturama (500 i  $750^\circ\text{C}$ ). Jasno prisustvo ovih vibracija na FTIR spektru uzorka CaO-500 i takođe, vibracije manjeg intenziteta na FTIR spektru uzorka CaO-750, ukazuju na moguću fizesorpciju fenola u

molekulskom obliku. Pretpostavljamo da takva adsorpcija fenola može biti povezana sa postojanjem specifične vrste baznih centara relativno male jačine. Sa druge strane, potpuno odsustvo ovih traka na FTIR spektru CaO-900 katalizatora, ukazuje na verovatnu disocijativnu adsorpciju fenola na baznim centrima najveće jačine i/ili druge vrste baznosti. Pretpostavljamo da se javlja deprotonacija fenola na jakim baznim centrima koja dalje vodi do nastanka fenolata koji se vezuju na površinske katjoneoksida metala. Naši rezultati su uporedivi sa prethodno objavljenim minimalnim temperaturama za nastanak maksimalne količine electron-donorskih centara/baznih centara na površini CaO; pomenuti literaturni podaci navode temperaturu od 700°C [142]. U našim eksperimentima, ova temperatura je nešto viša, konkretno, 750°C.



**Slika 4.8.** FTIR spektri CaO katalizatora:

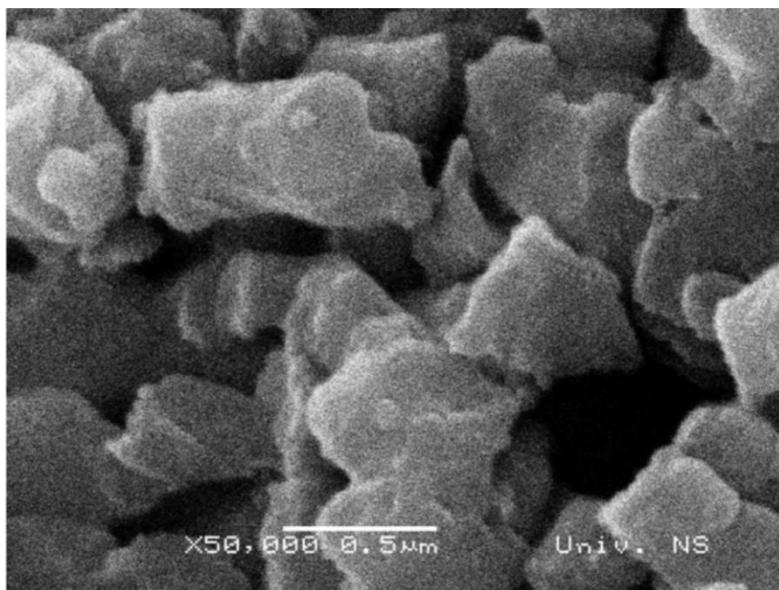
a) sveži CaO-T katalizatori i b) CaO-T katalizatori nakon adsorpcije fenola

Veći intenziteti vibracionih traka OH-grupa (na oko 1650  $\text{cm}^{-1}$ ), poreklom od fisisorbovane vode u CaO uzorcima kalciniranim na nižim temperaturama (500 i 750°C), ukazuju na interakciju CaO sa većom zapreminom vode/vlage pre kalcinacije. Ovi podaci su u skladu sa TG rezultatima.

FTIR trake na oko 1475 i 1075  $\text{cm}^{-1}$ , koje se pripisuju simetričnim i asimetričnim istežućim vibracijama O-C-O veza monodentatnog karbonata [128], vidljive su u uzorcima CaO kalciniranim na nižim temperaturama (CaO-500 i CaO-750). Veći intenzitet ovih vibracija je uočen kod CaO-500 uzorka katalizatora. Nedostatak pomenutih traka u uzorku CaO-900 ukazuje na odsustvo karbonata ili prisustvo neznatnih količina karbonata na površini CaO-900 uzorka katalizatora. Sve ovo je u saglasnosti sa TG/DTA uzorcima u našim istraživanjima (slika 4.3.).

#### ***4.1.5. Morfološka svojstva katalizatora***

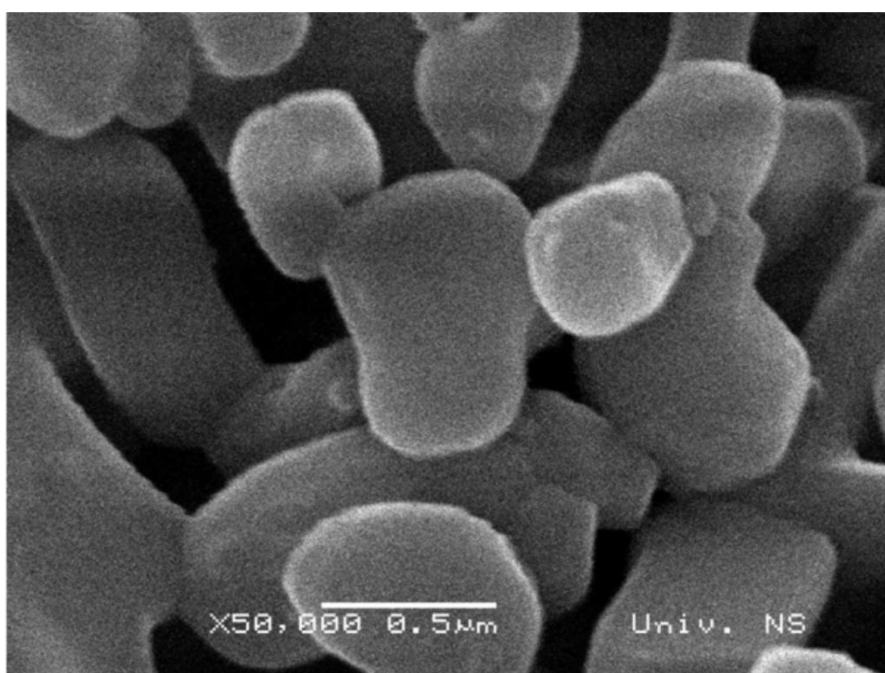
SEM prikazi uzoraka CaO katalizatora pokazuju smanjenje veličina čestica istovremeno sa povećanjem dimenzija pora nakon termijske aktivacije katalizatora (slika 4.5.). Nekalcinisan uzorak CaO poseduje slabije definisane čestice većih dimenzija na površini, koje su okružene porama manjih dimenzija. Nasuprot tome, nakon kalcinacije uzorka CaO na 500°C, dobijaju se jasno definisani kristaliti nano-dimenzija što je praćeno pojavom većih pora. Ovi rezultati odgovaraju dobijenim XRD podacima za postojeće/detektovane kristalne faze i izračunate veličine čestica (tabela 4.2.). Tako razvijen sistem pora ne uzrokuje unutrašnja difuziona ograničenja za molekule triglicerida u njihovoj interakciji sa katalitički aktivnim centrima. Nakon reakcije dolazi do koalescencije katalitičkog materijala, i čestice CaO katalizatora se reorganizuju u agregate nalik kolačićima, lepljive strukture. Ove promene u morfologiji katalizatora na tzv. bulk nivou, vode ka deaktivaciji katalizatora blokiranjem kontakta između katalitički aktivnih centara i reaktanata.



a)

**Slika 4.9.** SEM prikazi:

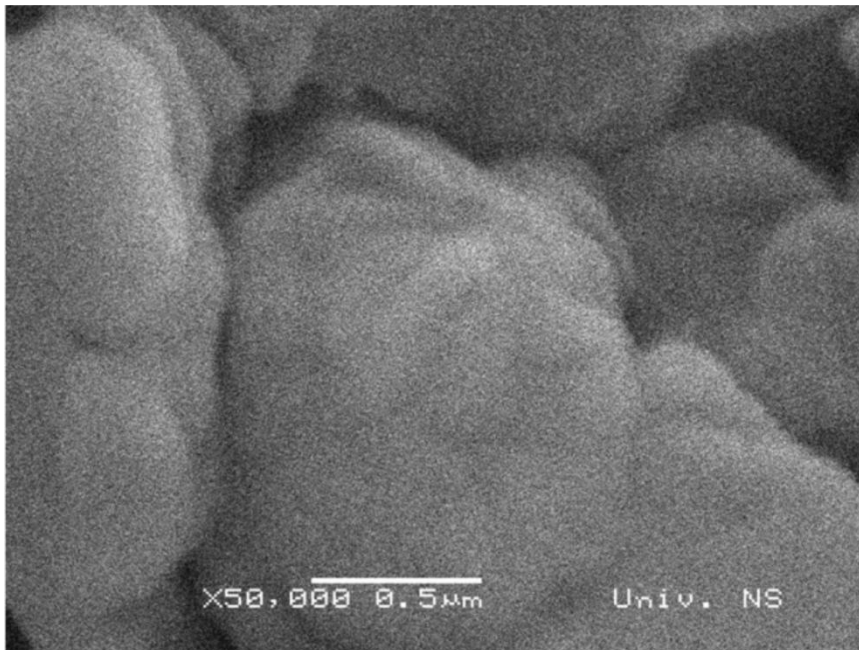
a) nekalcinisanog CaO, b) CaO-500 i korišćenog CaO-900 katalizatora



b)

**Slika 4.10.** SEM prikazi:

a) nekalcinisanog CaO, b) CaO-500 i korišćenog CaO-900 katalizatora



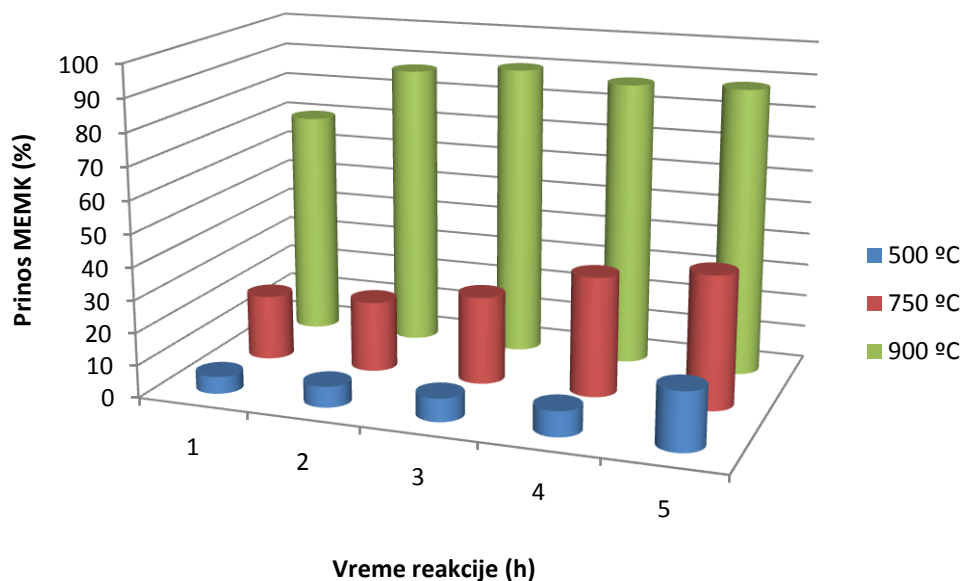
c)

**Slika 4.11.** SEM prikazi:

a) nekalcinisanog CaO, b) CaO-500 i korišćenog CaO-900 katalizatora

#### ***4.1.6. Korelacija struktura-aktivnost katalizatora u test reakciji***

Reakcija transesterifikacije se najčešće izvodi na atmosferskom pritisku uz ograničenje temperature procesa, koja je limitirana temperaturom ključanja korišćenog alkohola. Stoga, temperatura reakcije ne može biti viša od temperature ključanja metanola pri atmosferskom pritisku. Ukoliko dolazi do intenzivnog isparavanja metanola doći će i do značajnog smanjenja prinosa metil-estara viših masnih kiselina (MEMK).



**Slika 4.12.** Prinos MEMK u zavisnosti od vremena reakcije na CaO-T katalizatorima

Slika 4.6. prikazuje prinos MEMK u funkciji od vremena reakcije na atmosferskom pritisku i temperaturi ključanja metanola u reakciji katalizovanoj CaO katalizatorima aktiviranim na različitim temperaturama.

Maksimalni prinos MEMK, iznad 90% (do 93%), ostvaren je primenom katalizatora CaO-900 nakon samo 2h reakcije. Nakon toga je uspostavljena i održavana ravnoteža tokom naredna 4h reakcionog procesa. Duplo manji MEMK prinos se postiže za 5 h korišćenjem CaO-750 katalizatora, i konačno, sasvim nezadovoljavajući prinos od 18% se postiže nakon 5h reakcije primenom CaO-500 katalizatora.

Navedeno ukazuje da se ravnotežno stanje postiže znatno sporije kod primene katalizatora aktiviranih na nižim temperaturama. Verovatno je razlog ovome indukcionim period neophodan za nastanak aktivnih faza katalizatora [133,143], koji je praćen porastom brzine reakcije i/ili prinosa MEMK sa intenzivnijom penetracijom reaktanata do katalitički aktivnih centara tokom procesa proizvodnje biodizela.

Katalitička aktivnost CaO raste sa porastom temperature kalcinacije (slika 4.6.). Optimalna temperatura kalcinacije u našem istraživanju je 900°C, što je u saglasnosti sa rezultatima Kouzu-a i saradnika [133,144]. Ovi autori su objavili da je baznost katalizatora od suštinskog značaja za aktivnost katalizatora na bazi CaO. Sa druge strane, mi pretpostavljamo da nije samo baznost od esencijalnog značaja za optimalnu katalitičku efikasnost, već je

neophodan odgovarajući pozitivan odnos/balans brojnih fizičko-hemijskih svojstava katalizatora - specifične površine i sistema pora, prisustvo aktivne CaO kristalne faze kritičnih dimenzija kristalita, ukupna baznost i dva tipa katalitički aktivnih baznih centara. Osim toga, smatramo da su ove fizičko-hemijske karakteristike katalizatora bitno određene temperaturama kalcinacije/aktivacije katalitičkog materijala na bazi CaO.

Naši rezultati koji se odnose na određivanje optimalne temperature kalcinacije/aktivacije se razlikuju od rezultata nekih autora [145-147]; razlog tome može biti činjenica da su korišćeni različiti prekursori CaO katalizatora u odnosu na jedinjenje upotrebjeno u ovom istraživanju. Šta više, u našem slučaju, temperatura kalcinacije ispod 900°C nije dovoljna da dođe do formiranja aktivne kristalne faze i aktivacije površinskih baznih centara, dok temperature iznad 900°C mogu dovesti do neželjenog sinterovanja katalitičkog materijala, samim tim i do promene u površinskoj morfologiji i veličini čestica.

Uspostavljanjem korelacije između teksturalnih, termijskih, strukturnih, kiselo-baznih i morfoloških osobina katalizatora, različito termijski aktiviranih, i njihove katalitičke aktivnosti, može se utvrditi da fizičko-hemijske karakteristike katalizatora imaju veoma značajan uticaj na konačnu katalitičku aktivnost u reakciji transesterifikacije. Utvrdili smo direktnu vezu između tipa poroznog sistema, karakteristične CaO kristalne faze i veličine kristalita (do 25 nm), minimalnog masenog udela CaO faze u finalnom katalizatoru, ukupne baznosti katalizatora i katalitičke aktivnosti i/ili efikasnosti.

Prvo, tvrdimo da postoji direktna veza između specifične površine katalizatora i katalitičke aktivnosti; međutim, ova osobina nije ključna za izražavanje katalitičke aktivnosti. Naime, mezopore i granične mezo-makropore mogu biti od esencijalne važnosti za kontakt triglicerida sa katalitičkim aktivnim centrima. Kristalna faza CaO sa manje od 5% hidroksida i karbonata pokazuje veoma visoku katalitičku aktivnost. Kalcinacija katalitičkog materijala na višim temperaturama dovodi do formiranja većeg broja CaO kristalita u matriksu katalizatora što utiče na gustinu baznih centara potrebnih za katalitički aktivne centre.

Važno je naglasiti da je moguće postojanje dve vrste katalitički aktivnih baznih centara: veoma jaki bazni centri (adsorbovani fenolati) i manje jaki ili slabi bazni centri (adsorbovan molekularni fenol). Konačno, verujemo da jačina površinskih katalitički aktivnih baznih centara igra vitalnu ulogu za postizanje efikasnosti katalizatora.



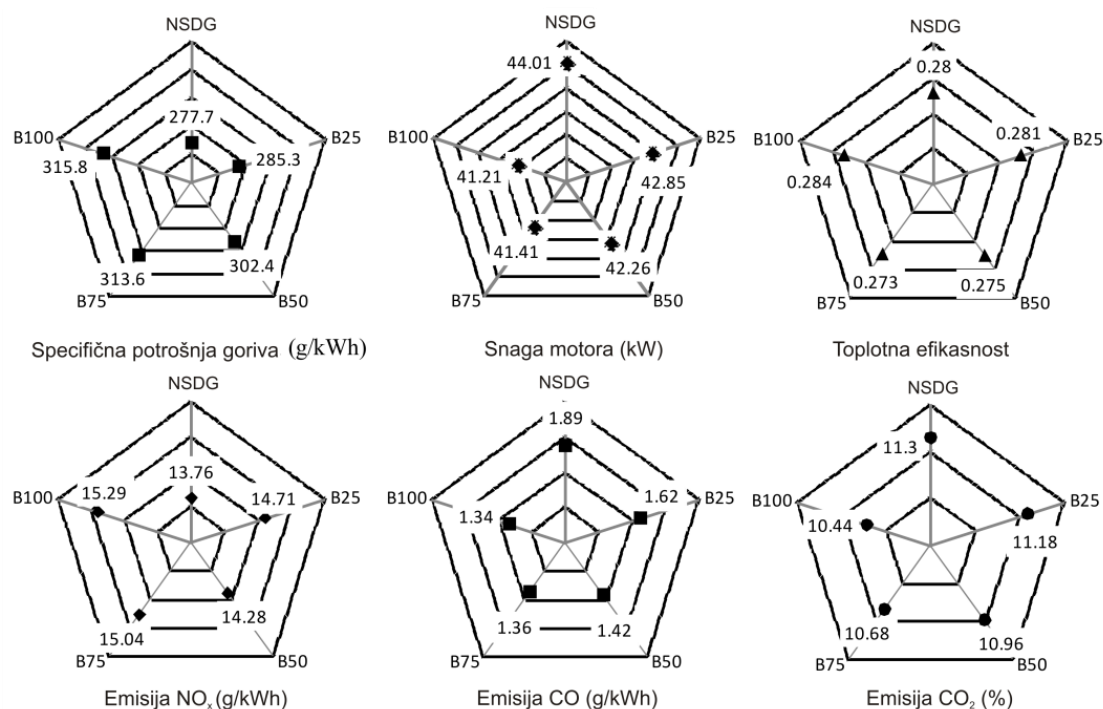
## 4.2. Korišćenje smeša konvencionalnog dizel i biodizel goriva

### 4.2.1. Osobine goriva –konvencionalnog dizel i biodizel goriva

Konvencionalno komercijalno fosilno dizel gorivo je poređeno sa smešama biodizel goriva u cilju određivanja radnih performansi motora i emisije izduvnih gasova. Osim navedenog, dizel gorivo sa niskim sadržajem sumpora (NSDG) (poreklom iz Rafinerije Novi Sad) je odabrano za istraživanje na temu određivanja radnih performansi motora, emisije NO<sub>x</sub> i CO<sub>x</sub> gasova. Biodizel dobijen primenom CaO katalizatora, aktiviranog na 900°C, iz suncokretovog ulja je namešan sa komercijalnim dizel gorivom u različitim odnosima. Izabrane smeše biodizela su: B25 koja sadrži 25% biodizela i 75% dizel goriva; B50, B75 i konačno, B100 (čist biodizel kao gorivo). Na osnovu do sada objavljenih izveštaja da i samo 2% biodizela u smeši može uticati na smanjenje emisije izduvnih gasova i na neke osobine goriva [148], očekivano je da već (naša) smeša sa 25% biodizela utiče na emisiju izduvnih gasova i da poboljšava gorivatska svojstva (slika 4.7. i tabele 4.3 i 4.4). Uzorak B100, takođe, može obezbediti/garantovati pomenute prednosti (tabele 4.3 i 4.4); potpuna zamena dizel goriva biodizelom je moguća ako biodizel postane dostupan u potrebnim količinama/zapreminama sa prihvatljivom cenom na tržištu [148,149].

**Tabela 4.3.** Gorivatska svojstva biodizela i NSDG

Gorivatsko svojstvo	Jedinica	Standardna vrednost	Vrednost	
			B100	NSDG
tačka paljenja	°C	Min 101	154	65
Filtrabilnost	°C	Max -5	-4	-19
sadržaj sumpora	mg/kg	Max 10	0,81	8,2
sadržaj vode	mg/kg	Max 500	279	60
cetanski indeks	-	>51	51,8	49,7
toplotna vrednost	MJkg <sup>-1</sup>	-	40,35	46,29



**Slika 4.13.** Emisija tzv. gasova staklene bašte i radne performanse motora

Laboratorijski dobijen/sintetisan biodizel (B100) poseduje bolja gorivatska svojstva u odnosu na NSDG gorivo sa svim karakteristikama u dozvoljenim granicama (tabela 4.3.). Naime, filtrabilnost B100 je bliža graničnoj vrednosti nego kod NSDG goriva, sadržaj sumpora je jedan red veličine niži kod B100 uzorka, i konačno, cetanski indeks je značajno viši za B100 gorivo u odnosu na NSDG gorivo. Cetanski indeks i filtrabilnost dizel goriva su ključne karakteristike koje su bitno određene hemijskim sastavom sirovine – sadržajem viših masnih kiselina. Izmerena vrednost cetanskog indeksa B100 je viša od standardne vrednosti (50-51), ovo može biti povezano sa visokim sadržajem nezasićenih masnih kiselina (oleinska i linoleinska, do 87%). Suprotno tome, filtrabilnost može biti u vezi sa količinom mono nezasićenih kiselina u sirovini, od kojih je oleinska kiselina najznačajnija, jer rastvara zasićene estre [140].

**Tabela 4.4.** Odabrana gorivatska svojstva smeša biodizela

Gorivatsko svojstvo	Jedinica	Vrednost		
		B25	B50	B75
gustina na 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	849,7	861,1	872,6

Viskoznost	mm <sup>2</sup> /s	3,21	3,44	3,68
tačka paljenja	°C	98	114	132
sadržaj sumpora	mg/kg	6,4	4,5	2,7
sadržaj vode	mg/kg	171	219	253
toplotna vrednost	MJkg <sup>-1</sup>	44,83	43,29	41,70

Karakteristike različitih smeša biodizela (tabela 4.4.), dobijenih iz iste sirovine i primenom ovde razvijenog CaO katalizatora, ali sa različitim odnosom dizela i biodizela, ukazuju da veći udeo biodizela dovodi do boljih gorivatskih svojstava, koji su u saglasnosti sa sa EU standardima [107]. Navedeno se posebno odnosi na niži sadržaj sumpora, veću viskoznost i tačku paljenja smeša biodizela. Ove osobine su direktno povezane sa udelom biodizela namešanog u svaku smešu goriva posebno.

#### 4.2.2. Emisija CO<sub>x</sub> i NO<sub>x</sub> gasovairadne performanse motora

Emisija tzv. “gasova staklene” bašte iz NSDG goriva i smeša biodizela je prikazana na slici 4.7. Povećanje udela biodizela u smeši gorivaznačajno smanjuje emisiju CO<sub>2</sub> gasa. Ovo je lako objašnjivo imajući u vidu niži sadržaj ugljenika u biodizelu u odnosu na fosilno dizel gorivo (slika 4.7.). Sa druge strane, pomenuto smanjenje dovodi do smanjenja u efikasnosti sagorevanja goriva. Glavni razlog smanjenja efikasnosti sagorevanja je veća kinematska viskoznost smeša sa većim sadržajem biodizela. Povećanje kinematske viskoznosti u manjoj meri pozitivno utiče na radne karakteristike motora, ali generalno ima negativan uticaj na kvalitet sagorevanja goriva. Viskoznost je bitan parametar koji određuje kvalitet dizel goriva i njegovu sposobnost atomizacije, kao i lakoće ubrizgavanja u motor, pre svega na niskim temperaturama.

Povećanje udela biodizela u smeši dovodi do smanjenja emisijeCO gasa (slika 4.7.). Najveća emisija CO je zabeležena kod NSDG goriva, dok je najniža vrednostemisije zabeležena kod B100. Jedan od razloga za ovo smanjenje je pomenuto povećanje kinematske viskoznosti. Drugi razlog može biti to što biodizel ima veći sadržaj kiseonika što može doprineti potpunijem sagorevanju.

Sa druge strane, povećanje udela biodizela u smeši dovodi do povećanja emisije NO<sub>x</sub>gasovado izvesnog nivoa (slika 4.7.). Emisija NO<sub>x</sub> gasova, takođe, raste sa porastom temperature produkata sagorevanja. Na emisiju NO<sub>x</sub> gasova utiču - temperatura sagorevanja,

maksimalni pritisak, vreme procesa i koncentracija kiseonika. Najverovatnije je da ova emisija zavisi i od osobina sirovine korišćene za dobijanje biodizela.

Naši rezultati za emisiju tzv. “gasova staklene bašte” pokazuju redukciju sadržaja CO<sub>2</sub> za 7,60% i 29,10% za smanjenje emisije CO, kao i povećanje emisije NO<sub>x</sub> za 11,12%. Generalno je poznato da ovi gasovi dovode do pojave tzv. globalnog zagrevanja. Čvrsto verujemo da ako bi se koristili obnovljivi izvori energije u budućnosti, pogotovo za potrebe transporta, dodatno bi se smanjila emisija gasova staklene bašte. Slična očekivanja su prikazana na primeru proizvodnje i korišćenja biodizela u Aziji [142,148].

Pri korišćenju NSDG goriva, snaga motora iznosi 44,01 kW na 2200 o/min. Pripremljene i testirane smeše B25-B100 daju snagu u rasponu od 42,85 do 41,21 kW, respektivno (slika 4.7.). Gustina goriva dobijenih mešanjem biodizela i NSDG gorivom, raste sa dodatkom biodizela. Blagi porast kinematske viskoznosti pozitivno utiče na radne karakteristike motora [143].

Najniža specifična potrošnja goriva je dobijena primenom NSDG goriva, dok potrošnja goriva raste sa porastom udela biodizela u smeši. Stoga, kada dizel motor radi na B100, najveća je potrošnja goriva (slika 4.7.). Ovo povećanje može biti objašnjeno nižom toplotnom vrednošću i većom gustinom gorivnih smeša sa većim sadržajem biodizela.

Sve testirane smeše biodizela imaju veću termijsku efikasnost/vrednost od NSDG goriva (slika 4.7.). Nasuprot nižoj toplotnoj vrednosti i povećanoj specifičnoj potrošnji goriva, kod svih goriva sa višim sadržajem biodizela, rasla je termijska efikasnost, što omogućava potpunije sagorevanje goriva u motoru. Veći cetanski indeks dovodi do kraćeg odlaganja u sagorevanju goriva što dovodi do dužeg vremena za potpuno sagorevanje [143].

#### ***4.2.3. Odabrana esencijalna svojstva sintetisanog biodizela***

Selektovane suštinske fizičke i hemijske osobine dobijenog biodizela su prikazane u tabeli 4.5., uporedno sa odgovarajućim osobinama sirovine. Sličan masno-kiselinski sastav sirovine i proizvoda je u saglasnosti sa poznatom činjenicom da kvalitet biodizela bitno zavisi od prirode sirovine. I proizvod-biodizel i sirovinakaracterišu se velikim udelom nezasićenih kiselina, što uzrokuje veliku vrednost stepena nezasićenja proizvoda. Osim toga, slične osobine među dobijenim proizvodima transesterifikacije, primenom različitih reakcionih uslova, odgovaraju činjenici da ni katalizator, ni reakcioni uslovi, ne favorizuju nastanak bilo koje specifične vrste estara. Kao što je rečeno, masno-kiselinski sastav sirovine ima važan

uticaj na pojedine esencijalne parametre biodizela, poput viskoznosti, cetanskog broja/indeksa i niskotemperaturnih karakteristika. Jodni broj, koji imana vedenu vrednost za biodizel gorivo dobijeno iz suncokretovog ulja, prelazi limitiranu vrednost jodnog broja predviđenu od strane EU (UNE-EN 14214). Viskozitet je jedan od najbitnijih parametara koji određuju kvalitet dizel goriva u smislu njihove sposobnosti „atomizacije“, te ubrizgavanja u motor, pogotovo na niskim temperaturama. Vrednosti viskoznosti prikazane u tabeli 4.5. su u skladu sa činjenicom da je viskoznost biodizela za jedan red veličine niža nego viskoznost polaznog ulja-sirovine. U ovom konkretnom slučaju, međutim, ne dolazi do značajnijeg smanjenja viskoznosti nakon transesterifikacije zbog blago povećanog sadržaja mono-nezasićenih (C18:1) i smanjenja sadržaja nezasićenih (C18:2) kiselina u MEMK u odnosu na sirovinu.

**Tabela 4.5.** Karakteristike sirovine i metil-estara u proizvodu

<b>Osobina</b>	<b>Komercijalno suncokretovo ulje</b>	<b>Metil-estri*</b>
Gustina (na 15°C), kg/m <sup>3</sup>	922,2	888,4
Indeks refrakcije	1,467	-
Jodni broj, g J <sub>2</sub> /100 g	-	132
Saponifikacioni broj, mg KOH/g	194	200
Kinematska viskoznost (na 40°C), mm <sup>2</sup> /s	33,4	4,4
Kiselinski broj, mg KOH/g	0,5	0,3
Cetanski indeks	-	44
Tačka magljenja, °C	-	-1

Filtrabilnost, °C	-	-3
Masno kiselinski sastav, mas. %		
Palmitinska C16:0		
Stearinska C18:0	7,1	6,8
Oleinska C18:1	4,8	3,7
Linolna C18:2	22,6	25,9
Linolenska C18:3	65,5	63,2
Gadoleinska C22:1	-	0,1
Behenska C22:0	-	0,2
Zasićene	-	0,1
Mononezasićene	11,9	10,6
Polinezasićene	22,6	26,1
DU	65,5	63,3
		152,7

\*Parametri reakcije za uzorkovane metil-estre: temperatura 100°C, vreme 3 h

Cetanski broj je, takođe, važan pokazatelj kvaliteta paljenja dizel goriva. Dobijena relativno niska vrednost je u okviru uobičajenih opsega vrednosti za metil-estre koji potiču od konkretno navedene sirovine. Pošto predviđanja cetanskog broja obično nisu moguća za nekonvencionalna goriva kao što je biodizel, u konkretnom slučaju je cetanski indeks, koji se zasniva na saponifikacionom i jodnom broju, ovde prikazan, kao alternativna „ne-motorna“ vrednost, koja karakteriše osobine sagorevanja biodizela. Vrednost cetanskog indeksa niža od 46, koja je određena kao najniža standardna vrednost, može biti povezana sa znatnim sadržajem nezasićenih komponenti, i prisustvom npr. linolenske kiseline. Sa druge strane, dobre niskotemperaturne karakteristike prikazane, kao npr. filtrabilnost su povezane sa značajnim sadržajem mononezasićenih komponenti u okviru ukupnog sadržaja nezasićenih jedinjenja. Naime, oleinska kiselina se ponaša kao rastvarač u kojoj se rastvaraju zasićeni estri.

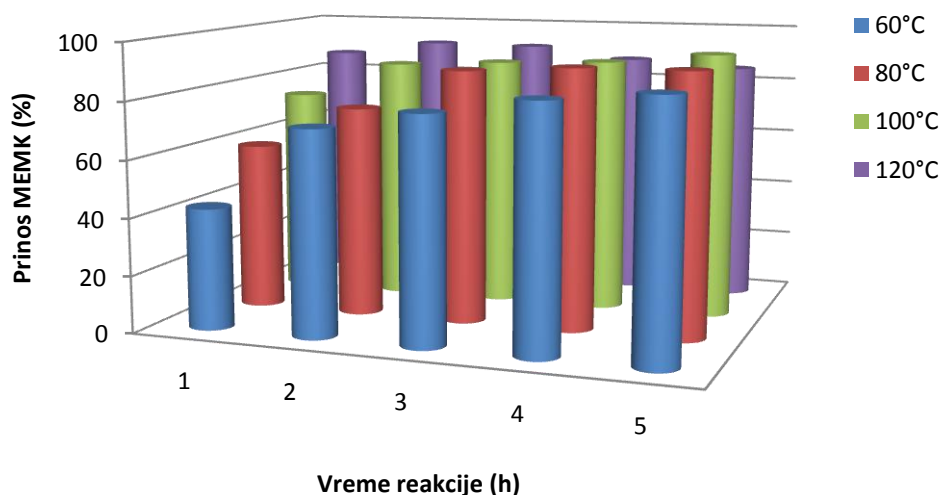
### **4.3. Efikasnost CaO katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja pri različitim reakcionim uslovima**

#### **4.3.1. Uticaj temperature reakcije na prinos MEMK**

Temperatura reakcije transesterifikacije je varirana u opsegu od 60 do 120°C. Prinos MEMK raste sa porastom radne temperature do 100°C, a zatim opada na temperaturi od 120°C, što je praćeno sa vremenom reakcije (slika 4.8.). Brzina reakcije je relativno mala na

niskim temperaturama reakcije, pri čemu je naročito mala na radnoj temperaturi od 60°C koja je niža od temperature ključanja metanola. Optimalna temperatura reakcije/procesa je 100°C, kada prinos MEMK raste tokom čitavog odvijanja reakcionog procesa, što je praćeno samo blagim padom prinosa nakon 5 h. U sintezi biodizela na heterogenom katalizatoru (CaO), reakcija se odigrava u višefaznom sistemu, tečno-tečno-čvrsto (npr. ulje-metanol-katalizator), pri čemu reakcija može biti usporena usled difuzionih ograničenja na površini/međupovršinama (na kontaktima) između različitih faza, te ograničenja procesa prenosa mase [144]. Generalno, na višim temperaturama reakcije metanol isparava i formira mehuriće koji mogu uticati na brzinu reakcije u trofaznom sistemu, kao u našem slučaju na 120°C. Pored toga, temperatura reakcije može uticati na gustinu biljnog ulja i dobijenog biodizela. Zbog toga, temperatura može indirektno uticati na višefazni sistem reakcione smeše, te zatim na brzinu reakcije. Slično kao u rezultatima Patilai saradnika [145], pronašli smo da je optimalna temperatura reakcije 100°C za transesterifikaciju biljnog ulja.

Odabrali smo CaO-900 katalizator za primenu u transesterifikaciji suncokretovog ulja zbog toga što smo prethodno utvrdili značajnu korelaciju između pozitivnih strukturnih karakteristika CaO i katalitičke aktivnosti u test-reakciji. Naime, tvrdimo da postoji direktna relacija između povoljnih teksturalnih osobina katalizatora (tip poroznog sistema i specifična površina), esencijalne CaO kristalne faze i veličine kristalita od 25 nm, vrste i jačine baznosti katalitički aktivnih baznih centara [146,147].

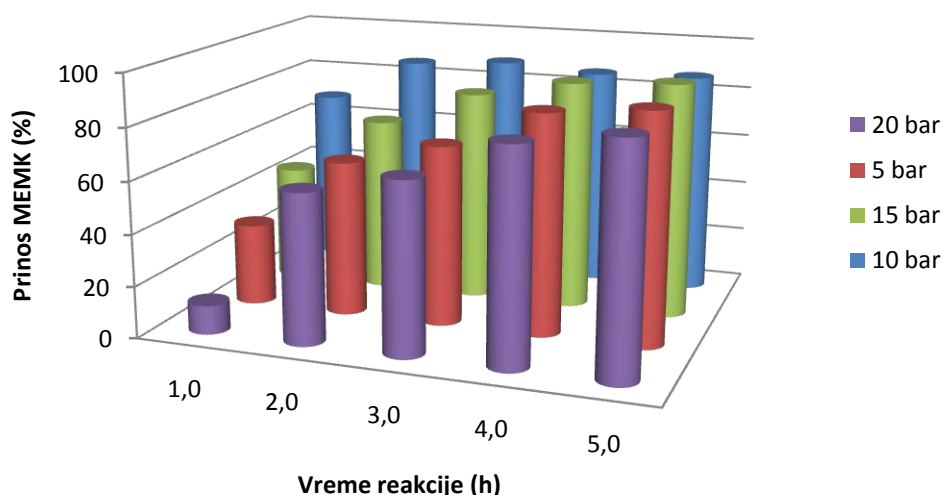


**Slika 4.8.** Zavisnost prinosa MEMK od temperature reakcije i vremena procesa

### 4.3.2. Uticaj pritiska na prinos MEMK

Pritisak reakcije je variran u opsegu od 5 do 20 bar-a na temperaturi reakcije 80°C. Nakon prvih 4h reakcije, MEMK raste sa porastom pritiska reakcije do 15 bar, viši je kada je primenjen pritisak od 10 bar u odnosu na reakciju vođenu pod pritiskom od 15 bar (slika 4.9.). Prinos MEMK je najveći kada je primenjen pritisak od 15 bar tokom poslednja 2 h reakcije. Brzina reakcije i prinos biodizela je relativno nizak pri najvišem primenjenom pritisku od 20 bar tokom celog toka reakcije.

Izgleda da uticaj pritiska reakije na prinos MEMK nije jednostavan već je višestruk. Naime, nakon 4 h toka reakcije, prinos MEMK nije isključivo pod uticajem pritiska reakcije [148]. Konverzija reaktanata u sintezi biodizela dostiže maksimum na 10 bar, dok dalje povećanje pritiska ima pre negativan uticaj.



Slika 4.9. Zavisnost prinosa MEMK od pritiska reakcije i vremena procesa

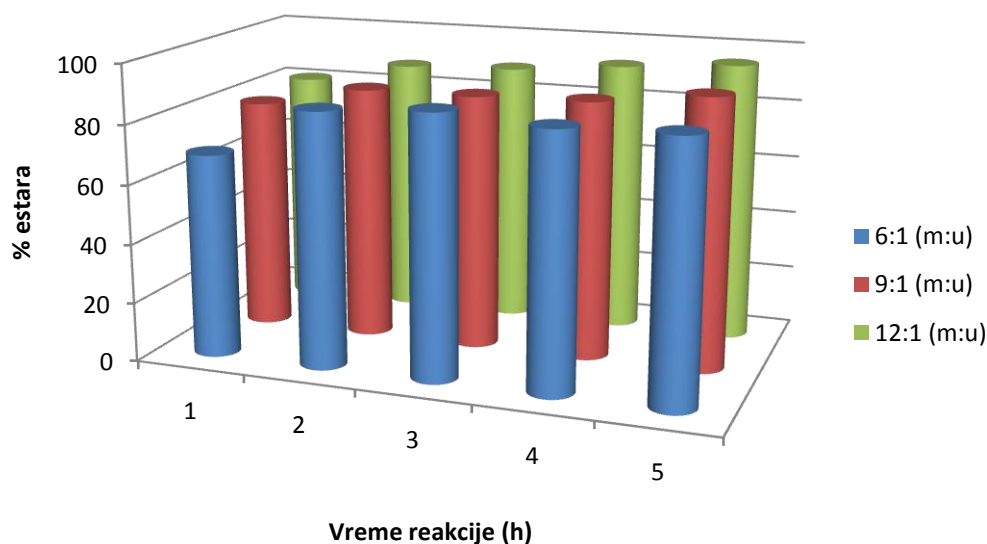
### 4.3.3. Uticaj molarnog odnosa reaktanata na prinos MEMK

Stehiometrijski molarni odnos reaktanata u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja sa metanolom, iznosi 3:1 u korist metanola. Ispitivanjem smo ustanovili da bi se ravnoteža reakcije pomerila u desnu stranu, odnosno povećao prinos metil-estara masnih kiselina, potrebno je koristiti višak metanola u odnosu na stehiometrijski odnos.



U cilju određivanja optimalnog molarnog odnosa metanola i ulja, izvodili smo reakcije na optimalnoj temperaturi i pritisku, uz variranje molarnog odnosa od 6:1, preko 9:1, do 12:1. Rezultati prinosa MEMK su prikazani na slici 4.10.

Iz priloženih rezultata se vidi da molarni odnos metanol :ulje ima veoma veliki uticaj na reakciju. Primećuje se da ovaj parametar procesa utiče na brzinu reakcije, jer već posle sat vremena reakcije, vide se značajne razlike u prinosu MEMK sa porastom udela metanola. Pored uticaja na brzinu, molarni odnos metanol : ulje bitno utiče i na prinos reakcije. Prema priloženim rezultatima (slika 4.10.), optimalni molarni odnos metanol :ulje, u našem slučaju je 12:1, što je i u saglasnosti sa drugim istraživanjima [149]. Generalno razmatrano, prinos MEMK raste sa porastom molarnog odnosa methanol : ulje, te ostvareni prinos MEMK iznosi 93% pri korišćenom molarnom odnosu 12 : 1 nakon 5 h reakcionog toka. Neproreagovani metanol iz reakcione smeše se može reciklirati, što zahteva odgovarajući utrošak energije, te (eventualno) ponovno koristiti. Pomenuto je dodatni razlog za neophodnost optimizacije molarnog odnosa reaktanata, jer utvrđivanjem optimalnog molarnog odnosa metanol : ulje, može se obezbediti ušteta energije i ostvarivanje visokih konverzija triglicerida u procesu transesterifikacije.

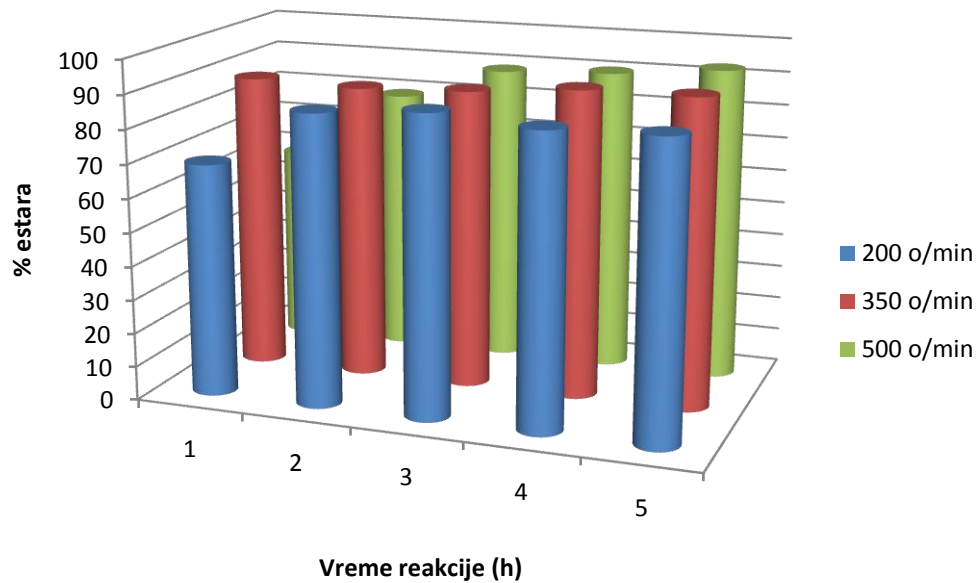


**Slika 4.10.** Promena sadržaja MEMK u produktu reakcije u funkciji od molarnog odnosa metanol/ulje i vremena tretmana; na temperaturi 80°C i pritisku 10 bar pri uslovima mešanja 350 o/min

#### **4.3.4. Uticaj brzine mešanja na prinos MEMK**

Kako reakcioni sistem pri reakciji transesterifikacije predstavlja višefazni sistem, mešanje je jedan od ključnih faktora koji utiče na brzinu i prinos reakcije. Ukoliko je nedovoljna brzina mešanja, kontakt između reaktanata i katalizatora neće biti odgovarajući, što će usporiti reakciju i smanjiti konačni prinos MEMK. Sa druge strane, ako je mešanje veoma intenzivno, usled velike brzine, postoji mogućnost da ne dođe do odgovarajućeg kontakta među reaktantima, što takođe ima negativan uticaj na tok reakcije. Stoga je neophodno naći optimalne uslove mešanja koji će omogućiti da dođe do kontakta među fazama, ali tako da brzina mešanja ne bude prevelika, te da bi se omogućio nesmetani kontakt reaktanata i katalizatora. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.11.

Pri brzini mešanja od 200 o/min reakcija je relativno spora uz nizak konačan prinos MEMK. Na osnovu iznetog sledi da to nije dovoljna brzina mešanja. Na 350 o/min, već u prvih sat vremena se dobija prinos MEMK kao nakon 5 h pri 200 o/min, što znači da je omogućen bolji kontakt između faza. Osim toga, prinos MEMK je приметно veći nakon 5 h reakcije gotovo pri svim brzinama mešanja. Kada je brzina mešanja 500 o/min nakon prvih sat vremena reakcije, prinos je manji i od onog ostvarenog u reakciji u kojoj je primenjena brzina mešanja od 200 o/min. Nakon 5 h reakcije, pri brzini mešanja od 500 o/min, prinos željenog proizvoda je neznatno veći nego pri mešanju od 350 o/min. Vidi se da je brzina mešanja od 500 o/min veća od optimalne, jer usporava reakciju na njenom početku. Iako je krajnji prinos MEMK, nakon 5 h reakcionog toka, relativno isti/uporediv pri 500 o/min sa prinosom kod mešanja od 350 o/min, zbog relativno sporijeg uspostavljanja ravnoteže, smatramo da brzina mešanja od 500 o/min nije odgovarajuća. Naime, pri ovoj brzini se ostvaruje dobar/blizak kontakt između faza, ali se takođe molekuli brzo odvođe iz reakcionog prostora – transferom/transportom proizvoda reakcije, tako da nema potrebe za korišćenjem ovolike brzine mešanja. Utvrdili smo da brzine mešanja do 500 o/min ne utiču bitno na ograničenje transfera mase i/ili toplote u reakciji, a da brzina mešanja od 500 o/min može neznatno da utiče na usporavanje procesa razmene mase u reakcionoj smeši, te samim time može uticati na smanjenje prinosa i brzine procesa. Rezultati druge grupe autora ukazuju da ni brzine mešanja preko 600 o/min ne utiču značajno na limitiranje procesa transfera mase ili energije/toplote, ali su te test-reakcije izvođene pri drugačijim ostalim parametrima procesa u odnosu na one upotrebljene u našim istraživanjima [150].



**Slika 4.11.** Promena sadržaja MEMK u produktu reakcije u funkciji broja obrtaja mešalice i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C

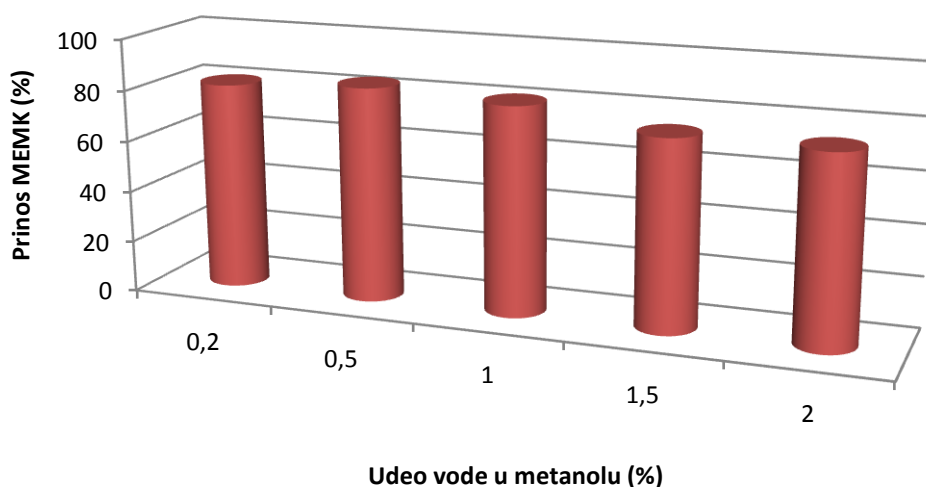
#### **4.3.5. Uticaj prisustva vlage/vode na prinos MEMK**

Istraživanjima smo utvrdili da vlaga može negativno da utiče na fizičko-hemijska svojstva katalizatora na bazi CaO i njegova katalitička svojstva u reakciji, te može izazvati njegovu deaktivaciju. Međutim, daljim proučavanjem mehanizma transesterifikacije biljnog ulja, vidi se da prisustvo vode/vlage u reakcionoj smeši može i pozitivno uticati na reakciju [149].

Naime, bazni centri na površini CaO kao čvrstog baznog katalizatora, mogu vezati proton iz vode pri čemu nastaje OH<sup>-</sup> jon na površini katalizatora. Dalje tokom reakcije OH<sup>-</sup> jon vezuje proton iz metanola pri čemu nastaje metoksidni anjon. Metoksidni anjon, takođe može nastati kada bazni centri katalizatora vežu proton iz metanola. Nastali metoksidni anjon dalje napada karbonilni C atom triglicerida, pri čemu nastaje tetraedarski intermedijer. Dalje, tetraedarski intermedijer vezuje proton sa površine katalizatora i potom reaguje sa metanolom uz nastajanje metoksidnog anjona. Na kraju, dolazi do preuređivanja tetraedarskog intermedijera pri čemu se dobijaju proizvodi reakcije, metil-estri viših masnih kiselina i glicerol. Prisustvo vode pomaže stvaranje metoksidnih anjona pomoću CaO koji predstavljaju aktivnu vrstu u reakciji transesterifikacije. Dodatkom malih količina vode, brzina reakcije se ubrzava i povećava konačni prinos reakcije. Da bi prisustvo vode imalo pozitivan efekat,

mora se odrediti optimalna količina vode u smeši, jer višak vode dovodi do hidrolize metil-estara masnih kiselina što vodi nastajanju sapuna [149].

Da bi odredili uticaj vode na prinos MEMK, izvedene su reakcije korišćenjem katalizatora kalcinisanog na 900°C, na temperaturi reakcije od 80°C, pri pritisku od 10 bar i brzini mešanja od 350 o/min. Prinos reakcije je određivan nakon 5h reakcije. Udeo vode u metanolu je variran od 0,2 do 2 mas.%. Rezultati su prikazani na slici 4.12.



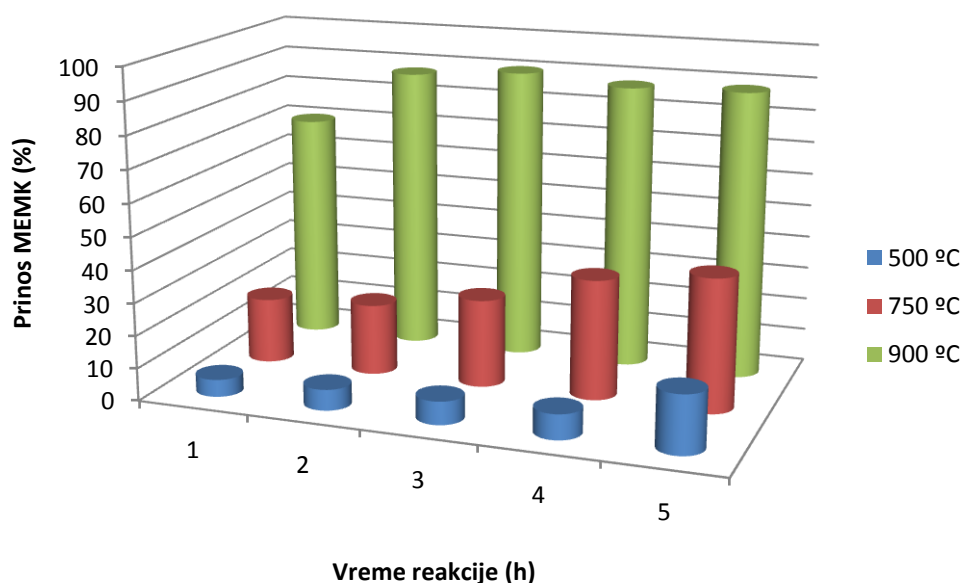
**Slika 4.12.** Uticaj vode na prinos MEMK

Rezultati pokazuju da blago povećanje sadržaja vode u reakcionoj smeši (0,5 do 1,0 %) povećava prinos reakcije, dok dalje povećanje udela vode ima negativan uticaj na konačan prinos reakcije. Za razliku od Liu-a i saradnika [149], u čijim rezultatima je utvrđen optimalni udeo vode od 2,8%, u našem slučaju pozitivan uticaj je izražen kada je prisutno 0,5% vode. Međutim, i u tom slučaju, konačni prinos je manji nego u slučaju reakcije kada nema vode u reakcionoj smeši. Na osnovu naših rezultata, možemo zaključiti da generalno gledano, prisustvo vode ima negativan uticaj na reakciju transesterifikacije jer smanjuje konačni prinos reakcije.

#### 4.3.6. Uticaj temperature aktivacije katalizatora na prinos MEMK

Uticaj temperature kalcinacije/aktivacije katalizatora je određivan korišćenjem katalizatora kalciniranih na 500, 750 i 900 °C. Rezultati su prikazani na slici 4.13.

Ove temperature kalcinacije/aktivacije katalizatora su izabrane na osnovu fizičko-hemijske karakterizacije katalizatora, gde se jasno vidi da se katalizatori kalcinirani na ovim temperaturama razlikuju po svojim karakteristikama.



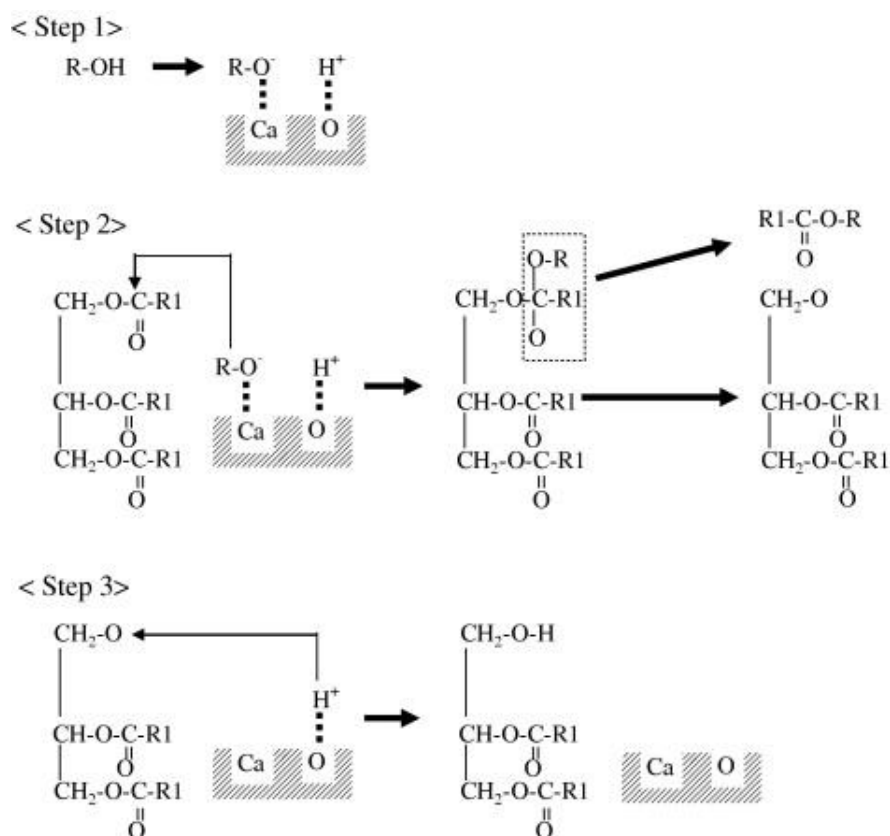
**Slika 4.13.** Promena sadržaja MEMK u produktu reakcije u funkciji temperature kalcinacije/aktivacije i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C

Na slici 4.13. se vidi da u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, prilikom korišćenja katalizatora kalcinisanog na 900°C, već posle 2 h dolazi do uspostavljanja ravnoteže i dobijanja maksimalnog prinosa metil-estara masnih kiselina. U ovom konkretnom slučaju, prinos MEMK je oko 90% nakon 3 h reakcije. Kod primene katalizatora kalciniranih na nižim temperaturama, potrebno je duže vreme reakcije da bi se postigao maksimalni prinos estara i u našem slučaju iznosi preko 4 h. Sa sniženjem temperature kalcinacije smanjuje se prinos reakcije, pa je tako nakon 5 h reakcije dobijeno oko 40% estara sa katalizatorom kalciniranim na 750°C i samo oko 18% sa katalizatorom kalciniranim na 500°C. Kouzu i

saradnici [107] tvrde da je glavni faktor koji određuje aktivnost katalizatora u reakciji transesterifikacije njegova baznost. Poznato je da sa porastom temperature kalcinacije raste baznost katalizatora, pa to može biti objašnjenje za ovakav niz aktivnosti katalizatora. Pored baznosti, mi smatramo da na aktivnost katalizatora utiče niz fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora, tj. njihov međusobni odnos i da je potrebno da se stvori balans između najpovoljnijih svojstava katalizatora i procesnih parametara. Prisustvo dva tipa baznih centara uz odgovarajuću vrednost specifične površine, kao i dimenzija pora i postojanje odgovarajuće kristalne faze sa kristalima kritičnih dimenzija utiče na aktivnost katalizatora. Na osnovu naših rezultata fizičko-hemijske karakterizacije katalizatora i test reakcije, možemo zaključiti da se optimalne karakteristike dobijaju kalcinacijom/aktivacijom na 900°C (slika 4.13.). Kalcinacijom na nižim temperaturama se ne dobija skup optimalnih karakteristika katalizatora, pa je zato aktivnost ovih katalizatora manja.

Ukoliko se razmatraju mogući mehanizmi reakcije transesterifikacije preko CaO katalizatora (slika 4.14.), vidi se da je potrebno da se formiraju aktivne faze katalizatora. Vreme koje je potrebno za ovo se naziva indukcionim periodom [110].

S obzirom da CaO katalizator predstavlja čvrstu bazu, prvi korak reakcije predstavlja vezivanje protona iz metanola, pri čemu se formira metoksidni anjon. Metoksidni anjon, dalje napada karbonilnu grupu triglicerida, što vodi formiranju alkoksi-karbonil intermedijera. Nakon toga, intermedijer se raspada na dva molekula, metil-estar masne kiseline i anjon diglicerida [110].



**Slika 4.14.** Mehanizam transesterifikacije preko CaO katalizatora[110]

Vidi se da se reakcija transesterifikacije odvija u više faza. U prvoj fazi dolazi do formiranja aktivnih faza, odnosno aktivnih centara katalizatora. Na osnovu predloženog mehanizma, pretpostavljamo da aktivnu fazu u ovom slučaju predstavlja metoksidni anjon koji nastaje vezivanjem protona iz metanola za CaO. Što je katalizator bazniji, to će ovaj korak biti brži i period indukcije kraći. Pored baznosti, na brzinu procesa utiče i dostupnost baznih centara, pa je potrebno da katalizator poseduje optimalnu specifičnu površinu, kao i oblik i zapreminu pora. Broj baznih centara raste sa porastom temperature kalcinacije CaO do 500°C, a potom opada [150]. Sa druge strane, optimalna specifična površina i oblik pora se dobijaju pri kalcinaciji iznad 750°C. Na osnovu naših rezultata, zaključujemo da ni jedan od ova dva faktora, baznosti i karakteristika površine, ne igraju primarnu ulogu u reakciji transesterifikacije. Potrebno je da se dobije paket optimalnih karakteristika da bi katalizator imao željenu aktivnost, što obuhvata dovoljnu baznost uz dovoljno razvijenu površinu i povoljan oblik i dimenzije pora.

Vrednost optimalne temperature kalcinacije/aktivacije se razlikuje u istraživanjima različitih autora. Veljković i saradnici u svojim radovima [107] tvrde da je optimalna

temperatura kalcinacije CaO katalizatora 550°C. Prema njima, na ovoj temperaturi se dobija najveći broj aktivnih centara. Niže temperature nisu dovoljne da se katalizator oslobodi hemijskih vrsti koje smanjuju aktivnost katalizatora, kao što su voda i karbonati. Na temperaturama iznad 550°C dolazi do preuređivanja površine katalizatora što negativno utiče na njegovu aktivnost [107].

Granados i saradnici [108] smatraju da je za optimalnu aktivnost neophodna kalcinacija CaO na 700°C. Na nižim temperaturama ne dolazi do potpune razgradnje hidroksida i karbonata koji smanjuju aktivnost katalizatora. Ovi autori smatraju da karbonati predstavljaju najveći faktor smanjenja aktivnosti CaO, pa je neophodno primeniti temperature kalcinacije iznad 700°C, jer je to minimalna temperatura na kojoj dolazi do potpune razgradnje karbonata [108].

Čo i saradnici [109] su posmatrali uticaj različitih prekursora na aktivnost katalizatora. Došao je do zaključka da je optimalna temperatura kalcinacije 600-800°C bez obzira na korišćeni prekursor [109].

U našem slučaju, rezultati se u izvesnoj meri razlikuju od drugih autora. Na osnovu naših rezultata, neophodno je izvršiti kalcinaciju/aktivaciju katalizatora na bazi CaO na 900°C. Na temperaturama nižim od 900°C se ne formira dovoljno aktivne faze na površini katalizatora, dok na višim temperaturama dolazi do neželjenog sinterovanja i promena u morfološkim karakteristikama koje dovode do smanjenja aktivnosti. Takođe, temperature više od 900°C nisu poželjne sa aspekta energetske efikasnosti procesa aktivacije katalizatora. Izvor razlika naših rezultata od rezultata drugih autora, može biti u tome, što je poreklo našeg prekursora nepoznato, kao i čistoća polazne supstance. Na osnovu radova drugih autora, vidi se da temperatura kalcinacije i dobijene osobine katalizatora zavise od vrste prekursora, tako da nije moguće porediti u punoj meri naš katalizator sa onim drugih autora.





## **5. Matematičko modelovanje eksperimentalnih rezultata**

## 5.1. Razvoj jednoparametarskog regresionog modela u optimizaciji procesnih parametara

Parametri koji utiču na prinos MEMK (%) u produktu temperatura (T), pritisak (P), vreme tretmana (t), uvećanje molarnog udela metanola. U cilju ispitavanja faktora interakcije, izvedeni su eksperimenti sa varijacijom različitih fizičkih parametara.

### 5.1.1. Uticaj vode na prinos MEMK – optimizacija parametra matematičkim modelom

U tabeli 5.1. prikazani su rezultati promenesadržaja estara u produktu u funkciji sadržaja vode/vlage u reakcionoj smeši (mas. %).

**Tabela 5.1.** Promena sadržaja metil-estara u produktu u funkciji sadržaja vode (mas. %)

Sadržaj vode %	Uzorak	Uzorak	Uzorak	Uzorak	Uzorak	Uzorak	Uzorak	Uzorak	
	br. 8	br. 7	br. 6	br. 5	br. 4	br. 3	br. 2	br. 1	
	% estara	% estara	% estara	% estara	% estara	% estara	% estara	% estara	
Serija V	0.2	81.0	45.8	59.5	24.7	7.6	2.3		
Serija A	0.5	83.9	82.7	83.0	65.0	41.8	11.5	6.2	
Serija B	1.0	81.4	72.1	55.3	0.3	47.3	10.6	5.8	
Serija C	1.5	74.1	61.8	56.5	63.2	46.1	25.2	24.9	15.9
Serija D	2.0	73.8	50.6	48.0	47.4	45.3	24.0	15.6	9.5

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (tabela 5.1.), određene su polinomne jednačine 3 stepena (Order of polynomial) u kojima je zavisna promenljiva (Dependent variable) prinos estara - mas. %, a nezavisna promenljiva (independent variable) vreme tretmana t (h).

Dobijeni modeli zavisnosti prinosa estara (mas. %) u produktu i sadržajavode (mas. %) za različite uzorke prikazani su jednačinama:

- Uzorak br. 8

$$\% \text{ estara (uzorak br. 8)} = 75.0581 + 37.1663 * \% \text{ udeo vode} - \\ - 43.5995 * \% \text{ udeo vode}^2 + 12.3429 * \% \text{ udeo vode}^3$$

- Uzorak br. 7

$$\% \text{ estara (uzorak br. 7)} = 12.7304 + 215.436 * \% \text{ udeo vode} - \\ - 200.639 * \% \text{ udeo vode}^2 + 51.3192 * \% \text{ udeo vode}^3$$

- Uzorak br. 6

$$\% \text{ estara (uzorak br. 6)} = 47.2541 + 102.386 * \% \text{ udeo vode} - \\ - 116.545 * \% \text{ udeo vode}^2 + 32.9684 * \% \text{ udeo vode}^3$$

- Uzorak br. 5

$$\% \text{ estara (uzorak br. 5)} = 40.7783 - 22.1841 * \% \text{ udeo vode} + \\ + 18.8899 * \% \text{ udeo vode}^2 - 2.42756 * \% \text{ udeo vode}^3$$

- Uzorak br. 4

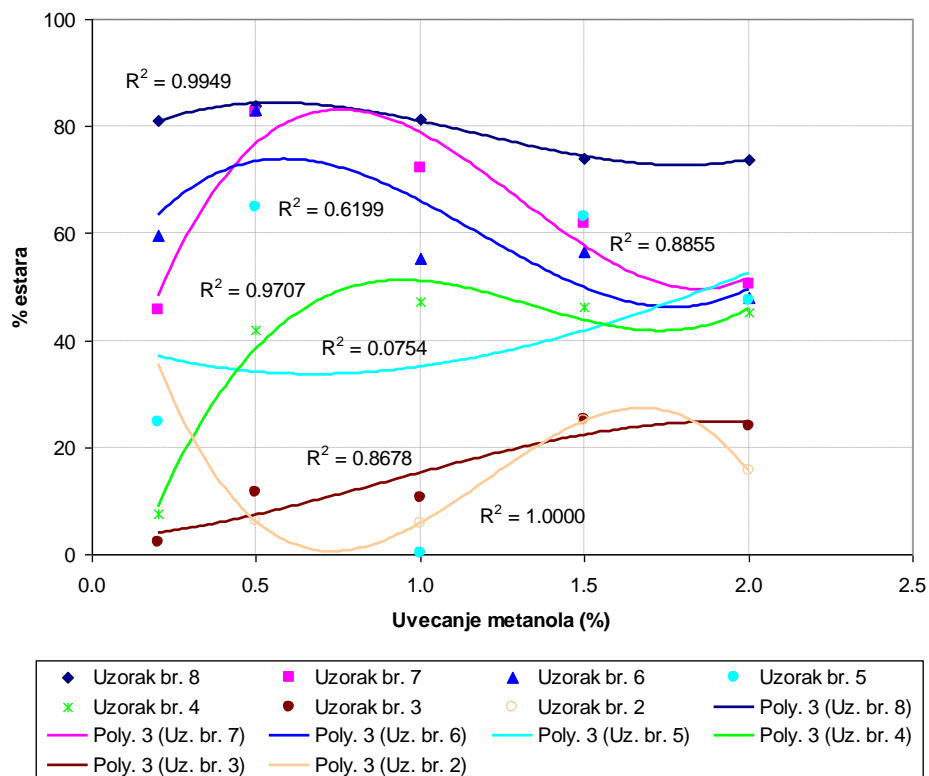
$$\% \text{ estara (uzorak br. 4)} = -23.7293 + 193.414 * \% \text{ udeo vode} - \\ - 157.86 * \% \text{ udeo vode}^2 + 39.2757 * \% \text{ udeo vode}^3$$

- Uzorak br. 3

$$\% \text{ estara (uzorak br. 3)} = 2.74472 + 3.35963 * \% \text{ udeo vode} + \\ + 14.4668 * \% \text{ udeo vode}^2 - 5.33047 * \% \text{ udeo vode}^3$$

- Uzorak br. 2

$$\% \text{ estara (uzorak br. 2)} = 74.0 - 234.933 * \% \text{ udeo vode} + \\ + 230.6 * \% \text{ udeo vode}^2 - 63.8667 * \% \text{ udeo vode}^3 \tag{5.1}$$



**Slika 5.1.** Eksperimentalni rezultati i polinomni model 3 stepena zavisnosti sadržaja estara u produktu u funkciji sadržajavode (%)

**Tabela 5.2.** Parametri polinomnih modela 3 stepena

	<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Uzorak br. 8	CONSTANT	75.0581	1.49231	50.2965	0.0127
	% udeo vode	37.1663	6.26393	5.93338	0.1063
	% udeo vode <sup>2</sup>	-43.5995	6.62997	-6.57612	0.0961
	% udeo vode <sup>3</sup>	12.3429	1.97459	6.25087	0.1010
Uzorak br. 7	CONSTANT	12.7304	23.2925	0.546544	0.6816
	% udeo vode	215.436	97.7697	2.2035	0.2712
	% udeo vode <sup>2</sup>	-200.639	103.483	-1.93886	0.3031
	% udeo vode <sup>3</sup>	51.3192	30.8201	1.66512	0.3443
Uzorak br. 6	CONSTANT	47.2541	37.1643	1.27149	0.4243
	% udeo vode	102.386	155.996	0.656338	0.6302
	% udeo vode <sup>2</sup>	-116.545	165.112	-0.705852	0.6087
	% udeo vode <sup>3</sup>	32.9684	49.1749	0.670432	0.6240
Uzorak br. 5	CONSTANT	40.7783	120.003	0.339811	0.7915
	% udeo vode	-22.1841	503.708	-0.0440416	0.9720
	% udeo vode <sup>2</sup>	18.8899	533.143	0.0354311	0.9775
	% udeo vode <sup>3</sup>	-2.42756	158.785	-0.0152884	0.9903
Uzorak br. 4	CONSTANT	-23.7293	13.1205	-1.80856	0.3215
	% udeo vode	193.414	55.073	3.51196	0.1766
	% udeo vode <sup>2</sup>	-157.86	58.2913	-2.70813	0.2252
	% udeo vode <sup>3</sup>	39.2757	17.3608	2.26233	0.2650
Uzorak br. 3	CONSTANT	2.74472	16.0228	0.171301	0.8920
	% udeo vode	3.35963	67.2553	0.0499534	0.9682
	% udeo vode <sup>2</sup>	14.4668	71.1854	0.203227	0.8724
	% udeo vode <sup>3</sup>	-5.33047	21.201	-0.251426	0.8432
Uzorak br. 2	CONSTANT	74.0			
	% udeo vode	-234.933			
	% udeo vode <sup>2</sup>	230.6			
	% udeo vode <sup>3</sup>	-63.8667			

**Tabela 5.3.** Regresiona analiza (ANOVA)

	<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Uzorak br. 8	Model	84.259	3	28.0863	64.87	0.0897
	Residual	0.432958	1	0.432958		
	Total (Corr.)	84.692	4			
Uzorak br. 7	Model	815.662	3	271.887	2.58	0.4163
	Residual	105.478	1	105.478		
	Total (Corr.)	921.14	4			
Uzorak br. 6	Model	438.01	3	146.003	0.54	0.7319
	Residual	268.522	1	268.522		
	Total (Corr.)	706.532	4			
Uzorak br. 5	Model	228.415	3	76.1382	0.03	0.9910
	Residual	2799.69	1	2799.69		
	Total (Corr.)	3028.11	4			
Uzorak br. 4	Model	1109.8	3	369.933	11.05	0.2138
	Residual	33.4681	1	33.4681		
	Total (Corr.)	1143.27	4			
Uzorak br. 3	Model	327.636	3	109.212	2.19	0.4459
	Residual	49.912	1	49.912		
	Total (Corr.)	377.548	4			
Uzorak br. 2	Model	246.387	3	82.1292		
	Residual	0.0	0	0.0		
	Total (Corr.)	246.387	3			

**Tabela 5.4.** Ocena polinomnih modela 3 stepena

	R-squared (%)	R-squared (adjusted for d.f.) (%)	Standard Error of Est.	Mean absolute error
Uzorak br. 8	99.4888	97.9551	0.657996	0.26007
Uzorak br. 7	88.5492	54.1969	10.2702	4.05927
Uzorak br. 6	61.9944	0.0	16.3866	6.47676
Uzorak br. 5	7.54315	0.0	52.9121	20.9133
Uzorak br. 4	97.0726	88.2904	5.78516	2.28656
Uzorak br. 3	86.78	47.1198	7.06484	2.79235
Uzorak br. 2	100.0	0.0	0.0	0.0

Za određivanje reda polinoma modela treba proveriti P - vrednost člana sa najvišim stepenom polinoma, koja iznosi od 0.1010 do 0.9903. Pošto je P - vrednost veća od 0.05 za sve uzorke ovaj član nije statistički značajan na nivou pouzdanosti od 95 % ili višoj, pa shodno tome, treba razmotriti smanjenje stepena polinomnog modela za 1.

Za uzorak br. 8 je P - vrednost u ANOVA tabeli manja od 0.05 što pokazuje da postoji statistički značajna zavisnost između prinosa estara u produktu i sadržaja vode na nivou pouzdanosti od 95%, dok je za sve ostale uzorke P - vrednost u ANOVA tabeli veća od 0.05.

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava od 7,54315% (Uzorak br. 5) do 99,4888% (Uzorak br. 8) varijabilnosti prinosa estara za različite uzorke. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi od 0.0% (Uzorak br. 5 i 6) do 97.9551 % (Uzorak br. 8). Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju reziduala iznosi od 0.657996 do 52.9121, srednja apsolutna greška (MAE), koja pokazuje prosečnu vrednost reziduala je od 0.26007 do 20.9133.

Matematički pristup – napomena: u uzorku 5 se javlja podatak 0.3, koji znatno odskaje od ostalih podataka (moguća greška u eksperimentalnim merenjima), te je i tačnost regresionog modela veoma mala ( $R^2 = 7.54315$ ), a greška je velika (Standard Error of Est.= 52.9121, Mean absolute error=20.9133). Takođe je za uzorak 6, tačnost regresionog modela manja od ostalih ( $R^2 = 66.9944$ ), a greška veća od ostalih uzoraka (Standard Error of Est.= 16.3866, Mean absolute error=6.47676).



### 5.1.2. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana

U tabeli 5.5. prikazani su rezultati promene sadržaja metil-estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana.

**Tabela 5.5.** Promena sadržaja metil-estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana

Vreme tretmana t (h)	Temperatura, T (°C)							
	60 °C		80 °C		100 °C		120 °C	
	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara
1	2	1.18	7	31.40	12	69.36	17	84.63
2	3	2.28	8	59.34	13	89.04	18	84.28
3	4	3.40	9	74.73	14	87.79	19	84.26
4	5	7.10	10	88.47	15	88.90	20	83.82
5	6	13.40	11	90.90	16	85.49	21	83.40

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (tabela 5.5.) su određene polinomne jednačine 3 stepena (Order of polynomial) u kojima je zavisna promenljiva (Dependent variable) prinos estara (%), a nezavisna promenljiva (independent variable) vreme tretmana t (h). Dobijeni modeli zavisnosti prinosa estara (%) u produktu od vremena tretmana za različite temperature prikazani su jednačinama:

- Temperatura 60 °C

$$\% \text{ estara}(60 \text{ °C}) = -1.92541 + 3.60625 * t - 1.33036 * t^2 + 0,215 * t^3$$

- Temperatura 80 °C

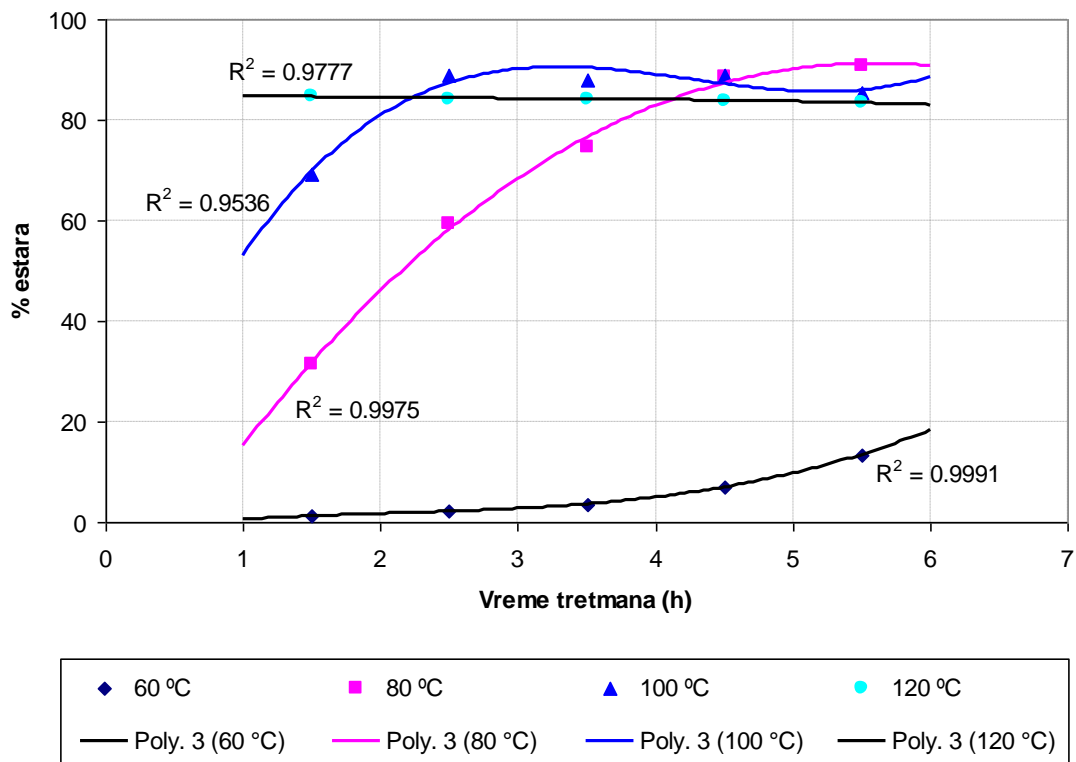
$$\% \text{ estara}(80 \text{ °C}) = -24.6402 + 44.5942 * t - 4.84714 * t^2 + 0.103333 * t^3$$

- Temperatura 100 °C

$$\% \text{ estara}(100 \text{ °C}) = -1.56681 + 70.7281 * t - 17.4887 * t^2 + 1.3675 * t^3$$

- Temperatura 120 °C

$$\% \text{ estara}(120 \text{ °C}) = 85.4902 - 0.873542 * t + 0.23125 * t^2 - 0.0258333 * t^3 \quad (5.2)$$



**Slika 5.2.** Eksperimentalni podaci i polinomni model 3 stepena zavisnosti sadržaja estara u produktu od vremena tretmana za različite temperature

**Tabela 5.6.** Parametri polinomnih modela 3 stepena

	<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
60 °C	CONSTANT	-1.92541	2.63891	-0.729623	0.5987
	T	3.60625	2.72955	1.32119	0.4125
	t <sup>2</sup>	-1.33036	0.843935	-1.57637	0.3599
	t <sup>3</sup>	0.215	0.0800025	2.68742	0.2268
80 °C	CONSTANT	-24.6402	21.3606	-1.15353	0.4547
	T	44.5942	22.0943	2.01835	0.2928
	t <sup>2</sup>	-4.84714	6.83123	-0.709557	0.6071
	t <sup>3</sup>	0.103333	0.647579	0.159569	0.8993
100 °C	CONSTANT	-1.56681	31.3449	-0.0499863	0.9682
	T	70.7281	32.4215	2.18152	0.2736
	t <sup>2</sup>	-17.4887	10.0242	-1.74465	0.3313
	t <sup>3</sup>	1.3675	0.950266	1.43907	0.3866
120 °C	CONSTANT	85.4902	1.23634	69.1478	0.0092
	T	-0.873542	1.27881	-0.683091	0.6185
	t <sup>2</sup>	0.23125	0.395387	0.58487	0.6631
	t <sup>3</sup>	-0.0258333	0.0374815	-0.689229	0.6158

**Tabela 5.7.** Regresiona analiza (ANOVA)

	<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
60 °C	Model	98.3147	3	32.7716	355.57	0.0384
	Residual	0.0921657	1	0.0921657		
	Total (Corr.)	98.4069	4			
80 °C	Model	2392.56	3	797.519	132.07	0.0630
	Residual	6.03877	1	6.03877		
	Total (Corr.)	2398.59	4			
100 °C	Model	267.255	3	89.0849	6.85	0.2684
	Residual	13.0033	1	13.0033		
	Total (Corr.)	280.258	4			
120 °C	Model	0.88465	3	0.294883	14.58	0.1871
	Residual	0.02023	1	0.02023		
	Total (Corr.)	0.90488	4			

**Tabela 5.8.** Ocena polinomnih modela 3 stepena

	R-squared (%)	R-squared (adjusted for d.f.) (%)	Standard Error of Est.	Mean absolute error
60 °C	99.9063	99.6254	0.303588	0.116114
80 °C	99.7482	98.9929	2.45739	0.939886
100 °C	95.3603	81.441	3.606	1.3792
120 °C	97.7643	91.0574	0.142232	0.0544

Za određivanje reda polinoma modela treba proveriti P - vrednost člana sa najvišim stepenom polinoma, koja iznosi od 0.226783 do 0.899265. Pošto je P - vrednost veća od 0.05, za sve temperature ovaj član nije statistički značajan na nivou pouzdanosti od 95 % ili višoj, pa shodno tome, treba razmotriti smanjenje stepena polinomnog modela za 1.

Za temperature od 60 °C i 80 °C je P - vrednost u ANOVA tabeli manja od 0.05, što pokazuje da postoji statistički značajna zavisnost između prinosa estara u produktu i vremena tretmana  $t$  na nivou pouzdanosti od 95%, dok je za temperature 100 °C i 120 °C P - vrednost u ANOVA tabeli veća od 0.05.

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava od 95.3603% (100 °C) do 99.9063%(60 °C) varijabilnosti prinosa estara za različite temperature. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 81.441% (100 °C) do 99.6254 % (60 °C). Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju reziduala iznosi od 0.142232 do 3.606, srednja apsolutna greška (MAE), koja pokazuje prosečnu vrednost reziduala je od 0.0544 do 1.3792.

### ***5.1.3. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji pritiska i vremena tretmana na temperaturi od 80 °C***

U tabeli 5.9. prikazani su rezultati promene sadržaja estara u produktu u funkciji pritiska i vremena tretmana na temperaturi od 80 °C.

**Tabela 5.9.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji pritiska i vremena tretmana na temperaturi od 80 °C

vreme tretmana	pritisak, bar (80 °C)							
	5 bar		10 bar		15 bar		20 bar	
	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara
1	1	31.8	1	69	1	45.5	1	11.2
2	2	60.3	2	86.2	2	68.3	2	58.2
3	3	69.7	3	88.6	3	82.2	3	66.3
4	4	85.2	4	86.2	4	89.1	4	82.1
5	5	88.8	5	87	5	91.2	5	87.3

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (tabela 5.9.), određene su polinomne jednačine 3 stepena (Order of polynomial) u kojima je zavisna promenljiva (Dependent variable) prinos estara (%), a nezavisna promenljiva (independent variable) vreme tretmana t (h).

Dobijeni modeli zavisnosti prinosa estara (%) u produktu i vremena tretmana za različite pritiske prikazani su jednačinama:

- Pritisak 5 bar-a

$$\% \text{ estara}(5 \text{ bara}) = -32.0346 + 55.75*t - 9.42143*t^2 + 0.6*t^3$$

- Pritisak 10 bar-a

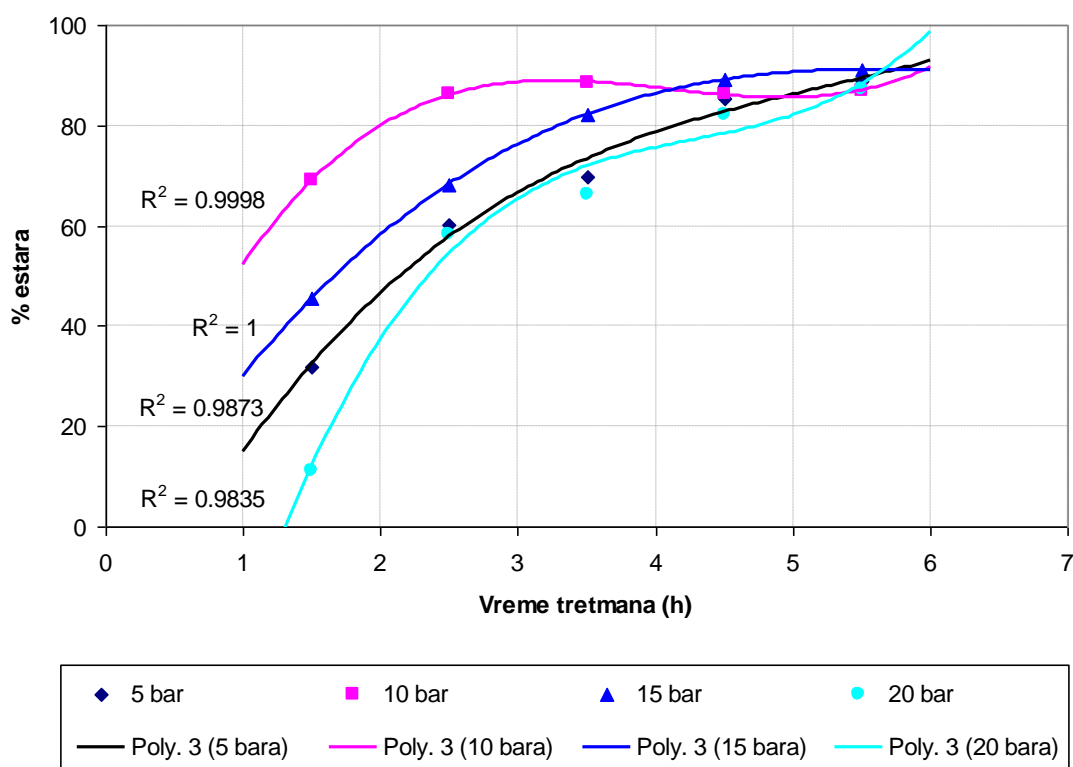
$$\% \text{ estara}(10 \text{ bara}) = -3.19107 + 72.425*t - 18.4357*t^2 + 1.5*t^3$$

- Pritisak 15 bar-a

$$\% \text{ estara}(15 \text{ bara}) = -10.0288 + 46.8146*t - 7.04464*t^2 + 0.341667*t^3$$

- Pritisak 20 bar-a

$$\% \text{ estara}(20 \text{ bara}) = -129.234 + 134.21*t - 30.1839*t^2 + 2.35833*t^3 \quad (5.3)$$



**Slika 5.3.** Eksperimentalni rezultati i polinomni model 3 stepena zavisnosti sadržaja estara u produktu od vremena tretmana za različite pritiske

**Tabela 5.10.** Parametri regresionih modela

	<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
5 bara	CONSTANT	-32.0346	44.8823	-0.713748	0.6054
	t	55.75	46.4239	1.20089	0.4421
	t <sup>2</sup>	-9.42143	14.3535	-0.656383	0.6302
	t <sup>3</sup>	0.6	1.36067	0.440959	0.7356
10 bara	CONSTANT	-3.19107	2.07788	-1.53573	0.3674
	t	72.425	2.14925	33.6977	0.0189
	t <sup>2</sup>	-18.4357	0.664516	-27.7431	0.0229
	t <sup>3</sup>	1.5	0.0629941	23.8118	0.0267
15 bara	CONSTANT	-10.0288	0.311682	-32.1765	0.0198
	t	46.8146	0.322388	145.212	0.0044
	t <sup>2</sup>	-7.04464	0.0996774	-70.6744	0.0090
	t <sup>3</sup>	0.341667	0.00944911	36.1586	0.0176
20 bara	CONSTANT	-129.234	67.4273	-1.91664	0.3061
	T	134.21	69.7433	1.92435	0.3051
	t <sup>2</sup>	-30.1839	21.5635	-1.39977	0.3949
	t <sup>3</sup>	2.35833	2.04416	1.15369	0.4546

**Tabela 5.11.** Regression analysis (ANOVA)

	<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
5 bar-a	Model	2070.91	3	690.304	25.89	0.1413
	Residual	26.6606	1	26.6606		
	Total (Corr.)	2097.57	4			
10 bar-a	Model	262.983	3	87.661	1534.07	0.0185
	Residual	0.0571429	1	0.0571429		
	Total (Corr.)	263.04	4			
15 bar-a	Model	1427.89	3	475.964	370193.89	0.0012
	Residual	0.00128571	1	0.00128571		
	Total (Corr.)	1427.89	4			
20 bar-a	Model	3592.7	3	1197.57	19.90	0.1608
	Residual	60.1716	1	60.1716		
	Total (Corr.)	3652.87	4			

**Tabela 5.12.** Ocena regresionih modela

	R-squared (%)	R-squared (adjusted for d.f.) (%)	Standard Error of Est.	Mean absolute error
5 bara	98.729	94.916	5.16339	1.97486
10 bara	99.978	99.913	0.23905	0.09143
15 bara	99.999	99.999	0.03586	0.01371
20 bara	98.353	93.411	7.75703	2.96686

Za određivanje reda polinoma modela treba proveriti P - vrednost člana sa najvišim stepenom polinoma, koja iznosi od 0.0176 do 0.7356. Pošto je P - vrednost veća od 0.05, za pritiske od 5 i 20 bara, ovaj član nije statistički značajan na nivou pouzdanosti od 95 % ili višoj, pa shodno tome, treba razmotriti smanjenje stepena polinomnog modela za 1.

Za pritiske od 10 i 15 bara je P - vrednost u ANOVA tabeli manja od 0.05, što pokazuje da postoji statistički značajna zavisnost između prinosa estara u produktu i vremena tretmana  $t$  na nivou pouzdanosti od 95%, dok je za pritiske od 5 i 20 bara P - vrednost u ANOVA tabeli veća od 0.05.



Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava od 98.353% (20 bara) do 99.999% (15 bara) varijabilnosti prinosa estara za različite pritiske. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 93.411% (20 bara) do 99.999 % (15 bara). Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju reziduala iznosi od 0.03586 do 7.75703, srednja apsolutna greška (MAE), koja pokazuje prosečnu vrednost reziduala je od 0.01371 do 2.96686.

#### ***5.1.4. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana na pritisku 10 bar***

U tabeli 5.13. prikazani su rezultati promene sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana na pritisku od 10 bar. Ovde je modelovanje urađeno za već obrađeni procesni parametar (temperatura reakcije) primenom matematičkog razmatranja, na realno dobijenim eksperimentalnim podacima, ali u drugom merenju.

**Tabela 5.13.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana, na pritisku 10 bar

vreme tretmana	temperatura, (°C)							
	60 °C		80 °C		100 °C		120 °C	
	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara
1	2	42.5	7	59	12	73.8	17	86.9
2	3	71.9	8	74.2	13	86.7	18	91.8
3	4	78.6	9	88.9	14	88.5	19	91.5
4	5	84.4	10	91.1	15	89.8	20	87.6
5	6	87.7	11	91.4	16	93.5	21	85.3

Primenom regresione analize za eksperimentalne rezultate (tabela 5.13.) su određene polinomne jednačine 3 stepena (Order of polynomial) u kojima je zavisna promenljiva (Dependent variable) prinos estara (%), a nezavisna promenljiva (independent variable) vreme tretmana t (h).

Dobijeni modeli zavisnosti prinosa estara (%) u produktu i vremena tretmana za različite temperature prikazani su jednačinama:

- Temperatura 60 °C

$$\% \text{ estara (60 °C)} = -54.013 + 92.9792*t - 21.4679*t^2 + 1.68333*t^3$$

- Temperatura 80 °C

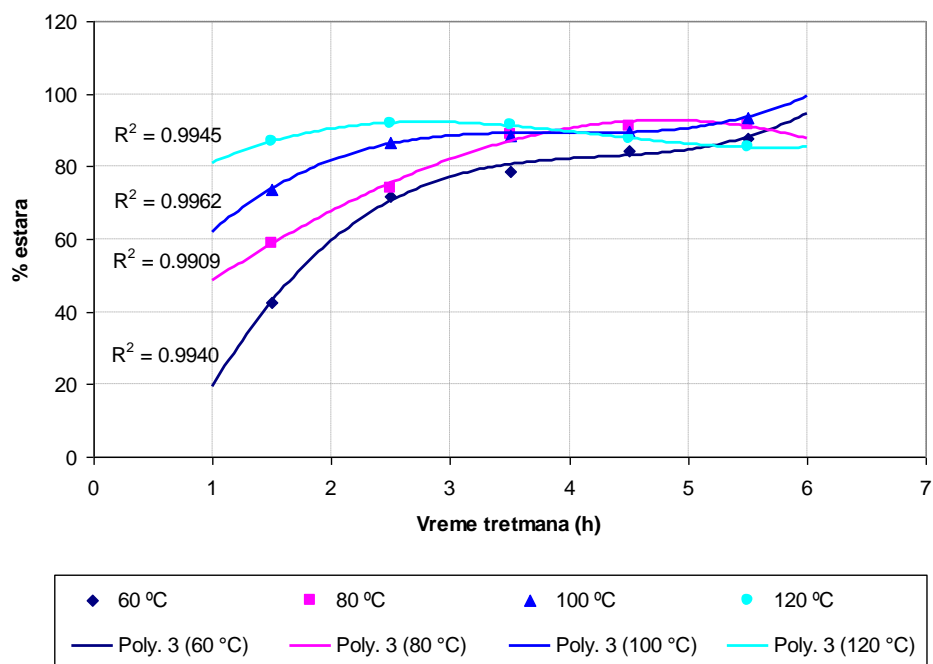
$$\% \text{ estara (80 °C)} = 24.9691 + 25.4292*t - 1.79643*t^2 - 0.116667*t^3$$

- Temperatura 100 °C

$$\% \text{ estara (100 °C)} = 22.9006 + 51.2187*t - 13.1625*t^2 + 1.125*t^3$$

- Temperatura 120 °C

$$\% \text{ estara (120 °C)} = 60.4789 + 27.1583*t - 7.23571*t^2 + 0.566667*t^3 \quad (5.4)$$



**Slika 5.4.** Eksperimentalni rezultati i polinomni model 3 stepena zavisnosti sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana na pritisku 10 bar

**Tabela 5.14.** Parametri polinomnih modela 3 stepena

	<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
60 °C	CONSTANT	-54.013	24.3112	-2.22173	0.2692
	T	92.9792	25.1463	3.69753	0.1682
	t <sup>2</sup>	-21.4679	7.77484	-2.7612	0.2212
	t <sup>3</sup>	1.68333	0.737031	2.28394	0.2627
80 °C	CONSTANT	24.9691	23.4801	1.06342	0.4804
	T	25.4292	24.2866	1.04705	0.4854
	t <sup>2</sup>	-1.79643	7.50903	-0.239236	0.8505
	t <sup>3</sup>	-0.116667	0.711833	-0.163896	0.8966
100 °C	CONSTANT	22.9006	7.99985	2.86263	0.2140
	T	51.2187	8.27463	6.18985	0.1020
	t <sup>2</sup>	-13.1625	2.55839	-5.14484	0.1222
	t <sup>3</sup>	1.125	0.242527	4.63865	0.1352
120 °C	CONSTANT	60.4789	3.74019	16.17	0.0393
	T	27.1583	3.86866	7.02009	0.0901
	t <sup>2</sup>	-7.23571	1.19613	-6.04928	0.1043
	t <sup>3</sup>	0.566667	0.113389	4.99753	0.1257

**Tabela 5.15.** Regresiona analiza (ANOVA)

	<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
60 °C	Model	1301.05	3	433.682	55.44	0.0970
	Residual	7.82229	1	7.82229		
	Total (Corr.)	1308.87	4			
80 °C	Model	795.491	3	265.164	36.34	0.1196
	Residual	7.29657	1	7.29657		
	Total (Corr.)	802.788	4			
100 °C	Model	224.365	3	74.7883	88.30	0.0770
	Residual	0.847	1	0.847		
	Total (Corr.)	225.212	4			
120 °C	Model	33.2429	3	11.081	59.85	0.0934
	Residual	0.185143	1	0.185143		
	Total (Corr.)	33.428	4			

**Tabela 5.16.** Ocena polinomnih modela 3 stepena

	R-squared (%)	R-squared (adjusted for d.f.) (%)	Standard Error of Est.	Mean absolute error
60 °C	99.4024	97.6095	2.79683	1.06971
80 °C	99.0911	96.3644	2.70122	1.03314
100 °C	99.6239	98.4956	0.920326	0.352
120 °C	99.4461	97.7846	0.430282	0.164571

Za određivanje reda polinoma modela treba proveriti P - vrednost člana sa najvišim stepenom polinoma, koja iznosi od 0.1257 do 0.8966. Pošto je P - vrednost veća od 0.05, za sve temperature ovaj član nije statistički značajan na nivou pouzdanosti od 95 % ili višoj, pa shodno tome, treba razmotriti smanjenje stepena polinomnog modela za 1. Za sve temperature P - vrednost u ANOVA tabeli je veća od 0.05.

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava od 99.0911% (80 °C) do 99.6239%(100 °C) varijabilnosti prinosa estara za različite temperature. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje

modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 96.3644% (80 °C) do 98.4956 % (100 °C). Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju reziduala iznosi od 0.430282 do 2.79683, a srednja apsolutna greška (MAE) koja pokazuje prosečnu vrednost reziduala je od 0.164571 do 1.06971.

### ***5.1.5. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature kalcinacije katalizatora i vremena reakcije***

U tabeli 5.17. prikazani su rezultati promene sadržaja estara u produktu u funkciji temperature kalcinacije katalizatora i vremena reakcije.

**Tabela 5.17.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature kalcinacije katalizatora i vremena reakcije

pritisak 10 bar, temp. 80 °C, 200 o/min						
vreme tretmana	500 °C		750 °C		900 °C	
	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara
1	1	5.2848	1	20.1227	1	70.1247
2	2	6.4027	2	21.8505	2	87.6051
3	3	7.1141	3	27.0336	3	90.0442
4	4	7.7239	4	36.7901	4	87.6051
5	5	17.8869	5	40.9569	5	88.4181

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (tabela 5.17.) su određene polinomne jednačine 3 stepena (Order of polynomial) u kojima je zavisna promenljiva (Dependent variable) prinos estara (%), a nezavisna promenljiva (independent variable) vreme tretmana t (h).

Dobijeni modeli zavisnosti prinosa estara (%) u produktu i vremena tretmana za različite temperature kalcinacije prikazani su jednačinama:

- Temperatura kalcinacije 500 °C

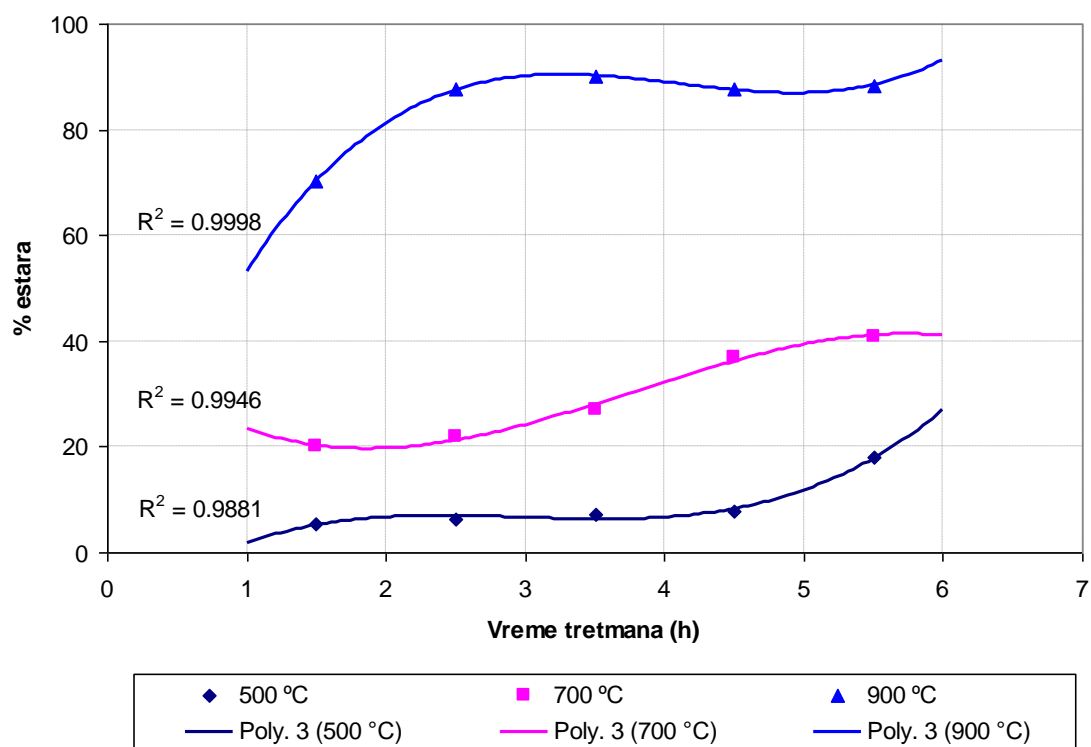
$$\% \text{ estara}(500 \text{ °C}) = -12.9397 + 21.3379*t - 7.42984*t^2 + 0.829975*t^3$$

- Temperatura kalcinacije 750 °C

$$\% \text{ estara}(750 \text{ °C}) = 39.8051 - 24.2025*t + 8.58947*t^2 - 0.75375*t^3$$

- Temperatura kalcinacije 900 °C

$$\% \text{ estara}(900 \text{ °C}) = -3.24315 + 73.6056*t - 18.7362*t^2 + 1.52445*t^3 \quad (5.5)$$



**Slika 5.5.** Eksperimentalni rezultati i polinomni model 3 stepena zavisnosti sadržaja estara u produktu od vremena reakcije za različite temperature kalcinacije katalizatora

**Tabela 5.18.** Parametri regresionih modela

	<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
500 °C	CONSTANT	-12.9397	9.714	-1.33206	0.4100
	T	21.3379	10.0477	2.12367	0.2802
	t <sup>2</sup>	-7.42984	3.10658	-2.39165	0.2521
	t <sup>3</sup>	0.829975	0.294494	2.81831	0.2171
750 °C	CONSTANT	39.8051	11.7205	3.3962	0.1823
	T	-24.2025	12.1231	-1.99639	0.2956
	t <sup>2</sup>	8.58947	3.74827	2.29158	0.2619
	t <sup>3</sup>	-0.75375	0.355324	-2.1213	0.2804
900 °C	CONSTANT	-3.24315	2.11196	-1.53561	0.3675
	T	73.6056	2.1845	33.6944	0.0189
	t <sup>2</sup>	-18.7362	0.675414	-27.7404	0.0229
	t <sup>3</sup>	1.52445	0.0640272	23.8094	0.0267

**Tabela 5.19.** Regresiona analiza (ANOVA)

	<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
500 °C	Model	103.393	3	34.4643	27.60	0.1369
	Residual	1.24887	1	1.24887		
	Total (Corr.)	104.642	4			
750°C	Model	335.008	3	111.669	61.42	0.0922
	Residual	1.81808	1	1.81808		
	Total (Corr.)	336.826	4			
900 °C	Model	271.627	3	90.5422	1533.77	0.0185
	Residual	0.0590325	1	0.0590325		
	Total (Corr.)	271.686	4			

**Tabela 5.20.** Ocena regresionih modela

	R-squared (%)	R-squared (adjusted for d.f.) (%)	Standard Error of Est.	Mean absolute error
500 °C	98.8065	95.2261	1.11753	0.42742
750 °C	99.4602	97.8409	1.34836	0.51571
900 °C	99.9783	99.9131	0.24297	0.09293

Za određivanje reda polinoma modela treba proveriti P - vrednost člana sa najvišim stepenom polinoma, koja iznosi od 0.0267 do 0.2804. Pošto je P - vrednost veća od 0.05, za temperature kalcinacije od 500 i 750 °C ovaj član nije statistički značajan na nivou pouzdanosti od 95 % ili višoj, pa shodno tome, treba razmotriti smanjenje stepena polinomnog modela za 1.

Za temperaturu kalcinacije od 900 °C je P - vrednost u ANOVA tabeli manja od 0.05, što pokazuje da postoji statistički značajna zavisnost između prinosa estara u produktu i vremena tretmana t na nivou pouzdanosti od 95%, dok je za temperature kalcinacije od 500 i 750 °C P - vrednost u ANOVA tabeli veća od 0.05.

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava od 98.8065% (500 °C) do 99.9783% (900 °C) varijabilnosti prinosa estara za različite temperature kalcinacije. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 95.2261% (500 °C) do 99.9131 % (900 °C). Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju reziduala iznosi od 0.03586 do 7.75703, srednja apsolutna greška (MAE), koja pokazuje prosečnu vrednost reziduala je od 0.01371 do 2.96686.



### 5.1.6. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji brzine mešanja i vremena tretmana na temperaturi 80 °C

U tabeli 5.21. prikazani su rezultati promenesadržaja estara u produktu u funkciji brzine mešanja i vremena tretmana na temperaturi 80 °C.

**Tabela 5.21.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji brzine mešanja i vremena tretmana na temperaturi 80 °C

pritisak 10 bar, $t_{\text{reakcije}}$ 80 °C, $t_{\text{kalcinacije}}$ 900 °C						
vreme tretmana	200 o/min		350 o/min		500 o/min	
	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara
1	1	69.0	1	88.1	1	58.6
2	2	86.2	2	87.3	2	79.1
3	3	88.6	3	88.5	3	88.8
4	4	86.2	4	91.1	4	90.2
5	5	87.0	5	91.3	5	93.1

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (tabela 5.21.) su određene polinomne jednačine 3 stepena (Order of polynomial) u kojima je zavisna promenljiva (Dependent variable) prinos estara (%), a nezavisna promenljiva (independent variable) vreme tretmana  $t$  (h).

Dobijeni modeli zavisnosti prinosa estara u produktu i vremena tretmana za različite brojeve obrtaja mešalice prikazani su jednačinama:

- Brzina mešanja 200 o/min

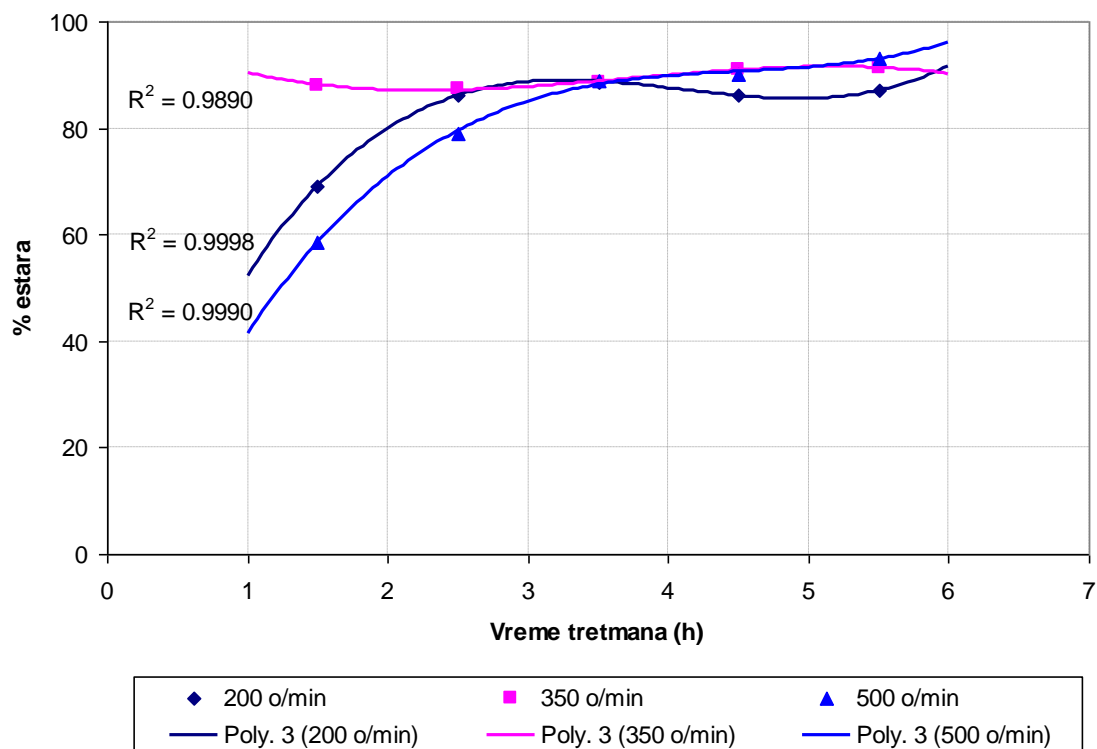
$$\% \text{ estara (200 o/min)} = -3.19107 + 72.425*t - 18.4357*t^2 + 1.5*t^3$$

- Brzina mešanja 350 o/min

$$\% \text{ estara (350 o/min)} = 99.5368 - 12.9083*t + 4.09286*t^2 - 0.366667*t^3$$

- Brzina mešanja 500 o/min

$$\% \text{ estara (500 o/min)} = -9.67259 + 63.9437*t - 13.8696*t^2 + 1.025*t^3 \quad (5.6)$$



**Slika 5.6.** Eksperimentalni rezultati i polinomni model 3 stepena zavisnosti sadržaja estara u produktu u funkciji brzine mešanja i vremena tretmana na temperaturi 80 °C

**Tabela 5.22.** Parametri regresionih modela

	<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
200 o/min	CONSTANT	-3.19107	2.07788	-1.53573	0.3674
	T	72.425	2.14925	33.6977	0.0189
	t <sup>2</sup>	-18.4357	0.664516	-27.7431	0.0229
	t <sup>3</sup>	1.5	0.0629941	23.8118	0.0267
350 o/min	CONSTANT	99.5368	3.32461	29.9394	0.0213
	T	-12.9083	3.43881	-3.75372	0.1657
	t <sup>2</sup>	4.09286	1.06323	3.84947	0.1618
	t <sup>3</sup>	-0.366667	0.100791	-3.63791	0.1708
500 o/min	CONSTANT	-9.67259	7.58427	-1.27535	0.4233
	T	63.9437	7.84478	8.15112	0.0777
	t <sup>2</sup>	-13.8696	2.42548	-5.7183	0.1102
	t <sup>3</sup>	1.025	0.229928	4.45791	0.1405

**Tabela 5.23.** Regresiona analiza (ANOVA)

	Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
200 o/min	Model	262.983	3	87.661	1534.07	0.0185
	Residual	0.0571429	1	0.0571429		
	Total (Corr.)	263.04	4			
350 o/min	Model	13.1657	3	4.38857	30.00	0.1314
	Residual	0.146286	1	0.146286		
	Total (Corr.)	13.312	4			
500 o/min	Model	791.891	3	263.964	346.73	0.0389
	Residual	0.761286	1	0.761286		
	Total (Corr.)	792.652	4			

**Tabela 5.24.** Ocena regresionih modela

	R-squared (%)	R-squared (adjusted for d.f.) (%)	Standard Error of Est.	Mean absolute error
200 o/min	99.9783	99.9131	0.239046	0.0914286
350 o/min	98.9011	95.6044	0.382473	0.146286
500 o/min	99.904	99.6158	0.872517	0.333714

Za određivanje reda polinoma modela treba proveriti P - vrednost člana sa najvišim stepenom polinoma, koja iznosi od 0.0267 do 0.1708. Pošto je P - vrednost veća od 0.05, za broj obrtaja od 350 i 500 o/min ovaj član nije statistički značajan na nivou pouzdanosti od 95 % ili višoj, pa shodno tome, treba razmotriti smanjenje stepena polinomnog modela za 1.

Za broj obrtaja od 200 i 500 o/min je P - vrednost u ANOVA tabeli manja od 0.05, što pokazuje da postoji statistički značajna zavisnost između prinosa estara u produktu i vremena tretmana  $t$  na nivou pouzdanosti od 95%, dok je za broj obrtaja 300 o/min P - vrednost u ANOVA tabeli veća od 0.05.

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava od 98.9011% (350 o/min) do 99.9783% (200 o/min) varijabilnosti prinosa estara

za različite brojeve obrtaja. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 95.6044% (350 o/min) do 99.9131% (200 o/min). Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju reziduala iznosi od 0.239046 do 0.872517, srednja apsolutna greška (MAE), koja pokazuje prosečnu vrednost reziduala je od 0.0914286 do 0.333714.

### 5.1.7. Uticaj udela metanola na prinos MEMK

U tabeli 5.25. prikazani su rezultati promenesadržaja estara u produktu u funkciji promenemolarnog udela metanola.

**Tabela 5.25.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji promene molarnog udela metanola

	Promena molarnog udelametanola %	Uzorak br. 6 % estara	Uzorak br. 5 % estara	Uzorak br. 4 % estara	Uzorak br. 3 % estara
Seriya O	10	89.8	70.2	52.3	24.8
Seriya A	15	83.7	55.7	29.3	
Seriya B	20	91.4	74.6	50.3	19.2
Seriya C	25	93.6	83.5	70.1	28.6
Seriya D	30	91.8	79.5	67.9	35.6

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (tabela 5.25.) su određene polinomne jednačine 3 stepena (Order of polynomial) u kojima je zavisna promenljiva (Dependent variable) prinos estara, a nezavisna promenljiva (independent variable) vreme tretmana t (h).

Dobijeni modeli zavisnosti prinosa estara u produktu i promene udela metanola za različite uzorke prikazani su jednačinama:

- Uzorak br. 6

$$\begin{aligned} \% \text{ estara (uzorak br. 6)} &= 162.36 - 13.3076 * \% \text{ udela metanola} + \\ &+ 0.720857 * \% \text{ udela metanola}^2 - 0.0118667 * \% \text{ udela metanola}^3 \end{aligned}$$

- Uzorak br. 5

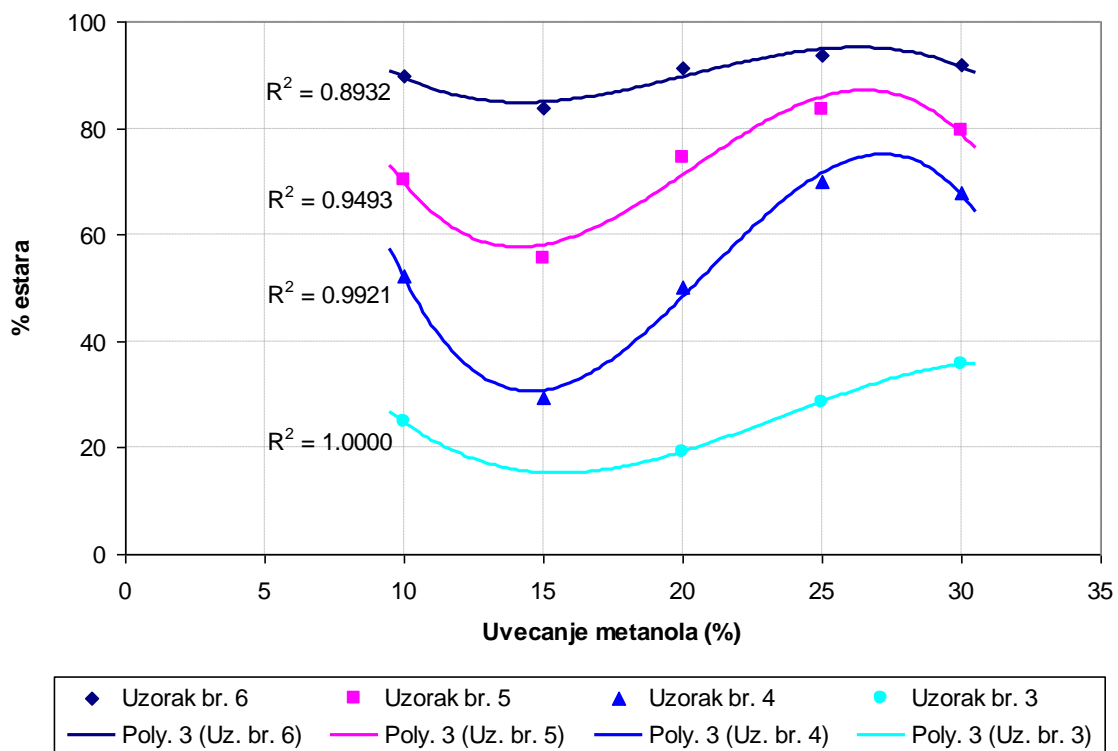
$$\begin{aligned} \% \text{ estara (uzorak br. 5)} &= 259.6 - 34.7455 * \% \text{ udela metanola} + \\ &+ 1.88343 * \% \text{ udela metanola}^2 - 0.0308667 * \% \text{ udela metanola}^3 \end{aligned}$$

- Uzorak br. 4

$$\begin{aligned} \% \text{ estara (uzorak br. 4)} &= 342.78 - 52.2371 * \% \text{ udela metanola} + \\ &+ 2.75543 * \% \text{ udela metanola}^2 - 0.044 * \% \text{ udela metanola}^3 \end{aligned}$$

- Uzorak br. 3

$$\begin{aligned} \% \text{ estara (uzorak br. 3)} &= 115.6 - 15.4467 * \% \text{ udela metanola} + \\ &+ 0.742 * \% \text{ udela metanola}^2 - 0.0105333 * \% \text{ udela metanola}^3 \end{aligned} \quad (5.7)$$



**Slika 5.7.** Eksperimentalni rezultati i polinomni model 3 stepena zavisnosti sadržaja estara u produktu u funkciji promene udela metanola

**Tabela 5.26.** Parametri polinomnih modela 3 stepena

	<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Uzorak br. 6	CONSTANT	162.36	34.466	4.71073	0.1332
	% udela metanola	-13.3076	5.94183	-2.23965	0.2673
	% udela metanola <sup>2</sup>	0.720857	0.315588	2.28417	0.2627
	% udela metanola <sup>3</sup>	-0.0118667	0.00524111	-2.26415	0.2648
Uzorak br. 5	CONSTANT	259.6	67.1093	3.86832	0.1610
	% udela metanola	-34.7455	11.5694	-3.00322	0.2046
	% udela metanola <sup>2</sup>	1.88343	0.614485	3.06505	0.2008
	% udela metanola <sup>3</sup>	-0.0308667	0.010205	-3.02465	0.2033
Uzorak br. 4	CONSTANT	342.78	40.4313	8.47809	0.0747
	% udela metanola	-52.2371	6.97022	-7.49433	0.0844
	% udela metanola <sup>2</sup>	2.75543	0.370208	7.44291	0.0850
	% udela metanola <sup>3</sup>	-0.044	0.00614822	-7.15654	0.0884
Uzorak br. 3	CONSTANT	115.6			
	% udela metanola	-15.4467			
	% udela metanola <sup>2</sup>	0.742			
	% udela metanola <sup>3</sup>	-0.0105333			

**Tabela 5.27.** Regresiona analiza (ANOVA)

	<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Uzorak br. 6	Model	51.6914	3	17.2305	2.79	0.4027
	Residual	6.18057	1	6.18057		
	Total (Corr.)	57.872	4			
Uzorak br. 5	Model	438.308	3	146.103	6.24	0.2804
	Residual	23.4321	1	23.4321		
	Total (Corr.)	461.74	4			
Uzorak br. 4	Model	1070.58	3	356.861	41.96	0.1114
	Residual	8.50514	1	8.50514		
	Total (Corr.)	1079.09	4			
Uzorak br. 3	Model	142.19	3	47.3967		
	Residual	0.0	0	0.0		
	Total (Corr.)	142.19	3			

**Tabela 5.28.** Ocena polinomnih modela 3 stepena

	R-squared (%)	R-squared (adjusted for d.f.) (%)	Standard Error of Est.	Mean absolute error
Uzorak br. 6	89.3203	57.2811	2.48608	0.950857
Uzorak br. 5	94.9253	79.701	4.84068	1.85143
Uzorak br. 4	99.2118	96.8473	2.91636	1.11543
Uzorak br. 3	100.0	0.0	0.0	0.0

Za određivanje reda polinoma modela treba proveriti P - vrednost člana sa najvišim stepenom polinoma, koja iznosi od 0.0884 do 0.2648. Pošto je P - vrednost veća od 0.05, za sve uzorke ovaj član nije statistički značajan na nivou pouzdanosti od 95 % ili višoj, pa shodno tome, treba razmotriti smanjenje stepena polinomnog modela za 1.

Za sve uzorke P - vrednost u ANOVA tabeli je veća od 0.05.

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava od 89.3203% (Uzorak br. 6) do 99.2118% (Uzorak br. 4) varijabilnosti prinosa estara za različite uzorke. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje



modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 57.2811% (Uzorak br. 6) do 96.8473 % (Uzorak br. 4). Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju reziduala iznosi od 2.48608 do 4.84068, srednja apsolutna greška (MAE), koja pokazuje prosečnu vrednost reziduala je od 0.950857 do 1.85143.

### 5.1.8. Uticaj udela metanola na prinos MEMK - drugi set merenja

U tabeli 5.29. prikazani su rezultati promene sadržaja estara u produktu u funkciji sadržaja/udela metanola. Ovde je modelovanje urađeno za već obrađeni procesni parametar (udeo metanola) primenom matematičkog razmatranja, na realno dobijenim eksperimentalnim podacima, ali u drugom merenju.

**Tabela 5.29.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji promene udela metanola

	Promena udela metanola %	Uzorak br. 6 % estara	Uzorak br. 5 % estara	Uzorak br. 4 % estara	Uzorak br. 3 % estara
Seriya O	10	90.4	46.8	7.6	3.5
Seriya A	15	93.8	59.5	8.5	
Seriya B	20	95.9	83.6	24.8	37.4
Seriya C	25	90.1	69.9	25.5	9.3
Seriya D	30	73.7	28.6		

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (Tabela 5.29.) su određene polinomne jednačine 3 stepena (Order of polynomial) u kojima je zavisna promenljiva (Dependent variable) prinos estara, a nezavisna promenljiva (independent variable) vreme tretmana  $t$  (h).

Dobijeni modeli zavisnosti prinosa estara u produktu i promene udela metanola za različite uzorke prikazani su jednačinama:

- Uzorak br. 6

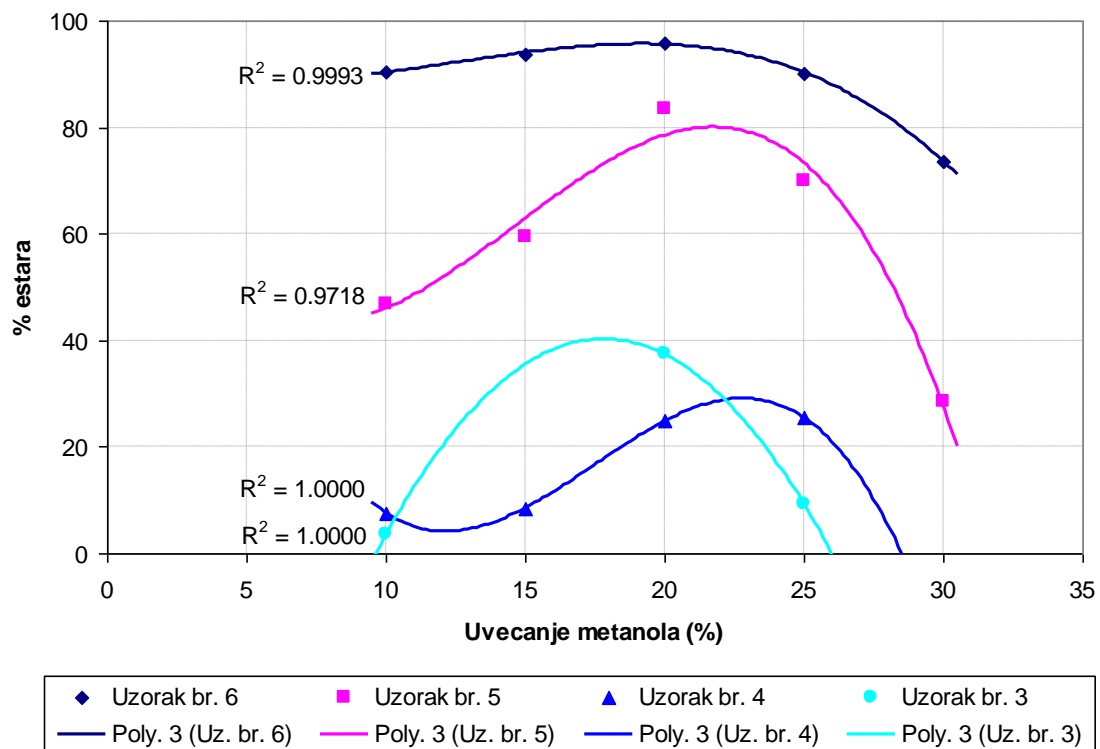
$$\% \text{ estara (uzorak br. 6)} = 95.18 - 2.22643 * \% \text{ udela metanola} + 0.236286 * \% \text{ udela metanola}^2 - 0.0062 * \% \text{ udela metanola}^3$$

- Uzorak br. 5

$$\% \text{ estara (uzorak br. 5)} = 86.08 - 12.8471 * \% \text{ udela metanola} + 1.14343 * \% \text{ udela metanola}^2 - 0.026 * \% \text{ udela metanola}^3$$

- Uzorak br. 4

$$\% \text{ estara (uzorak br. 4)} = 176.0 - 34.3867 * \% \text{ udela metanola} + 2.168 * \% \text{ udela metanola}^2 - 0.0413333 * \% \text{ udela metanola}^3 \quad (5.8)$$



**Slika 5.8.** Eksperimentalni rezultati i polinomni model 3 stepena zavisnosti sadržaja estara u produktu u funkciji promene udela metanola

**Tabela 5.30.** Parametri polinomnih modela 3 stepena

	<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Uzorak br. 6	CONSTANT	95.18	6.46238	14.7283	0.0432
	% udeo metanola	-2.22643	1.11409	-1.99842	0.2954
	% udeo metanola <sup>2</sup>	0.236286	0.0591727	3.99316	0.1562
	% udeo metanola <sup>3</sup>	-0.0062	0.000982708	-6.3091	0.1001
Uzorak br. 5	CONSTANT	86.08	98.427	0.874557	0.5425
	% udeo metanola	-12.8471	16.9685	-0.757118	0.5874
	% udeo metanola <sup>2</sup>	1.14343	0.901245	1.26872	0.4249
	% udeo metanola <sup>3</sup>	-0.026	0.0149674	-1.73711	0.3325
Uzorak br. 4	CONSTANT	176.0			
	% udeo metanola	-34.3867			
	% udeo metanola <sup>2</sup>	2.168			
	% udeo metanola <sup>3</sup>	-0.0413333			

**Tabela 5.31.** Regresiona analiza (ANOVA)

	<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Uzorak br. 6	Model	307.451	3	102.484	471.65	0.0334
	Residual	0.217286	1	0.217286		
	Total (Corr.)	307.668	4			
Uzorak br. 5	Model	1738.1	3	579.368	11.49	0.2098
	Residual	50.4051	1	50.4051		
	Total (Corr.)	1788.51	4			
Uzorak br. 4	Model	293.06	3	97.6867		
	Residual	0.0	0	0.0		
	Total (Corr.)	293.06	3			

**Tabela 5.32.** Ocena polinomnih modela 3 stepena

	R-squared (%)	R-squared (adjusted for d.f.) (%)	Standard Error of Est.	Mean absolute error
Uzorak br. 6	99.9294	99.7175	0.466139	0.178286
Uzorak br. 5	97.1817	88.7269	7.09966	2.71543
Uzorak br. 4	100.0	0.0	0.0	0.0

Za određivanje reda polinoma modela treba proveriti P - vrednost člana sa najvišim stepenom polinoma, koja iznosi od 0.1001 do 0.3325. Pošto je P - vrednost veća od 0.05, za sve uzorke ovaj član nije statistički značajan na nivou pouzdanosti od 95 % ili višoj, pa shodno tome, treba razmotriti smanjenje stepena polinomnog modela za 1.

Za uzorak br. 6 je P - vrednost u ANOVA tabeli manja od 0.05, što pokazuje da postoji statistički značajna zavisnost između prinosa estara u produktu i sadržaja metanola na nivou pouzdanosti od 95%, dok je za uzorak br. 5 P - vrednost u ANOVA tabeli veća od 0.05.

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava od 97.1817% (Uzorak br. 5) do 99.9294% (Uzorak br. 6) varijabilnosti prinosa estara za različite uzorke. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 88.7269% (Uzorak br. 5) do 99.7175% (Uzorak br. 6). Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju reziduala iznosi od 0.466139 do 7.09966, srednja apsolutna greška (MAE), koja pokazuje prosečnu vrednost reziduala je od 0.178286 do 2.71543.

**5.1.9. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji od odnosa metanol/ulje, uz konst. broj obrtaja mešalice i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C i pritisku 10 bar**

U Tabeli 5.33. prikazani su rezultati promene sadržaja estara u produktu u funkciji od odnosa metanol/ulje, uz konstantan broj obrtaja mešalice i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C i pritisku 10 bar.

**Tabela 5.33.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji od odnosa metanol/ulje, uz konst. broj obrtaja mešalice i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C i pritisku 10 bar

pritisak 10 bar, $t_{\text{reakcije}}$ 80 °C, $t_{\text{kalcinacije}}$ 900 °C						
vreme tretmana	6:1 (m:u)		9:1 (m:u)		12:1 (m:u)	
	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara
1.0	1	69.0	1	79.0	1	81.0
2.0	2	86.2	2	86.2	2	88.1
3.0	3	88.6	3	86.5	3	89.3
4.0	4	86.2	4	87.3	4	92.5
5.0	5	87.0	5	91.5	5	95.1

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (Tabela 5.33) su određene polinomne jednačine 3 stepena (Order of polynomial) u kojima je zavisna promenljiva (Dependent variable) prinos estara, a nezavisna promenljiva (independent variable) vreme tretmana  $t$  (h).

Dobijeni modeli zavisnosti prinosa estara u produktu i vremena tretmana za različite odnose metanol/ulje prikazani su jednačinama:

- Odnos 6:1 (m:u)

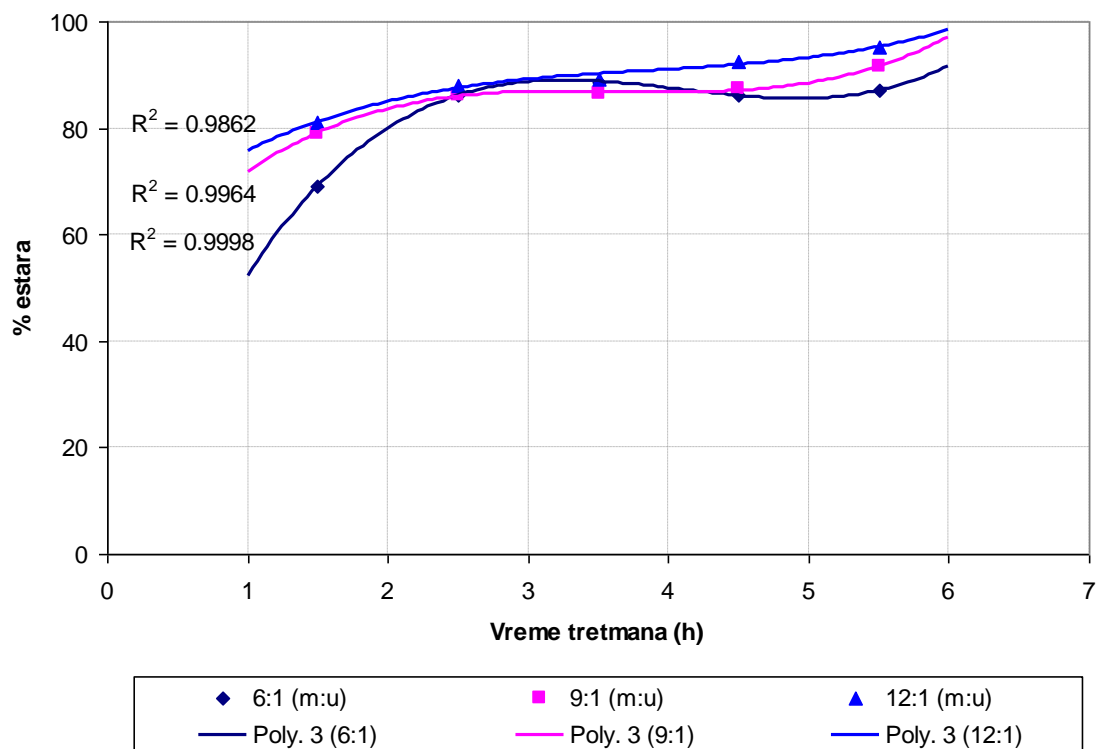
$$\% \text{ estara (6:1)} = -3.19107 + 72.425*t - 18.4357*t^2 + 1.5*t^3$$

- Odnos 9:1 (m:u)

$$\% \text{ estara (9:1)} = 46.3513 + 33.9854*t - 9.40536*t^2 + 0.858333*t^3$$

- Odnos 12:1 (m:u)

$$\% \text{ estara (12:1)} = 58.9844 + 21.4896*t - 5.1375*t^2 + 0.441667*t^3 \quad (5.9)$$



**Slika 5.9.** Eksperimentalni rezultati i polinomni model 3 stepena zavisnosti sadržaja estara u produktu u funkciji od odnosa metanol/ulje, uz konst. broj obrtaja mešalice i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C i pritisku 10 bar

**Tabela 5.34.** Parametri regresionih modela

	<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Standard Error</i>	<i>T Statistic</i>	<i>P-Value</i>
6:1 (m:u)	CONSTANT	-3.19107	2.07788	-1.53573	0.3674
	T	72.425	2.14925	33.6977	0.0189
	t <sup>2</sup>	-18.4357	0.664516	-27.7431	0.0229
	t <sup>3</sup>	1.5	0.0629941	23.8118	0.0267
9:1 (m:u)	CONSTANT	46.3513	4.67524	9.91422	0.0640
	T	33.9854	4.83582	7.02785	0.0900
	t <sup>2</sup>	-9.40536	1.49516	-6.29053	0.1004
	t <sup>3</sup>	0.858333	0.141737	6.05583	0.1042
12:1 (m:u)	CONSTANT	58.9844	10.9089	5.407	0.1164
	T	21.4896	11.2836	1.9045	0.3078
	t <sup>2</sup>	-5.1375	3.48871	-1.47261	0.3798
	t <sup>3</sup>	0.441667	0.330719	1.33547	0.4092

**Tabela 5.35.** Regresiona analiza (ANOVA)

	<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
6:1 (m:u)	Model	262.983	3	87.661	1534.07	0.0185
	Residual	0.0571429	1	0.0571429		
	Total (Corr.)	263.04	4			
9:1 (m:u)	Model	80.8907	3	26.9636	93.21	0.0749
	Residual	0.289286	1	0.289286		
	Total (Corr.)	81.18	4			
12:1 (m:u)	Model	112.585	3	37.5283	23.83	0.1472
	Residual	1.575	1	1.575		
	Total (Corr.)	114.16	4			

**Tabela 5.36.** Ocena regresionih modela

	R-squared (%)	R-squared (adjusted for d.f.) (%)	Standard Error of Est.	Mean absolute error
6:1 (m:u)	99.9783	99.9131	0.239046	0.0914286
9:1 (m:u)	99.6436	98.5746	0.537853	0.205714
12:1 (m:u)	98.6204	94.4814	1.25499	0.48

Za određivanje reda polinoma modela treba proveriti P - vrednost člana sa najvišim stepenom polinoma, koja iznosi od 0.0267 do 0.4092. Pošto je P - vrednost veća od 0.05, za odnos 9:1 i 12:1 ovaj član nije statistički značajan na nivou pouzdanosti od 95 % ili višoj, pa shodno tome, treba razmotriti smanjenje stepena polinomnog modela za 1.

Za odnos 6:1 je P - vrednost u ANOVA tabeli manja od 0.05, što pokazuje da postoji statistički značajna zavisnost između prinosa estara u produktu i vremena tretmana  $t$  na nivou pouzdanosti od 95%, dok je za odnos 9:1 i 12:1 P - vrednost u ANOVA tabeli veća od 0.05.

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava od 98.6204% (12:1) do 99.9783% (6:1) varijabilnosti prinosa estara za različite odnose metanol/ulje. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 94.4814% (12:1) do 99.9131% (6:1).

Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju reziduala iznosi od 0.239046 do 1.25499, srednja apsolutna greška (MAE), koja pokazuje prosečnu vrednost reziduala je od 0.0914286 do 0.48.

#### **5.1.10. Ocena jednoparametarskih regresionih modela u optimizaciji procesnih parametara**

Usvojeni oblik regresione jednačine je:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X + b_2 \cdot X^2 + b_3 \cdot X^3$$

gde je:

X – nezavisne promenljive

Y – zavisna promenljiva

$b_0, b_1, b_2, b_3$  – regresioni koeficijenti.

Kvalitet modela je definisan parametrima, koji su prikazani u prethodnim tabelama za svaki model pojedinačno.

Generalno dobijeni polinomni regresioni modeli 3 stepena imaju veoma visoku tačnost ( $R^2$  za sve modele veće od 85%) i mogu da objasne više od 85% varijabilnosti prinosa estara za različite uticajne procesne parametre, izuzev modela zavisnosti prinosa estara u produktu i sadržajavode za uzorke 6 i 5, gde je koeficijent  $R^2$  znatno niži (66.9944 za uzorak 6 i 7.54315 za uzorak 5).

Kod pojedinih modela član sa najvišim stepenom polinoma nije statistički značajan na nivou pouzdanosti od 95 % ili višoj, pa eventualno treba razmotriti smanjenje stepena polinomnog modela za 1.



## 5.2. Razvoj višeparametarnog regresionog modela u optimizaciji procesnih parametara

### 5.2.1. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana

U tabelama 5.37. i 5.38. prikazani su eksperimentalni rezultati promene sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana.

**Tabela 5.37.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana

		temperatura, °C							
		60 °C		80 °C		100 °C		120 °C	
vreme tretmana	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	
1	2	1.18	7	31.40	12	69.36	17	84.63	
2	3	2.28	8	59.34	13	89.04	18	84.28	
3	4	3.40	9	74.73	14	87.79	19	84.26	
4	5	7.10	10	88.47	15	88.90	20	83.82	
5	6	13.40	11	90.90	16	85.49	21	83.40	

**Tabela 5.38.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana

temperatura	vreme	
	tretmana	% estara
°C	H	
<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>Y</b>
60	1	1.18
60	2	2.28
60	3	3.40
60	4	7.10
60	5	13.40
80	1	31.40
80	2	59.34
80	3	74.73
80	4	88.47
80	5	90.90
100	1	69.36
100	2	89.04
100	3	87.79
100	4	88.90
100	5	85.49
120	1	84.63
120	2	84.28
120	3	84.26
120	4	83.82
120	5	83.40

Oblik regresione jednačine:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 \quad (5.10)$$

gde je:

X1 – temperatura (°C) (nezavisna promenljiva)

X2 – vreme tretmana (h) (nezavisna promenljiva)

Y – % estara (zavisna promenljiva)

b0, b1, b2, b12, b11, b22 – regresioni koeficijenti.

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (Tabela 5.38.), određeni su parametri regresionog modela, koji su prikazani u tabeli 5.39.

**Tabela 5.39.** Parametri regresionog modela

Variable	Value	StandardError	t-ratio	Prob(t)
<b>b0</b>	-421.003762491124	55.1438896944314	-7.634640299	0.0
<b>b1</b>	8.77436750115642	1.12467734652591	7.801675323	0.0
<b>b11</b>	-3.97087500119602E-02	6.03932502458645E-03	-6.575031125	0.00001
<b>b12</b>	-0.106274999709305	7.63920905189531E-02	-1.391178052	0.18589
<b>b2</b>	25.2382499673276	12.3415198991369	2.044987179	0.06013
<b>b22</b>	-1.50124999910845	1.44367481023333	-1.039880996	0.31602

**Tabela 5.40.** Regresiona analiza (ANOVA)

Source	DF	SumofSquares	MeanSquare	FRatio	Prob(F)
Regression	5	22210.7780365	4442.1556073	38.05984209	0
Error	14	1634.01041849999	116.715029892857		
Total	19	23844.788455			

## Ocena modela:

Sum of Residuals = -3.17577075747977E-10

Average Residual = -1.58788537873988E-11

Residual Sum of Squares (Absolute) = 1634.01041849999

Residual Sum of Squares (Relative) = 1634.01041849999

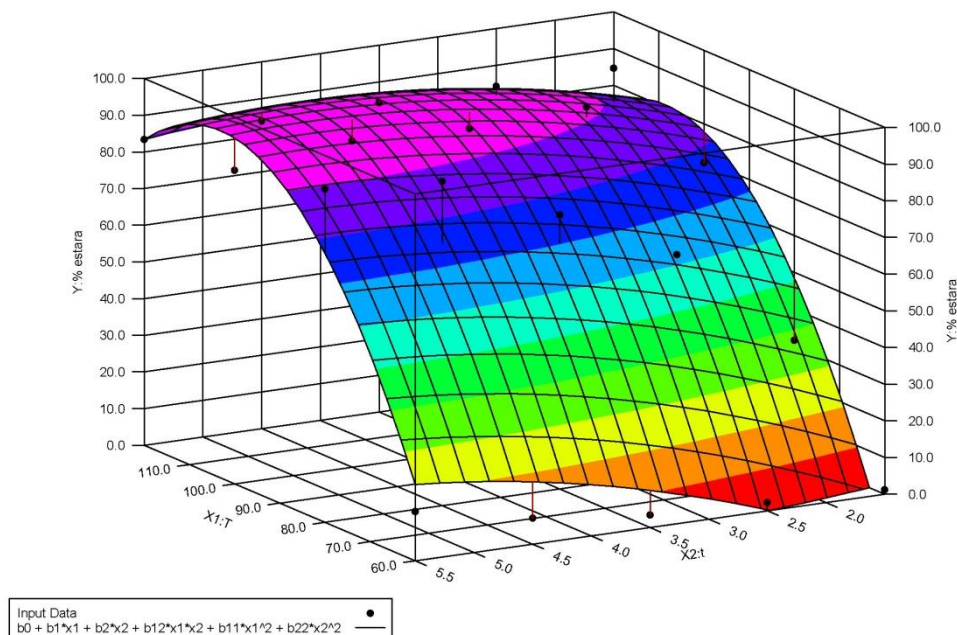
Standard Error of the Estimate = 10.8034730477221

Coefficient of Multiple Determination ( $R^2$ ) = 0.9314730587

Proportion of Variance Explained = 93.14730587%

Adjusted coefficient of multiple determination ( $R_a^2$ ) = 0.9069991511

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava 93.15% varijabilnosti prinosa estara za različite temperature i vreme tretmana. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 90.69%. Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju razlika između eksperimentalnih podataka i krivih generisanih modelom, iznosi 10.80, a Residual Sum of Squares (RSS), koji pokazuje zbir kvadrata razlika između unetih podataka i krivih generisanih modelima iznosi 1634.01.



**Slika 5.10.** Prikaz zavisnosti prinosa estara u funkciji temperature i vremena procesa – višeparametarna analiza

### 5.2.2. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji pritiska i vremena tretmana na 80 °C

U tabelama 5.41. i 5.42. prikazani su eksperimentalni rezultati promene sadržaja estara u produktu u funkciji pritiska i vremena tretmana na temperaturi od 80 °C.

**Tabela 5.41.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji pritiska i vremena tretmana, na temp. 80 °C

pritisk, bar (80 °C)								
vreme tretmana	5 bar		10 bar		15 bar		20 bar	
	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara
1	1	31.8	1	69	1	45.5	1	11.2
2	2	60.3	2	86.2	2	68.3	2	58.2
3	3	69.7	3	88.6	3	82.2	3	66.3
4	4	85.2	4	86.2	4	89.1	4	82.1
5	5	88.8	5	87	5	91.2	5	87.3

**Tabela 5.42.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji pritiska i vremena tretmana,  
na temp. 80 °C

Pritisak (80 °C)	vreme tretmana	% estara
Bar	h	
<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>Y</b>
5	1	31.80
5	2	60.30
5	3	69.70
5	4	85.20
5	5	88.80
10	1	69.00
10	2	86.20
10	3	88.60
10	4	86.20
10	5	87.00
15	1	45.50
15	2	68.30
15	3	82.20
15	4	89.10
15	5	91.20
20	1	11.20
20	2	58.20
20	3	66.30
20	4	82.10
20	5	87.30

Oblik regresione jednačine:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 \quad (5.11)$$

gde je:

X1 – pritisak (80 °C) (bar) (nezavisna promenljiva)

X2 – vreme tretmana (h) (nezavisna promenljiva)

Y – % estara (zavisna promenljiva)

b0, b1, b2, b12, b11, b22 – regresioni koeficijenti.

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (tabela 5.42) su određeni parametri regresionog modela, koji su prikazani u tabeli 5.43.

**Tabela 5.43.** Parametri regresionog modela

Variable	Value	StandardError	t-ratio	Prob(t)
<b>b0</b>	-21.479642890142	21.5033897440686	-0.9988956693	0.3348
<b>b1</b>	5.77420000219068	2.32246410310772	2.486238644	0.02615
<b>b11</b>	-0.304800000050485	8.38319982143382E-02	-3.635843193	0.0027
<b>b12</b>	0.375599999772593	0.265100054906763	1.416823546	0.1784
<b>b2</b>	32.5850000122283	9.48913787495114	3.433926289	0.00403
<b>b22</b>	-3.67142857269609	1.25248003193013	-2.93132703	0.01094

**Tabela 5.44.** Regresiona analiza (ANOVA)

Source	DF	Sum of Squares	MeanSquare	FRatio	Prob(F)
Regression	5	7632.69231428572	1526.53846285714	17.3771321	1E-005
Error	14	1229.86568571428	87.8475489795917		
Total	19	8862.558			

### Ocena modela:

Sum of Residuals = 5.87470339041829E-09

Average Residual = 2.93735169520915E-10

Residual Sum of Squares (Absolute) = 1229.86568571428

Residual Sum of Squares (Relative) = 1229.86568571428

Standard Error of the Estimate = 9.37270233068306

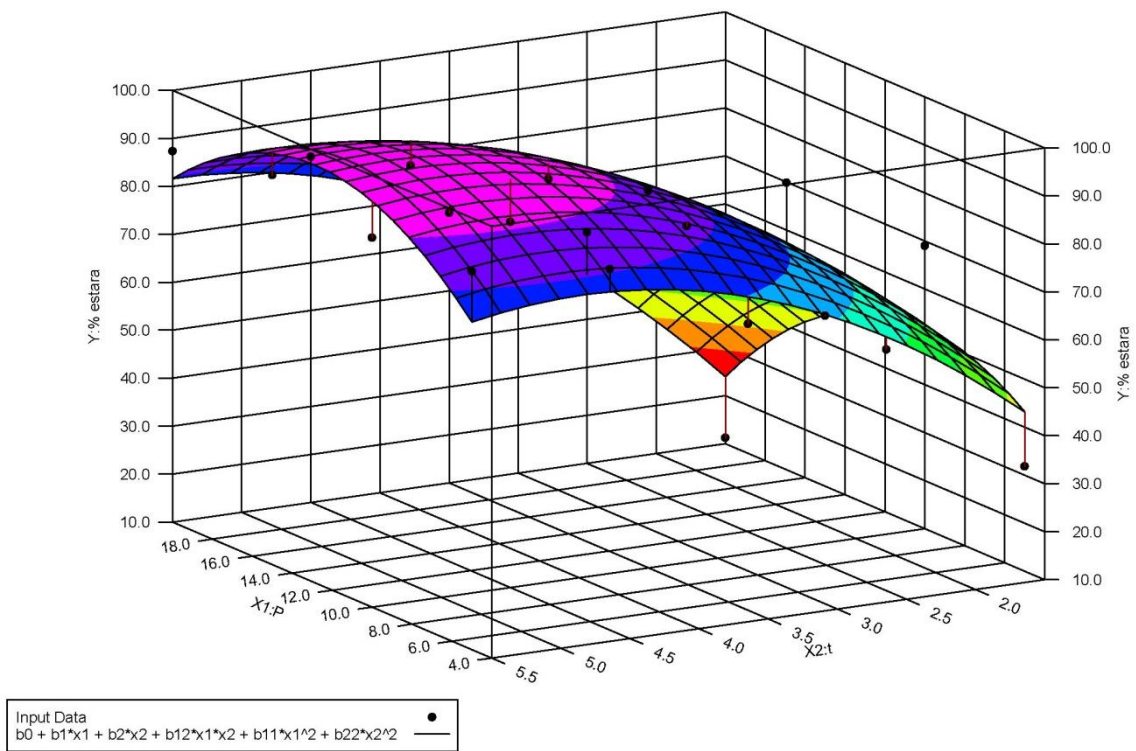
Coefficient of Multiple Determination ( $R^2$ ) = 0.8612290395

Proportion of Variance Explained = 86.12290395%

Adjusted coefficient of multiple determination ( $R_a^2$ ) = 0.8116679822

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava 86.12% varijabilnosti prinosa estara za različite pritiske i vreme tretmana. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 81.12%. Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju razlika između eksperimentalnih podataka i krivih generisanih modelom, iznosi 9.37, a Residual Sum of Squares (RSS), koji pokazuje zbir kvadrata razlika između unetih podataka i krivih generisanih modelima iznosi 1229.87.





**Slika 5.11.** Prikaz zavisnosti prinosa estara u funkciji pritiska i vremena procesa

– višeparametarna analiza

**5.2.3. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana na pritisku 10 bar**

U tabelama 5.45. i 5.46., prikazani su rezultati promene sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana, na pritisku 10 bar. Ovde je modelovanje urađeno za već obrađeni procesni parametar (temperatura reakcije) primenom matematičkog razmatranja, na realno dobijenim eksperimentalnim podacima, ali u drugom merenju.

**Tabela 5.45.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana na pritisku 10 bar

		temperatura, °C							
		60 °C		80 °C		100 °C		120 °C	
vreme		%		%		%			
tretmana	br. uz.	br. uz.	estara	br. uz.	estara	br. uz.	estara	br. uz.	% estara
1	2		42.5	7	59	12	73.8	17	86.9
2	3		71.9	8	74.2	13	86.7	18	91.8
3	4		78.6	9	88.9	14	88.5	19	91.5
4	5		84.4	10	91.1	15	89.8	20	87.6
5	6		87.7	11	91.4	16	93.5	21	85.3

**Tabela 5.46.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature i vremena tretmana

na pritisku 10 bar

vreme		% estara
temperatura	tretmana	
°C	H	
<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>Y</b>
60	1	42.5
60	2	71.9
60	3	78.6
60	4	84.4
60	5	87.7
80	1	59
80	2	74.2
80	3	88.9
80	4	91.1
80	5	91.4
100	1	73.8
100	2	86.7
100	3	88.5
100	4	89.8
100	5	93.5
120	1	86.9
120	2	91.8
120	3	91.5
120	4	87.6
120	5	85.3

Oblik regresione jednačine:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 \quad (5.12)$$

gde je:

X1 – temperatura (°C) (nezavisna promenljiva)

X2 – vreme tretmana (h) (nezavisna promenljiva)

Y – % estara (zavisna promenljiva)

b0, b1, b2, b12, b11, b22 – regresioni koeficijenti.

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (tabela 5.46.) su određeni parametri regresionog modela, koji su prikazani u tabeli 5.47.

**Tabela 5.47.** Parametri regresionog modela

Variable	Value	StandardError	t-ratio	Prob(t)
<b>b0</b>	-70.2931250342342	17.5986491620247	-3.994234125	0.00133
<b>b1</b>	1.55512500053443	0.358930103380181	4.332668076	0.00069
<b>b11</b>	-3.58750000202545E-03	1.92739327600464E-03	-1.861322257	0.08383
<b>b12</b>	-0.185050000049132	2.43798108894539E-02	-7.590296778	0.0
<b>b2</b>	38.6845000067969	3.93867898506375	9.821694064	0.0
<b>b22</b>	-2.36250000033354	0.460735118235772	-5.127675115	0.00015

**Tabela 5.48.** Regresiona analiza (ANOVA)

Source	DF	SumofSquares	MeanSquare	FRatio	Prob(F)
Regressio n	5	2930.18445	586.03689	49.29856689	0
Error	14	166.42505	11.8875035714286		
Total	19	3096.6095			

### Ocena modela:

Sum of Residuals = -1.03234754078585E-10

Average Residual = -5.16173770392925E-12

Residual Sum of Squares (Absolute) = 166.42505

Residual Sum of Squares (Relative) = 166.42505

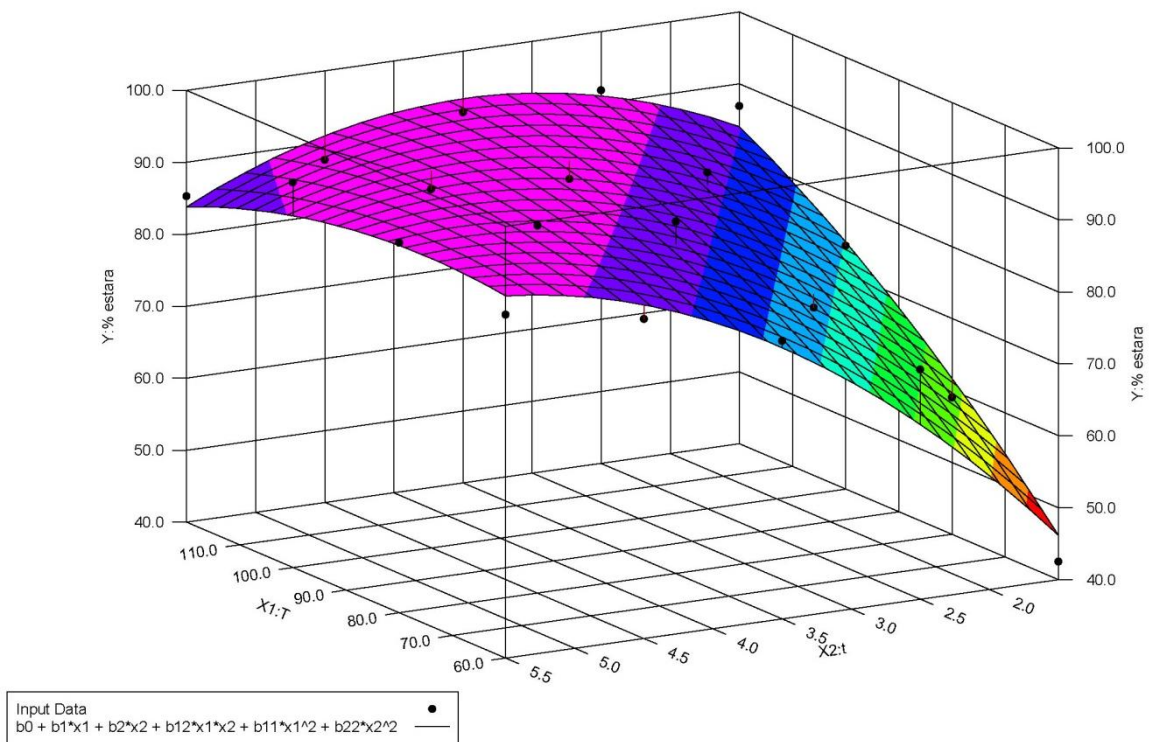
Standard Error of the Estimate = 3.44782591953663

Coefficient of Multiple Determination ( $R^2$ ) = 0.9462557194

Proportion of Variance Explained = 94.62557194%

Adjusted coefficient of multiple determination ( $R_a^2$ ) = 0.9270613334

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava 94.63% varijabilnosti prinosa estara za različite temperature i vreme tretmana. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 92.71%. Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju razlika između eksperimentalnih podataka i krivih generisanih modelom, iznosi 3.45, a Residual Sum of Squares (RSS), koji pokazuje zbir kvadrata razlika između unetih podataka i krivih generisanih modelima iznosi 166.43.



**Slika 5.12.** Prikaz zavisnosti prinosa estara u funkciji temperature i vremena procesa na pritisku od 10 bar -višeparametarna analiza

#### 5.2.4. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature kalcinacije katalizatora i vremena tretmana

U tabelama 5.49. i 5.50. prikazani su rezultati promene sadržaja estara u produktu u funkciji temperature kalcinacije katalizatora i vremena tretmana.

**Tabela 5.49.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature kalcinacije i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C

pritisak 10 bar, temp. 80 °C, 200 o/min						
vreme tretmana	500 °C		750 °C		900 °C	
	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara
1	1	5.2848	1	20.1227	1	70.1247
2	2	6.4027	2	21.8505	2	87.6051
3	3	7.1141	3	27.0336	3	90.0442
4	4	7.7239	4	36.7901	4	87.6051
5	5	17.8869	5	40.9569	5	88.4181

**Tabela 5.50.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji temperature kalcinacije i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C

vreme		% estara
temperatura	tretmana	
°C	h	
<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>Y</b>
500	1	5.2848
500	2	6.4027
500	3	7.1141
500	4	7.7239
500	5	17.8869
700	1	20.1227
700	2	21.8505
700	3	27.0336
700	4	36.7901
700	5	40.9569
900	1	70.1247
900	2	87.6051
900	3	90.0442
900	4	87.6051
900	5	88.4181



Oblik regresione jednačine:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 \quad (5.13)$$

gde je:

X1 – temperatura (°C) (nezavisna promenljiva)

X2 – vreme tretmana (h) (nezavisna promenljiva)

Y – % estara (zavisna promenljiva)

b0, b1, b2, b12, b11, b22 – regresioni koeficijenti

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (tabela 5.50.) su određeni parametri regresionog modela, koji su prikazani u tabeli 5.51.

**Tabela 5.51.** Parametri regresionog modela

Variable	Value	StandardError	t-ratio	Prob(t)
<b>b0</b>	100.142155904186	36.2453245959478	2.762898581	0.02201
<b>b1</b>	-0.430568325083634	9.87046875180382E-02	-4.362187206	0.00182
<b>b11</b>	4.36755000000002E-04	6.88544264757798E-05	6.343165173	0.00013
<b>b12</b>	2.51535002389479E-03	5.62194038122769E-03	0.4474167019	0.66515
<b>b2</b>	4.02542830858462	6.76971267787687	0.5946232137	0.56674
<b>b22</b>	-0.256499998893404	0.775901486076932	-0.3305832035	0.74853

**Tabela 5.52.** Regresiona analiza (ANOVA)

Source	DF	Sum of Squares	MeanSquare	FRatio	Prob(F)
Regression	5	15896.2313465033	3179.24626930067	125.7366001	0
Error	9	227.564737632666	25.284970848074		
Total	14	16123.796084136			

### Ocena modela:

Sum of Residuals = -8.43769498715119E-14

Average Residual = -5.62512999143413E-15

Residual Sum of Squares (Absolute) = 227.564737632666

Residual Sum of Squares (Relative) = 227.564737632666

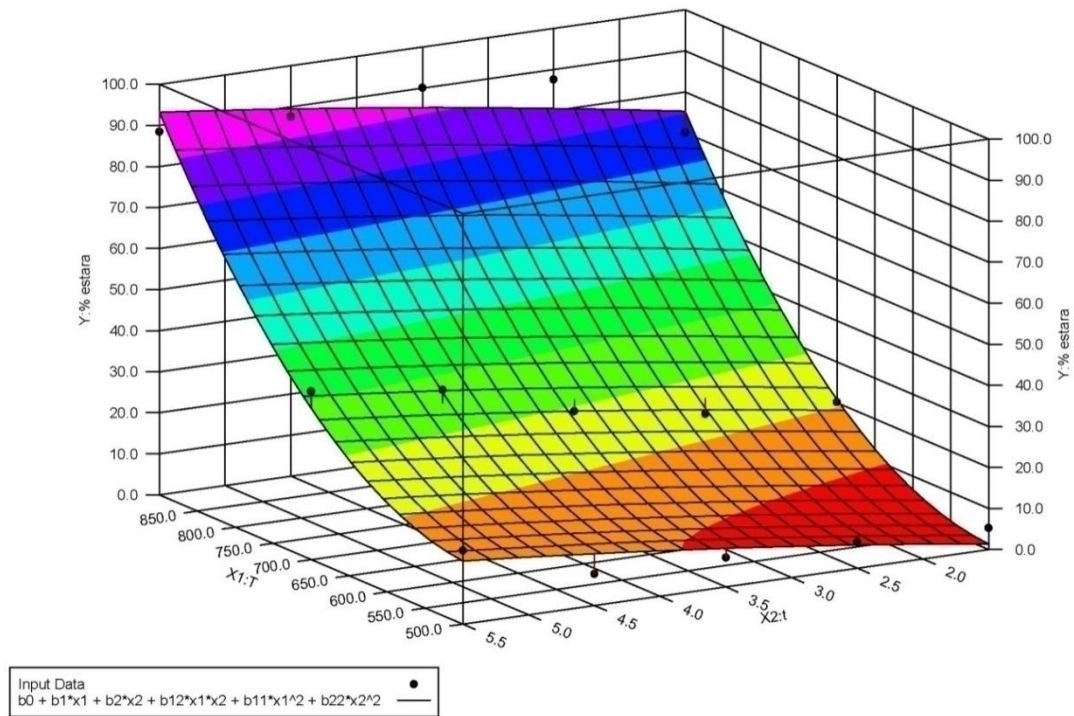
Standard Error of the Estimate = 5.02841633599228

Coefficient of Multiple Determination ( $R^2$ ) = 0.9858864044

Proportion of Variance Explained = 98.58864044%

Adjusted coefficient of multiple determination ( $R_a^2$ ) = 0.9780455179

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava 98.59% varijabilnosti prinosa estara za različite temperature i vreme tretmana. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 97.80%. Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju razlika između eksperimentalnih podataka i krivih generisanih modelom, iznosi 5.03, a Residual Sum of Squares (RSS), koji pokazuje zbir kvadrata razlika između unetih podataka i krivih generisanih modelima iznosi 227.56.



**Slika 5.13.** Prikaz zavisnosti prinosa estara u funkciji temperature kalcinacije katalizatora i vremena procesa - višeparametarna analiza

### 5.2.5. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji brzine mešanja i vremena tretmana

U tabelama 5.53. i 5.54., prikazani su rezultati promene sadržaja estara u produktu u funkciji brzine mešanja i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C.

**Tabela 5.53.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji broja obrtaja mešalice i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C

pritisak 10 bar, $t_{\text{reakcije}}$ 80 °C, $t_{\text{kalcinacije}}$ 900 °C						
vreme tretmana	200 o/min		350 o/min		500 o/min	
	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara
1	1	69.0	1	88.1	1	58.6
2	2	86.2	2	87.3	2	79.1
3	3	88.6	3	88.5	3	88.8
4	4	86.2	4	91.1	4	90.2
5	5	87.0	5	91.3	5	93.1

**Tabela 5.54.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji broja obrtaja mešalice i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C

br. obrtaja	vreme	
	tretmana	% estara
o/min	h	
<b>X1</b>	<b>X2</b>	<b>Y</b>
200	1	69.0
200	2	86.2
200	3	88.6
200	4	86.2
200	5	87.0
350	1	88.1
350	2	87.3
350	3	88.5
350	4	91.1
350	5	91.3
500	1	58.6
500	2	79.1
500	3	88.8
500	4	90.2
500	5	93.1

Oblik regresione jednačine:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 \quad (5.14)$$

gde je:

X1 – broj obrtaja (o/min) (nezavisna promenljiva)

X2 – vreme tretmana (h) (nezavisna promenljiva)

Y – % estara (zavisna promenljiva)

b0, b1, b2, b12, b11, b22 – regresioni koeficijenti

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (Tabela 5.54) su određeni parametri regresionog modela, koji su prikazani u Tabeli 5.55.

**Tabela 5.55** Parametri regresionog modela

Variable	Value	StandardError	t-ratio	Prob(t)
<b>b0</b>	39.4255556455509	21.2403576459782	1.856162514	0.0964
<b>b1</b>	0.148461110655531	0.102966081356722	1.441844816	0.18322
<b>b11</b>	-2.92444443939756E-04	1.39675226157901E-04	-2.093745985	0.06578
<b>b12</b>	1.47000000275574E-02	8.55332581885667E-03	1.718629728	0.1198
<b>b2</b>	12.014999990477	6.96190282829556	1.725821271	0.11846
<b>b22</b>	-1.85000000002361	0.885353335727674	-2.089561224	0.06623

**Tabela 5.56.** Regresiona analiza (ANOVA)

Source	DF	Sum of Squares	MeanSquare	FRatio	Prob(F)
Regression	5	922.213833333334	184.442766666667	5.602464094	0.0128
Error	9	296.295499999999	32.9217222222222		
Total	14	1218.50933333333			

Ocena modela:

Sum of Residuals = -4.17095691318536E-10

Average Residual = -2.78063794212358E-11

Residual Sum of Squares (Absolute) = 296.295499999999

Residual Sum of Squares (Relative) = 296.295499999999

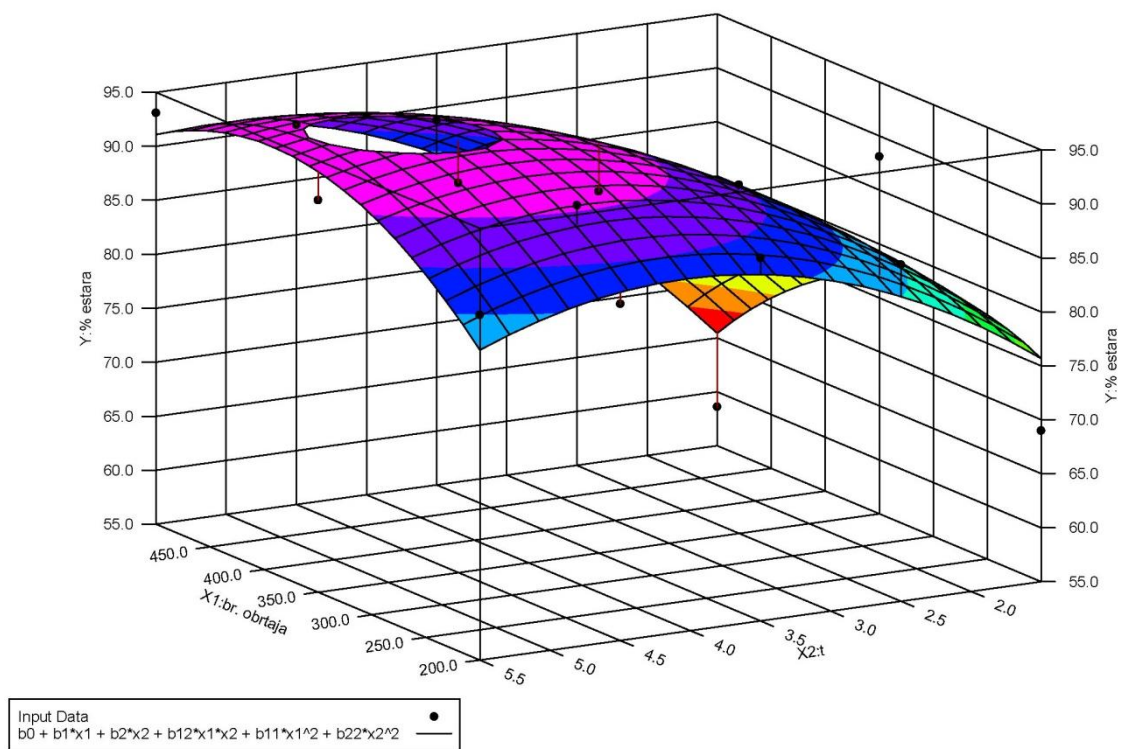
Standard Error of the Estimate = 5.73774539538155

Coefficient of Multiple Determination ( $R^2$ ) = 0.7568377263

Proportion of Variance Explained = 75.68377263%

Adjusted coefficient of multiple determination ( $R_a^2$ ) = 0.6217475743

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava 75.68% varijabilnosti prinosa estara za različite temperature i vreme tretmana. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 62.17%. Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju razlika između eksperimentalnih podataka i krivih generisanih modelom, iznosi 5.73, a Residual Sum of Squares (RSS), koji pokazuje zbir kvadrata razlika između unetih podataka i krivih generisanih modelima iznosi 296.29.



**Slika 5.14.** Prikaz zavisnosti prinosa estara u funkciji brzine mešanja i vremena procesa - višeparametarna analiza

### 5.2.6. Promena sadržaja estara u produktu u funkciji od odnosa metanol/ulje i vremena tretmana

U tabelama 5.57. i 5.58. prikazani su rezultati promene sadržaja estara u produktu u funkciji od odnosa metanol/ulje, uz konst. broj obrtaja mešalice i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C i pritisku 10 bar.

**Tabela 5.57.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji od odnosa metanol/ulje, uz konst. broj obrtaja mešalice i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C i pritisku 10 bar

pritisak 10 bar, $t_{\text{reakcije}}$ 80 °C, $t_{\text{kalcinacije}}$ 900 °C						
vreme tretmana	6:1 (m:u)		9:1 (m:u)		12:1 (m:u)	
	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara	br. uz.	% estara
1	1	69.0	1	79.0	1	81.0
2	2	86.2	2	86.2	2	88.1
3	3	88.6	3	86.5	3	89.3
4	4	86.2	4	87.3	4	92.5
5	5	87.0	5	91.5	5	95.1



**Tabela 5.58.** Promena sadržaja estara u produktu u funkciji od odnosa metanol/ulje, uz konst. broj obrtaja mešalice i vremena tretmana, na temperaturi 80 °C i pritisku 10 bar

m:u	m	vreme tretmana	% estara
		h	
	X1	X2	Y
6:1	6	1	69.0
6:1	6	2	86.2
6:1	6	3	88.6
6:1	6	4	86.2
6:1	6	5	87.0
9:1	9	1	79.0
9:1	9	2	86.2
9:1	9	3	86.5
9:1	9	4	87.3
9:1	9	5	91.5
12:1	12	1	81.0
12:1	12	2	88.1
12:1	12	3	89.3
12:1	12	4	92.5
12:1	12	5	95.1

Oblik regresione jednačine:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 \quad (5.15)$$

gde je:

X1 – m (nezavisna promenljiva)

X2 – vreme tretmana (h) (nezavisna promenljiva)

Y – % estara (zavisna promenljiva)

b0, b1, b2, b12, b11, b22 – regresioni koeficijenti.

Primenom regresione analize, za eksperimentalne rezultate (tabela 5.58) su određeni parametri regresionog modela, koji su prikazani u tabeli 5.59.

**Tabela 5.59.** Parametri regresionog modela

Variable	Value	StandardError	t-ratio	Prob(t)
<b>b0</b>	54.1398806513137	18.2426196965231	2.9677688969	0.01576
<b>b1</b>	0.765000053961394	3.75307169140154	0.2038330511	0.84302
<b>b11</b>	2.22222202831512E-02	0.201948862532856	0.1100388485	0.91479
<b>b12</b>	-5.66666719488687E-02	0.247335834202281	-0.2291082169	0.82391
<b>b2</b>	12.0166667035283	4.26250858395475	2.819153667	0.02007
<b>b22</b>	-1.19285714134924	0.512033821679938	-2.329645213	0.04477

**Tabela 5.60.** Regression analysis (ANOVA)

Source	DF	Sum of Squares	MeanSquare	FRatio	Prob(F)
Regression	5	443.50980952381	88.7019619047619	8.055391236	0.00386
Error	9	99.1035238095237	11.0115026455026		
Total	14	542.613333333333			

### Ocena modela:

Sum of Residuals = -4.2632564145606E-14

Average Residual = -2.8421709430404E-15

Residual Sum of Squares (Absolute) = 99.1035238095237

Residual Sum of Squares (Relative) = 99.1035238095237

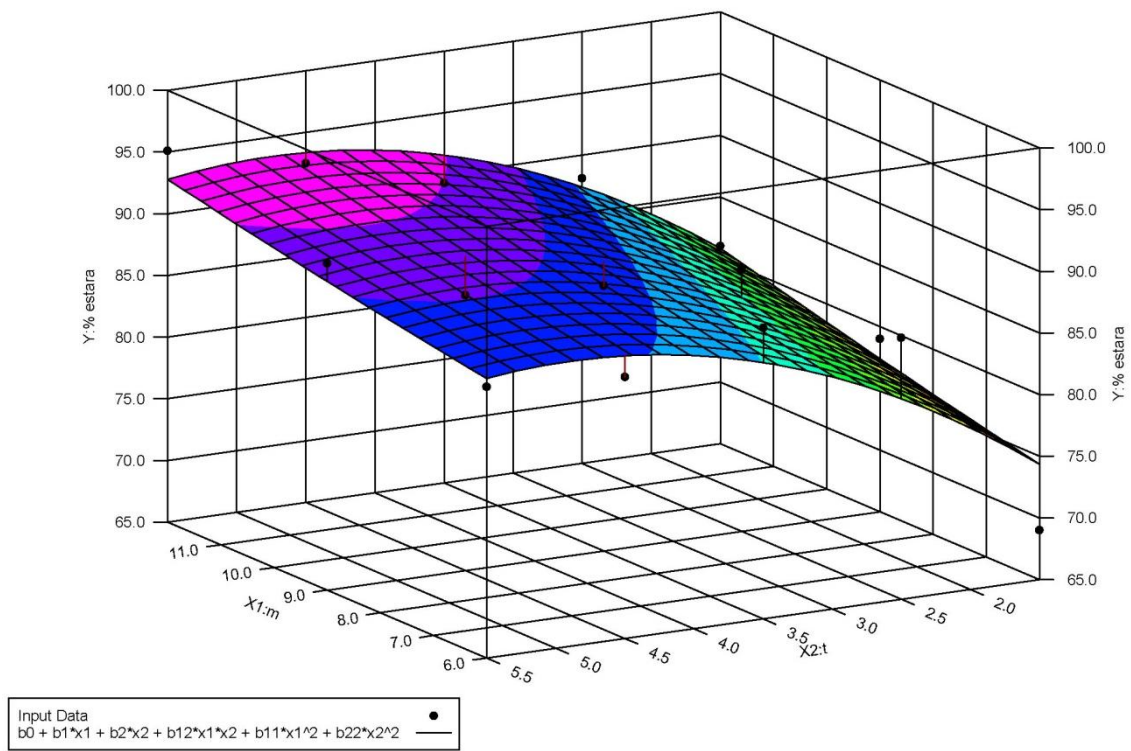
Standard Error of the Estimate = 3.31835842631604

Coefficient of Multiple Determination ( $R^2$ ) = 0.8173588489

Proportion of Variance Explained = 81.73588489%

Adjusted coefficient of multiple determination ( $R_a^2$ ) = 0.7158915427

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava 81.74% varijabilnosti prinosa estara za različite temperature i vreme tretmana. Prilagođena R - kvadrat statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 71.59%. Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju razlika između eksperimentalnih podataka i krivih generisanih modelom, iznosi 3.32, a Residual Sum of Squares (RSS), koji pokazuje zbir kvadrata razlika između unetih podataka i krivih generisanih modelima iznosi 99.10.



**Slika 5.15.** Prikaz zavisnosti prinosa estara u funkciji molarnog odnosa reaktanata i vremena procesa - višeparametarna analiza

### 5.2.7. Ocena višeparametarskih regresionih modela u optimizaciji procesnih parametara

Usvojeni oblik trodimenzionalne regresione jednačine je:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2$$

gde je:

X1 – nezavisna promenljiva

X2 – nezavisna promenljiva

Y – zavisna promenljiva

b0, b1, b2, b12, b11, b22 – regresioni koeficijenti.

Kvalitet modela je definisan parametrom koji su prikazani u Tabeli niže:

**Tabela 5.61.** Results Summary

Rank	StdError	Residual Sum	Residual Avg.	RSS	R <sup>2</sup>	Ra <sup>2</sup>
Tabela 2	10.803	-3.176E-10	-1.588E-11	1634.01	0.9315	0.9070
Tabela 3	9.373	5.875E-09	2.937E-10	1229.87	0.8612	0.8117
Tabela 4	3.448	1.032E-10	5.162E-12	166.42	0.9462	0.9271
Tabela 6	5.028	-8.438E-14	-5.625E-15	227.56	0.9859	0.9780
Tabela 7	5.738	-4.171E-10	-2.781E-11	296.30	0.7568	0.6217
Tabela 11	3.318	-4.263E-14	-2.842E-15	99.10	0.8174	0.7159
				max	0.9859	0.9780
				min	0.7568	0.6217

gde je: StdError - Standard Error, Residual Sum - Sum of Residuals, Residual Avg. - Residual Average, RSS - Residual Sum of Squares

Kvalitet modela je definisan parametrom  $R^2$  koji ukazuje na to da fitovani model objašnjava od 75.68% do 98.59% varijabilnosti prinosa estara za različite uzorke. Prilagođena  $R^2$  statistika, koja je pogodnija za upoređivanje modela sa različitim brojem nezavisnih varijabli, iznosi 62.17% do 97.80 %. Standardna greška procene, koja pokazuje standardnu devijaciju reziduala iznosi od 3.318 do 10.803, a Residual Sum of Squares (RSS), koji pokazuje zbir kvadrata razlika između unetih podataka i krivih generisanih regresionim modelima iznosi od 99.10 do 1634.01.

Generalno dobijeni višeparametarski regresioni modeli imaju veoma visoku tačnost ( $R^2$  za sve modele veće od 75%) i mogu da objasne više od 75% varijabilnosti prinosa estara za različite uticajne procesne parametre.

### **5.3. Umesto zaključka – matematičko modelovanje u optimizaciji procesnih parametara**

Sistem (proces) se karakterizuje pomoću ulaznih promenljivih, koje mogu biti kontrolisane i nekontrolisane, i izlaznih promenljivih, odnosno odziva sistema. Nepoznate i nekontrolisane promenljive su uzrok greške merenja. U statistici, ulazne promenljive su nezavisni, a izlazne, zavisni činiooci. Cilj eksperimenta je utvrditi njihovu uzročno-posledičnu vezu, a cilj regresione analize utvrditi matematičku formulaciju, te veze sa zahtevanom tačnošću.

Izbor vrednosti nezavisnih promenljivih ima veliki značaj za procenu uticaja različitih činilaca na sistem (proces). Da bi se osigurala precizna procena uticaja, potrebno je podatke prikupiti na pravilan način, što zavisi od izabranog plana eksperimenta. Cilj planiranja eksperimenta je obezbeđenje maksimalne osetljivosti prema proceni parametara, koja time osigurava bolju pouzdanost procene.

Generalno dobijeni jednoparametarski i višeparametarski regresioni modeli imaju veoma visoku tačnost i mogu da objasne visok procenat varijabilnosti prinosa estara za različite uticajne procesne parametre.

Razvijeni matematički regresioni model za optimizaciju procesnih parametara je pokazao da bi optimalna temperatura procesa bila 60°C, optimalni pritisak reakcije 15 bar, sadržaj vode 0,5 mas.%, optimalna temperatura aktivacije katalizatora 900°C i brzina mešanja

reakcione smeše 200 o/min. Sa druge strane, eksperimentalni podaci pokazuju istovetne i/ili slične rezultate. U našem slučaju, razlike između dobijenih eksperimentalnih podataka i matematički optimizovanih parametara su se najverovatnije javile usled nedovoljnog broja pojedinih/pojedinačnih merenja za razvoj matematičkih modela ili su možda izazvane laboratorijskim greškama tokom izvođenja nekih eksperimenata.

## **6. Zaključak**



Na osnovu rezultata dobijenih izradom ove doktorske disertacije, kao i izložene diskusije, mogu se navesti sledeći zaključci:

- fizičko-hemijske osobine katalizatora na bazi CaO se mogu dovesti u korelaciju sa tipom i prirodom prekursora, kao i metodom pripreme katalizatora, te termijskom istorijom aktiviranih uzoraka CaO katalizatora;
- BET specifična površina CaO katalizatora je u uskoj relaciji sa tipom prekursora i primenjenim relevantnim termijskim tretmanom aktivacije katalizatora;
- specifična površina katalizatora na bazi CaO opada, dok prosečni prečnik pora raste sa porastom temperature kalcinacije; proces sinterovanja na povišenim temperaturama vodi do nepoželjne konsolidacije čestica katalizatora;
- porozni sistem CaO katalizatora se karakteriše porama u mezoporoznom opsegu veličina; mezopore i pore graničnih dimenzija na liniji mezo-makropore nastale su kao rezultat zaostalih regiona između čestica formiranih tokom sinteze/pripreme katalizatora;
- na osnovu razmatranja teksturalnih svojstava CaO katalizatora, može se smatrati da su ovi katalizatori relevantni za primenu u tečno-čvrstoj heterogenoj faznoj reakciji/procesu i obezbeđuju dovoljnu površinu za reakciju konverzije velikih molekula triglicerida bez mogućnosti za nastajanje unutrašnjih difuzionih ograničenja;
- reaktivnost katalizatora je obrnuto srazmerna specifičnoj površini, kao i direktno povezana sa prosečnim prečnikom pora - prečnik pora i/ili zapremina pora imaju bitnu ulogu u postizanju efikasnosti katalizatora. Ove katalitičke osobine su veoma značajne u izražavanju katalitičke aktivnosti, ali nisu od odlučujućeg značaja;
- prisustvo tri kristalne faze ( $\text{CaCO}_3$ , CaO i  $\text{Ca(OH)}_2$ ) u neaktiviranom CaO prekursoru je povezano sa njegovim hemijskim sastavom, prisustvom nečistoća i mogućim interakcijama površine katalitičkog materijala sa  $\text{CO}_2$  i/ili vlagom iz atmosfere;
- imajući u vidu da CaO kristalna faza može biti suštinska za katalitičku aktivnost katalizatora u proizvodnji biodizela, može se očekivati da čist CaO katalizator pokazuje najvišu efikasnost u transesterifikaciji suncokretovog ulja;
- katalizatori aktivirani na temperaturama preko  $700^\circ\text{C}$ , trebalo bi da pokazuju značajnu katalitičku efikasnost, što je i pokazano našim rezultatima u test reakciji;

- strukturne karakteristike CaO katalizatora ukazuju da se katalitička aktivnost u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja može očekivati na sledeći način po opadajućoj efikasnosti:  $\text{CaO} > \text{Ca(OH)}_2 > \text{CaCO}_3$ ;
- kalcijum(II)-hidroksid i kalcijum-karbonat mogu biti prisutni u polaznom CaO prekursoru i/ili mogu nastati tokom sinteze/pripreme katalizatora i njegovog testiranja u atmosferskim uslovima;
- očigledno je da su temperature razgradnje kalcijum(II)-hidroksida i kalcijum karbonata pomerene ka višim temperaturama paralelno sa porastom temperature aktivacije konkretnih uzoraka katalizatora, što je u saglasnosti sa termijskom stabilizacijom katalitičkih materijala na bazi CaO;
- čistoća CaO-katalizatora je najbitniji pojedinačni faktor koji određuje katalitičku aktivnost u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja; male količine  $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{CaCO}_3$  (manje od 5%) neće značajno negativno uticati na efikasnost katalizatora;
- minimalna temperatura za nastanak maksimalne količine electron-donorskih centara/baznih katalitički aktivnih centara na površini CaO je  $750^\circ\text{C}$ ;
- važno je naglasiti da je moguće postojanje dve vrste katalitički aktivnih baznih centara: veoma jaki bazni centri (adsorbovani fenolati) i manje jaki ili slabi bazni centri (adsorbovan molekularni fenol); jačina površinskih katalitički aktivnih baznih centara igra vitalnu ulogu za postizanje efikasnosti katalizatora;
- nekalcinisan uzorak CaO poseduje slabije definisane čestice većih dimenzija na površini, koje su okružene porama manjih dimenzija; nakon kalcinacije uzorka CaO na  $500^\circ\text{C}$ , dobijaju se jasno definisani kristaliti nano-dimenzija;
- nakon reakcije dolazi do koalescencije katalitičkog materijala, i čestice CaO katalizatora se reorganizuju u agregate nalik kolačićima, lepljive strukture. Ove promene u morfologiji katalizatora na tzv. bulk nivou, vode ka deaktivaciji katalizatora blokiranjem kontakta između katalitički aktivnih centara i reaktanata;
- maksimalni prinos MEMK, iznad 90% (do 93%), ostvaren je primenom katalizatora CaO-900 nakon samo 2 h reakcije. Duplo manji MEMK prinos se postiže za 5 h korišćenjem CaO-750 katalizatora, i konačno, sasvim nezadovoljavajući prinos od 18% se postiže nakon 5 h reakcije primenom CaO-500 katalizatora;

- ravnotežno stanje postiže se znatno sporije kod primene katalizatora aktiviranih na nižim temperaturama. Verovatno je razlog ovome indukcionim period neophodan za nastanak aktivnih faza katalizatora, koji je praćen porastom brzine reakcije i/ili prinosa MEMK sa intenzivnijom penetracijom reaktanata do katalitički aktivnih centara tokom procesa proizvodnje biodizela;
- nije samo baznost od esencijalnog značaja za optimalnu katalitičku efikasnost, već je neophodan odgovarajući pozitivni odnos/balans brojnih fizičko-hemijskih svojstava katalizatora - specifične površine i sistema pora, prisustva aktivne CaO kristalne faze kritičnih dimenzija kristalita, ukupne baznosti i dva tipa katalitički aktivnih baznih centara. Osim toga, smatramo da su ove fizičko-hemijske karakteristike katalizatora bitno određene temperaturama kalcinacije/aktivacije katalitičkog materijala na bazi CaO;
- temperatura kalcinacije ispod 900°C nije dovoljna da dođe do formiranja aktivne kristalne faze i aktivacije površinskih baznih centara, dok temperature iznad 900°C mogu dovesti do neželjenog sinterovanja katalitičkog materijala, samim time i do promene u površinskoj morfologiji i veličini čestica;
- uspostavljanjem korelacije između teksturalnih, termijskih, strukturnih, kiselo-baznih i morfoloških osobina katalizatora, različito termijski aktiviranih, i njihove katalitičke aktivnosti, može se utvrditi da fizičko-hemijske karakteristike katalizatora imaju veoma značajan uticaj na konačnu katalitičku aktivnost u reakciji transesterifikacije;
- cetanski indeks i filtrabilnost dizel goriva su ključne karakteristike koje su bitno određene hemijskim sastavom sirovine – sadržajem viših masnih kiselina;
- povećanje udela biodizela u smeši sa fosilnim dizel gorivom i/ili korišćenje čistog biodizel goriva, značajno smanjuje emisiju CO<sub>2</sub> i CO gasova, a izaziva i blago povećanje emisije NO<sub>x</sub> gasova do izvesnog nivoa; uticaj biodizela na radne performanse motora je generalno pozitivan;
- ukoliko bi se koristili obnovljivi izvori energije u budućnosti, pogotovo za potrebe transporta, dodatno bi se smanjila emisija tzv. “gasova staklene bašte”; potpuna zamena dizel goriva biodizelom je moguća ukoliko biodizel postane dostupan u potrebnim zapreminama sa prihvatljivom cenom na tržištu;

- optimalna temperatura reakcije/procesa transesterifikacije je 100°C, kada prinos MEMK raste tokom čitavog odvijanja reakcionog procesa, što je praćeno samo blagim padom prinosa nakon 5 h; konverzija reaktanata u sintezi biodizela dostiže maksimum na 10 bar, dok dalje povećanje pritiska ima pre negativan uticaj; optimalni molarni odnos metanol : ulje, u našem slučaju, je 12:1;
- kako reakcioni sistem pri reakciji transesterifikacije predstavlja višefazni sistem, mešanje je jedan od ključnih faktora koji utiče na brzinu i prinos reakcije; ukoliko je nedovoljna brzina mešanja, kontakt između reaktanata i katalizatora neće biti odgovarajući, što će usporiti reakciju i smanjiti konačni prinos MEMK. Sa druge strane, ako je mešanje veoma intenzivno, usled velike brzine, postoji mogućnost da ne dođe do odgovarajućeg kontakta među reaktantima, što takođe ima negativan uticaj na tok reakcije. Optimalna brzina mešanja je 350 o/min;
- dodatkom malih količina vode, brzina reakcije se ubrzava i povećava konačni prinos reakcije. Da bi prisustvo vode imalo pozitivan efekat, mora se odrediti optimalna količina vode u smeši, jer višak vode dovodi do hidrolize metil-estara masnih kiselina što vodi nastajanju sapuna;
- kalcijum oksid kao bazni katalizator nakon aktivacije na optimizovano visokim temperaturama može biti korišćen kao veoma aktivan i selektivan katalizator za transesterifikaciju rafinisanog suncokretovog ulja metanolom u cilju proizvodnje biodizela. Brojne esencijalne osobine CaO katalizatora poput prihvatljivo velike specifične površine i pogotovo adekvatnog prečnika pora mezo/makro dimenzija, suštinske kristalne faze čistog CaO kristalita određenih dimenzija i ukupne količine i jačine baznih katalitički aktivnih centara na Ca<sup>2+</sup> katjonima, zajedno su odgovorne za povoljnu katalitičku aktivnost;
- moguće je istovremeno odrediti i optimizovati brojne procesne parametre koji mogu uticati na prinos biodizela korišćenjem matematičkog modela-regresione analize. Ovaj matematički model može biti veoma koristan u maksimiziranju prinosa biodizela i istovremenom smanjenju troškova procesa ako je izveden odgovarajući broj merenja.

## **7. Literatura**

- [1] Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels, Harold H. Schobert, Cambridge University Press, New York, 2013.
- [2] Chemistry of diesel fuels, ed. C. Song, C.S. Hsu and I. Mochida, Taylor & Francis, New York, 2000, p. 18—19
- [3] Diesel fuel and exhaust emissions, Geneva: World Health Organization, 1996, p. 11-13
- [4] US EPA, Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements, EPA 420-F-00-057, December 2000.
- [5] US EPA, Office of Transportation and Air Quality, Regulatory Announcement, EPA 4240-F-04-032, May 2004.
- [6] Diesel Fuel Technical Review, Chevron Corporation, 2007
- [7] Speight, J.G., Handbook of Petroleum Product Analysis, New York: Wiley-Interscience, 2002, p.177
- [8] Breitkeitz, M.C.; Raimundo, I.M.; Rohwedder, J.J.R.; et al., Determination of total sulfur in diesel fuel employing NIR spectroscopy and multivariate calibration, *Analyst*, 128 (9): 1204-1207, 2003.
- [9] Automotive Fuels in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Werner Dabelstein, Arno Reglitzky, Andrea Schutze, Klaus Reders, Wiley-VCH Verlag GmbH & co, 2002.
- [10] Luo Y., Ahmed I., Kubatova A., Štavova J., Aulich T., Sadrameli S.M., et al. The thermal cracking of soybean/canola oils and their methyl esters; *Fuel Process Technol* 2010; 91:613-617
- [11] Espadafor F.J., Garcia M.T., Villanueva J.B., Gutierrez J.M., The viability of pure vegetable oil as an alternative fuel for large ships; *Transp Res Part D* 2009; 14:461-469
- [12] Haldar S.K., Ghosh B.B., Naga A., Utilization of unattended Putranjiva roxbughii non-edible oil as fuel in diesel engine; *Renew Energy* 2009; 34:343-347
- [13] Hebbal O.D., Reddy K.V., Rajagopal K., Performance characteristics of a diesel engine with Deccan hemp oil; *Fuel* 2006; 8: 2187-2194
- [14] Figueiredo M.K.K., Romeiro G.A., Avila L.A., Damasceno R.N., Franco A.P., The isolation of pyrolysis oil from castor seeds via a Low Temperature Conversion (LTC) process and its use in a pyrolysis oil-diesel blend, *Fuel* 2009; 88:2193-2198

- [15] Purushothaman K., Nagarajan G., Experimental investigation on a C.I. engine using orange oil and orange oil with DEE, *Fuel* 2009; 88: 1732-1740
- [16] Canakci M., Ozsezen A.N., Turkcan A., Combustion analysis of preheated crude sunflower oil in an IDI diesel engine, *Biomass Bioenergy* 2009; 33: 760-767
- [17] Tan K.T., Lee K.T., Mohamed A.R., Bhatia S., Palm oil: addressing issues and towards sustainable development, *Renew Sustain Energy Rev* 2009; 13: 420-427
- [18] Al-Hasan M., Oil from Pistachia Palestine as a fuel, *Biomass Bioenergy* 2002; 23: 381-386
- [19] Lin Y., Tanaka S., Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects, *Appl Microbiol Biotechnol* 2006; 69: 627-642
- [20] Abdel-Rahman A.A., Osman M.M., Experimental investigation on varying the compression ratio of SI engine working under different ethanol-gasoline fuel blends, *Int J Energy Res* 1997; 21: 31-40
- [21] Lam M.K., Lee K.T., Mohamed A.R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review, *Biotechnol Adv* 2010; 28: 500-518
- [22] Das L.M., Gulathi R., Gupta P.K., A comparative evaluation of the performance characteristics of spark ignition engine using hydrogen and compressed natural gas as alternative fuels, *Int J Hydrogen Energy* 2000; 25: 783-793
- [23] Mielenz J.R., Ethanol production from biomass: technology and commercialization status, *Curr Opin Microbiol* 2001; 4: 324-329
- [24] US Department of Energy: energy efficiency and renewable energy, <http://energy.gov>
- [25] V.K.W.S. Araujo, Hamacher S., Scavarda L.F., Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils, *Bioresour Technol* 2010; 101: 4415-4422
- [26] Ong H.C., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Honnery D., Life cycle cost and sensitivity analysis of palm biodiesel production, *Fuel* 2012; 98: 131-139
- [27] Vlysidis A., Binns M., Webb C., Theodoropoulos C.A., A techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals, *Energy* 2011; 36: 4671-4683

- [28] Bijalwan A, Sharma CM, Kediya VK. Bio-diesel revolution. *Science reporter*; January 2006. p. 14–17.
- [29] Quadrelli, R. and Peterson, S. The energy-climate challenge: recent trends in CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion. *Energy Policy* 35 (2007) 5938– 5952.
- [30] Alan Scragg, *Biofuels: Production, Application and Development*, CABI Publishing, Wallingford, Oxon, GBR, 10/2009
- [31] Wardle DA. Global sale of green air travel supported using biodiesel. *Renew Sust Energy Rev* 2003;7:1–64.
- [32] Chand N., Plant oils—fuel of the future. *J Sci Ind Res* 2002;61:7–16.
- [33] Martini N, Schell S. Plant oils as fuels: present state of future developments. In: *Plant oils as fuels – present state of science and future developments. Proceedings of the symposium held in Potsdam, Germany*. Berlin: Springer; 1997.
- [34] Ma F, Hanna MA. Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol* 1999;70:1–15.
- [35] Zhang Y, Dub MA, McLean DD, Kates M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour Technol* 2003 90 229–40.
- [36] Hoekman SK, Gertler A, Broch A, Robbins C. Investigation of biodistillates as potential blendstocks for transportation fuels. Report no. CRC AVFL-17 Final Report; 2009.
- [37] *Biodiesel 2020: global market survey, feedstock trends and forecasts*, 2nd ed., Houston, TX: Emerging Markets Online; 2008
- [38] Knothe G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology*, 86, 2005, 1059-1070
- [39] Georgogianni, K.G. et al., 2009a. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Fuel Processing Technology*, 90, pp.1016–1022.
- [40] Türkan, A. and Kalay, S., 2006. Monitoring lipase-catalyzed methanolysis of sunflower oil by reversed-phase high-performance liquid chromatography: Elucidation of the mechanisms of lipases. *Journal of Chromatography. A*, 1127, pp.34–44.
- [41] Xie, W. and Huang, X., 2006. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. *Catalysis Letters*, 107, pp.53–59.



- [42] Al-Zuhair, S., Fan, W. and Lim SJ, 2007. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. *Process Biochemistry*, 42, pp. 951–960.
- [43] Hameed, B.H., Lai, L.F. and Chin, L.H., 2009. Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process. *Fuel Processing Technology*, 90, pp.606–610.
- [44] Tariq, M., Ali, S. and Khalid, N., 2012. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, pp.6303–6316.
- [45] Su, E. and Wei, D., 2008. Improvement in lipase-catalyzed methanolysis of triacylglycerols for biodiesel production using a solvent engineering method. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 55, pp.118–125.
- [46] Corro, G., Pal, U. and Tellez, N., 2013. Biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using ZnO/SiO<sub>2</sub> photocatalyst for free fatty acids esterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, pp.39–47.
- [47] Hara, M., 2009. Environmentally benign production of biodiesel using heterogeneous catalysts. *ChemSusChem*, 2, pp.129–35.
- [48] Meher, L., Dharmagadda, V.S.S. and Naik, S.N., 2006. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. *Bioresource Technology*, 97, pp.1392–1397.
- [49] Caetano, C.S. et al., 2009. Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups. *Applied Catalysis A: General*, 359, pp.41–46.
- [50] Da Rós, P.C.M. et al., 2010. Evaluation of the catalytic properties of *Burkholderia cepacia* lipase immobilized on non-commercial matrices to be used in biodiesel synthesis from different feedstocks. *Bioresource Technology*, 101, pp.5508–5516.
- [51] Huang, Y., Zheng, H. and Yan, Y., 2010. Optimization of lipase-catalyzed transesterification of lard for biodiesel production using response surface methodology. , pp.504–515.
- [52] Balat, M. and Balat, H., 2010. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, 87, pp.1815–1835.

- [53] Demirbas, A. and Fatih Demirbas, M., 2011. Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 52, pp.163–170.
- [54] Tran, D.-T. et al., 2012. Enzymatic transesterification of microalgal oil from *Chlorella vulgaris* ESP-31 for biodiesel synthesis using immobilized *Burkholderia* lipase. *Bioresource Technology*, 108, pp.119–27.
- [55] Ozbay, N., Oktar, N. and Tapan, N., 2008. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. *Fuel*, 87, pp.1789–1798.
- [56] Lam, M.K., Lee, K.T. and Mohamed, A.R., 2010. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnology Advances*, 28, pp.500–518.
- [57] Enweremadu, C.C. and Mbarawa, M.M., 2009. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, pp.2205–2224.
- [58] Ganesan, D., Rajendran, A., Thangavelu, V., 2009. An overview on the recent advances in the transesterification of vegetable oils for biodiesel production using chemical and biocatalysts. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 8, pp.367–394.
- [59] Barakos, N., Pasias, S. and Papayannakos, N., 2008. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. *Bioresource Technology*, 99, pp.5037–5042.
- [60] Melero, J.A., Iglesias, J. and Morales, G., 2009a. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chemistry*, 11, pp.1285–1308.
- [61] Russbueltdt, B.M.E. and Hoelderich, W.F., 2009. New sulfonic acid ionexchange resins for the preesterification of different oils and fats with high content of free fatty acids. *Applied Catalysis A: General*, 362, pp.47–57.
- [62] Tongboriboon, K., Cheirsilp, B. and H-Kittikun, A., 2010. Mixed lipases for efficient enzymatic synthesis of biodiesel from used palm oil and ethanol in a solvent-free system. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 67, pp.52–59.
- [63] Nouredini, H., Harkey, D., Medikonduru, V., A continuous proces for the conversion of vegetable oil into methyl esters of fatty acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75 (12) (1998) 1775-1783

- [64] Darnoko, D., Cheryan, M., Continuous production of palm methyl esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (12) (2000) 1269-1272
- [65] Karaosmanoglu, F., Cigizoglu, K.B., Tuer, M., Eretkin, S., Investigation of the refining step of biodiesel production, *Energy Fuels* 10 (1996) 890-895
- [66] Stamenković, I., Banković-Ilić, I., Stamenković, O., Veljković, V., Skala, D., Kontinualni postupci dobijanja biodizela, *Hem. Ind.* 63 (1) (2009) 1-10
- [67] Noureddini, H., Harkey, D., Medikonduru, V., *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75 (12) (1998) 1775-1783
- [68] Harvey, P.A., Malcolm, R., Mackley, S., Thomas, S., Process intensification of biodiesel production using a continuous oscillatory flow reactor, *J. Chem. Technol. Biotechnol* 78 (2003) 338-341
- [69] Stavarache, C., Vinatoru, M.Y., Maeda, H., Bandow, H., Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 413-417
- [70] Temblay, A.Y., Peigang, C., Dube, M.A, Biodiesel production using ultralow catalyst concentrations, *Energy Fuels* 22 (2008) 2748-2755
- [71] Dube, M.A., Temblay, A.Y., Liu, J., Biodiesel production using a membrane reactor, *Biores. Technol.* 98 (2007) 639-647
- [72] [www.lurgi.com](http://www.lurgi.com)
- [73] Biwas, S., Kaushik, N., Sirkanth, G., Biodiesel: Technology & Business Opportunities – An insight, [www.techbizindia.com/article1.pdf](http://www.techbizindia.com/article1.pdf)
- [74] [www.axens.net/hydrocarbon\\_market/research\\_development](http://www.axens.net/hydrocarbon_market/research_development)
- [75] Zabeti, M., Wan Daud, W.M.A. and Aroua, M.K., 2009. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, 90, pp.770–777.
- [76] Xie, W. and Li, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255 (2006), 1–9.
- [77] Atadashi, I.M. et al., The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2013), 14–26.

- [78] Akoh, C.C. et al., Enzymatic Approach to Biodiesel Production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (2007.), 8995–9005.
- [79] Helwani, Z. et al., Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, 90 (2009.), 1502–1514.
- [80] Cordeiro, C.S. et al., A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. *Catalysis Communications*, 9, (2008.) 2140–2143.
- [81] Sharma, Y.C., Singh, B. and Korstad, J., Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel*, 90 (2011.), 1309–1324.
- [82] Kouzu, M. et al., Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General*, 355 (2009.), 94–99.
- [83] Limmanee, S. et al., Mixed oxides of Ca, Mg and Zn as heterogeneous base catalysts for the synthesis of palm kernel oil methyl esters. *Chemical Engineering Journal*, 225 (2013.), 616–624.
- [84] Wen, Z. et al., Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts. *Applied Energy*, 87, (2010.) 743–748.
- [85] Helwani, Z. et al., Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*, 363(2009), 1–10.
- [86] Noiroj, K. et al., A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renewable Energy*, 34 (2009.), 1145–1150.
- [87] Guo, F. et al., Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 91(2010.), 322–328.
- [88] Ramos, M.J. et al., Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General*, 346 (2008.), 79–85.
- [89] Miladinović M.R., Lukić I.Z., Stanković O.S., Veljković V.B., Skala D.U., Heterogena bazno katalizovana metanoliza biljnih ulja: Presek stanja, *Hem. Ind.* 64 (2) (2010)63-80

- [90] Ma F., Hanna M.A., Biodiesel Production: a review, *Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15
- [91] Bouaid A., Diaz Y., Martinez M., Aracil J., Pilot plant studies of biodiesel production using *Brassica carinata* as a raw material, *Catal Today* 106 (2005) 193
- [92] Warabi Y., Kusdiana D., Saka S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Bioresour. Technol.* 91 (2004) 283
- [93] Kim H.J., Kang B.S., Park M., J. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catal. Today.* 93-95 (2004) 315-320
- [94] Al-Widyan M.K., Al-Shyoukh A.O., Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, *Bioresour Technol* 85 (2005) 253
- [95] Lee DW, Park YM, Lee KY, Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis, *Catal Surv Asia* 13 (2009) 63-77
- [96] Zhang Y., Dube M.A, McLean D.D., Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 1-16
- [97] Sharma Y.C., Singh B., Upadhyay S.N., Advancements in development and characterization of biodiesel: a review, *Fuel* 87 (2008) 2355-2373
- [98] Arizamendi G., Campoa I., Arguinarena E., Sanchez M., Montes M., Grandia L.M., Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparisons with homogeneous NaOH, *Chem Eng J* 134 (1997) 123-130
- [99] Kim H.J., Kang B.S., Park Y.M., Kim D.K., Lee J.S., Lee K.Y., Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catal Today* 93-95 (2004) 315-320
- [100] Eburna T., Echizen T., Ishikawa A., Murai K., Baba T., Selective transesterification of triolein with ethanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded metal salt as a solid-base catalyst, *Appl Catal A: Gen* 283 (2005) 111-116
- [101] Suppes G. J., Bockwinkel K., Lucas S., Botts J.B., Mason M.H., Heppert J.A., Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils, *J Am Oil Chem Soc* 78 (2001) 131-146
- [102] Suppes G.J., Dasari M.A., Doskocil E.J., Mankidy P.J., Goff M.J., Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Appl Catal A: Gen* 257 (2004) 213-223

- [103] Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F., Wilson K., Structure-reactivity correlation in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Appl Catal A: Gen* 287 (2005) 183-190
- [104] Xie W., Peng H., Chen L., Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *J. Mol Catal A: Chem* 246 (2006) 23-32
- [105] Mootabadi H., Salamatinia B., Bhatia S., Abdullah A.Z., Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth oxides as the heterogeneous catalysts, *Fuel* 89 (2010) 1818-1825.
- [106] Chen Y.-W., Chen H.-Y., Lin W.-F., Basicities of alumina-supported alkaline earth metal oxides, *React. Kinet. Catal. Lett.* 65 (1998) 83-86.
- [107] Veljković V.B., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Skala D.U., Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide, *Fuel* 88 (2009) 1554-1562.
- [108] Granados M.L., Zafra Poves M.D., Alonso D.M., Mariscal R., Cabello Galisteo F., Moreno-Tost R, Santamaria J., Fierro J.L.G., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 317-326.
- [109] Cho Y.B., Seo G., Chang D.R., Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1252-1258.
- [110] 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* 87 (2008) 2798-2806.
- [111] Wei Z., Xu C., Li B., Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, *Biores. Technol.* 100 (2009) 2883-2885.
- [112] Ozsezen, A. N., Canakci, M., The Emission Analysis Of an IDI Diesel Engine Fueled with Methyl Ester of Waste Frying Palm Oil and Its Blends, *Biomass Bioenergy*, 34 (2010), 12 1870-1878

- [113] Imdat, T., Mucahit, S., Performance and Emission Characteristics of a Diesel Engine Using Esters of Palm Olein/Soybean Oil Blends, *Int. J. Vehicle Design*, 54 (2010), 2, 177-189
- [114] Hazar, H., Effects of Biodiesel on a Low Heat Loss Diesel Engine, *Renew Energy*, 24 (2009), 6, 1533-1537
- [115] Tayamaz I., Coban M., Performance and emissions of an engine fuelled with a biodiesel fuel produced from animal fats, *Thermal Science* 17 (2013) 233-240
- [116] Tomić M.D., Savin L.Dj., Mičić R.D., Simikić M. Dj., Furman T.F., Effects of fossil diesel and biodiesel blends on the performance and the emissions of agricultural tractor engines, *Thermal Science* 17 (2013) 263-278
- [117] Mekhemer G., Characterization of phosphated zirconia by XRD, Raman nad IR spectroscopy, *Colloids Surf. A* 141 (1998) 227-235.
- [118] Granados M.L., Zafra Poves M.D., Alonso D.M., Mariscal R., Cabello Galisteo F., Moreno-Tost R., Santamaria J., Fierro J.L.G., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 317-326.
- [119] Tang Y., Xu J., Zhang J., Lu Y., Biodiesel production from vegetable oil by using modifies CaO as solid basic catalysts, *J. Clean. Prod.* 42 (2013) 198-203.
- [120] Liu T., Zhu Y., Zhang X., Zhang T., Zhang T., Li X., Synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction method, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2575-2577.
- [121] Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S., He H., Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol, *Fuel* 87 (2008) 1076-1082.
- [122] Gryglewicz S., Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 249-253.
- [123] 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* 87 (2008) 2798-2806.
- [124] Veilleux D., Barthelemy N., Trombe J.C., Verelst M., Synthesis of new apatite phases by spray pyrolysis and their characterization, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 2245-2252.
- [125] Vujicic Dj., Comic D., Zarubica A., Micic R., Boskovic G., Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst, *Fuel* 89 (2010) 2054-2061.

- [126] Boey P.-L., Maniam G.P., Hamid S.A., Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 15-22.
- [127] Yang F.X., Su Y.Q., Li X.H., Zhang Q., Sun R.C., Preparation of biodiesel from *Idesiapolycarpa* var. *vestita* fruit oil, *Ind. Crop. Prod.* 29 (2009) 622-628.
- [128] Kouzu M., Umemoto M., Kasuno T., Tajika M., Aihara Y., Sugimoto Y., Hidaka J., Biodiesel production from soybean oil using calcium oxide as a heterogeneous catalyst, *J. Jpn. Inst. Energy* 85 (2006) 135-141.
- [129] Tanabe K., *Solid acid and bases*. Tokyo: Kodansha; 1970, p. 53.
- [130] Miura H., Sugiyama K., Kawakami S., Aoyama T., Matsuda T., Selective hydration of acrylonitrile on metal oxide catalysts, *Chem. Lett.* 2 (1982) 183-186.
- [131] Prepsch K., Seibl S., *Tables for identification of the organic compounds by means of spectroscopy methods*. Chemistry in Industry, Zagreb, 1982 (in Croatian).
- [132] Tanabe K., *New solid acids and bases*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 51 (1989) 27.
- [133] Demirbas A., Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats, *Energy Convers. Manage* 49 (2008) 125-130.
- [134] Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Yamanaka S., Hidaka J., Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for trans esterification of soybean oil with refluxing methanol, *Appl. Catal. A: Gen.* 334 (2008) 357-365.
- [135] Mootabadi H., Salamatina B., Bhatia S., Abdullah A.Z., Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth oxides as the heterogeneous catalysts, *Fuel* 89 (2010) 1818-1825.
- [136] Cho Y.B., Seo G., Chang D.R., Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1252-1258.
- [137] Wei Z., Xu C., Li B., Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, *Biores. Technol.* 100 (2009) 2883-2885.
- [138] Pleanjai S., Gheewala S.H., Garivait S., Greenhouse gas emissions from production and use of used cooking oil methylester as transport fuel in Thailand, *J. Clean. Prod.* 17 (2009) 873-876.



- [139] Gerpen V.J., Peterson C.L., Goering C.E., Biodiesel: an alternative fuel for compression ignition engines. In: ASABE distinguished lecture series No. 31. American Society of Agricultural and Biological Engineers, February (2007).
- [140] Lopes J., Boros L., Krahenbuhl M., Meirelles A., Daridon J., Pauly J., Prediction of cloud points of biodiesel, *Energ. Fuel.* 22 (2008) 747-752.
- [141] JUS EN 14214:2004. AJUS EN 14214:2004. Automotive fuels. Fatty acids methyl esters for diesel engines-requirements and test methods. Belgrade, Serbia: Standardization Institute, 2004.
- [142] Katayama Y., Tamaura Y., Development of new green-fuel production technology by combination of fossil fuel and renewable energy, *Energy* 30 (2005) 2179-2185.
- [143] Tomić M.D., Savin L.Đ, Mičić R.D., Simikić M.Đ., Furman T.F., Effects of fossil diesel and biodiesel blends on the performances and emissions of agricultural tractor engines, *Thermal Science* 17 (2013) 263-278.
- [144] X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, *Fuel* **87**, 216 (2008).
- [145] P.D. Patil, S. Deng, Transesterification of camelinasativa oil using heterogeneous metal oxide catalysts, *Energy Fuels* **23**, 4619 (2009).
- [146] R. Ljupkovic, R. Micic, M. Tomic, A. Bojic, M. Purenovic, A. Zarubica, Reduction of emission of nitrogen and carbon oxides of different oxidation states using biodiesel produced over CaO catalyst. *Oxid. Comm. Book 4*, **36**, 1232 (2013).
- [147] R. Ljupkovic, R. Micic, M. Tomic, N. Radulovic, A. Bojic, A. Zarubica, Significance of the structural properties of CaO catalyst in the production of biodiesel: An effect on the reduction of greenhouse gases emission, *Hem. Ind.* 68 (2014) 399-412
- [148] DJ. Vujicic, D. Comic, A. Zarubica, R. Micic, G. Boskovic, Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel* **89**, 2054 (2010).
- [149] Zhao L., Qiu Z., Stagg-Williams S.M., Transesterification of canola oil catalyzed by nanopowder calcium oxide, *Fuel Process Technol* 114 (2013) 154-162

[150] Iizuka T., Hattori H., Ohno Y., Sohma J., Tanabe K., Basic sites and reducing sites of calcium oxide and their catalytic activity, *J. Catal.* 22 (1971) 130-139

## **8. Rezime**

U ovom radu je ispitivan uticaj fizičko-hemijskih svojstava serije CaO katalizatora aktiviranih na različitim temperaturama na proizvodnju biodizela. Pomenuti katalizatori daju različite prinose u reakciji transesterifikacije triglicerida sa metanolom.

Utvdili smo bitnu povezanost između strukturalnih svojstava (tip poroznog sistema, tipična CaO kristalna faza i veličina kristalita do 25 nm, minimalni procenat kristalne faze CaO, ukupna baznost i potencijalno postojanje dve vrste baznih centara) CaO katalizatora pripremljenog i aktiviranog termijskim tretmanom na najvišoj temperaturi i katalitičke efikasnosti. Prednosti korišćenja ovog katalizatora su: kratko kontaktno vreme, standardna radna temperatura i atmosferski uslovi, relativno mali molski udeo reaktanata i mala količina katalizatora. Sve navedeno rezultiralo je veoma visokim prinosom biodizela visokog stepena čistoće.

Svojstva različitih namešanih biodizel (dobijenog korišćenjem sintetisanog CaO katalizatora) goriva sa drugačijim udelima dizel i biodizel goriva ukazuju da što je veći udeo biodizela, bolja su ostvarena svojstva goriva imajući u vidu referentne EU standarde. Značajno smanjenje emisija CO<sub>2</sub> i CO gasova, i gotovo neznatno povećanje NO<sub>x</sub> emisija, registrovano je kada je upotrebljeno gorivo sa povećanim udelom biodizela.

Korišćenje namešanih goriva sa biodizel gorivom, kao i potencijalna totalna zamena fosilnih goriva sa biodizelom kao obnovljivim, alternativnim, ekološki prihvatljivim gorivom za dizel motore, moglo bi u velikoj meri da utiče na smanjenje emisije gasova koji izazivaju efekat “staklene bašte”. Smanjenje emisije CO<sub>x</sub> i NO<sub>x</sub> gasova je od ogromnog značaja imajući u vidu da one izazivaju globalno zagrevanje.

Buduća istraživanja na ovu temu i slično orijentisane mogla bi dati odgovor na savremene energetske zahteve i potrebe transporta u Srbiji, korišćenjem novog, alternativnog, obnovljivog izvora. Korišćenje biodizela obezbeđuje nezavisnost u pogledu uvoza sirove nafte, kao i brojne energetske, ekološke, geo-političke i ekonomske benefite.

## **9. Summary**

The influence of the physicochemical properties of a series of CaO catalysts activated at different temperatures on the biodiesel production was investigated. These catalysts show dissimilar yields in the transesterification of triglycerides with methanol.

We have found significant relationships between structural properties (the type of the pore system, the typical CaO crystal phase and the sizes of crystallites (up to 25 nm), the minimal weight percentage of CaO phase, the total surface basicity and potential existence of two types of basic active sites) of CaO prepared and activated by means of thermal treatment at highest temperature and catalytic efficiency. Benefits of this catalyst are short contact time, standard operating temperature and atmospheric conditions, relatively low molar ratios and small catalyst loading. These all together resulted in a very high biodiesel yield of high purity.

The properties of different biodiesel (obtained with the use of the prepared CaO catalyst) blends with different diesel and biodiesel ratios indicate that the higher the fraction of biodiesel fuel the better the achieved fuel properties according to the EU standards.

A significant reduction of CO<sub>2</sub> and CO emissions and only a negligible NO<sub>x</sub> increase occurred when blends with an increased biodiesel portion was used. The use of biodiesel derived blends, and the eventual complete replacement of fossil fuels with biodiesel as a renewable, alternative fuel for diesel engines, would greatly contribute to the reduction of greenhouse gases emissions.

## **10. Biografija**

Radomir (Branislav) Ljupković je rođen 10.03.1984. u Nišu.

Osnovnu školu Vožd Karađorđe u Nišu je završio sa odličnim uspehom 1999. godine. Gimnaziju Bora Stanković u Nišu je završio odličnim uspehom 2003. godine.

Iste godine upisuje studije Hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu. Diplomirao je 2007. godine na Katedri za industrijsku i primenjenu hemiju.

Doktorske studije je upisao školske 2007/2008. godine na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta.

Od oktobra 2008. godine zaposlen je na Prirodno-matematičkom fakultetu kao istraživač-pripravnik, a oktobra 2012. godine je izabran u zvanje istraživač-saradnik.

U periodu od oktobra 2008. god. do decembra 2012. god. bio je angažovan na projektu TR19031, pod nazivom „Razvoj elektrohemijski aktivnih mikrolegiranih i strukturno modifikovanih kompozitnih materijala“ (Ministarstvo nauke Republike Srbije).

Od januara 2011. god. angažovan je na projektru TR34008, pod nazivom „Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda“ (Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije).

Kao saradnik u nastavi, kandidat je do sada bio angažovan na predmetima Prehrambeni aditivi, Metodika nastave hemije 1, Hemija tekstilnih materijala i industrijskih boja.



## **11. Bibliografija**

### Rad u međunarodnom časopisu, M<sub>23</sub>

- 1) M. Radović, J. Mitrović, D. Bojić, M. Kostić, **R. Ljupković**, T. Anđelković, A. Bojić, *Uticao parametara procesa UV zračenje/vodonik-peroksid na dekolizaciju antrahinonske tekstilne boje*, Hem. Ind. 66 (4) (2012) 479–486.
- 2) **R. Ljupković**, R. Mičić, M. Tomić, A. Bojić, M. Purenović, A. Zarubica, *Reduction of emission of nitrogen and carbon oxides of different oxidation states using biodiesel produced over CaO catalyst*, Oxid. Comm. 36 (4) 2013 1232
- 3) **R. Ljupković**, R. Mičić, M. Tomić, N. Radulović, A. Bojić, A. Zarubica, *Significance of the structural properties of CaO catalyst in the production of biodiesel: An effect of the reduction of greenhouse gases emission*; Hem. Ind 68 (4) (2014) 399-412
- 4) Milica M. Petrović, Jelena Z. Mitrović, Miljana D. Radović, Danijela V. Bojić, Miloš M. Kostić, **Radomir B. Ljupković**, Aleksandar Lj. Bojić; *Synthesis of Bismuth (III) oxide films based amodes for electrochemical degradation of Reactive Blue 19 and Crystal Violet*; Hem. Ind. DOI:10.2298/HEMIND121001084P

### Radovi u naučnim časopisima, M<sub>53</sub>

- 1) **R. Ljupković**; J. Mitrović, M. Radović, M. Kostić, D. Bojić, D-L. Mitić-Stojanović, A. Bojić; *Removal of Cu(II) ions from water using sulphuric acid treated Lagenaria vulgaris Shell (Curcubitaceae)*; Biologica Nyssana 2(2), 2011. 85-89. (kategorija M<sub>52-53</sub>)
- 2) Randelović M., Purenović M., Zarubica A., Kostić M., **Ljupković R.**, Bojić A.; *Dobijanje biosorbenta termičkom modifikacijom treseta i primena u prečišćavanju vode*; Zbornik radova Tehničkog fakulteta u Leskovcu, 2011. 44-51. (kategorija M<sub>52-53</sub>)

### Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u celini, M<sub>33</sub>

- 1) M. Kostić, J. Mitrović, M. Radović, **R. Ljupković**, N. Krstić, D. Bojić, A. Bojić, *Biosorption of Pb(II) ions using xanthated Lagenaria vulgaris shell*, Reporting for sustainability 2013, May 7-10, 2014. Bečići, Montenegro, Conference Proceedings, 149-155.
- 2) A. Zarubica, R. Mičić, A. Bojić, M. Randelović, M. Momčilović, **R. Ljupković**, *Biofuel from rapeseed oil by using a homogeneous catalysis*, Reporting for sustainability 2013, May 7-10, 2014. Bečići, Montenegro, Conference Proceedings, 355-368.

### Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu, M<sub>34</sub>

- 1) **R. Ljupković**, M. Purenović, D. Bojić, T. Anđelković, A. Bojić; *Effect of pH on biosorption of Cu(II) ions on chemically modified Lagenaria vulgaris shell*; 9th Symposium "Novel technologies and economic development", October 21-22, 2011. Leskovac, Srbija, Book of Abstracts, 167.
- 2) Randelović M., Purenović M., Zarubica A., Kostić M., **Ljupković R.**, Bojić A.; *Biosorbent preparation by chemical and thermal modification of peat moss and its application for water purification*; 9th Symposium "Novel technologies and economic development", October 21-22, 2011. Leskovac, Srbija, Book of Abstracts, 166.
- 3) M. Petrović, J. Mitrović, M. Radović, D. Bojić, **R. Ljupković**, A. Bojić, *Electrochemical degradation of crystal violet on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anodes*, 11<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24-28, 2012, Beograd, Srbija, Proceedings, 315-317.
- 4) M. Randjelovic, N. Stojkovic, **R. Ljupkovic**, M. Marinkovic, P. Putanov, A. Zarubica, *Could calcination temperature stand for CaO catalyst real activation act in transesterification of sunflower oil*, IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, October 22-25, 2012, St. Petersburg, Russia, Book of Abstracts, 106.
- 5) M. Vasic, **R. Ljupkovic**, N. Radulovic, P. Putanov, M. Momcilovic, A. Zarubica, *Combined methods for mono-, di- and triglycerides determination: a biodiesel production over CaO catalyst*, IX International Conference Mechanisms

of Catalytic Reactions, October 22-25, 2012, St. Petersburg, Russia, Book of Abstracts, 309.

## **12. Izjave autora**



---

Прилог 1.

### ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом  
Синтеза биодизела на активираним катализатору на бази СаО: Оптимизација процесних  
параметара и ефекти коришћења биодизела

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација, ни у целини, ни у деловима, није била предложена за добијање било које дипломе, према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

У Нишу, 30.09.2014.

Аутор дисертације:  
Радомир Б. Љупковић

Потпис докторанда:



---

Прилог 2.

**ИЗЈАВА О ИСОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ДОКТОРСКЕ  
ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Име и презиме аутора:

Радомир Б. Љупковић

Студијски програм:

Хемија

Наслов рада: Синтеза биодизела на активираним катализатору на бази СаО: Оптимизација  
процесних параметара и ефекти коришћења биодизела

Ментор:

Проф. др Александра Зарубица

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације истоветна електронској верзији, коју сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 30.09.2014.

Аутор дисертације:  
Радомир Б. Љупковић

Потпис докторанда:



Прилог 3.

### ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да, у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, унесе моју докторску дисертацију, под насловом: Синтеза биодизела на активираним катализатору на бази СаО: Оптимизација процесних параметара и ефекти коришћења која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делим под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делим под истим условима

(Молимо да подвучете само једну од шест понуђених лиценци; кратак опис лиценци је у наставку текста).

У Нишу, 30.09.2014.

Аутор дисертације:  
Радомир Б. Љупковић

Потпис докторанда: