



UNIVERZITET U NIŠU
TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU



Marija R. Miladinović

**METANOLIZA SUNCOKRETOVOG ULJA
KATALIZOVANA NEGAŠENIM KREČOM**

Doktorska disertacija

Leskovac, 2013



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF TECHNOLOGY



Marija R. Miladinović

**QUICKLIME-CATALYZED
METHANOLYSIS OF SUNFLOWER OIL**

Doctoral dissertation

Leskovac, 2013

Autor:

Marija Miladinović, dipl. inž. tehnologije
Tehnološki fakultet u Leskovcu
Univerzitet u Nišu

Mentor:

Dr Olivera Stamenković, vanred.prof.
Tehnološki fakultet u Leskovcu
Univerzitet u Nišu

Članovi komisije:

Prof. dr Vlada Veljković
Tehnološki fakultet u Leskovcu
Univerzitet u Nišu

Dr Dušan Jovanović, naučni savetnik
NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo

Prof. dr Ivana Banković-Ilić
Tehnološki fakultet u Leskovcu
Univerzitet u Nišu

Datum odbrane: _____

METANOLIZA SUNCOKRETOVOG ULJA KATALIZOVANA NEGAŠENIM KREČOM

SAŽETAK

U ovoj disertaciji ispitivana je sinteza metil estara masnih kiselina (MEMK) ulja suncokreta reakcijom metanolize u prisustvu negašenog kreča kao katalizatora. Kalcinacijom negašenog kreča dobija se katalizator koga karakteriše veća specifična površina i baznost u odnosu na nekalcinirani negašeni kreč. Ispitivanja metanolize ulja katalizovane negašenim krečom izvedena su najpre u šaržnom reaktoru, pri umerenim reakcionim uslovima (temperatura 60 °C i atmosferski pritisak), različitom molskom odnosu metanol:ulje (6:1 - 18:1) i količini katalizatora (1 - 10 %, računato na masu ulja). Ispitan je uticaj molskog odnosa metanol:ulje i količine katalizatora na brzinu reakcije metanolize i prinos MEMK. Promena sastava reakcione smeše u toku reakcije ima sigmoidni oblik. U početnom periodu reakcije brzina reakcije je mala usled maseno-prenosnih ograničenja u trofaznom sistemu (metanol-ulje-negašeni kreč), zatim sledi period brže reakcije i u završnoj fazi reakcije brzina reakcije se smanjuje i na kraju dostiže ravnotežu reakcije.

Brzina reakcije metanolize se povećava sa povećanjem količine katalizatora usled povećanja čvrstih čestica u reakcionoj smeši, a samim tim i broja aktivnih centara na njenoj površini. Uticaj molskog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK zavisi od količine katalizatora. Pri manjim količinama katalizatora, prinos MEMK je nešto veći pri većim početnim količinama metanola jer višak metanola pomera ravnotežu reakcije u pravcu stvaranja MEMK, dok se ravnoteža postiže skoro u isto vreme za sve ispitivane molske odnose metanol:ulje. Pri većim količinama katalizatora, povećanje molskog odnosa metanol:ulje nema uticaja na brzinu reakcije i prinos MEMK.

Razvijen je kontinualni postupak sinteze MEMK, a istraživanja izvedena u dva tipa reaktora. U cilju utvrđivanja značajnosti uticaja reakcionih uslova i njihovih interakcija na prinos MEMK i definisanja optimalnih uslova izvođenja reakcije metanolize, ispitivanja reakcije metanolize su izvedena u jednostepenoj koloni sa nepokretnim slojem katalizatora na temperaturi reakcije 40 i 60 °C i atmosferskom pritisku, pri različitim molskim odnosima metanol:ulje (6:1 – 18:1) i specifičnim masenim protocima reakcione smeše ($0,188 - 0,376 \text{ kg}_{\text{reakcione smeše}} / (\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}})$), što odgovara vremenu zadržavanja reakcione smeše u reaktoru od 1

do 2 h. Značajnost uticaja reakcionih uslova i njihovih interakcija na prinos MEMK je određena statističkom analizom. Najveći statistički značajan uticaj na prinos MEMK ima temperatura, zatim vreme zadržavanja reakcione smeše i molski odnos metanol:ulje. Eksperimentalno dobijene vrednosti prinosa MEMK su fitovane primenom regresionog modela koji odgovara polinomnoj jednačini drugog reda. Dobijeno je veoma dobro slaganje između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti prinosa MEMK. Grafičkom interpretacijom regresionog modela ukazano je na uticaj reakcionih uslova i njihovih interakcija na prinos MEMK i definisani su optimalni uslovi za postizanje maksimalnog prinosa MEMK. Na osnovu površine odziva se zaključuje da se prinos MEMK povećava sa povećanjem temperature reakcije, vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru i molskog odnosa metanol:ulje. Na nižoj temperaturi uticaj molskog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK je izraženiji i zavisi od vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru.

Za određene optimalne uslove ispitivan je uticaj veličina čestica negašenog kreča na prinos MEMK i luženje katalizatora u reakcionoj smeši. Veličina čestica ne utiče na prinos MEMK, ali dolazi do izluživanja katalizatora u toku reakcije. Sadržaj Ca^{2+} jona u metilestarskoj fazi je veći od dozvoljenog prema standardu EN 14214, zbog čega je potrebno prečišćavanje smeše MEMK dobijene kontinualnim postupkom metanolize ulja u prisustvu negašenog kreča kao katalizatora.

Kinetika heterogeno katalizovane reakcije metanolize ulja suncokreta u kontinualnim uslovima praćena je u segmentnom reaktoru. Prinos MEMK se povećava sa smanjenjem specifičnog masenog protoka pri čemu se smanjuje i visina sloja katalizatora pri kojoj se postiže potpuna konverzija triacilglicerola (TAG). Povećanju prinosa MEMK i smanjenju potrebne visine katalizatora doprinosi i povećanje molskog odnosa metanol:ulje.

U modelovanju kinetike heterogene katalizovane metanolize primenjen je model koji uključuje promenljivi mehanizam i autokatalitičko ponašanje reakcije, a kojim je moguće uspešno opisati kinetiku celog toka reakcije metanolize bez složenih izračunavanja. Primenom ovog modela uključuje se uticaj koncentracije MEMK na brzinu reakcije metanolize, što je prvi put u modelovanju kinetike reakcije metanolize ulja. Određene su prividne konstante brzine reakcije metanolize u šaržnim i kontinualnim uslovima. Prividna konstanta brzine reakcije u šaržnim uslovima pokazuje zavisnost od koncentracije katalizatora i molskog odnosa metanol:ulje, dok u kontinualnim uslovima, zavisi od specifičnog masenog protoka reakcione smeše i molskog odnosa metanol:ulje. Iz utvrđenih zavisnosti određene su konstante brzine reakcije metanolize. Simulacijom procesa metanolize ulja katalizovane negašenim krečom dobijeni su rezultati koji pokazuju veoma dobro slaganje

sa eksperimentalnim podacima. Jednostavnost razvijenog kinetičkog modela heterogeno katalizovane metanolize ulja suncokreta omogućuje njegovu primenu u projektovanju reaktora, simulaciji i vođenju procesa.

Ključne reči: Biodizel, kinetika, kontinualni proces, metanoliza, negašeni kreč, optimizacija, šaržni proces

Naučna oblast:

TEHNOLOŠKO INŽENJERSTVO

Uža naučna oblast:

HEMIJSKO INŽENJERSTVO

UDK: 662.756.3:66.097

QUICKLIME-CATALYZED METHANOLYSIS OF SUNFLOWER OIL

ABSTRACT

The synthesis of fatty acid methyl esters (FAME) from sunflower oil by the quicklime-catalyzed methanolysis reaction was investigated. The catalyst was obtained by calcination of quicklime which was characterized as a mesoporous material with higher basicity and specific area than uncalcinated quicklime. In order to investigate the influence of the methanol-to-oil molar ratio and the catalyst amount on the reaction rate and the FAME yield, sunflower oil methanolysis catalyzed by quicklime was performed in a batch reactor under moderate reaction conditions (reaction temperature 60°C and atmospheric pressure), at different molar ratios of methanol to oil (6:1 – 18:1) and catalyst amounts (1- 10 % based on the oil weight). The variations of the FAME concentration during the reaction were sigmoidal. The FAME formation rate in the initial period of the reaction was slow due to the mass transfer limitation in the three-phase system (methanol-oil-quicklime), followed by the period of the faster FAME formation rate which became slower as the reaction approached the completion.

The overall reaction rate depended on the catalyst amount and increased with increasing the catalyst amount due to the increase of the number of catalyst particles and, consequently, the number of active sites on the catalyst surface. Further, the influence of the methanol-to-oil molar ratio on the FAME yield depended on the catalyst amount. At lower catalyst amounts, the FAME yield was slightly higher at higher initial amounts of methanol because the excess of methanol shifted the reaction equilibrium towards the FAME formation. However, the equilibrium was achieved at almost the same time for all methanol-to-oil molar ratios. On the other hand, at higher catalyst amounts the molar ratio of methanol to oil had no effect on the reaction rate and the FAME yield.

The continuous process for the FAME synthesis was developed and the experiments were conducted in two types of reactors. In order to estimate the significance of the influence of the reaction conditions and their interactions on the FAME yield, the methanolysis reaction was performed in a single-stage fixed-bed reactor at 40 and 60 °C, under atmospheric

pressure, at different molar ratios of methanol to oil (6:1–18:1) and specific mass flow rates of the reaction mixture ($0,188\text{--}0,376 \text{ kg}_{\text{reaction mixture}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{cat}})$) corresponding to the residence time of 1-2 h. The reaction conditions were optimized to maximize the FAME yield. According to the statistical analysis, the reaction temperature had the most significant influence on the FAME yield, followed by the residence time and the methanol-to-oil molar ratio. The experimental data on the FAME yield were fitted to the second-order polynomial equation using the regression model. The results showed a very good agreement between the experimental and predicted values of the FAME yield. The graphical presentation of the regression model indicated the possible influence of the reaction conditions and their interactions on the FAME yield and it was suitable for defining the optimal reaction conditions to maximize the FAME yield. Based on the response surfaces it was concluded that the FAME yield increased with the increase of the reaction temperature, residence time and methanol-to-oil molar ratio. At lower reaction temperature, the influence of methanol-to-oil molar ratio on the FAME yield was more significant and depended on the residence time.

The influence of the particle size of quicklime on the FAME yield and leaching of the catalyst into the reaction mixture were also investigated. The particle size of the catalyst had no effect on the FAME yield but leaching of the catalyst was noticed. The content of Ca^{2+} in the methyl ester phase was higher than the EN 14214 standard limit so the FAME synthesized by the continuous quicklime-catalyzed methanolysis required the Ca^{2+} removal or lowering its level to the standard acceptable value.

The kinetics of the quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis under continuous conditions was monitored in a multi-stage reactor. The FAME yield increased with the decrease of the specific mass flow rate. However, the required height of the catalyst layer in the reactor at which the complete TAG conversion is achieved decreased with the decrease of the specific mass flow rate. The increase of the methanol-to-oil molar ratio enhanced the FAME yield and reduced the required height of the catalyst layer in the reactor, too.

The model that included a changing mechanism and the autocatalytic behavior of the reaction was applied for kinetic modeling of quicklime-catalyzed methanolysis. This model successfully described the kinetics during the whole course of the reaction without complicated computations. Also, for the first time the model included the influence of the FAME concentration on the methanolysis reaction rate in kinetic modeling of oil methanolysis.

The apparent rate constants of the methanolysis reaction under batch and continuous conditions were determined. For the reaction performed under batch conditions, the apparent

rate constant depended on the catalyst concentration and the initial methanol-to-oil ratio, while under continuous conditions it depended on the specific mass flow rate of the reaction mixture and the initial methanol-to-oil molar ratio. Afterwards, the reaction rate constants were determined from the established parameter dependency. The results of the simulation of quicklime-catalyzed methanolysis were in a very good agreement with experimental data.

The simple application of the developed model will ensure its use in the reactor design and the process simulation and control.

Keywords: Batch process, biodiesel, continuous process, kinetics, methanolysis, optimization, quicklime

Scientific field of study:

ENGINEERING TECHNOLOGY

Major area of study:

CHEMICAL ENGINEERING

UDC: 662.756.3:66.097

SPISAK SIMBOLA

$adj. R^2$	Korigovani koeficijent determinacije	
A_1, A_2	Parametri u jednačini (6.2)	
b_0	Koeficijent regresije	
b_i, b_{ii}	Linarni i kvadratni koeficijent regresije	
b_{ij}, b_{ijk}	Koeficijenti dvoparametarske i troparametarske interakcije	
c_A	Koncentracija TAG	mol/dm^3
c_{A0}	Početna koncentracija TAG	mol/dm^3
c_{B0}	Početna koncentracija metanola	mol/dm^3
c_{cat}	Koncentracija katalizatora	mol/dm^3
c_R	Koncentracija MEMK	mol/dm^3
c_{R0}	Parametar modela - hipotetička početna koncentracija MEMK	mol/dm^3 (u šaržnim uslovima)
c_{R0}'	Hipotetička početna koncentracija MEMK	$\frac{\text{kg}_{\text{reakcione smeše}} \cdot \text{mol}}{(\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h})}$ (u kontinualnim uslovima)
$C.V.$	Koeficijent varijacije	
D	Prečnik pore	nm
D_R	Prečnik reaktora	cm
d_p	veličina čestice katalizatora	cm
F_{model}	F vrednost modela	
H	Visina sloja katalizatora u reaktoru	cm
k	Konstanta brzine reakcije	$\frac{\text{dm}^6}{(\text{mol}^2 \cdot \text{min})}$ (u šaržnim uslovima); $\frac{\text{kg}_{\text{reakcione smeše}} \cdot \text{dm}^3}{(\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{mol} \cdot \text{h}^2)}$ (u kontinualnim uslovima)
k_m	Prividna konstanta brzine reakcije	min^{-1}
K	Parametar modela koji definiše afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora	mol/dm^3 dm^3/mol (u šaržnim uslovima);
K'	Afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora	$\frac{\text{kg}_{\text{reakcione smeše}} \cdot \text{mol}}{(\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h})}$ (u kontinualnim uslovima)
\dot{m}	Specifični maseni protok reakcione smeše	$\frac{\text{kg}_{\text{reakcione smeše}}}{(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}})}$

p/p_0	Relativni pritisak	
P_{model}	p vrednost modela	
S_{BET}	Specifična površina (BET)	m^2/g
S_{Hg}	Specifična površina pora čestica	m^2/g
t	Vreme	min
R^2	Koeficijent determinacije	
V_{inter}	Zapremina pora između čestica	mm^3/g
V_{intra}	Zapremina pora unutar čestica	mm^3/g
V_{mes}	Zapremina mezopora	mm^3/g
V_{mic}	Zapremina mikropora	mm^3/g
V_{tot-Hg}	Ukupna intruziona zapremina pora	mm^3/g
V_{tot-N_2}	Ukupna zapremina mikropora na maksimalnom pritisku adsorpcije	mm^3/g
x_A	Stepen konverzije TAG	
x, x_0	Parametri jednačine (6.2)	
X_i	Faktori (nezavisne promenljive) u jednačini (7.12)	
Y	Odziv (zavisna promenljiva) u jednačini (7.12)	

Grčki simboli

ρ_{bulk}	Gustina	g/cm^3
ρ_{Hg}	Prividna gustina	g/cm^3
τ	Vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru	h

Skraćenice

DAG	Diacilglicerol
GL	Glicerol
MAG	Monoacilglicerol
MEMK	Metil estri masnih kiselina
SMK	Slobodne masne kiseline
TAG	Triacilglicerol

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OBNOVLJIVI IZVORI ENERGIJE	4
3. BIODIZEL.....	6
3.1. ALKOHOLIZA ULJA.....	8
3.2. SIROVINE ZA DOBIJANJE BIODIZELA.....	9
3.2.1. IZVORI TAG.....	9
3.2.1.1. Jestiva ulja.....	10
3.2.1.2. Nejestiva ulja	11
3.2.1.3. Korišćena i otpadna ulja.....	12
3.2.1.4. Životinjske masti i ulja.....	13
3.2.1.5. Lipidi iz algi	14
3.2.2. ALKOHOLI.....	14
3.2.3. KATALIZATORI.....	15
4. HETEROGENI KATALIZATORI.....	17
4.1. NAČINI PRIPREME KATALIZATORA	17
4.1.1. Kalcinacija	17
4.1.2. Metoda impregnacije.....	19
4.1.3. Sol gel postupak.....	20
4.1.4. Metoda fizičkog mešanja	20
4.1.5. Metoda koprecipitacije.....	20
4.1.6. Mehanohemijska metoda	21
4.2. ČISTI HETEROGENI KATALIZATORI	21
4.3. HETEROGENI KATALIZATORI NA NOSAČU	31
4.4. HETEROGENI KATALIZATORI DOBIJENI IZ JEFTINIH SIROVINA	43
4.5. PONOVRNO KORIŠĆENJE I DEAKTIVACIJA HETEROGENIH KATALIZATORA.....	48
5. HETEROGENO KATALIZOVANA METANOLIZA	51
5.1. MEHANIZAM HETEROGENO BAZNO KATALIZOVANE METANOLIZE	51
5.2. REAKCIONI USLOVI HETEROGENO KATALIZOVANE METANOLIZE	54
5.2.1. Molski odnos metanol:ulje.....	54
5.2.2. Količina katalizatora	55
5.2.3. Temperatura reakcije.....	55
5.2.4. Intenzitet mešanja	56
5.2.5. Čistoća reaktanata	56
5.3. UNAPREĐENJE HETEROGENO KATALIZOVANE METANOLIZE	57
5.4. KONTINUALNI POSTUPCI HETEROGENE KATALIZOVANE METANOLIZE	59
5.5. OPTIMIZACIJA HETEROGENO KATALIZOVANE METANOLIZE	65
5.5.1. Optimizacija reakcionih uslova.....	66
5.5.2. Optimizacija kontinualne heterogeno katalizovane metanolize.....	68
5.6. KINETIKA HETEROGENO KATALIZOVANE METANOLIZE	71
6. EKSPERIMENTALNI DEO	74

6.1.	HEMIKALIJE.....	74
6.2.	PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA KATALIZATORA.....	75
6.2.1.	PRIPREMA KATALIZATORA.....	75
6.2.2.	METODE KARAKTERIZACIJE KATALIZATORA.....	75
6.2.2.1.	Metoda rendgenske difrakcije (XRD).....	75
6.2.2.2.	Hg-porozimetrija.....	75
6.2.2.3.	Metoda adsorpcije/desorpcije azota.....	75
6.2.2.4.	Određivanje baznosti.....	76
6.3.	ŠARŽNI POSTUPAK METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA.....	76
6.3.1.	LABORATORIJSKA OPREMA I EKSPERIMENTALNI USLOVI.....	76
6.3.2.	POSTUPAK IZVOĐENJA REAKCIJE METANOLIZE U ŠARŽNIM USLOVIMA.....	77
6.4.	KONTINUALNI POSTUPAK METANOLIZE ULJA.....	78
6.4.1.	LABORATORIJSKA OPREMA I EKSPERIMENTALNI USLOVI.....	78
6.4.2.	POSTUPAK IZVOĐENJA REAKCIJE METANOLIZE U KONTINUALNIM USLOVIMA.....	80
6.5.	ANALITIČKE METODE.....	80
6.5.1.	Kvalitativni sastav.....	80
6.5.2.	Kvantitativni sastav.....	81
6.6.	STATISTIČKA OBRADA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA.....	82
7.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	83
7.1.	KARAKTERIZACIJA NEGAŠENOG KREČA.....	83
7.1.1.	XRD analiza.....	83
7.1.2.	Teksturalne karakteristike.....	84
7.1.2.1.	Hg-porozimetrija.....	84
7.1.2.2.	N ₂ -fizisorpcija.....	86
7.2.	METANOLIZA SUNCOKRETOVOG ULJA U ŠARŽNIM USLOVIMA.....	88
7.2.1.	UTICAJ KOLIČINE KATALIZATORA NA STVARANJE MEMK.....	90
7.2.2.	UTICAJ MOLSKOG ODNOSA METANOL:ULJE NA STVARANJE MEMK.....	92
7.2.3.	MODELOVANJE KINETIKE REAKCIJE METANOLIZE U ŠARŽNIM USLOVIMA.....	94
7.2.4.	ANALIZA REZULTATA KINETIČKIH ISPITIVANJA.....	97
7.2.5.	SIMULACIJA METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA U ŠARŽNIM USLOVIMA.....	101
7.3.	METANOLIZA SUNCOKRETOVOG ULJA U KONTINUALNIM USLOVIMA.....	103
7.3.1.	GRANULOMETRIJSKA ANALIZA NEGAŠENOG KREČA.....	103
7.3.2.	OPTIMIZACIJA REAKCIONIH USLOVA KONTINUALNOG PROCESA METANOLIZE ULJA.....	104
7.3.2.1.	Analiza varijansi (ANOVA).....	105
7.3.2.2.	Modelovanje primenom višestruke regresije.....	108
7.3.2.3.	Analiza uticaja veličine čestice negašenog kreča na prinos MEMK.....	113
7.3.3.	ANALIZA REAKCIJE METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA U REAKTORU SA NEPOKRETNIM SLOJEM KATALIZATORA.....	115
7.3.3.1.	Uticaj specifičnog masenog protoka reaktanata na sintezu MEMK.....	116
7.3.3.2.	Uticaj molskog odnosa metanol:ulje na sintezu MEMK.....	118
7.3.4.	MODELOVANJE REAKCIJE METANOLIZE U KONTINUALNIM USLOVIMA.....	120
7.3.5.	ANALIZA REZULTATA KINETIČKIH ISPITIVANJA.....	120

7.3.6.	SIMULACIJA METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA U KONTINUALNIM USLOVIMA	124
7.3.7.	STABILNOST NEGAŠENOG KREČA KAO KATALIZATORA.....	126
ZAKLJUČAK		129
LITERATURA		132
PRILOG		148
BIOGRAFIJA		159

1. UVOD

Biodizel, po definiciji smeša metil estara masnih kiselina koja ispunjava zahteve odgovarajućeg standarda, predstavlja alternativno gorivo fosilnom dizelu, koje se može koristiti u drumskom transportu bez ili uz male modifikacije pogonskog motora vozila. S obzirom na to da se dobija iz bioobnovljivih izvora, manje je toksičan i pri sagorevanju proizvodi manje dima i prašine, ugljenik(II) i (IV) oksida i ugljovodonika (Demirbas, 2003; Stavarache i sar., 2005). Najčešće se dobija postupkom alkoholize acilglicerola ulja i masti.

Industrijski postupci dobijanja biodizela uglavnom se zasnivaju na metanolizi biljnih ulja katalizovanoj homogenim katalizatorima. Uklanjanje ovakvih katalizatora iz proizvoda je složen postupak, praćen nastajanjem otpadnih voda koje predstavljaju ekološki problem. Zbog toga su novija istraživanja usmerena prema razvoju tehnologija koje se zasnivaju na upotrebi heterogenih katalizatora, čime se značajno pojednostavljuje postupak izdvajanja i prečišćavanja proizvoda. Pravilan izbor heterogenog katalizatora i mogućnost njegovog ponovnog korišćenja utiče na smanjenje ukupnih proizvodnih troškova.

U metanolizi biljnih ulja kao heterogeni katalizatori korišćeni su oksidi (Abreu i sar., 2005; Granados i sar., 2007; Yan i sar., 2008) i hidroksidi metala (Gryglewicz, 1999; Kouzu i sar., 2008a), zeoliti (Brito i sar., 2007), jonoizmenjivačke smole (Ren i sar., 2012), Mg-Al hidrotalciti (Cantrell i sar., 2005; Silva i sar., 2010; Xie i sar., 2005), alkilguanidini (Sercheli, 1999) i dr. Najveći broj ispitivanja se odnosi na okside zemnoalkalnih metala. CaO je najčešće proučavan i korišćen heterogeni katalizator zbog velike katalitičke aktivnosti, slabe rastvorljivosti u metanolu, netoksičnosti, niske cene i jednostavnosti postupka pripreme za katalizu. Osim toga, CaO je lako dostupan i može se dobiti kalcinacijom različitih prekursora (jedinjenja kalcijuma: acetat, karbonat, hidroksid, nitrat i oksalat) i jeftinih (krečni kamen) i otpadnih (kokošja jaja, školjke, ljuške rakova i puževa) sirovina.

Najveći broj istraživanja heterogeno katalizovane metanolize biljnih ulja izvedena su u šaržnim uslovima. Šaržni procesi su jednostavniji, ali zahtevaju veće zapremine reaktora, što direktno utiče na veća kapitalna ulaganja. Nižu cenu proizvoda je moguće ostvariti primenom kontinualnih procesa kojima se postiže željeni stepen konverzije TAG upotrebom reaktora manjih zapremina. Pored toga, na ovaj način se obezbeđuje i uniformniji kvalitet proizvoda. U ispitivanjima kontinualnih procesa heterogeno katalizovane metanolize korišćeni su: reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora bez (MecNeff i sar., 2008, Xiao i sar., 2010, 2012; Ren i sar., 2012) ili sa recirkulacijom reakcione smeše (Kouzu i sar., 2009),

membranski reaktor (Baroutian i sar., 2011), reaktor sa kapanjem tečnosti („trickle-bed“) (Son i Kasabu, 2011; Meng i sar., 2013) i reaktor sa ekspanovanim slojem katalizatora (Shibasaki-Kitakawa i sar., 2007).

Za projektovanje reaktorskih sistema veoma je značajno proučavanje kinetike procesa metanolize. Rezultati dosadašnjih ispitivanja su pokazali da je brzina heterogene bazno katalizovane metanolize sporija u poređenju sa homogeno bazno katalizovanom metanolizom, naročito u početnom periodu reakcije (Gryglewicz, 1999). Razlog tome su najčešće difuziona ograničenja u trofaznom sistemu ulje-metanol-čvrst katalizator. Kinetika reakcije metanolize je najčešće je opisivana modelom nepovratne reakcije pseudo-prvog reda u odnosu na TAG (Birla i sar., 2012; Veljkovic i sar., 2009; Vujicic i sar., 2010) ili prvog reda u odnosu na metanol (Singh i Fernando, 2007). Takođe, za potpunije opisivanje kinetike metanolize primenjeni su model koji obuhvata ograničenja prenosa mase TAG u početnom periodu reakcije, praćen nepovratnom reakcijom pseudo-drugog reda i povratnom reakcijom drugog reda u blizini ravnoteže reakcije (Huang i sar., 2009) i model četiri uzastopne povratne reakcije drugog reda (Qing i sar., 2011). U modelovanju kinetike metanolize primenjivani su i složeni modeli zasnovani na Eley-Rideal-ovom (Dossin i sar., 2006a,b; Xiao i sar., 2010; Chantrasa i sar., 2011) Hattori-jevom (Kapil i sar., 2011) ili Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-ovom (Kapil i sar., 2011; Hsieh i sar., 2010) mehanizmu reakcije.

Prinos MEMK i brzina reakcije heterogeno katalizovane metanolize uglavnom zavise od početnog molskog odnosa metanol:ulje, koncentracije katalizatora, temperature i vremena trajanja reakcije. Određivanje optimalnih operativnih i reakcionih uslova dobijanja biodizela je veoma značajno za smanjenje troškova proizvodnje biodizela. U određivanju uticaja reakcionih uslova na prinos MEMK i optimizaciji procesa primenjivani su empirijski pristup i statističke metode zasnovane na faktorijelnom planu sa centralnim tačkama i metodologiji površine odziva, a za predviđanje prinosa MEMK odgovarajući matematički model (Boey i sar., 2011; Kansedo i sar., 2009; Zabeti i sar., 2010; Zanette i sar., 2011).

U ovom radu ispitivana je heterogena bazno katalizovana metanoliza suncokretovog ulja negašenim krečom u šaržnim, na temperaturi od 60 °C, i kontinualnim uslovima na temperaturama od 40 i 60 °C. Posebna pažnja je usmerena na ispitivanje uticaja reakcionih uslova na brzinu reakcije metanolize i prinos MEMK, kao i postavljanje kinetičkog modela reakcije metanolize. Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanja reakcije metanolize u šaržnim uslovima razvijen je kontinualni postupak sinteze MEMK. U kontinualnim uslovima sprovedena su istraživanja u koloni sa nepokretnim slojem katalizatora na atmosferskom

pritisku, pri različitim početnim molskim odnosima metanol:ulje i specifičnom masenom protoku reakcione smeše u koloni. Dobijeni eksperimentalni rezultati su obrađeni primenom statističke analize.

Glavni ciljevi ovog rada bili su:

- utvrđivanje uticaja početnog molskog odnosa metanol:ulje i količine katalizatora na brzinu heterogeno katalizovane reakcije metanolize suncokretovog ulja u šaržnim uslovima;
- utvrđivanje uticaja početnog molskog odnosa metanol:ulje, specifičnog masenog protoka reakcione smeše, odnosno vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora i veličine čestice katalizatora na prinos MEMK i brzinu reakcije metanolize suncokretovog ulja u kontinualnim uslovima;
- definisanje značajnosti uticaja reakcionih uslova i njihovih interakcija na prinos MEMK i optimalnih reakcionih uslova za postizanje maksimalnog prinosa MEMK primenom metodologije površine odziva i nepotpunog faktorielnog plana 3^3 sa ponavljanjem;
- modelovanje kinetike heterogene bazno katalizovane metanolize suncokretovog ulja negašenim krečom;
- praćenje izluživanja katalizatora u kontinualnim uslovima izvođenja reakcije metanolize pri optimalnim uslovima.

2. OBNOVLJIVI IZVORI ENERGIJE

Energija predstavlja osnovni faktor za socijalni i ekonomski razvoj. Usled demografske ekspanzije i ubrzanog razvoja globalne ekonomije, značajno je povećana potreba za energijom. Dominantne izvore energije u svetu predstavljaju fosilna goriva: nafta, ugalj i prirodni gas, čijom eksploatacijom se obezbeđuje preko 80 % od ukupne potrebne energije (Demirbas, 2008). Iz ove grupe goriva najčešće korišćeni energent u industriji i transportu je nafta zbog velike toplotne moći, relativne rasprostranjenosti nalazišta, jednostavnosti eksploatacije i manipulacije i pogodnosti za različite vidove prerade. Velika potražnja za naftom i naftnim proizvodima dovodi do porasta cene, što može izazvati ekonomsku nestabilnost. Sa druge strane, sagorevanjem nafte i njenih derivata oslobađa se i velika količina štetnih materija, kao što su ugljenik(II) oksid, ugljenik(IV) oksid, sumpor(IV) oksid, oksidi azota, pepeo i čađ, što uzrokuje zagađenje atmosfere i povećanje efekta staklene bašte. Upravo ekološki i ekonomski razlozi uslovljavaju potrebu za obnovljivim izvorima energije. Pod obnovljivim izvorima energije se podrazumeva energija koja se eksploatiše istom brzinom kojom se i prirodno obnavlja. Upotrebom obnovljivih izvora energije smanjuje se energetska zavisnost od fosilnih goriva, emisija štetnih gasova i eliminiše problem sigurnosti koji je bitan faktor prisutan u proizvodnji atomske energije (Banos i sar., 2011). U obnovljive izvore energije se ubrajaju energija sunca, vetra, hidroenergija, geotermalna energija i biomasa. Eksploatacija energije sunca, vetra, hidroenergije i geotermalne energije se koristi uglavnom za dobijanje električne i toplotne energije.

Biomasa predstavlja najperspektivniji obnovljivi izvor energije jer njenim sagorevanjem se može dobiti para koja se dalje može konvertovati u električnu ili toplotnu energiju, a odgovarajućim tehnološkim postupcima iz biomase je moguće dobiti bogoriva, kao što su: metan, etanol i biodizel. Biogoriva imaju prednost jer se mogu koristiti i kao pogonska goriva u transportu. Opravdanost primene biogoriva se ogleda u sledećem:

- biobnovljivi su izvori energije,
- koriste se kao supstituenti fosilnih goriva,
- pozitivan ekonomski efekat (razvoj industrijske proizvodnje, obezbeđivanje novih radnih mesta, ulaganje i razvoj poljoprivrede, razvoj ruralnih područja) i
- ekološki su prihvatljivija.

Prvi pokušaji primene biogoriva su se odnosila na upotrebu biljnih ulja kao goriva. Dr Rudolf Dizel je još 1900. godine na svetskoj izložbi u Parizu demonstrirao rad motora sa

pogonom na ulje kikirikija. Međutim, prednosti nafte kao energenta i dostupnost u velikim količinama u tom periodu su potisnuli upotrebu biljnih ulja, a motor je modifikovan za rad na dizel fosilnog porekla. Aktuelnosti biljnih ulja kao alternativnim izvorima energije doprinosi energetska kriza 70-tih godina prošlog veka, kao i zabrinjavajući ekološki problemi izazvani primenom nafte. Biljna ulja, kao pogonska goriva, pokazala su brojne nedostatke pri dužem periodu korišćenja, koje je potrebno rešiti u cilju njihove komercijalne eksploatacije. Biljna ulja karakteriše velika viskoznost, što je posledica njihove hemijske strukture i velike molekulske mase. Viskoznost biljnih ulja može biti deset do dvadeset puta veća u odnosu na viskoznost dizel goriva fosilnog porekla, zbog čega je otežano njihovo ubrizgavanje i raspršivanje u pogonskom motoru, a mešanje sa vazduhom lošije što ima za posledicu nepotpuno sagorevanje. Visoka temperatura paljenja biljnih ulja, kao i njihova sklonost prema termičkoj i oksidativnoj polimerizaciji, dovodi do stvaranja naslaga na injektorima, lepljenje karika, kao i postepenog razblaživanja i degradacije ulja za podmazivanje motora (Ma i Hanna, 1999; Mittelbach i Remschmidt, 2005).

Modifikacija biljnih ulja primenom različitih tehnologija radi dobijanja biogoriva sličnih osobina i performansi dizelu fosilnog porekla predstavlja ekonomski prihvatljivo i praktično rešenje navedenih problema. Modifikacijom biljnih ulja potrebno je postići smanjenje viskoziteta, sniženje temperature paljenja i povećanje termičke i oksidacione stabilnosti ulja što će doprineti njihovoj komercijalnoj primeni kao pogonska goriva. Načini kojima se ovo može postići su piroliza, mikroemulgovanje i alkoholiza. Piroliza i mikroemulgovanje nisu se pokazale kao efikasne metode modifikacije biljnih ulja jer se njihovom primenom ne dobija gorivo odgovarajućih osobina (Mittelbach i Remschmidt, 2005). Međutim, postupkom alkoholize, tj. tranesesterifikacijom sa nižim alkoholima postiže se odgovarajuća modifikacija biljnih ulja koja zadovoljava standarde potrebne za potpunu ili delimičnu zamenu dizel goriva fosilnog porekla.

3. BIODIZEL

Biodizel je komercijalni naziv za proizvod koji se dobija postupkom alkoholize sirovina bogate TAG nižim alifatičnim alkoholima. Po definiciji, biodizel predstavlja smešu monoalkil estara masnih kiselina standardizovanog kvaliteta. Karakteristike biodizela su vrlo slične karakteristikama fosilnog dizela (tabela 3.1). U standardnim dizel motorima biodizel se može koristiti čist ili u mešavini sa dizelom fosilnog porekla, bez ili uz male modifikacije motora. Najčešći proporcionalni odnos je 20% biodizela i 80% dizela D-2. Ova smeša poznata je kao B20, dok je čist biodizel poznat kao B100. Prednost biodizela kao goriva se ogleda u sledećem: dobija se iz obnovljivih bioloških izvora, biodegradibilan je, manje toksičan, pri sagorevanju proizvodi manje dima i prašine, ugljenik (II)- i ugljenik (IV) - oksida, oksida sumpora i ugljovodonika (Miladinović i sar., 2010).

Tabela 3.1 Poređenje karakteristika biodizela i dizela D - 2 (Bozbas, 2005)

Karakteristika	Biodizel	Dizel D-2
Specifična težina (kg/m ³)	0,87 - 0,89	0,84 - 0,86
Kinematska viskoznost ^a	3,7 - 5,8	1,9 - 3,8
Cetanski broj	46 - 70	47 - 55
Temperatura paljenja (K)	408 - 423	325 - 350
Temperatura tečenja (K)	258 - 286	237 - 243
Temperature zamagljenja (K)	262 - 289	256 - 265
Sadržaj sumpora (mas %)	0,0000 - 0,0024	0,01 - 0,04
Sadržaj pepela (mas %)	0,002 - 0,01	0,01 - 0,06
Jodni broj	60 - 135	-
Toplotna moć (MJ/kg)	39,3 - 39,8	45,3 - 46,7

^a 313 K

Biodegradibilnost biodizela je mnogo veća nego fosilnog dizela, što je veoma bitno sa ekološkog aspekta. Rezultati istraživanja su pokazali da se preko 98 % biodizela razgradi za 28 dana, dok se za isto vreme razgradi samo 50 % dizela fosilnog porekla (Pasqualino i sar., 2006). Biodizel ima bolja maziva svojstva, smanjuje frikciono trenje u pogonskom sistemu zbog čega je pogodniji za korišćenje. Njegovo prisustvo u mešavini sa fosilnim dizelom u količini čak manjoj od 1 % može povećati maziva svojstva goriva i do 30 % (Demirbas, 2009). Cetanski broj, koji predstavlja parametar za određivanje kvaliteta goriva, veći je kod biodizela (oko 50) u odnosu na konvencionalni dizel (Balat i Balat, 2010). Veći cetanski broj ukazuje na efikasnije sagorevanje u motorima, a prisustvo većeg sadržaja kiseonika (10 - 11 %) poboljšava proces sagorevanja, čime se smanjuje nivo emisije štetnih jedinjenja. Sigurnost pri transportovanju i skladištenju je veća zbog veće temperature paljenja nego kod fosilnog dizela (Demirbas, 2008).

U odnosu na dizel fosilnog porekla, temperature zamagljenja i tečenja biodizela su više za 15 do 25°C, što može prouzrokovati probleme pri startovanju motora u hladnim danima. Toplotna moć biodizela je za oko 12 % manja u odnosu konvencionalni dizel zbog prisustva kiseonika (Balat i Balat, 2010). Takođe, emisija azotnih oksida je povećana u odnosu na fosilni dizel, čemu doprinosi i prisustvo nezasićenih masnih kiselina u biljnim uljima (Knothe i sar., 2006). Biodizel zahteva skladištenje na odgovarajućoj temperaturi koja za čist biodizel iznosi između 7 i 10°C, kako bi se izbeglo stvaranje kristala (Leung i sar., 2009). Nedostatak biodizela je i njegova oksidativna nestabilnost u kontaktu sa vazduhom do koga može doći prilikom dužeg perioda skladištenja. Osobine biodizela zavise i od sirovina iz kojih se dobija. U tabeli 3.2 dat je pregled osobina biodizela dobijenog iz različitih sirovina.

Tabela 3.2 Osobine biodizela dobijenog iz različitih sirovina

Biodizel	Viskoznost (mm ² /s)	Cetanski broj	Temperatura paljenja (K)	Temperatura zamagljenja (K)	Temperatura tečenja (K)	Reference
Ulje suncokreta	4,22 ^a	46,6	-	273	269	Balat i Balat (2010)
Ulje uljane repice	6,7 ^a	54,4	357	271	264	Balat i Balat (2010)
Ulje soje	4,08 ^a	46,2	444	275	272	Balat i Balat (2010)
Ulje kikirikija	4,9 ^b	54	449	278	-	Fukuda i sar. (2001)
Ulje jatrofe	5,38 ^a	48	366	-	272	Balat i Balat (2010)
Ulje pamuka	6,8 ^c	51,2	383	-	269	Balat i Balat (2010)
Ulje šafranike	2,9 ^b	49,8	453	-	267	Mittelbach i Renschmidt (2005)
Ulje mahue	2,7–6,2 ^a	47–51	329 - 481	276 - 278	274 - 279	No (2011)
Ulje lana	3,36–8,91 ^a	48–59	434 - 454	269,5	255 - 287	No (2011)
Ulje karanje	3,8–9,6 ^a	36–61	383 - 460	271 - 297	267 - 287	No (2011)
Ulje semena duvana	4,23 ^a	51,6	438,4	-	-	Usta i sar. (2011)
Korišćeno ulje	5,3 ^b	54	469	-	262	Demirbas (2009)

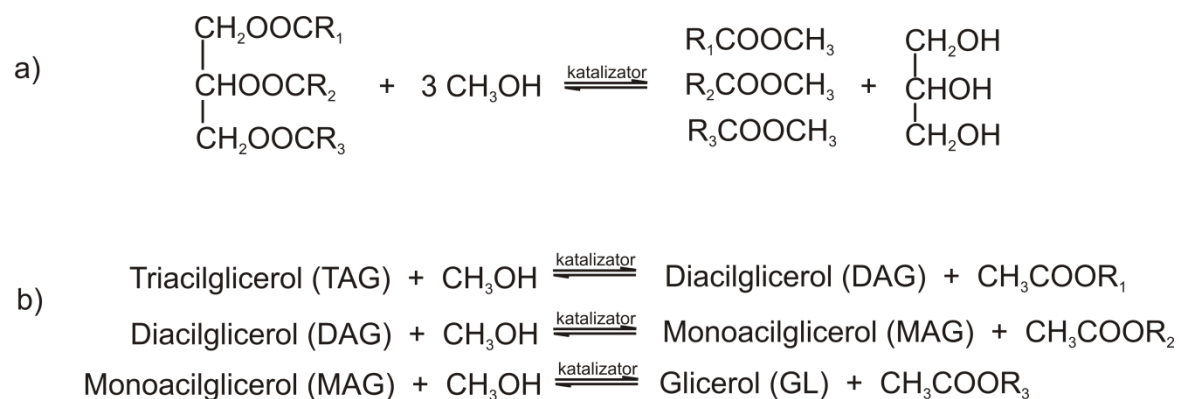
^a 313 K; ^b 310,8 K; ^c 294 K

Biodizel je prvo alternativno gorivo čije su karakteristike definisane odgovarajućim standardom koje je prošlo kompletnu evaluaciju izduvne emisije i potencijalnih zdravstvenih rizika po programu propisanom od strane Agencije za zaštitu životne sredine SAD (EPA - Environmental Protection Agency) (<http://www.biodiesel.org>). Pored svih prednosti proizvodnje i primene, visoka cena biodizela predstavlja glavnu prepreku njegovoj komercijalizaciji. Upotrebom jeftinijih sirovina u procesu proizvodnje i iskorišćenjem glicerola, koji nastaje kao sporedni proizvod u procesu, može se značajno uticati na smanjenje cene biodizela. S obzirom da se upotrebom biodizela kao transportnog goriva smanjuje emisija gasova koji izazivaju efekat staklene bašte i doprinosi brojnim socioekonomskim koristima, proizvodnja biodizela je podržana evropskom strategijom prema kojoj udeo biogoriva u ukupnoj potrošnji goriva za transport do 2020. godine treba da iznosi najmanje 10% (Directive 2009/28/EC).

3.1. ALKOHOLIZA ULJA

Alkoholiza, tj. reakcija transesterifikacije TAG i alkohola u kojoj nastaje smeša alkil estara masnih kiselina, predstavlja osnovnu reakciju na kojoj se zasnivaju postupci dobijanja biodizela. Od alkohola, u proizvodnji biodizela najčešće se koristi metanol, tako da je metanoliza ulja najzastupljeniji način dobijanja biodizela.

Reakcija metanolize je složena hemijska reakcija koja se sastoji iz tri uzastopne, povratne reakcije u kojima se molekul TAG stupnjevito konvertuje u diacilglicerol (DAG), monoacilglicerol (MAG), a zatim u glicerol (slika 3.1). Prema stehiometrijskoj jednačini, jedan mol TAG reaguje sa tri mola metanola, tj. u svakom stepenu reaguje po jedan mol metanola i nastaje jedan mol metil estra masne kiseline.



Slika 3.1 Metanoliza triacilglicerola: a) ukupna reakcija i b) tri uzastopne i reverzibilne reakcije (R₁, R₂ i R₃ – alkil grupe masnih kiselina)

S obzirom na to da je metanoliza ulja povratna reakcija, odigrava se u prisustvu viška metanola u odnosu na potrebnu stehiometrijsku količinu, da bi se ravnoteža pomerila u pravcu nastajanja metil estara. Takođe, reakcija metanolize može da se odigrava u prisustvu ili bez prisustva katalizatora, tako da se razlikuju katalizovana i nekatalizovana metanoliza. Prisustvo katalizatora je neophodno pri izvođenju reakcije na niskim i umerenim temperaturama, dok se pri visokim vrednostima pritiska i temperature, iznad kritičnih vrednosti za metanol, metanoliza TAG izvodi bez prisustva katalizatora.

3.2. SIROVINE ZA DOBIJANJE BIODIZELA

3.2.1. IZVORI TAG

Kao sirovine za dobijanje biodizela mogu se koristiti svi biološki izvori bogati TAG. U ovu grupu se ubrajaju jestiva i nejestiva biljna ulja, otpadna i korišćena ulja, kao i životinjske masti. Izbor sirovina za proizvodnju biodizela zavisi od specifičnih uslova i prilika u konkretnim zemljama (klima, zastupljenost pojedinih poljoprivrednih kultura, ekonomski razvoj zemlje, navike stanovništva u pogledu sakupljanja sekundarnih sirovina i sl.). Veoma je bitno voditi računa o izboru sirovina jer one predstavljaju 70-95 % od ukupnih troškova proizvodnje (Krawczyk, 1996).

Najčešće korišćena sirovina za dobijanje biodizela su biljna ulja, jer mogućnost plantažnog gajenja čini uljarice dostupnim sirovinama za industrijsku proizvodnju biodizela. Biljna ulja se dobijaju procesima ekstrakcije ili presovanjem biljnog materijala (obično ploda, semena ili koštice). Najzastupljenije komponente biljnih ulja su TAG (90 – 98 %), tj. estri viših masnih kiselina i glicerola (Singh i Singh, 2010). U sastav biljnih ulja, pored TAG, ulaze slobodne masne kiseline (1-5 %), fosfolipidi, karotenoidi, jedinjenja sumpora, male količine vode, kao i MAG i DAG. Masne kiseline se međusobno razlikuju po dužini ugljenikovog lanca i po broju dvostrukih veza. Najzastupljenije masne kiseline u biljnim uljima su: stearinska, palmitinska, oleinska, linolna i linolenska (tabela 3.3). Sastav biljnih ulja bitno utiče na karakteristike biodizela, i to: cetanski broj, toplotnu moć, temperaturu tečenja i zamagljenja, viskoznost, oksidativnu stabilnost i maziva svojstva (Knothe, 2005). Takođe, od sastava biljnih ulja zavisi i izbor katalizatora za dobijanje biodizela (Moser, 2009).

Tabela 3.3 Zastupljenost masnih kiselina u biljnim uljima

Vrsta ulja	Vrsta sirovine	Masne kiseline, %							
		12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	
Jestiva ulja	Suncokret	-	-	6,08	3,26	16,93	73,73	-	Lin i sar. (2011)
	Uljana repica	-	-	3,49	0,85	64,40	22,30	8,23	
	Soja	-	-	10,58	4,76	22,52	52,34	8,19	
	Palma	-	1	42,8	4,5	40,5	10,1	0,2	
	Kikiriki	-	0,3	12,3	4,6	53,6	29	0,1	
	Kokos	46,5	19,2	9,8	3	6,9	2,2	-	
Nejestiva ulja	<i>Jatropha curcas</i>	-	-	14,2	1,4	6,9	43,1	34,4	Koh i Ghazi (2011)
	<i>Pongamia pinnata</i>	9,8	-	6,2	72,2	11,8	-	-	
	Mahua (<i>Madhuca indica</i>)	-	1	17,8	14	46,3	17,9	-	
	Kaučuk (<i>Hevea brasiliensis</i>)	-	-	10,2	8,7	24,6	39,6	16,3	
Otpadna ulja	Duvan (<i>Nicotiana tabacum</i>)	-	0,1	11,0	3,3	14,5	69,5	0,7	
	Sapunske smeše iz rafinacije sojinog ulja	-	-	17,2	4,4	15,7	55,6	7,1	
Životinjske masti i ulja	Korišćeno ulje	-	-	12	-	53	33	1	Lin i sar. (2011)
	Loj	-	3-6	24-32	20-25	37-43	2-3	-	
	Mast	-	1-2	28-30	12-18	4-50	7-13	-	
	Riblje ulje	-	6,6	15,7	2,7	14,3	1,8	1,5	Mittelbach i Remschmidt (2005)

3.2.1.1. Jestiva ulja

Proizvodnja biodizela u svetu se uglavnom zasniva na korišćenju jestivih biljnih ulja kao polaznih sirovina. Za dobijanje biodizela od jestivih ulja najčešće se koriste ulja uljane repice i suncokreta Evropi, ulje palme u južnoistočnoj Aziji (Malezija i Indonezija), dok je ulje soje dominantna sirovina za proizvodnju biodizela u SAD. Prednost proizvodnje biodizela

od jestivih ulja je u tome što su dostupna u velikim količinama i što se primenom već postojećih tehnoloških postupaka postižu visoki prinosi biodizela.

Uljana repica predstavlja 59 % od ukupnih sirovina u svetskoj, a 80 % u evropskoj proizvodnji biodizela (Balat i Balat, 2010). Ulje uljane repice sadrži veliki procenat mononezasićene oleinske kiseline, dok su polinezasićene i zasićene masne kiseline veoma malo zastupljene. Ovakav sastav ulja je pogodan za dobijanje biodizela u pogledu oksidativne stabilnosti, toplotne moći i nisko-temperaturnih osobina (Mittelbach i Remschmidt, 2005).

Soja je druga najzastupljenija uljarica u svetskoj proizvodnji biodizela sa 25 %, a u Americi iznosi 90 % od ukupnih sirovina za proizvodnju biodizela. Ulje soje sadrži 23 % oleinske kiseline i 54 % linolne kiseline. Prisustvo većeg sadržaja linolne kiseline, koja ima manju oksidativnu stabilnost, ograničava primenu ovog ulja. Kao sirovina, ulje soje se koristi u postupcima za dobijanje biodizela koji se ne izvode na visokim temperaturama (Balat i Balat, 2010).

Ulje palme predstavlja 10% od ukupnih sirovina na nivou svetske proizvodnje biodizela. Niža cena i veliki prinosi koji se ostvaruju po hektaru čine palmino ulje pogodnom sirovinom za dobijanje biodizela. Međutim, zbog visokog sadržaja zasićenih masnih kiselina dobija se proizvod sa višom temperaturom zamagljenja koji nije pogodan za rad motora u toku hladnog perioda. Takođe, palmino ulje sadrži i visok procenat SMK tako da nije pogodna sirovina za konvencionalni način sinteze biodizela u prisustvu baznih katalizatora (Mittelbach i Remschmidt, 2005).

Ulje suncokreta dobija se iz semena suncokreta i čini svega 5 % od ukupnih sirovina koje se koriste u industrijskoj proizvodnji biodizela na svetskom nivou (Balat i Balat, 2010). U Srbiji suncokret predstavlja najznačajniju uljaricu koja ostvaruje stabilne prinose. Ulje suncokreta sadrži visok procenat linolne kiseline, što može da ograničava njegovu primenu u proizvodnji biodizela. Međutim, ovaj problem se može prevazići upotrebom ulja dobijenog iz hibridnih sorti suncokreta sa visokim sadržajem oleinske kiseline.

3.2.1.2. Nejestiva ulja

Potreba za biodizelom na svetskom tržištu sa vremenom raste, a samim tim povećava se potreba za većim količinama sirovina. U slučaju primene jestivih ulja kao polaznih sirovina za dobijanje biodizela može doći do naglog porasta cena hrane, što predstavlja

problem naročito u ekonomski nerazvijenim zemljama. Takođe, činjenica da se jestiva ulja koriste kao hrana čini ih skupom sirovinom za dobijanje biogoriva. Troškovi proizvodnje biodizela mogu se smanjiti upotrebom nejestivih biljnih ulja koja su jeftinija u odnosu na jestiva ulja. Mogućnost plantažnog gajenja ovakvih uljarica obezbeđuje kontinuirano snabdevanje uljima u većim količinama. U zavisnosti od geografskog položaja i klimatskih uslova ispitivana su različita nejestiva biljna ulja, na primer: ulje semena *Jatropha curcas* (Meksiko, centralna Amerika, Brazil, Argentina, Bolivija, Indija, Afrika), semena *Pongamia pinnata* (Indija juistočna Azija, Novi Zeland, Australija, Kina), *Mesua ferrea* i mahue (u Indiji), semena indijskog jorgovana (*Azadirachta indica*) (Indija, Pakistan, Indonezija, Japan) i ricinusa (Brazil, SAD) (Atabani i sar, 2013), a u regionu jugoistočne Evrope semena duvana (Giannelos i sar., 2002; Usta, 2005; Veljković i sar., 2006) i paradajza (Giannelos i sar., 2005). Sastav ulja zavisi od vrste biljaka i uslova gajenja. Glavni nedostatak nejestivih ulja je da većina sadrži veći procenat slobodnih masnih kiselina (SMK), tako da njihova upotreba u proizvodnji biodizela zahteva pretretman što utiče na povećanje troškova proizvodnje (Leung i sar., 2010).

Ulje biljke *Jatropha curcas* predstavlja najčešće ispitivanu sirovinu u grupi nejestivih ulja upravo zbog sposobnosti ove biljke da uspeva na neplodnom zemljištu i u različitim klimatskim uslovima, a otporna je na štetočine i bolesti. Ulje se dobija iz semena koje sadrži oko 30 % ulja. Glavni nedostatak ove sirovine je relativno visoka cena, mali prinos i njena toksičnost za ljude i životinje, zbog čega se otpadni materijal nakon ekstrakcije ulja ne može iskoristiti (Balat i Balat, 2010).

3.2.1.3. Korišćena i otpadna ulja

Kao sirovine za dobijanje biodizela mogu se koristiti korišćena i otpadna ulja. To su najčešće jestiva ulja korišćena u domaćinstvima, restoranima i prehrambenoj industriji u procesima pripreme hrane. Na ovaj način se istovremeno dobija jeftina sirovina, rešava se problem odlaganja korišćenih i otpadnih ulja, čije su količine sve veće s obzirom na porast broja stanovništva i eliminiše mogućnost zagađenja vode i zemljišta. Korišćena i otpadna ulja su 2 do 3 puta jeftinije u odnosu na ostala biljna ulja što može uticati na smanjenje cene biodizela (Phan i Phan, 2008). Dostupnost i količina ovih ulja se razlikuje u raznim zemljama i zavisi od zakonskih regulativa date zemlje, upravljanja i prikupljanja korišćenih i otpadnih ulja. Korišćena ulja sadrže veći SMK, vode i čvrstih nečistoća, što predstavlja njihov glavni

nedostatak. Zbog toga je potrebno pre upotrebe ovih ulja izvršiti predtretman odgovarajućim postupcima. Kvalitet korišćenih ulja za proizvodnju biodizela određuje se na osnovu kiselinskog i saponifikacionog broja (Yaakob i sar., 2013).

Sirovine za dobijanje biodizela mogu biti i nus-proizvodi u industrijskoj proizvodnji jestivih ulja: aktivna zemlja za obezbojenje ulja (Lara i Park, 2004), sapunske smeše (Haas, 2005; Haas i sar., 2001), deodorisani destilat (Echim i sar., 2009). Ove potencijalne sirovine, takođe, zahtevaju pretretman. Na primer, sapunske smeše predstavljaju alkalne vodene emulzije lipida koje sadrže oko 50% vode, zatim SMK, sapuna, fosfoacilglicerola, TAG i drugih nepolarnih jedinjenja (Haas, 2005). Uklanjanjem vode, prevođenjem TAG u SMK iz sapunskih smeše sojinog ulja, a zatim esterifikacijom SMK i metanolizom dobija se smeša metil estara sa sličnim fizičkim osobinama kao i metil estri dobijenih iz čistog sojinog ulja (Haas, 2005). Takođe, kao alternativni izvor TAG može se koristiti i otpadni mulj nastao pri obradi otpadnih voda (Siddiquee i Rohani, 2011). Prema nekim istraživanjima otpadni mulj može da sadrži oko 65 % SMK i 7 % TAG.

3.2.1.4. Životinjske masti i ulja

Životinjske masti i ulja se, takođe, mogu koristiti kao sirovine za dobijanje biodizela. Nastaju kao sporedni proizvodi u industriji mesa i ribe, što ih čini jeftinim sirovinama, ali su dostupne u ograničenim količinama koje nisu dovoljne da bi se zadovoljile potrebe za sirovinama za proizvodnju biodizela u svetu. Prednosti korišćenja životinjskih masti se ogledaju u niskim vrednostima sadržaja SMK i vode, a dobijeni metil estri imaju veći cetanski broj (Gürüi sar., 2009). Međutim, glavni nedostatak korišćenja životinjskih masti jeste visok sadržaj zasićenih masnih kiselina, zbog čega dobijeni metil estri imaju neodgovarajuće osobine na niskim temperaturama. Primena ribljih ulja kao sirovina za dobijanje biodizela je ograničena, zbog prisustva polinezasićenih masnih kiselina u većem procentu, visokog jednog broja i oksidacione nestabilnosti. Zbog toga se metil estri ribljeg ulja upotrebljavaju u obliku smeše sa biodizelom dobijenog od ulja uljane repice ili sa dizelom fosilnog porekla (Mittelbach i Remschmidt, 2005).

3.2.1.5. Lipidi iz algi

Alge se, prema novijim istraživanjima, smatraju najperspektivnijim sirovinama za dobijanje biodizela. Prinos ulja koji se može dobiti iz algi može biti i do 200 puta veći u odnosu na prinos ulja koji se dobija iz biljaka jer ciklus rasta algi može da se završi za nekoliko dana (Demirbas, 2008). Mikroalge su se pokazale kao dobra vrsta algi za dobijanje lipida jer imaju veliku brzinu rasta (Rittmann, 2008), sadržaj lipida se može menjati promenom sastava hranljive podloge (Naik i sar., 2006) i koriste atmosferski ugljen(IV)-oksid za svoj rast.

3.2.2. ALKOHOLI

U alkoholizi biljnih ulja najčešće korišćeni alkoholi su metanol i etanol zbog niske cene i odgovarajućih fizičkih karakteristika (polarni molekuli kratkog lanca) (Fukunda i sar., 2001). Prema nekim istraživanjima primenom metanola u alkoholizi ulja ostvaruju se veći prinosi biodizela, naročito u bazno katalizovanim procesima, dok se u procesima katalizovanim lipazama dobijaju manji prinosi (Hossain i sar., 2010). Industrijski postupci dobijanja biodizela se uglavnom zasnivaju na upotrebi metanola čemu doprinose njegova niska cena, umereni uslovi metanolize i lakše razdvajanje faza. Etanol se može dobiti iz bioloških sirovina zbog čega je u pojedinim delovima sveta jeftiniji u odnosu na metanol, a njegovom primenom se dobija potpuno biološko gorivo. Pored toga, etanol je rastvorljiviji u uljima u odnosu na metanol, što doprinosi smanjenju otpora prenosa mase u toku reakcije (Encinar i sar., 2007). Upotrebom etanola dolazi do stvaranja stabilne emulzije u toku procesa etanolize, usled čega je otežano izdvajanje etil estara masnih kiselina (EEMK), tj. biodizela. Takođe, etanol je osetljiviji na prisustvo vode sa kojom stvara neželjenu azeotropnu smešu (Černoč i sar., 2010). Pored toga, manje je reaktivan u odnosu na metanol, zbog čega je potrebno duže vreme trajanja reakcije (Meneghetti i sar., 2006), što je posledica dužeg ugljenikovog lanca (Nimcevic i sar., 2000). Pored metanola i etanola ispitivani su drugi niži i sekundarni alkoholi, kao što su: propanol, izopropanol, butanol i amilalkohol. Iako estri masnih kiselina ovih alkohola imaju niže temperature zamagljenja i tečenja u odnosu na MEMK i EEMK, zbog njihovih visokih cena i složenih i skupih uslova alkoholize, nemaju primenu u industrijskoj proizvodnji biodizela (Mittelbach i Remschmidt, 2005).

3.2.3. KATALIZATORI

Za dobijanje biodizela koriste se različiti katalizatori koji se prema prirodi mogu podeliti na tri grupe: bazni, kiseli i biokatalizatori (Leung i sar., 2010). U zavisnosti od rastvorljivosti u reakcionoj smeši bazni i kiseli katalizatori dele se na homogene i heterogene katalizatore. Najveću primenu imaju homogeni bazni katalizatori zbog njihove velike katalitičke aktivnosti pri umerenim reakcionim uslovima i postizanja visokog stepena konverzije TAG za kratko vreme trajanja reakcije. Nedostatak baznih homogenih katalizatora je njihova osetljivost na prisustvo SMK i vode u reakcionoj smeši. Kao rezultat reakcije saponifikacije SMK nastaju sapuni, pri čemu se troši katalizator, povećava se viskoznost reakcione smeše i otežava separacija glicerola (Fukuda i sar., 2001). Bazni homogeni katalizatori su veoma higroskopni i mogu adsorbovati vodu iz vazduha prilikom neadekvatnog skladištenja. Najčešće primenjivani bazni katalizatori su hidroksidi i alkoksidi natrijuma i kalijuma. Hidroksidi natrijuma i kalijuma su jednostavni za korišćenje i jeftini zbog čega imaju i značajniju industrijsku primenu. Metoksidi su katalitički aktivniji od hidroksida, njihovom upotrebom se ne oslobađa voda u reakciji (Sharma i sar., 2008) i samim tim se smanjuje mogućnost pojave reakcije saponifikacije.

Kiseli homogeni katalizatori su pogodni za metanolizu ulja sa većim sadržajem SMK i vode zbog čega se mogu istovremeno koristiti i za esterifikaciju i alkoholizu ulja (Vyas i sar., 2010). Kiselo katalizovane alkoholize su sporije u odnosu na bazno katalizovane (Fukuda i sar., 2001) i odigravaju se pri većim molskim odnosima alkohol:ulje (Zabeti i sar., 2009). Najčešće korišćeni homogeni kiseli katalizatori su sumporna, fosforna, hlorovodonična i organske sulfokiseline (Ma i Hanna, 1999). Kiseli katalizatori su korozivni, te su i zahtevi u pogledu opreme veći.

Nerastvorni (heterogeni) katalizatori se jednostavnije izdvajaju iz reakcione smeše, prečišćavanje proizvoda reakcije je, takođe, jednostavnije, a katalizator može biti ponovno upotrebljen. Kao heterogeni katalizatori mogu se koristiti različita jedinjenja, kao što su: oksidi, hidroksidi, alkoksidi i soli metala, zeoliti, jonoizmenjivačke smole, Mg-Al hidrotalciti, impregnirane soli alkalnih metala, alkilguanidini i metali (Miladinović i sar., 2010). Upotrebom kiselih heterogenih katalizatora značajno se može uticati na smanjenje troškova proizvodnje imajući u vidu da nisu korozivni i da se istovremeno mogu koristiti za esterifikaciju i alkoholizu ulja sa većim sadržajem SMK.

Biokatalizatori, od kojih se izdvajaju enzimi lipaze, pokazali su obećavajuće rezultate u prevazilaženju nedostataka konvencionalne hemijski katalizovane alkoholize. Njihova

primena u postupcima za dobijanje biodizela ne zahteva metanol u višku, manje su osetljive na prisustvo vode, moguće je istovremeno odigravanje metanolize TAG i esterifikacija SMK pri umerenim uslovima temperature, pritiska i pH vrednosti sredine (Ganesan i sar., 2009). Najčešće se primenjuju kao imobilisani (ekstraćelijski) enzimi ili imobilisane mikrobne ćelije (intraćelijski enzimi) jer se na taj način postiže povećana aktivnost i stabilnost enzima (Stamenković i sar., 2005). U biokatalizovanim reakcijama za dobijanje biodizela veliku primenu imaju lipaze *Candida antarctica* i *Pseudomonas cepacia*, pored kojih su još korišćene i lipaze *Rhizomucor miehei*, *Rhizopus oryzae* i *Pseudomonas fluorescens* (Ganesan i sar., 2009).

4. HETEROGENI KATALIZATORI

Poslednjih godina razvoj tehnologija za dobijanje biodizela kreće se u smeru razvoja jednostavnijih postupaka koji će obezbediti manje troškove proizvodnje, sigurnost pri izvođenju i bez negativnog uticaja po okolinu. Primena tehnologija baziranih na upotrebi heterogenih katalizatora pokazuje niz prednosti u odnosu na konvencionalne tehnologije zasnovane na primeni homogenih katalizatora i obećava da ih zameni u skorijem periodu. Heterogeni katalizatori se zbog nerastvorljivosti u reakcionoj smeši lako izdvajaju, a eliminiše se postupak neutralizacije katalizatora i omogućava njihovo ponovno korišćenje. Prečišćavanje proizvoda je jednostavnije pri čemu se dobijaju čistiji biodizel i glicerol. Pri izboru katalizatora za dobijanje biodizela treba uzeti u obzir stabilnost katalizatora, njegovu katalitičku aktivnost u reakciji metanolize i troškove proizvodnje katalizatora. Mogućnost višestruke upotrebe heterogenog katalizatora bez prethodne regeneracije može značajno doprineti smanjenju cene biodizela. Izborom odgovarajućeg heterogenog katalizatora može da se umanja utrošak energije i do 50 %, čime se utiče na smanjenje ukupnih troškova proizvodnje (Glišić i sar., 2009). Generalno, ukupni troškovi proizvodnje biodizela su manji upotrebom heterogenih katalizatora jer se koristi manja količina heterogenog katalizatora u odnosu na količinu homogenog katalizatora za katalizu procesa po toni proizvedenog biodizela (Semwal i sar., 2011). Heterogeni katalizatori, po svojoj prirodi, mogu biti bazni i kiseli. Najveći broj istraživanja se odnosi na primenu baznih heterogenih katalizatora, koji su korišćeni kao čisti ili imobilisani na nosaču.

4.1. NAČINI PRIPREME KATALIZATORA

Katalitička aktivnost baznih heterogenih katalizatora zavisi od njihove baznosti, odnosno koncentracije i jačine baznih mesta. Zato se priprema katalizatora i odnosi na povećanje njihove katalitičke aktivnosti odgovarajućim metodama.

4.1.1. Kalcinacija

Da bi se dobili efikasni katalizatori potrebno je da bazna mesta na katalizatoru budu dostupna za katalizu. U kontaktu oksida metala sa vazduhom, dolazi do hemisorpcije CO₂ i H₂O na baznim mestima, čime se smanjuje broj aktivnih mesta za katalizu. Pretretmanom

katalizatora na visokoj temperaturi (kalcinacijom) broj aktivnih mesta za katalizu se povećava usled desorpcije CO_2 i H_2O . Priroda baznih mesta na površini katalizatora zavisi od uslova kalcinacije. Povećavanjem temperature kalcinacije dolazi do uzastopnih desorpcija molekula koji blokiraju aktivna mesta, u zavisnosti od jačine veze sa aktivnim centrima na površini katalizatora. Na nižim temperaturama kalcinacije doći će do desorpcije molekula koji su vezani slabim vezama za aktivna mesta, dok će do desorpcije molekula vezanih jakim vezama doći na višim temperaturama. Tokom kalcinacije, pored desorpcije molekula dolazi i do preuređivanja atoma katalizatora na površini pri čemu se menja broj i priroda baznih mesta (Hattori, 1995). Optimalna temperatura kalcinacije zavisi od vrste i sastava katalizatora. Tako, na primer, za aktivaciju ribljih krljušti, odnosno transformaciju glavne komponente hidroksipatita u aktivni β -tri-kalcijum-fosfat kalcinacijom, optimalna temperatura kalcinacije je 1000°C (Chakraborty i sar., 2011). U slučaju CaO optimalna temperatura kalcinacije zavisi od prekursora iz kojih se dobija (kalcijum acetat monohidrat, kalcijum karbonat, kalcijum hidroksid, kalcijum nitrat tetrahidrat i kalcijum oksalat monohidrat). Prekursori CaO se raspadaju na različitim temperaturama, što zavisi od njihove strukture i hemijskog sastava, ali se potpuno konvertuju u CaO na temperaturi od 800°C bez obzira na način raspadanja. Oblik dobijenih čestica CaO i njihova baznost zavise od prekursora, što utiče na aktivnost CaO . Rezultati su pokazali da najveću aktivnost pokazuje CaO dobijen kalcinacijom kalcijum hidroksida na 800°C , zatim kalcijum acetat monohidrata, a manju aktivnost pokazuju CaO dobijeni kalcinacijom kalcijum karbonata i kalcijum nitrat tetrahidrata na istoj temperaturi (Cho i sar., 2009). Kalcinacijom ljuske jajeta i ljuštore puževa, koje se sastoje od CaCO_3 , na 800°C dobija se, takođe, aktivan CaO (Viriya-empikul i sar., 2010). Granados i sar. (2007) su utvrdili da dolazi do veoma brze hidratacije i karbonizacije CaO u kontaktu sa vazduhom što smanjuje njegovu katalitičku aktivnost. Povećanje katalitičke aktivnosti se može ostvariti upravo kalcinacijom pri kojoj dolazi do desorpcije CO_2 i H_2O i oslobađanja baznih mesta. Kalcinacijom na temperaturi 500°C dolazi samo do dehidratacije $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dok se na temperaturi 700°C izdvaja i CO_2 . Autori su utvrdili da hemisorpcija CO_2 ima negativniji uticaj na katalitičku aktivnost CaO u odnosu na H_2O , tako da je za povećanje katalitičke aktivnosti potrebna viša temperatura kalcinacije. Do istog zaključka su došli i Vujicic i sar. (2010) ispitivanjem uticaja temperature kalcinacije na katalitičku aktivnost komercijalnog CaO na 500 i 900°C . U reakciji katalizovanoj komercijalnim CaO kalcinisanim na 900°C postiže se ravnoteža za kraće vreme, što je posledica stvaranja većeg broja baznih mesta veće baznosti na ovoj temperaturi kalcinacije (Vujicic i sar., 2010). Sa druge strane, Veljković i sar. (2009) su pokazali da se katalitička

aktivnost komercijalnog CaO p.a. povećava sa povećanjem temperature kalcinacije do 550 °C kada postiže najveću katalitičku aktivnost, što je u skladu sa rezultatima istraživanjima Chen i sar. (1998), koji su dokazali da je to optimalna temperatura kalcinacije CaO jer dolazi do stvaranja najvećeg broja baznih mesta. Kalcinacijom na višim temperaturama njegova katalitička aktivnost se smanjuje (Veljković i sar., 2009). U slučaju dolomita koji predstavlja smešu Ca i Mg karbonata, optimalna temperatura kalcinacije zavisi od njegovog sastava. Na nižim temperaturama kalcinacije, 500 i 600°C, dolomit ne pokazuje katalitičku aktivnost u metanolizi ulja repice. Razlog tome je da na toj temperaturi dolazi samo do razlaganja MgCO₃, pri čemu dolazi do nastajanja MgO koji nije odgovarajući katalizator za reakciju metanolize ulja repice. Na višoj temperaturi kalcinacije (>700°C) dolazi i do razlaganja CaCO₃ kada nastaje CaO koji uspešno katalizuje reakciju (Ilgen, 2011).

4.1.2. Metoda impregnacije

Za dobijanje katalizatora na nosaču najčešće se koristi metoda vlažne impregnacije prekursora aktivnog katalizatora na nosaču (eng. incipient wetness impregnation method). Postupak metode se sastoji u mešanju rastvora soli prekursora aktivnog katalizatora i čvrstog nosača, nakon čega je neophodan tretman na odgovarajućoj temperaturi kako bi se postigla transformacija prekursora u aktivnu komponentu. Katalitička aktivnost katalizatora imobilisanih na nosaču u velikoj meri zavisi od raspoloživih baznih mesta aktivne komponente. Sa povećanjem imobilisane količine aktivne komponente katalizatora povećava se katalitička aktivnost katalizatora što utiče i na povećanje brzine reakcije metanolize i prinos estara (Encinar i sar., 2010). Međutim, ukoliko je imobilisana količina aktivne komponente u višku, onda može doći do aglomeracije aktivne komponente ili prekrivanja aktivnih baznih mesta na nosaču čime se smanjuje dostupnost centara za katalizu, a time i katalitička aktivnost katalizatora (Noiroj i sar., 2009, Teng i sar., 2009). Zbog toga je u pripremi katalizatora količina imobilisane aktivne komponente veoma bitna. Optimalna količina imobilisanog KNO₃ na pepelu iznosi 5 % u odnosu na nosač (Kotwal i sar., 2009). Količina impregniranog Li na CaO koja obezbeđuje bolju katalitičku aktivnost iznosi 4,5% (u odnosu na količinu upotrebljenog nosača) (Alonso i sar., 2009). Katalitička aktivnost imobilisanih katalizatora zavisi i od vrste nosača, odnosno interakcije aktivne komponente i nosača. Pokazalo se da K₂CO₃ impregniran na MgO daje veći prinos u metanolizi sojinog ulja u odnosu na kombinacije K₂CO₃/CaO i K₂CO₃/Al₂O₃ (Liang i sar., 2009a).

4.1.3. Sol gel postupak

Aktivnu komponentu katalizatora je moguće impregnirati na nosač primenom i sol-gel postupka. Ovaj postupak se zasniva na odigravanju polikondenzacionih reakcija, pri čemu dolazi do postepenog prelaza rastvora katalizatora i nosača u formu gela. Da bi se dobio aktivan katalizator, potrebno je ukloniti vodu iz gela, sušenjem na visokoj temperaturi (Umdu i sar., 2009; Lukić i sar., 2009), a zatim i kalcinisati na odgovarajućoj temperaturi (Umdu i sar., 2009).

4.1.4. Metoda fizičkog mešanja

Metoda fizičkog mešanja obično se koristi za dobijanje katalizatora koji se sastoji od smeše oksida metala. Na ovaj način je moguće naneti veću količinu aktivne komponente na oksid koji ima ulogu nosača (Wang i sar., 2006). Ovom metodom se dobijaju katalizatori male specifične površine, što ima za posledicu i manju koncentraciju aktivnih baznih mesta (Kawashima i sar., 2008). Dias i sar. (2012a) su ispitivali različite smeše oksida u metanolizi svinjske masti (CaMnO_x , BaMnO_x , CaFeO_x , BaFeO_x , CaZrO_x , CaCeO_x) i uporedili sa aktivnošću čistog CaO . Katalizatori su dobijeni postupkom fizičkog mešanja oksida u ekvimolarnim količinama, a zatim je smeša kalcinisana u struji azota na temperaturi 900°C . Najbolji rezultati su postignuti primenom CaMnO_x , pri čemu se dobija proizvod sa većim stepenom čistoće u odnosu na proizvod koji se dobija primenom CaO kao katalizatora reakcije metanolize.

4.1.5. Metoda koprecipitacije

Metodom koprecipitacije mogu se dobiti katalizatori veće baznosti i ukupne koncentracije baznih mesta (Wang i sar., 2013). Postupak dobijanja Mg/Zr katalizatora metodom koprecipitacije sastoji se u mešanju rastvora nitratnih soli Mg i Zr i taloženju rastvorima 1 M KOH i $0,25 \text{ M K}_2\text{CO}_3$. Nakon izdvajanja precipitata filtracijom, sledi ispiranje vodom, sušenje na temperaturi 120°C (12 h) i kalcinacija na 650°C (4 h) (Sree i sar., 2009). Katalizator koga čini smeša CaO i ZnO je, takođe, dobijen metodom koprecipitacije (Ngamcharussrivichai i sar., 2008). Na ovaj način se dobija katalizator veće specifične površine u odnosu na čist CaO i ZnO , a prisustvo Zn utiče na smanjenje temperature kalcinacije potrebne za razlaganje istaloženog CaCO_3 do CaO . Odnos Ca/Zn utiče na prinos MEMK.

4.1.6. Mehanohemijska metoda

Za dobijanje stabilnih katalizatora s ciljem sprečavanja ili smanjenja izluživanja aktivne komponente koristi se i mehanohemijska metoda. Primenom ove metode Kesić i sar. (2012) i Lukić i sar. (2013b) su sintetisali katalizator CaO·ZnO. Metoda se sastoji u mlevenju praškaste smeše Ca(OH)₂ i ZnO u kugličnom mlinu sa dodatkom stehiometrijski potrebne količine vode i kalcinaciji na odgovarajućoj temperaturi. Na ovaj način je dobijen katalizator veće katalitičke aktivnosti u odnosu na isti katalizator dobijen metodom koprecipitacije. Primenom ove metode postiže se bolja disperzija CaO na ZnO, što doprinosi većoj baznosti katalizatora.

4.2. ČISTI HETEROGENI KATALIZATORI

U laboratorijskim ispitivanjima korišćena su različita jedinjenja kao heterogeni katalizatori, pri čemu se, u zavisnosti od vrste jedinjenja, razlikuju načini njihove pripreme, korišćene količine i reakcioni uslovi izvođenja reakcije. Katalitička aktivnost ovih katalizatora uglavnom zavisi od njihove prirode, veličine i specifične površine čestica i primenjenih reakcionih uslova. Literaturni pregled reakcionih uslova metanolize katalizovane čistim katalizatorima je prikazan u tabeli 4.1.

Najveći broj istraživanja odnosi se na primenu oksida zemnoalkalnih metala. Katalitička aktivnost ovih oksida povećava se sa povećanjem njihove baznosti sledećim redosledom: MgO<CaO<SrO<BaO. Iako BaO i SrO pokazuju najveću katalitičku aktivnost, njihovu praktičnu primenu ograničavaju rastvorljivost u metanolu (BaO) i osetljivost na CO₂ i H₂O iz vazduha kada dolazi do brzog gubitka katalitičke aktivnosti (SrO) (Yan i sar., 2008). Iz ove grupe katalizatora najveću primenu ima CaO. Izveden je veliki broj ispitivanja sa CaO kao katalizatorom, pri čemu se optimalni uslovi za izvođenje reakcije razlikuju. CaO je jeftin, netoksičan, jednostavan za pripremu, slabo rastvoran u metanolu i moguće je njegovo višestruko korišćenje u katalizi reakcije metanolize (Boey i sar., 2011). Baznost MgO je najmanja i zbog toga se retko koristi za dobijanje biodizela (Zabeti i sar., 2009a).

Od ostalih oksida metala, SnO se pokazao kao efikasan katalizator u metanolizi sojinog ulja, a i moguća je njegova uzastopna upotreba bez gubitka katalitičke aktivnosti (Abreu i sar., 2005). ZnO pokazuje manju katalitičku aktivnost od MgO i rastvara se u reakcionoj smeši, naročito kada je prisutna veća količina SMK (Suppes i sar., 2004). Oksidi prelaznih metala ZrO₂ i TiO₂ su, takođe, privukli pažnju kao katalizatori za dobijanje

biodizela zbog svojih kiselih svojstva (Zabeti i sar., 2009). Veliki broj istraživanja odnosi se na primenu ZrO_2 koji je pokazao izrazito kiselu svojstva koja se povećavaju prisustvom sulfatnih jona (López i sar., 2005).

Od hidroksida zemnoalkalnih metala u katalizi metanolize ispitivani su $Ca(OH)_2$ i $Ba(OH)_2$. Pored toga što pokazuje visoku katalitičku aktivnost, $Ba(OH)_2$ je rastvorljiv u metanolu (Gryglewicz, 1999), zbog čega je metanoliza katalizovana $Ba(OH)_2$ homogeno-heterogena. $Ca(OH)_2$ je katalitički manje aktivan zbog čega je za postizanje visokog prinosa MEMK ulja soje (93 %) potrebno duže trajanje reakcije (Kouzu i sar., 2008a). Primenom $Ca(OH)_2$ u katalizi metanolize suncokretovog ulja postignut je konačni prinos <98 % (Stamenković i sar., 2010). Sa druge strane, $Ca(OCH_3)_2$ ima veliku baznost i pokazuje veliku katalitičku aktivnost u metanolizi sojinog ulja (Liu i sar., 2008). Aktivnost kalcijum metoksida u odnosu na CaO i $Ca(OH)_2$ može se prikazati sledećim redosledom $Ca(OCH_3)_2 > CaO > Ca(OH)_2$. Ovo je u skladu sa Lewis-ovom teorijom po kojoj metoksidi zemnoalkalnih metala imaju veću baznost u odnosu na njihove okside i hidrokside (Gryglewicz, 1999). $CaCO_3$, iako je jeftin, ne pokazuje katalitičku aktivnost u metanolizi sojinog ulja (Kouzu i sar., 2008a). Prema Suppes i sar. (2004), $CaCO_3$ i $ZnCO_3$ ostvaruju beznačajan prinos čak i pri izvođenju reakcije na $120^\circ C$ i dužem trajanju reakcije (24 h).

Zeoliti su mikroporozni aluminosilikatni materijali, koji zbog različitih veličina pora i karakteristika površine, pokazuju različite katalitičke osobine. U cilju poboljšanja katalitičke aktivnosti mogu se modifikovati jonskom razmenom alkalnih katjona ili dekompozicijom okludovanih soli alkalnih metala. Kao katalizatori ispitivani su fožazit NaX i titanosilikat ETS-10, zeolit H β i zeolit 3A (Suppes i sar., 2004). Veća baznost zeolita ETS-10 od zeolita X tipa razlog je njihovih boljih katalitičkih osobina. Jonskom razmenom sa metalima (K i Cs) menja se baznost zeolita NaX i ETS-10 što pozitivno utiče na katalitičke osobine NaX (Suppes i sar., 2004). Sa druge strane, zeoliti tipa Y, sa različitim sadržajem Al_2O_3 , ostvaruju male prinose metil estara čak i na visokim temperaturama ($>450^\circ C$) zbog čega nisu pogodni katalizatori u metanolizi korišćenog ulja (Brito i sar., 2007).

Jonoizmenjivačke smole su interesantne kao katalizatori alkoholize zbog niske cene i mogućnosti ponovnog korišćenja nakon odgovarajućeg postupka regeneracije bez gubitka katalitičke aktivnosti (Lopez i sar., 2005; Shibasaki-Kitakawa i sar., 2007). Pogodne su za izvođenje kontinualnih procesa jer je moguća njihova regeneracija *in situ* (Ren i sar., 2012). U dosadašnjim istraživanjima primene smole nisu postignute značajnije konverzije TAG. Anjonske smole su pokazale bolju katalitičku aktivnost od katjonskih zbog velike baznosti i afiniteta prema alkoholu (Shibasaki-Kitakawa i sar., 2007).

Hidrotalciti, anjonske gline, privlače pažnju istraživača kao katalizatori reakcije metanolize zbog mogućnosti da se njihova svojstva mogu menjati variranjem sastava i manje su osetljivi na prisustvo SMK i vode (Di Serio i sar., 2006). Najčešće su korišćeni Mg–Al-hidrotalciti koji uglavnom pokazuju veliku katalitičku aktivnost pri optimalnom molskom odnosu Mg/Al od 3 do 8. Cantrell i sar. (2005) i Xie i sar. (2005) koristili su Mg–Al-hidrotalcite kao katalizatore metanolize. Mg–Al-hidrotalciti sa molskim odnosom Mg/Al=3 dobijeni kalcinacijom na temperaturi 500°C pokazali su najveću katalitičku aktivnost. U toku kalcinacije dolazi do razgradnje hidrotalcita do mešavine Mg i Al oksida, povećanja baznosti, a samim tim i katalitičke aktivnosti (Xie i sar., 2005). Prinos metil estara ulja soje u prisustvu kalcinisanog hidrotalcita znatno je veći na temperaturama izvođenja reakcije višim od 100 °C (Di Serio i sar., 2006).

Tabela 4.1 Pregled reakcionih uslova heterogene katalizovane metanolize čistim katalizatorima

Ulje	Priprema katalizatora, karakteristike	Tip reaktora, mešanje	Reakcioni uslovi				Ponovno korišćenje	Prinos MEMK, max (konverzija) %	Ref.
			Količina katalizatora (% na masu ulja)	T, °C	Molski odnos metanol/ulje	Vreme reakcije, h			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO									
Ulje suncokreta	Kalcinacija na 200 °C 500 °C 700 °C	Trogrli šaržni reaktor, 1000 min ⁻¹	1	60	13:1	1,5	8 ciklusa, smanjenje katalitičke aktivnosti nakon 1. ciklusa (prinos MEMK do 80 %)	<10 30 >90	Granados i sar. (2007)
Ulje suncokreta	Kalcinacija na 550°C, 2 h	Trogrli balon, 250 ml, mehanička mešalica, 900 min ⁻¹	1-10	60	6:1	4	-	98	Veljković i sar. (2009)
Ulje uljane repice	Kalcinacija na 700°C u struji azota, 2h	Trogrli balon sa mešanjem	10	64,5	18:1	3,5	-	(58)	Yan i sar. (2008)
Ulje soje	Nanokristalni CaO, 20 i 90 m ² /g, 20 i 40 nm; prah, pelete, granule	Kiveta sa okruglim dnom i magnetnom mešalicom	≈ 1,13	23-25	27:1	24	8 ciklusa, bez smanjenja katalitičke aktivnosti (20 nm, 90 m ² /g)	(>99)	Reddy i sar. (2006)
Ulje soje	Kalcinacijom na 900 °C 1,5 h	Četvorogrli stakleni balon, 500 ml	0,78 ^b	65	≈12:1	2	3 ciklusa, prinos MEMK u svakom ciklusu iznad 90 %	93	Kouzu i sar. (2008a)
Palmino oleinsko ulje	Dekompozicijom prirodnog kalcita na 800 °C, 3h i dehidracijom na 600 °C, 3h	Balon sa okruglim dnom, 200 ml i magnetnom mešalicom	7	60	15:1	45 ^e	5 ciklusa, veoma malo smanjenje katalitičke aktivnosti nakon 2. ciklusa	95,7	Yoosuk i sar. (2010)

Nastavak tabele 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ulje suncokreta	Mikrokristalni CaO, termička aktivacija na 515 K	Autoklav, 50 ml, 1200 min ⁻¹	300 ^f	75	4:1	2	3 ciklusa, smanjenje katalitičke aktivnosti za 30 % nakon 2. ciklusa	-	Verziu i sar. (2011)
MgO									
Etil acetat	Komercijalni MgO, čistoće 99%, (0,2x10 ⁻⁶ -0,2x10 ⁻⁵ m)	Trogrli stakleni balon, 50 ili 100 ml, sa magnetnom mešalicom, 18 s ⁻¹	1,6-2,2x10 ^{-4d}	10-50	0,1:1 - 10:1	-	-	(95)	Dossin i sar. (2006)
Ulje soje	Nano-MgO (60 nm)	Autoklav sa magnetnom mešalicom (1000 min ⁻¹)	0,5-5	200-260	6:1-36:1	30 ^e	-	≈100	Wang i Yang (2007)
Ulje <i>Camelina sativa</i>	10,1941 m ² /g	Balon sa okruglim dnom, 250 ml, sa magnetnom mešalicom (1000 min ⁻¹)	1	80	15:1	3	-	22	Patil i sar. (2011)
BaO									
Ulje <i>Camelina sativa</i>	0,0760 m ² /g	Balon sa okruglim dnom, sa magnetnom mešalicom (1000 min ⁻¹)	1	100	9:1	3	-	>80	Patil i Deng (2009)
Ulje uljane repice	Kalcinacija na 700°C u struji azota, 2 h	Trogrli balon sa mešanjem	10	64,5	18:1	3,5	-	(86)	Yan i sar. (2008)

Nastavak tabele 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ulje <i>Camelina sativa</i>	0,0760 m ² /g	Balon sa okruglim dnom, 250 ml, sa magnetnom mešalicom (1000 min ⁻¹), konvencionalno zagrevanje	1	100	9:1	3	-	83	Patil i sar. (2011)
		Balon sa okruglim dnom, mikrotalasno zagrevanje (800 W)	1,5			4 ^e		94	
SrO									
Ulje soje	Kalcinacijom SrCO ₃ na 1200 °C, 5 h (1,05 m ² /g)	Stakleni reaktor, 100 ml, sa magnetnom mešalicom, 1000 min ⁻¹	0,5-3	55-70	6:1-18:1	30 ^e	10 ciklusa, zadržava katalitičku aktivnost	95	Liu i sar. (2007)
Ulje <i>Camelina sativa</i>	0,0637 m ² /g	Balon sa okruglim dnom, 250 ml, sa magnetnom mešalicom (1000 min ⁻¹), konvencionalno zagrevanje	0,5	60	12:1	3	-	80	Patil i sar. (2011)
		Balon sa okruglim dnom, mikrotalasno zagrevanje (800 W)	2		9:1	4 ^e		80	

Nastavak tabele 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ZnO									
Ulje soje	Prah, 149 μm	Hermetički zatvorena staklena fiola	10	120	6:1	24	-	80	Suppes i sar. (2004)
Ulje soje	Kalcinacijom cink karbonata na 350 °C, 4 h	Šaržni reaktor, 50 ml, sa magnetnom mesalicom	5	100 130	55:1	7	-	15 30	Antunes i sar. (2008)
SnO									
Ulje soje	Metodom precipitacije, kalcinacija na 500°C, 24 h	Šaržni reaktor, 50 ml sa magnetnom mešalicom	0,5 ^b	60	0,15 ^c	3	4 ciklusa, bez gubitka katalitičke aktivnosti	92,6	Abreu i sar. (2005)
Ca(OH)₂									
Ulje soje	Hidratacijom CaO u struji helijuma	Četvorogrli stakleni balon, 500 ml, sa mešanjem	14	65	≈12:1	3,5	-	93	Kouzu i sar. (2008a)
Ulje suncokreta	komercijalni Ca(OH) ₂	Trogrli balon, 250 ml, mehanička mešalica, 900 min ⁻¹	1-10	60	6:1	4	-	<98	Stamenković i sar. (2010)
Ulje ricinusa	Komercijalni gašeni kreč	Trogrli stakleni reaktor, 100 ml, sa magnetnom mešalicom	0,36-1,75	25-60	0,17:1 0,51:1	5-120	4 ciklusa, stepen konverzije: 1. ciklus (100 %) 2. (63 %) 3. (88 %) 4. (84 %)	(20-100)	Sánchez-Cantú i sar. (2012)
Ba(OH)₂									
Ulje uljane repice	-	Dvogrli balon, 100 ml sa mešanjem	2,6	65	4,5:1	2,5	-	>90	Gryglewicz (1999)

Nastavak tabele 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ca(OCH₃)₂									
Ulje soje	Reakcijom CaO i CH ₃ OH na 65 °C, sušenje na 105 K 1h	Stakleni reaktor 100 ml, sa magnetnom mešalicom, 900 min ⁻¹	0,5-4,0	40-65	1:1 ^a	2	20 ciklusa, zadržava katalitičku aktivnost	98	Liu i sar. (2008a)
Dolomit									
Ulje repice	Kalcinacija na 850 °C, 2 h	Trogrli stakleni reaktor, 250 ml,	3	67,5	6:1	3	3 ciklusa, bez smanjenja katalitičke aktivnosti	91,78	Ilgen (2011)
Ulje palme (jezgro)	Kalcinacija na 800 °C, 2 h	Trogrli balon sa okruglim dnom, 250 ml, sa magnetnom mešalicom	6	60	30:1	3	7 ciklusa, regenerisan ispiranjem metanolom, zadržava katalitičku aktivnost	98	Ngamcharussrivichai i sar. (2010)
Mg-Al hidrotalciti									
Ulje soje	Koprecipitacijom, (Mg/Al=3), kalcinacijom na 464 °C	Jednogrli stakleni balon, 250 ml	7,5	65	15:1	9	-	(67)	Xie i sar. (2006)
Ulje soje	Koprecipitacijom na sobnoj temperature, (Al/(Mg+Al)=0,33), kalcinacijom na 400 °C, 12 h	Autoklav PARR model 4842, 300 ml	5	230	13:1	1	3 ciklusa, smanjenje katalitičke aktivnosti nakon 1. ciklusa	(90) ^g	Silva i sar. (2010)
Ulje soje	Koprecipitacijom, (Mg/Al=3, Ce/Mg>0,03)	Trogrli balon sa okruglim dnom, 500 ml, sa mehaničkom mešalicom	5	67	9:1	4	-	>90	Dias i sar. (2012b)

Nastavak tabele 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Korišćeno sojino ulje	Precipitacijom (Mg/Al=3), kalcinacijom na 500 °C, 3 h (80 m ² /g)	Stakleni reaktor, 100 ml, sa mehaničkom mešalicom (600 min ⁻¹) Ultrazvučno mešanje (24 kHz)	0,5 ^b	60	18:1	24 5	-	97 96	Georgogianni i sar. (2009)
C₁₂Al₁₄O₃₃									
Ulje uljane repice	Hemijskom sintezom NaAlO ₂ i Ca(OH) ₂ ; kalcinacijom na 1000 °C 8 h	Četvorogrli stakleni balon, 150 ml, sa mešalicom (60-360 min ⁻¹)	6	65	15:1	3	7 ciklusa, regenerisan ispiranjem metanola, zadržava katalitičku aktivnost (prinos MEMK 87 %)	90	Wang i sar. (2013)
Jonoizmenjivačke smole									
Triacetin	Amberlist A15, kalcinacija na 90 °C 3 h	Šaržni reaktor, 50 ili 100ml	2	60	6:1	8	5 cilusa, značajno smanjenje katalitičke aktivnosti nakon 1. ciklusa	(80)	Lopez i sar. (2005)

Nastavak tabele 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zeoliti									
	ETS-10, kalcinacija na 200°C (441 m ² /g)						-	(<10)	
Triacetin	(Na, K)ETS-10, kalcinacija na 500 °C 3 h, (227 m ² /g)	Šaržni reaktor, 50 ili 100 ml	2	60	6:1	8	5 ciklusa, značajno smanjenje katalitičke aktivnosti nakon 1. ciklusa	(99)	Lopez i sar. (2005)
Ulje soje	ETS-10; K-ETS-10; Cs-ETS-10; (K, Cs)ETS-10	Hermetički zatvorena staklena fiola	10	60	6:1	24	-	(67-81)	Suppes i sar. (2004)
				120				(84-95)	
Ulje soje	NaX, KX, CsX, (K, Cs)X	Hermetički zatvorena staklena fiola	10	60	6:1	24	-	(6-10)	Suppes i sar. (2004)
				120				(15-21)	
				150				(88-96)	
								(24-32)	

^a zapreminski odnos; ^b količina u g; ^c maseni odnos metanol:ulje; ^d količina u kg; ^e vreme u min; ^f količina u mg; ^g na pritisku od 34 atm; ^h količina u mmol

4.3. HETEROGENI KATALIZATORI NA NOSAČU

Nanošenjem katalizatora na nosaču omogućuje se povećanje specifične površine katalizatora njegovim vezivanjem u porama nosača, a samim tim i dostupnost celokupne količine katalizatora za katalizu. Takođe, na ovaj način može se povećati baznost, čime se povećava katalitička aktivnost katalizatora (Zabeti i sar., 2009). Aktivni katalizatori u ovim sistemima su najčešće oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala. Njihovi prekursori su termički nestabilne soli metala, najčešće nitrati i acetati, koji su impregnirani na nosaču i iz kojih se oksidi metala dobijaju kalcinacijom na visokim temperaturama. Kao nosači katalizatora mogu se koristiti materijali koji su termički stabilni, imaju odgovarajuću specifičnu površinu i poroznost, stabilizuju impregnisane molekule aktivnog katalizatora na svojoj površini i onemogućavaju njihovo luženje (Albuquerque i sar., 2008a; Yan i sar., 2008).

Rezultati istraživanja pokazuju da katalitička aktivnost katalizatora na nosaču zavisi od osobina nosača (Yan i sar., 2008; Noiroj i sar., 2009). Yan i sar. (2008) navode da su bazni i neutralni nosači pogodni za impregnaciju CaO, jer mogu poboljšati njegove katalitičke osobine. Rezultati njihovih istraživanja pokazuju da je CaO/MgO dobijen impregnacijom $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ na MgO i kalcinacijom na $700\text{ }^\circ\text{C}$ u struji azota katalitički aktivniji od CaO na SiO_2 , Al_2O_3 i zeolitu HY, pa čak i od slobodnog CaO, kao posledica veće specifične površine i ukupne baznosti CaO/MgO. Takođe, Su i sar. (2013) su utvrdili da baznost, gustina baznih mesta na površini i specifična površina oksida zemnoalkalnih metala kao nosača bakra imaju zajednički uticaj na katalitičku aktivnost katalizatora. Upoređivajući katalizatore Cu/MgO, Cu/CaO, Cu/SrO i Cu/BaO u metanolizi ulja konoplje zapaženo je da se najveći prinos biodizela postiže u prisustvu Cu/SrO. Kao razlog tome autori navode da Cu/SrO, iako poseduje manju baznost u odnosu na Cu/BaO, ima veću gustinu baznih mesta, kao i veću specifičnu površinu. U odnosu na ostale katalizatore (Cu/MgO, Cu/CaO) Cu/SrO ima manju specifičnu površinu, ali veću baznost i gustinu baznih mesta. Sa druge strane, katjoni aktivne komponente katalizatora mogu da utiču na baznost nosača, kao na primeru Al_2O_3 , koja potiče od prisutnog kiseonika. Ispitivanjem katalizatora dobijenih impregnacijom KF, LiF i CsF na Al_2O_3 zapaženo je da najveću aktivnost pokazuje CsF/ Al_2O_3 , jer Cs doprinosi većoj baznosti kiseonika u nosaču nego K i Li (Verziu i sar., 2009). Noiroj i sar. (2009) predlažu NaY zeolit kao nosač za KOH, jer se K bolje vezuje za matricu zeolita u odnosu na Al_2O_3 , zbog čega dolazi do manjeg izluživanja katalizatora. Na osnovu ovoga se može zaključiti da je veoma bitno poznavanje osobina kako aktivnih komponenti tako i nosača, radi pravilne formulacije katalizatora u cilju postizanja zadovoljavajuće katalitičke efikasnosti katalizatora.

Kao nosači katalizatora u dosadašnjim ispitivanjima korišćeni su alumina, silika, ZnO, MgO i ZrO (Zabeti i sar., 2009a). Alumina ne pokazuje katalitičku aktivnost, ali nanošenjem kalijumovih jedinjenja (KOH, K₂CO₃, KF, KJ) metodom impregnacije i aktivacijom na visokoj temperaturi nastaje katalitički aktivan oblik (Noiroj i sar., 2009; Alonso i sar., 2007; Teng i sar., 2009; Xie i Li, 2006; Evangelista i sar., 2012). K/ γ -Al₂O₃ pokazuje odličnu katalitičku aktivnost u metanolizi suncokretovog ulja, pri čemu se ostvaruje prinos metil estara od skoro 100 % nakon 1 h trajanja reakcije. Smatra se da izluživanje katalizatora doprinosi ostvarivanju ovako visokog prinosa, s tim što njegova nedovoljna stabilnost onemogućava ponovno korišćenje (Alonso i sar., 2007). U metanolizi biljnih ulja ispitivani su katalizatori koji su dobijeni impregnacijom nitratnih soli alkalnih i zemnoalkalnih metala na alumini kao nosaču (LiNO₃/Al₂O₃, NaNO₃/Al₂O₃, KNO₃/Al₂O₃, Ca(NO₃)₂/Al₂O₃ i Mg(NO₃)₂/Al₂O₃) (Benjapornkulaphong i sar., 2009). Rezultati istraživanja pokazuju da dolazi do izluživanja i rastvaranja oksida alkalnih metala u metanolu, što doprinosi delimično homogenoj katalizi metanolize. Sa druge strane, najveću katalitičku aktivnost je pokazao CaO/Al₂O₃ (dobijen kalcinacijom na temperaturi 450 °C) sa kojim su postignuti visoki prinosi metil estara pri umerenim reakcionim uslovima. Pored toga, u toku reakcije ne dolazi do izluživanja CaO sa nosača. Zabeti i sar. (2010) su, takođe, ispitivali katalitičku aktivnost CaO/Al₂O₃, ali dobijenog impregnacijom Ca(CH₃COO)₂ i kalcinacijom na 718 °C. I u ovom slučaju je postignut visok prinos MEMK bez značajnijeg izluživanja CaO sa nosača, što ukazuje da je CaO/Al₂O₃ efikasan i stabilan heterogeni katalizator. Efikasnost CaO/Al₂O₃ kao katalizatora, dobijenog jednostepenim sol-gel postupkom, dokazana je i u metanolizi lipida žuto-zelene alge *Nannochloropsis oculata* (Umdu i sar., 2009).

Wan Omar i Amin (2011) su ispitivali katalitičku aktivnost zemnoalkalnih metala impregniranih na ZrO₂ kao nosaču. Potencijalni katalizatori su dobijeni impregnacijom nitratnih soli zemnoalkalnih metala na ZrO₂ i kalcinacijom na 650 °C u trajanju od 5 h kako bi se nitratne soli zemnoalkalnih metala razgradile do odgovarajućeg metala. Ispitivani su Mg/ZrO₂, Ca/ZrO₂, Sr/ZrO₂ i Ba/ZrO₂. Najveću katalitičku aktivnost pokazao je Sr/ZrO₂ jer ima bazna i kisela aktivna mesta čija je koncentracija uravnotežena kao i odgovarajuću specifičnu površinu i veličinu pora. Ispitivanjem katalitičke aktivnosti oksida zemnoalkalnih metala na γ -Al₂O₃, ZrO₂ i ZnO, dobijenih kalcinacijom impregniranih nitratnih soli metala, utvrđeno je da se najveći prinos MEMK ostvaruje u prisustvu SrO/ZnO pri umerenim reakcionim uslovima (Yang i Xie, 2007). U sintezi impregniranih katalizatora ispitivani su i mezoporozni silikati MCM-41 i SBA-15 kao nosači CaO. Rezultati pokazuju da, nakon

impregnacije $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i kalcinacije na $800\text{ }^\circ\text{C}$, samo SBA-15 zadržava svoje strukturne karakteristike, stabilizuje impregnisane molekule CaO na svojoj površini i onemogućava njihovo luženje. MCM-41 je nepogodan kao nosač zbog termičke nestabilnosti. Katalitički najaktivniji oblik sadrži 14% CaO. Ako se njegova aktivnost izrazi po gramu aktivne komponente, onda je on katalitički aktivniji od NaOH pri istim reakcionim uslovima (Albuquerque i sar., 2008a). Kao nosač CaO korišćen je i grafit oksid, a tako dobijeni katalizator je veoma efikasan u metanolizi sojinog ulja u kojoj se ostvaruje prinos veći od 97 % MEMK (Zu i sar., 2011). Takođe, Wu i sar. (2013) su ispitivali i zeolite NaY (Si/Al=3,24), KL (Si/Al=6,2) i NaZSM-5 (Si/Al=40) kao nosače CaO. Katalizatori su dobijeni mešanjem CaO i zeolita u prisustvu mikrotalasnog zračenja. Najveća katalitička aktivnost utvrđena je u slučaju CaO/NaY zbog najveće specifične površine nosača NaY i veoma dobre disperzije CaO na njemu. U metanolizi ulja soje u prisustvu CaO/NaY postignut je prinos MEMK veći od 95 %.

Neki istraživači su ispitivali mogućnost primene CaO kao nosača. U metanolizi biljnih ulja ispitivani su LiNO_3 (Alonso i sar, 2009), NaNO_3 i KNO_3 na CaO (MacLeod i sar., 2008). Utvrđeno je da alkalni metali impregnisani na CaO povećavaju baznost u odnosu na čist CaO (MacLeod i sar., 2008). Heterogena svojstva katalizatora dobijenog impregnacijom LiNO_3 zavise od temperature aktivacije katalizatora. Izluživanje u metanolu je primetno pri temperaturama aktivacije višim od $700\text{ }^\circ\text{C}$, kada je Li prisutan u obliku oksida, dok je zanemarljivo pri temperaturama nižim od $500\text{ }^\circ\text{C}$, kada se nitrat još nije razložio (Alonso i sar., 2009). MgO je iskorišćen kao nosač za K_2CO_3 pri čemu je postignut veliki stepen disperzije aktivnih mesta na površini MgO zbog čega je i ostvaren veliki prinos MEMK (99,5 %) u katalizi metanolize sojinog ulja (Liang i sar., 2009). U metanolizi ulja konoplje ispitivani su kao nosači bakra MgO, CaO, SrO i BaO (Su i sar., 2013).

Pored impregnacije aktivne komponente na nosaču, katalitički aktivni katalizatori se mogu dobiti fizičkim mešanjem oksida. Ispitivani su katalizatori tipa A-B-O, gde je A alkalni ili zemnoalkalni metal, a B prelazni metal, kao što su CaTiO_3 , CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaZrO_3 , CaO-CeO₂ (Kawashima i sar., 2008) kao i kompleksi MgO-La₂O₃ i CaO-La₂O₃ (Yan i sar., 2009; Babu i sar., 2008). Autori su uočili da se dobijaju katalizatori koji pokazuju veliku baznost i katalitičku aktivnost. CaZrO_3 i CaO-CeO₂ pokazuju dobru stabilnost, dok CaO-La₂O₃ gubi katalitičku aktivnost u kontaktu sa vazduhom.

U heterogenoj metanolizi sojinog ulja korišćeni su alkilguanidini imobilisani na modifikovanom polistirenu, silikatu MCM-41, unutar zeolita Y i sol-gel matrica SiO₂. Najveću efikasnost u katalizi imaju alkilguanidini imobilisani na polistirenu, a najmanju

inkorporirani u zeolitu Y zbog otežane difuzije TAG kroz mikroporoznu strukturu zeolita (Sercheli, 1999).

Metanoliza katalizovana katalizatorima na nosaču je izvođena pri različitim reakcionim uslovima. U tabeli 4.2 dat je literaturni pregled načina pripreme katalizatora na nosaču i primenjenih reakcionih uslova metanolize biljnih ulja.

Tabela 4.2 Pregled heterogenih katalizatora na nosaču: priprema i primenjeni reakcioni uslovi u metanolizi ulja

Katalizator	Priprema katalizatora i karakteristike	Ulje	Reaktor	Reakcioni uslovi				Prinos (konverzija) %	Ref.
				T, °C	Molski odnos	Količina katalizatora %	Vreme h		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Li/CaO	Impregnacija LiNO ₃ iz vodenog rastvora, sušenje na 120 °C preko noći i kalcinacija na 500 °C (2 h) SAK ^a : 4,5%	Ulje suncokreta	Trogrli balon (100 ml), intenzivno mešanje (1000 min ⁻¹); struja N ₂	60	14:1	0,2	3	90	Alonso i sar. (2009)
Li/CaO	Impregnacija LiNO ₃ iz vodenog rastvora, sušenje na 100 °C (24 h) SAK: 1,25%; SP ^b : 6,9 m ² /g	<i>Pongamia pinnata</i>	Reaktor (500 ml); mešanje (600 min ⁻¹); suspendovan katalizator	65	12:1	2	8	94.9	Meher i sar. (2006)
Li/CaO	Impregnacija LiNO ₃ iz vodenog rastvora, sušenje na 100 °C (24 h) SAK: 1,23%; Bazna jačina: 15 < pK _{BH+} < 17,2 SP: 16,5 m ² /g	Gliceril tributirat	Šaržni reaktor; suspendovan katalizator	60	-	27	-	(100)	Watkins i sar. (2004)
LiNO ₃ /CaO	Impregnacija LiNO ₃ iz vodenog rastvora, sušenje na 110 °C (5 h) i kalcinacija na 600 °C (5 h) SAK: 5%; Bazna jačina: 11 < pK _{BH+} < 15	Ulje uljane repice	Staklena posuda (400 ml), magnetna mešalica; suspendovan katalizator	60	6:1	5	3	(99)	MacLeod i sar. (2008)
NaNO ₃ /CaO	Impregnacija NaNO ₃ iz vodenog rastvora, sušenje na 110 °C (5 h) i kalcinacija na 600 °C (5 h) SAK: 5%; Bazna jačina: 11 < pK _{BH+} < 15	Ulje uljane repice	Staklena posuda (400 ml), magnetna mešalica; suspendovan katalizator	60	6:1	5	3	(99)	MacLeod i sar. (2008)
KNO ₃ /CaO	Impregnacija KNO ₃ iz vodenog rastvora, sušenje na 110 °C (5 h) i kalcinacija na 600 °C (5 h) SAK: 5%; Bazna jačina: 11 < pK _{BH+} < 15	Ulje uljane repice	Staklena posuda (400 ml), magnetna mešalica; suspendovan katalizator	60	6:1	5	3	(99)	MacLeod i sar. (2008)

Nastavak tabele 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
KNO ₃ /CaO	Impregnacija KNO ₃ iz vodenog rastvora, susenje na 110 °C (5 h), kalcinacija na 550 °C (5 h) SAK: 10 %	Ulje repice	Stakleni reaktor sfernog oblika (500 ml); mehanička mešalica; suspendovan katalizator	65	6:1	1	3	(98)	Encinar i sar. (2010)
KOH/MgO	Impregnacija KOH na MgO iz vodenog rastvora, sušenje na 120 °C (16 h) i kalcinacija na 500 °C (5 h) SAK: 20%	Ulje repice	Trogrli balon (500 ml); intenzivno mešanje (1000 min ⁻¹); suspendovan katalizator	65	6:1	3	9	95,05	Ilgen i Akin (2009)
K ₂ CO ₃ /MgO	K ₂ CO ₃ i MgO su izmešani, sušenje na 80 °C (4 h) i kalcinacija na 600 °C (3 h)	Ulje soje	Trogrli balon; magnetna mešalica; suspendovan katalizator	70	6:1	1	2	99	Liang i sar. (2009a)
KF/MgO	KF i MgO su izmešani, sušenje na 80 °C (4 h)	Biljno ulje	Trogrli balon; magnetna mešalica; suspendovan katalizator	70	6:1	1	2	99,3	Liang i sar. (2009b)
CaO/MgO	Impregnacija Ca(CH ₃ COO) ₂ na MgO iz vodenog rastvora, sušenje na 80 °C (10 h) i kalcinacija na 700 °C u struji azota (8 h) SAK: 16,5 % SP: 6,6 m ² /g;	Ulje repice	Trogrli balon (250 ml); mehanička mešalica (950 min ⁻¹); suspendovan katalizator	65	18:1	2	3,5	(92)	Yan i sar. (2008)
Sr/MgO	Mešanje rastvora Sr(NO ₃) ₃ i vodene suspenzije MgO na sobnoj temperaturi (2 h), uparavanje na 120 °C (preko noći), kalcinacija na 600 °C (5 h) SAK: Sr/MgO=0,1	Ulje soje	Dvogrli balon (100 ml)	65	12:1	5	0,5	93	Tantirungrotechai i sar. (2013)

Nastavak tabele 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaTiO ₃ , CaMnO ₃ , CaZrO ₃ , CaO-CeO ₂	Mešanje metalnih oksida u željenoj proporciji, kalcinacijom na 1050°C, 4 h	Ulje uljane repice	Dvogrli balon (50ml), sa magnetnom mešalicom,	60	6:1	1	10	79-92	Kawashima i sar. (2008)
KOH/Al ₂ O ₃	Impregnacija KOH iz vodenog rastvora i kalcinacija na 500 °C 3h SAK 25 %; SP: 7,68 m ² /g	Ulje palme	Trogrli balon (500ml); magnetna mešalica; suspendovan katalizator	60	15:1	3	2	91,07	Noiroj i sar. (2009)
K/KOH/ Al ₂ O ₃	Kalcinacija Al ₂ O ₃ , na 500 °C (6 h), dodavanje KOH i zagrevanje na 360 °C (2 h) u struji N ₂ , zatim dodavanje metalnog K i zagrevanje na 240 °C (1 h) u struji N ₂ SP: 104,7 m ² /g	Ulje repice	Četvorogrli balon (250 ml); električna mešalica; suspendovan katalizator	60	9:1	4	1	84,52	Ma i sar. (2008)
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	Impregnacija K ₂ CO ₃ na Al ₂ O ₃ iz vodenog rastvora, sušenje na 120 °C (12 h) i kalcinacija pod vakuumom (0,001 Pa) na 550 °C (2 h)	Triolein ^c	Autoklav (50 ml) azotna atmosfera; suspendovan katalizator	60	25:1	5	1	94	Ebiura i sar. (2005)
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	Impregnacija K ₂ CO ₃ na Al ₂ O ₃ iz vodenog rastvora, sušenje na 100 °C SP: 118 m ² /g	Ulje repice	Reaktor (500 ml), mešanje (600 min ⁻¹); suspendovan katalizator	60	11,48:1	3,16	2	94,2	D'Cruz i sar. (2007)

Nastavak tabele 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K_2CO_3/Al_2O_3	Sol-gel postupak: Aluminijum tri-sec-butoksid, 1-butanol i tetraetoksi ortosilan mešani na 70 °C. Nakon hlađenja dodata vodeni rastvor K_2CO_3 , izmešano i ostavljeno da gelira. Gel sušen na 150 °C i kalcinisan na 600 °C (12 h) SAK: 45 %; SP: 54 m ² /g; SPP ^c : 5,1 nm	Ulje suncokreta	Autoklav (300 ml); intenzivno mešanje; suspendovan katalizator	120	30:1	2	2	98	Lukić i sar. (2009)
KF/Al_2O_3	Impregnacija KF na Al_2O_3 , kalcinacija na 600 °C (3 h) SAK: 72,68%	Ulje soje	Četvorogrli balon	65	12:1	2	3	99	Teng i sar. (2009)
KF/Al_2O_3	Mešanje $\gamma-Al_2O_3$ i rastvora KF, sušenje na 100 °C (8 h) i kalcinacija na 600 °C (3 h) SAK: 50,36%	Ulje semena pamuka	Reaktor (250 ml), mehaničk mešanje; suspendovan katalizator	65	12:1	4	4	>90	Lingfeng i sar. (2007)
KF/Al_2O_3	Impregnacija KF na mezoporozni tip alumine iz vodenog rastvora, sušenje na 120 °C (12 h) i kalcinacija na 400 °C (2 h) u struji Ar SAK: 20%; SP: 132 m ² /g;	Ulje soje	a) Autoklav; mešanje (1200 min ⁻¹); b) kvarcni reaktor (mikrotalasi) mešanje (3500 min ⁻¹); c) ultrazvučno vodeno kupatilo (35 kHz)	75	4:1	1,5	2	a) 40 b) ~95 c) 60	Verziu i sar. (2009)
$KF/nano-\gamma-Al_2O_3$	Impregnacija KF na nano- $\gamma-Al_2O_3$ iz vodenog rastvora, sušenje na 120 °C (6 h) i kalcinacija na 500 °C (3 h) SAK: 15%; SP: 11,8 m ² /g; Baznost: 1,68 mmol/g	Ulje repice	Šaržni reaktor (250 ml); magnetna mešalica (600 min ⁻¹); suspendovan katalizator	65	15:1	3	8	97,7	Boz i sar. (2009)

Nastavak tabele 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
KJ/Al ₂ O ₃	Impregnacija KJ na Al ₂ O ₃ iz vodenog rastvora, sušenje uparavanjem na 80 °C, a zatim na 120 °C (u toku noći) i kalcinacija na 500 °C (3 h) Baznost: 1,56 mmol/g	Ulje soje	Balon (250 ml); intenzivno mešanje; suspendovan katalizator	65	15:1	2,5	8	96	Xie i Li (2006)
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	Impregnacija KNO ₃ na Al ₂ O ₃ iz vodenog rastvora, sušenje na 120 °C (16 h) i kalcinacija na 500 °C (5 h) Baznost: 6,67 mmol/g	Ulje soje	Balon (250 ml); mešanje (600 min ⁻¹); suspendovan katalizator	65	15:1	6,5	7	87	Vyas i sar. (2009)
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	Impregnacija KNO ₃ iz vodenog rastvora i kalcinacija na 500 °C 4 h SAK: 35%	<i>Jatropha curcas</i>	Trogrli balon (500 ml), intenzivno mešanje; suspendovan katalizator	70	12:1	6	6	84	Xie i sar. (2006)
Na/NaOH/γ-Al ₂ O ₃	Mešanje γ-Al ₂ O ₃ , NaOH i metalnog Na u čeličnom reaktoru na 320 °C SP: 83,2 m ² /g	Ulje soje ^d	Čelični reaktor (100 ml) mehanička mešalica (300 min ⁻¹); suspendovan katalizator	60	9:1	2	2	94	Kim i sar. (2004)
CaO/Al ₂ O ₃	Sol-gel postupak: aluminijum izopropoksid, voda i HNO ₃ mešani na 85 °C, dodat kalcijum nitrat tetrahidrat. Sušenje uparavanjem, a zatim na 120 °C (18 h) i kalcinacija na 500 °C (6 h) SAK: 80 %	Lipidi alge <i>Nannochloropsis oculata</i>	Šaržni reaktor; mešanje (1100 min ⁻¹); suspendovan katalizator	50	30:1	2	4	97	Umdu i sar. (2009)
CaO/Al ₂ O ₃	Mešanje vodenog rastvora Ca(NO ₃) ₂ sa Al ₂ O ₃ , sušenje dobijene paste na 120 °C (u toku noći) i kalcinacija na 450 °C (4 h) SAK: 54,3 %	Ulje palme Ulje kokosa	Trogrli balon (250 ml); magnetna mešalica; suspendovan katalizator	60	65:1	10-15	3	94	Benjapornkulaphong i sar. (2009)

Nastavak tabele 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO/Al ₂ O ₃	Mešanje vodenog rastvora Ca(CH ₃ COO) ₂ sa Al ₂ O ₃ ; sušenje taloga (u toku noći) i kalcinacija na 718 °C u vazduhu (5 h) Baznost: 190 μmol/g	Ulje palme	Reaktor sa omotačem (150ml); magnetna mešalica; suspendovan katalizator	65	12:1	3,5	5	95	Zabeti i sar. (2009)
SrO/ZnO	Mešanje vodenog rastvora Sr(NO ₃) ₂ sa ZnO, sušenje na 120 °C (u toku noći) i kalcinacija na 600 °C u vazduhu (7 h) SAK: 2,5 mmol/g; Baznost: 10,3 mmol/g	Ulje soje	Balon (100 ml); magnetna mešalica; suspendovan katalizator	65	12:1	5	5	95	Yang i sar. (2007)
KF/ZnO	Impregnacija KF na Al ₂ O ₃ iz vodenog rastvora, sušenje na 120 °C i kalcinacija na 600 °C (5 h) Baznost: 1,47 mmol/g	Ulje soje	Balon (250 ml); intenzivno mešanje; suspendovan katalizator	65	10:1	3	9	(87)	Xie i Huang, 2006
KJ/Mg–Al mešani oksid	Mg–Al mešani oksidi sintetizovani sol-gel metodom, zatim impregnacija KJ i kalcinacija na 550 °C (5 h) SAK: 4 %; SP: 266 m ² /g; SPP: 3,9 nm	Ulje soje	Dvogrli balon (100 ml)	70	20:1	5	8	>90	Tantirungrotechai i sar. (2010)
CaO/SBA-15	Impregnacija Ca(CH ₃ COO) ₂ na SBA-15 iz vodenog rastvora, sušenje na 60 °C i kalcinacija na 900 °C (4 h) SAK: 14 % SP: 7,4 m ² /g; VČ: 0,5-3 μm	Ulje suncokreta	Reaktor (azotna atmosfera); magnetna mešalica (1250 min ⁻¹); suspendovan katalizator	60	12:1	1	5	95	Albuquerque i sar. (2008)

Nastavak tabele 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K/SBA-15	Impregnacija KOH na pripremljenu siliku, kalcinacija na 350 °C (3 h) SAK: 12%	Ulje palme	Trogrli balon (500 ml); intenzivno mešanje; suspendovan katalizator	70	11,6:1	3,91	5	93	Abdullah i sar. (2009)
KJ/mezoporozna silika	Impregnacija KJ na pripremljenu siliku, sušenje na 100 °C (12 h), kalcinacija na 600 °C (3 h) SAK: 15%	Ulje soje	Balon (250 ml); magnetna mešalica; suspendovan katalizator	70	15:1	5	8	90,09	Samart i sar. (2009)
KOH/NaY	Impregnacija KOH iz vodenog rastvora i sušenje na 110 °C (24h) SAK 10 %	Ulje palme	Trogrli balon (500 ml); magnetna mešalica; suspendovan katalizator	60	15:1	6	3	91,07	Noiroj i sar. (2009)
CaO/NaY	Mešanje CaO i NaY u određenim proporcijama, mlevenje smeše (20 min), izlaganje mikrotalasnom zračenju (2450 MHz), aktivacija na 600 °C (2 h) SAK: 30% SP: 483 m ² /g	Ulje soje	Balon (200 ml), magnetna mešalica (300 min ⁻¹); suspendovan katalizator	65	9:1	3	3	95	Wu i sar. (2013)
KNO ₃ /NaX	Impregnacija KNO ₃ iz vodenog rastvora, uparavanje pod vakuumom, sušenje na 120 °C (preko noći), kalcinacija na 500 °C (4 h) SAK: 35 %, baznost: 1096,92 μmol CO ₂ /g	Ulje suncokreta	Reaktor sfernog oblika (250 ml), mešanje (600 min ⁻¹); suspendovan katalizator	60	21:1	10	6	98,2	Peña i sar. (2013)
KF na uglju	Impregnacija KF iz vodenog rastvora, sušenje na 120 °C (24 h) i kalcinacija na 550 °C (6 h) SAK: 25%	Korišćeno ulje palme	Čelični reaktor (300 ml); intenzivno mešanje; suspendovan katalizator	175	8,85:1	3	1	83	Hameed i sar. (2009)

Nastavak tabele 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
KF na uglju	Impregnacija KF iz vodenog rastvora, sušenje na 120 °C (24 h) i kalcinacija na 550 °C (6 h) SAK: 25%	Korišćeno ulje palme	Čelični reaktor (300 ml); intenzivno mešanje; suspendovan katalizator	175	8,85:1	3	1	83	Hameed i sar. (2009)
CaO/grafit oksid	Mešanje vodenog rastvora Ca(NO) ₃ i grafit oksida, uparavanje na 80 °C pod atmosferskim pritiskom, kalcinacija na 800 °C SAK: 8 % SP:437 m ² /g VČ: 10,7 nm	Ulje soje	Trogrli balon (50 ml), inertna atmosfera	60	0,83:1 ^f	-	2	98,3	Zu i sar. (2011)

^aSAK – sadržaj aktivne komponente; ^bSP - specifična površina; ^cSPP – srednji prečnik pora; ^d u prisustvu kosolventa *n*-heksana; ^e u prisustvu kosolventa THF; ^f zapreminski odnos

4.4. HETEROGENI KATALIZATORI DOBIJENI IZ JEFTINIH SIROVINA

U cilju smanjenja troškova proizvodnje biodizela istraživanja su usmerena prema pronalaženju jeftinih i efikasnih katalizatora reakcije alkoholize. U tu svrhu primena jeftinih prirodnih sirovina i otpada procesne industrije zauzima značajno mesto. Upotreba industrijskog otpada kao sirovine u sintezi katalizatora ima dvostruki značaj: rešava se problem njihovog odlaganja, a istovremeno se dobijaju jeftini i efikasni katalizatori. Ispitivane su mogućnosti primene različitih prirodnih sirovina i otpada kao jeftinih izvora aktivnih katalizatora.

Zbog dobrih katalitičkih osobina CaO, neki otpaci prehrambene industrije koji mogu biti potencijalni izvori CaO interesantni su za proučavanje u oblasti sinteze katalizatora. Na primer, zahvaljujući svom sastavu, ljuska kokošjeg jajeta (sadržaj CaCO₃ 94 %) predstavlja pogodan i jeftin izvor CaO (Wei i sar., 2009). Kalcinacijom ljuske jajeta na 1000 °C u trajanju od 2 h, dobija se efikasan katalizator metanolize pri umerenim reakcionim uslovima. Osim toga ispitivane su i katalitičke aktivnosti CaO dobijenog iz ljuštura puževa *Golden apple snail* i *Meretrix venus* (Viriya-empikul i sar., 2010). Katalitička aktivnost ovih katalizatora opada sledećim redosledom: ljuska jajeta > ljuštura puža *Golden apple snail* > ljuštura puža *Meretrix venus*. Njihove katalitičke aktivnosti se razlikuju pri istim reakcionim uslovima, zbog razlike u veličini specifične površine i sadržaja Ca koji se transformiše u CaO. Primena katalizatora sa većom specifičnom površinom i većim sadržajem Ca omogućava postizanje većeg stepena konverzije TAG (Viriya-empikul i sar., 2010). Kao jeftini izvori CaO korišćene su još i ljuštura morskih rakova (*Scylla serrata*), koje u gajenju rakova predstavljaju otpadak (Boey i sar., 2009), kao i ljuštura školjke (*Anadara granosa*) (Boey i sar., 2011). Kalcinacijom ljuštura rakova na 900 °C u trajanju od 2 h dobija se katalizator koji se sastoji od CaO, dok je MgO prisutan u tragovima. Po katalitičkim svojstvima, ovaj katalizator je ekvivalentan čistom CaO (Boey i sar., 2009).

Pepeo predstavlja neorganski ostatak pri sagorevanju uglja, koji se uglavnom sastoji od SiO₂ i Al₂O₃. U metanolizi suncokretovog ulja ispitivana je katalitička aktivnost baznog heterogenog katalizatora dobijenog impregnacijom KNO₃ na pepelu, na različitim temperaturama kalcinacije. Ostvareni stepen konverzije (87,5 %) nema komercijalni značaj, a razlog manjeg prinosa MEMK je mala specifična površina pepela koja nije dovoljna za veliki broj katalitički aktivnih položaja. Ovaj stepen konverzije je postignut u metanolizi

suncokretovog ulja u prisustvu katalizatora koji sadrži 5 % impregniranog KNO_3 , aktiviran kalcinacijom na temperaturi od $500\text{ }^\circ\text{C}$ i pri reakcionim uslovima: molski odnos metanol:ulje 15:1, temperatura $200\text{ }^\circ\text{C}$, količina katalizatora 15 % (u odnosu na masu ulja) i vreme trajanja reakcije 8 h (Kotwal i sar., 2009). Međutim, efikasniji katalizatori se dobijaju ukoliko se kao nosač upotrebi ugarak (Liu i sar., 2011, 2012). Ugarak, takođe, predstavlja otpadak pri sagorevanju uglja, koji sadrži metalne okside: kao što su: Al_2O_3 , K_2O , MgO , CaO i SiO_2 , koji u izvesnoj meri daju baznost ovom nosaču. Sitnjenjem se mogu dobiti čestice odgovarajućeg prečnika, koje sadrže pore različitih veličina, čineći ga idealnim nosačem za bazne katalizatore. Kao katalizatori su korišćeni K_2CO_3 /ugarak u metanolizi ulja kineskog drveta (Liu i sar., 2011) i CaO/KF /ugarak u metanolizi ulja soje (Liu i sar., 2012), pri čemu se u oba slučaja postiže stepen konverzije TAG veći od 99 %.

Prisustvo hidroksipatita u krljuštima ribe *Labeo rohita* i njegova transformacija u β -tri-kalcijum-fosfat kalcinacijom na visokoj temperaturi otvorila je ispitivanja ribljih krljušti kao katalizatora u procesu dobijanja biodizela. Zahvaljujući svojim baznim svojstvima ($16,23\text{ mmol HCl/g}$ katalizatora) i specifičnoj površini ($39\text{ m}^2/\text{g}$), koje se postižu kalcinacijom na $1000\text{ }^\circ\text{C}$, pokazuje veliku efikasnost u katalizi metanolize sojinog ulja (Chakraborty i sar., 2011). Nepotpunom karbonizacijom ljuštura škampi na $450\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturi, impregniranjem KF i zatim aktivacijom, dobija se termički i hemijski stabilan katalizator sa relativno visokom katalitičkom aktivnošću. Nepotpunom karbonizacijom se postiže porozna struktura kada glavni sastojak omotača škampi – hitin prelazi u kvaziaromatična jedinjenja, čime se povećava specifična površina i omogućava imobilisanje KF (Yang i sar., 2009). Aktivnost katalizatora zavisi od temperature karbonizacije i aktivacije, kao i od količine impregniranog KF . Metanoliza biljnih ulja katalizovana heterogenim katalizatorima na bazi jeftinih sirovina je uglavnom izvođena pri umerenim reakcionim uslovima, a pregled dosadašnjih istraživanja prikazan je u tabeli 4.3.

Tabela 4.3 Katalizatori dobijeni iz jeftinih sirovina i primenjeni reakcioni uslovi metanolize

Sirovine za dobijanje katalizatora	Temperatura i vreme trajanja kalcinacije (aktivna komponenta)	Tip reaktora	Količina katalizatora (u odnosu na masu ulja) %	Molski odnos metanol:ulje	Temperatura reakcije, °C	Vreme trajanja reakcije, h	Prinos MEMK (konverzija), %	Ref.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ljuska jajeta	1000 °C, 2 h (CaO)	Šaržni reaktor, mešanje	3	9:1	65	3	95	Wei i sar. (2009)
Ljuska jajeta	900 °C, 2 h (CaO)	Šaržni, trogrli balon sa okruglim dnom, 1 l, mehanička mešalica, 600 min ⁻¹	2,5	8:1	65 ± 5	2,5	95	Sharma i sar. (2010)
Školjke (<i>Anadara granosa</i>)	900 °C, 2 h (CaO)	Šaržni, dvogrli balon, 25 ml, magnetna mešalica	4,9	14,3:1	-	3	97,59	Boey i sar. (2011)
Školjke (<i>Mereterix mereterix</i>)	900 °C, 3,5 (CaO)	Šaržni, trogrli reaktor, 1 l, mehanička mešalica, 1100 min ⁻¹	3	6,03:1	60	3	>89	Nair i sar. (2012)
Školjke (ostrige)	1000 °C, 3 h (CaO)	Fiola, 50 ml, magnetna mešalica	25	6:1	65	5	73,8	Nakatani i sar. (2009)

Nastavak tabele 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Školjke (Dagnje)	900°C, 4 h; impregnacija dejonizovane vode; aktivacija na 600 °C, 3h (CaO)	Šaržni, stakleni reaktor, 100ml, mehanička mešalica	5	12:1	70	1,5	96	Hu i sar. (2011)
Školjke (Dagnje)	1050°C, 2 h (CaO)	Šaržni, dvogrli balon, 250 ml, mešanje	12	24:1	60	8	94,1	Rezaei i sar. (2013)
Školjke (<i>white bivalve clam shell</i>)	900°C, 4 h (CaO)	Šaržni, trogrli balon sa okruglim dnom, 250 ml, mehanička mešalica	8	18:1	65	3	95,84	Girish i sar. (2013)
Ljuštura morskih rakova (<i>Scylla serrata</i>)	900 °C, 2 h (CaO)	Šaržni, dvogrli balon, 25 ml, magnetna mešalica	5	13,3:1	65	2,5	-	Boey i sar. (2009)
Ljuštura puževa (<i>Goldenapple i Meretrixvenus</i>)	800 °C, 4 h (CaO)	Šaržni, balon sa okruglim dnom, 500 ml, mešanje	10	12:1	60	2	< 90	Viriya- empikul i sar. (2010)
Ljuštura morskih puževa (<i>Turbonilla striatula</i>)	900°C, 4 h (CaO)	Šaržni, dvogrli balon sa okruglim dnom, 250 ml, magnetna mešalica, 900 min ⁻¹	3	9:1	65 ± 5	6	93,3	Boro i sar. (2011)

Nastavak tabele 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
KF/Ljuštura škampi	Karbonizacija na 450°C (2h); impregnacija KF, sušenje na 120 °C (12); aktivacija na 250 °C (2h)	Šaržni, dvogrli balon, 250 ml, mehanička mešalica	2,5	9:1	65	3	89,1	Yang i sar. (2009)
Riblja krljušt (<i>Labeorohita</i>)	997,42 °C, 2 h (β -Ca ₃ (PO ₄) ₂)	Šaržni, trogrli balon, 1 l, mešanje, 500 min ⁻¹	1,01	6,27:1	70	5	97,73	Chakraborty i sar. (2011)
KNO ₃ /pepeo	500 °C, 5 h (K ₂ O)	Šaržni, autoklav, 100ml, brzina rotiranja: 40 min ⁻¹	15	15:1	170	8	87,5	Kotwal i sar. (2009)
K ₂ CO ₃ /ugarak	Impregnacija K ₂ CO ₃ iz vodenog rastvora; 500 °C, 5 h	Šaržni, trogrli balon, 250, magnetna mešalica, 600 min ⁻¹	17,4	12:1	65	1	(99,5)	Liu i sar. (2011)
CaO/KF/ugarak	Impregnacija CaO KF iz vodenog rastvora; 500 °C, 5 h	Šaržni, trogrli balon 250 ml, magnetna mešalica, 600 min ⁻¹	2.1	12:1	65	20 ^a	(99,9)	Liu i sar. (2012)

4.5. PONOVO KORIŠĆENJE I DEAKTIVACIJA HETEROGENIH KATALIZATORA

Prednost heterogenih katalizatora u odnosu na druge katalizatore je i mogućnost njihovog ponovnog korišćenja bez ili nakon regeneracije katalitičke aktivnosti. Pri višestrukome korišćenju heterogenih katalizatora uglavnom dolazi do smanjenja njihove katalitičke aktivnosti zbog čega je potrebno usmeriti dalja istraživanja prema razvoju stabilnijih katalitičkih sistema. Stabilnost katalizatora i mogućnost njihovog ponovnog korišćenja ispitivana je u šaržnim i kontinualnim reaktorima. U šaržnom reaktoru ispitivanje se odnosi na broj izvedenih uzastupnih ciklusa korišćenja katalizatora, a u kontinualnom na vreme trajanja procesa do deaktivacije katalizatora.

Veliki broj istraživanja se odnosi na ispitivanje stabilnosti katalizatora sa CaO kao aktivnom komponentom. Mogućnost korišćenja CaO u više uzastupnih ciklusa u kojima ne dolazi do značajnog smanjenja njegove katalitičke aktivnosti se razlikuju i kreću se od tri (Kouzu i sar. 2008a) do dvadeset ciklusa (Liu i sar., 2008b). Karakterizacijom korišćenih heterogenih katalizatora utvrđeno je da je deaktivacija katalizatora posledica smanjenja njihove ukupne baznosti i jačine baznih mesta (Yang i Xie, 2007). Kao moguće razloge smanjenja katalitičke aktivnosti CaO, neki istraživači navode blokiranje aktivnih centara katalize adsorbovanim molekulima intermedijera ili proizvoda reakcije (Ngamcharussrivichai i sar. 2008; Reddy i sar., 2006; Yan i sar., 2008) i izluživanje aktivne komponente katalizatora (Granados i sar., 2009). Na osnovu eksperimenata je zapaženo da se katalitička aktivnost CaO smanjuje usled luženja čvrstog katalizatora koje se dešava istovremeno sa transformacijom katalitički aktivne površine i nastajanjem kalcijum digliceroksida (Kouzu i sar., 2008b, 2009). Kouzu i sar. (2009) smatraju da u toku metanolize katalizovane CaO nastaje kalcijum digliceroksid, koji je pravi katalizator reakcije, dok $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ deluje katalitički samo na početku reakcije. Pri ponovnom korišćenju, aktivnost katalizatora blago opada u drugom ciklusu, a zatim ostaje nepromenjena, što ukazuje na to da je nastali kalcijum digliceroksid hemijski stabilan. Eksperimentalna istraživanja su pokazala da je u završnoj fazi reakcije kalcijum digliceroksid prisutan u smeši biodizel–glicerol i da je kalcijum digliceroksid rastvorljiviji u smeši glicerol–metanol nego CaO, ali uticaj homogene katalize se može zanemariti kada je količina katalizatora veća od 1 % u odnosu na ulje tako da se CaO može koristiti više puta (Granados i sar., 2009). Takođe, ispitivanja sadržaja Ca u proizvodima reakcije metanolize pokazuju da je luženje katalizatora vrlo malo (Cho i sar., 2009). Sa druge strane, ljuska jajeta, čijom kalcinacijom na odgovarajućoj temperaturi nastaje

aktivan CaO, može se upotrebiti uzastopno 13 puta bez prethodne regeneracije i bez smanjenja katalitičke aktivnosti. Uzastopnom upotrebom nakon 13 ciklusa njegova katalitička aktivnost se smanjuje postepeno, a do potpune deaktivacije dolazi posle 17 ciklusa kao rezultat promene strukture katalizatora zbog nastajanja Ca(OH)₂ (Wei i sar., 2009). Broj uzastopnih ciklusa u kojima se može upotrebiti CaO dobijen iz različitih jeftinih sirovina (školjki, ljuštura morskih rakova) se, takođe, razlikuju (Boey i sar., 2009, Boey i sar., 2011). Školjke (*Anadara granosa*) se mogu upotrebiti najmanje tri puta, pri čemu se dobija visoki prinos metil estara (čistoće 96,5 %), dok se ljuštura morskih rakova mogu upotrebiti 11 puta, ali već jednom upotrebljeni katalizator zahteva regeneraciju aktivnosti.

Riblje krljušti se mogu upotrebiti u 6 uzastopnih ciklusa metanolize bez prethodne regeneracije katalitičke aktivnosti bez značajnije deaktivacije katalizatora. Nerastvorljivost β-tri-kalcijum-fosfat u reakcionoj smeši pripisuje se velikoj baznosti β-tri-kalcijum-fosfata, a deaktivacija katalizatora nastaje zbog njegove hidratacije u prisustvu male količine vode u reaktantima (Chakraborty i sar., 2011).

Stabilnost katalizatora na nosaču je, takođe, ispitivana. Smanjenje katalitičke aktivnosti pri ponovnom korišćenju katalizatora uočena je u slučaju katalizatora tipa KOH na alumini (Ma i sar., 2008; Noiroj i sar., 2009), MgO (Ilgen i Akin, 2009) i NaX (Xie i sar., 2007), zatim KF impregnisanog na alumini (Liu i sar., 2008; Teng i sar., 2009) i na omotaču škampi (Yang i sar., 2009). Aktivnost katalizatora tipa KNO₃ na alumini i pepelu, takođe, značajno opada pri ponovnom korišćenju (Benjapornkulaphongi sar., 2009; Kotwal i sar., 2009; Vyas i sar., 2009).

MacLeod i sar. (2008) su zapazili da dolazi do izluživanja alkalnih metala impregniranih na CaO i MgO zbog čega se smanjuje katalitička aktivnost katalizatora, ali se doprinosi homogenoj katalizi. Katalizator dobijen impregnacijom K₂CO₃ na ugarku predstavlja, takođe, heterogeno-homogeni katalitički sistem, jer dolazi do izluživanja K kao posledica formiranja aktivnog K₂O koji je rastvorljiv (Liu i sar., 2011). Izluživanje kalijuma je prisutno i kod katalizatora dobijenog sol-gel metodom (Lukić i sar., 2009). Katalizator dobijen mešanjem određene količine K₂CO₃ i MgO, nakon filtracije i kalcinacije na 400 °C, može da se koristi 6 puta sa vrlo malim padom aktivnosti od 1-2 % (Liang i sar., 2009a). Isti slučaj je i sa katalizatorom KF/MgO dobijenim na isti način (Liang i sar., 2009b), koji je ponovno korišćen nakon ispiranja petrol etrom i sušenja na 80 °C.

Mešavine oksida dobijene metodom koprecipitacije manje se izlužuju u odnosu na pojedinačne okside, što ukazuje na mogućnost da se pravilnom formulacijom luženje katalizatora može prevazići (Ngamcharussrivichai i sar., 2008; Yan i sar., 2009b).

Albuquerque i sar. (2008b, 2009) testirali su MgO/CaO, dobijen metodom koprecipitacije, u metanolizi suncokretovog ulja i zaključili da ne dolazi do izluživanja aktivne faze. U ovom slučaju, značajno smanjenje katalitičke aktivnosti katalizatora se javlja usled blokiranja aktivnih centara katalize organskim jedinjenjima (intermedijerna jedinjenja ili proizvodi reakcije). Ngamcharussrivichai i sar. (2008) su utvrdili da su naslage takvih jedinjenja činile više od 12 % katalizatora CaO-ZnO korišćenog u metanolizi palminog ulja.

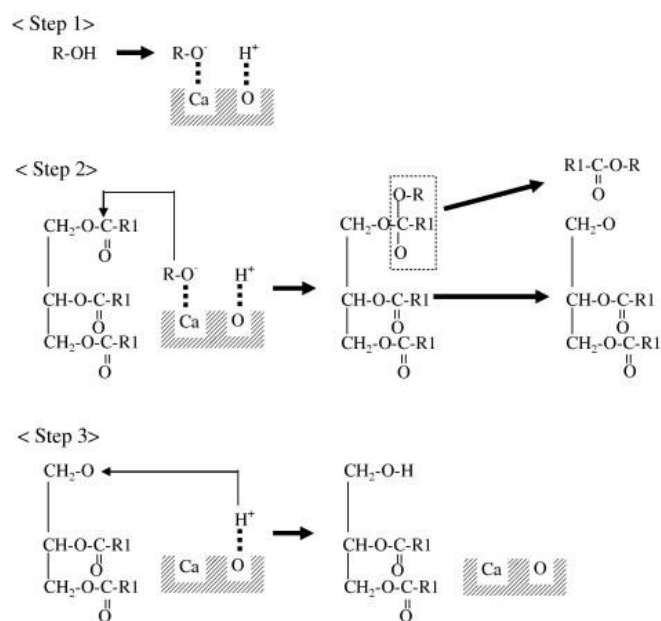
Katalitička aktivnost nekih katalizatora se može regenerisati odgovarajućim postupcima, tako da oni mogu biti ponovo upotrebljeni za katalizu reakcije metanolize. Postupci regeneracije se razlikuju i zavise od vrste katalizatora. U slučaju čistog CaO postupak regeneracije katalitičke aktivnosti se zasniva na ispiranju metanolom (Zabeti i sar., 2009b) ili ponovnom aktivacijom na visokoj temperaturi (Wei i sar., 2009). Veći broj postupaka radi postizanja zadovoljavajuće regenerisane katalitičke aktivnosti zahteva kombinovanje ispiranja katalizatora odgovarajućim rastvaračima i aktivaciju na visokoj temperaturi. Tako, na primer, ponovnoj aktivaciji na visokoj temperaturi u različitom trajanju prethodi ispiranje katalizatora, radi uklanjanja adsorbovanih proizvoda, metanolom u slučaju CaO impregnisanog na grafit oksidu (Zu i sar., 2011), metanolom i *n*-heksanom u slučaju CaO dobijenog iz školjke (*Anadara granosa*) (Boey i sar., 2011), a smešom metanola i 5 M rastvora NH₄OH u slučaju mešanog oksida Ca i Zn (Ngamcharussrivichai i sar. 2008).

U određenim slučajevima postupci regeneracije aktivnosti katalizatora na nosaču mogu biti složeni i zahtevaju ponovnu impregnaciju aktivne komponente katalizatora (Yang i Xie, 2007; Yan i sar., 2008). Regeneracija aktivnosti KF impregnisanog na omotaču škampi je ostvarena tretiranjem petrol etrom u Soxhlet-ovoj aparaturi 3 h. Na ovaj način se uglavnom može povratiti prvobitna katalitička aktivnost, a smanjenje stepena konverzije za 13 % se zapaža nakon 10 ciklusa njegove primene (Yang i sar., 2009).

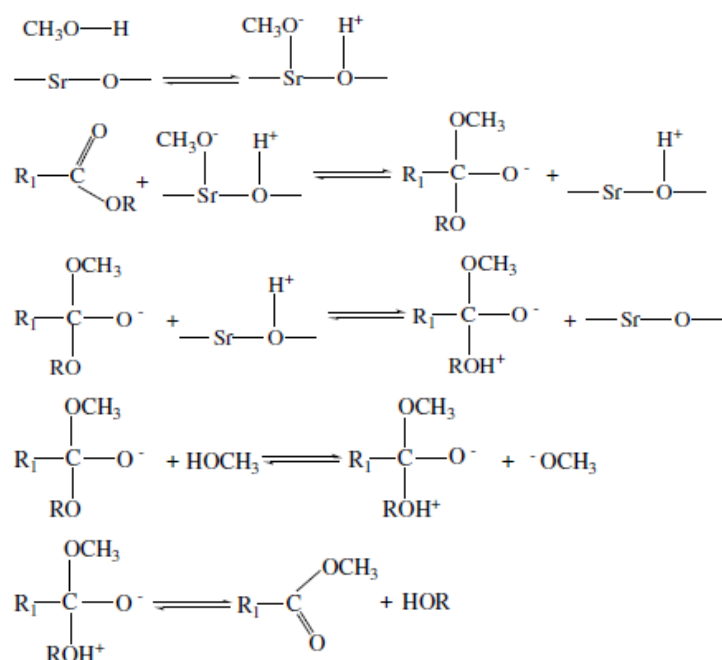
5. HETEROGENO KATALIZOVANA METANOLIZA

5.1. MEHANIZAM HETEROGENO BAZNO KATALIZOVANE METANOLIZE

Poznavanje mehanizma po kome se odigrava reakcija heterogene katalizovane alkoholize je od značaja za definisanje odgovarajućeg modela kojim se može opisati kinetika procesa. Prema istraživanjima najčešće razmatrani mehanizam odigravanja heterogene bazno katalizovane metanolize je mehanizam po Eley-Rideal-u (ER). Prema Eley-Rideal-ovom mehanizmu metanoliza TAG se odigrava u tri stupnja (Dossin i sar., 2006a,b; Kouzu i sar., 2008). U prvom stupnju dolazi do izdvajanja protona iz molekula alkohola i adsorpcije alkohola na aktivnom centru katalize heterogenog katalizatora, pri čemu nastaje alkoksidni anjon (slika 5.1). Alkoksidni anjon u drugom stupnju napada karbonilni ugljenik molekula TAG u tečnoj fazi i nastaje alkoksikarbonil intermedijer iz kojeg se izdvaja molekul alkil estra i anjon DAG. Zatim anjon DAG u trećem stupnju vezuje izdvojeni proton iz alkohola, pri čemu se aktivni centar katalize oslobađa za sledeći ciklus. Liu i sar. (2007) su predložili mehanizam odigravanja reakcije metanolize ulja soje katalizovane SrO koji se od ER mehanizma razlikuje po tome što nastali anjon DAG može da reaguje i sa metanolom iz reakcione smeše pri čemu nastaju i metoksidni anjoni (slika 5.2).



Slika 5.1 Mehanizam po Eley-Rideal-u na primeru alkoholize TAG katalizovane CaO (Kouzu i sar., 2008a)

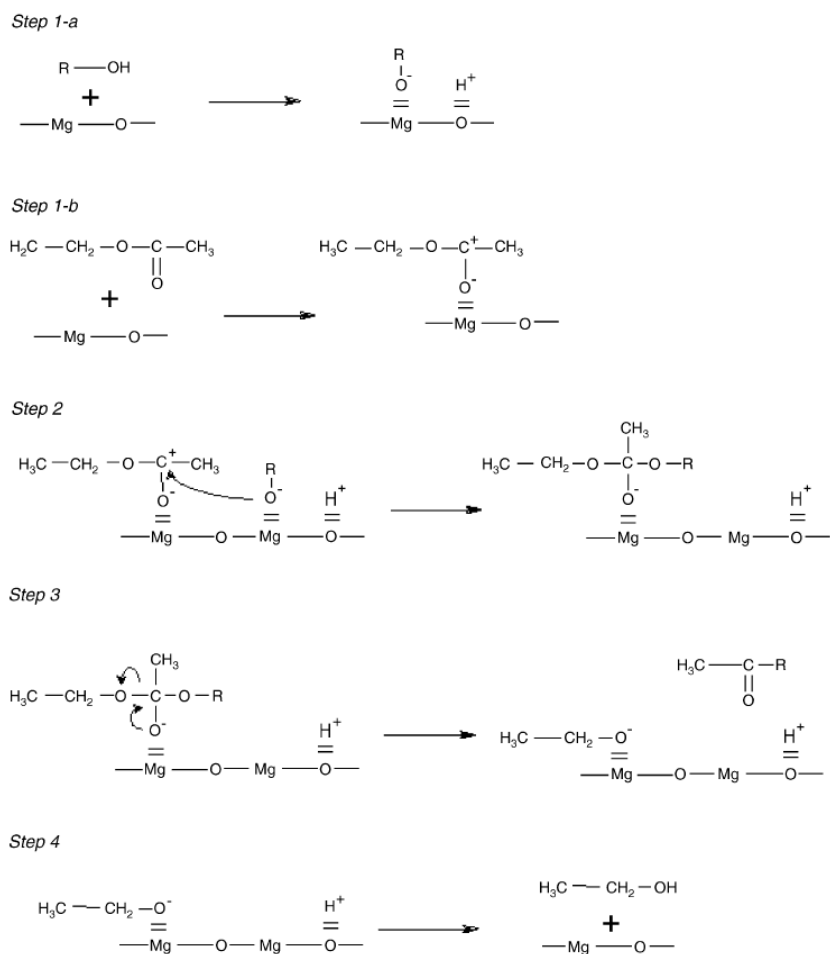


Slika 5.2 Mehanizam reakcije metanolize ulja soje katalizovane SrO (Liu i sar., 2007)

Pored ER mehanizma, Hattori predlaže mehanizam koji polazi od toga da se reakcija odigrava između adsorbovanih molekula alkohola i TAG na aktivnim centrima katalize heterogenog katalizatora. Mehanizam se može opisati u četiri stupnja na primeru alkoholize etil acetata katalizovane MgO (slika 5.3) (Hattori i sar., 2000). U prvom stupnju (stupanj 1a i 1b) dolazi do adsorpcije alkohola i etil acetata na dva susedna katalitička centra. Zatim, dolazi do reakcije između adsorbovanih molekula (stupanj 2) pri čemu nastaje intermedijerni proizvod, koji se dalje razgrađuje (stupanj 3) na alkil acetat i adsorbovani etanol, koji se u sledećem stupnju (stupanj 4) desorbuje. Odigravanje reakcije između adsorbovanih molekula alkohola i TAG na aktivnim centrima katalize heterogenog katalizatora je osnova i mehanizma po Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-u (LHHW). Međutim, razlikuje se po tome što LHHW mehanizam ne uzima u obzir nastajanje intermedijarnih jedinjenja u reakciji između adsorbovanih molekula alkohola i adsorbovanih molekula TAG, DAG, i MAG (Kapil i sar., 2011).

Na osnovu analize predloženih mehanizama može se izvesti sledeći zaključak, da se bez obzira na njihovu prirodu baziraju na istim postavkama: a) odigrava se prvo hemisorpcija metanola na aktivnim centrima katalizatora pri čemu nastaje metoksid aktivan za nukleofilni napad karbonilnog jona, b) molekuli TAG prilaze aktivnoj površini katalizatora pri čemu reaguju sa metoksidnim jonima na površini katalizatora (ER) ili dolazi do hemisorpcije na

aktivnim centrima na površini katalizatora blizu aktivnih centara hemisorbovanih metoksidnih jona gde dolazi do reakcije između njih (LH) (León-Reina i sar., 2013).



Slika 5.3 Mehanizam alkoholize etil acetata u prisustvu MgO po Hattori i sar. (2000)

5.2. REAKCIONI USLOVI HETEROGENO KATALIZOVANE METANOLIZE

Rezultati dosadašnjih ispitivanja su pokazali da je brzina heterogene bazno katalizovane metanolize relativno mala u poređenju sa homogeno bazno katalizovanom metanolizom, naročito u početnom periodu reakcije. Razlog tome su najčešće difuziona ograničenja, jer je reakciona smeša trofazni sistem koji se sastoji iz jedne čvrste faze (katalizator) i najmanje dve nemešljive tečne faze (ulje i metanol). Brzina reakcije heterogeno katalizovane metanolize i prinos MEMK uglavnom zavise od početnog molskog odnosa metanol:ulje, koncentracije katalizatora, temperature i intenziteta mešanja reakcione smeše.

5.2.1. Molski odnos metanol:ulje

Heterogeno katalizovana metanoliza izvodi se pri većem molskom odnosu metanol:ulje u odnosu na homogeno katalizovani postupak. Prema razmatranim mehanizmima heterogene katalizovane metanolize najpre dolazi do adsorpcije metanola na aktivnim mestima katalizatora, a s obzirom na to da se reakcija odigrava u trofaznom sistemu (metanol-ulje-čvrsti katalizator) adsorpcija metanola usled difuzionih ograničenja može da bude limitirajući stupanj. Zato se povećanjem molskog odnosa metanol:ulje povećava pogonska sila adsorpcije metanola, a samim tim i brzina reakcije. Brzina reakcije metanolize i prinos MEMK se povećavaju do određene vrednosti iznad koje dalje povećanje molskog odnosa metanol:ulje nema uticaja (Yang i Xie, 2007; Viriya-empikul i sar., 2010; Sánchez-Cantú i sar., 2012; Wu i sar., 2013) ili može da dovede do pada prinosa MEMK (Liu i sar., 2008). Kao razlog ovakvog uticaja navodi se da sa napredovanjem reakcije dolazi do izdvajanja glicerola koji se rastvara u višku metanola i inhibicije dalje adsorpcije metanola na katalizatoru (Viriya-empikul i sar., 2010). Liu i sar. (2008), kao objašnjenje za pad prinosa MEMK usled povećanja molskog odnosa metanol:ulje, navode da se sa povećanjem sadržaja metanola u reakcionoj smeši smanjuje koncentracija katalizatora. Istraživanja su pokazala da se pri povećanju molskog odnosa metanol:ulje od 6:1 do 30:1 prinos estara povećava od 23 % do 97,5 % u metanolizi ulja mikroalgi katalizovanoj CaO/Al₂O₃ (Umdu i sar., 2009). Optimalni molski odnosi metanol:ulje se razlikuju i zavisi od vrste katalizatora. Optimalni molski odnos za metanolizu ulja uljane repice katalizovane CaO/MgO je 18:1 (Yan i sar., 2008), dok je za metanolizu sojinog ulja katalizovane CaO dobijenog iz ljuske jajeta optimalni molski odnos metanol:ulje 9:1 (Wei i sar., 2009).

5.2.2. Količina katalizatora

Količina katalizatora, takođe, predstavlja jedan od važnijih faktora koji utiču na brzinu reakcije i prinos MEMK, jer se metanoliza odigrava na aktivnim mestima na površini čvrstog katalizatora. Upravo zbog ove činjenice količina heterogenog katalizatora koja je potrebna za katalizu je veća u odnosu na količinu homogenih katalizatora. U zavisnosti od vrste katalizatora, ispitan je uticaj različite količine katalizatora u heterogeno katalizovanoj metanolizi ulja. Brzina reakcije i stepen konverzije TAG povećavaju se povećanjem količine katalizatora do određene vrednosti, iznad koje se stepen konverzije bitno ne menja (Wang i Yang, 2007) ili čak može doći do smanjenja konverzije TAG, što se pripisuje lošijem mešanju reakcione smeše u prisustvu velike količine čvrste faze (Yang i Xie, 2007). Optimalna količina katalizatora tipa CaO/MgO u metanolizi repičinog ulja je 2 %, a povećanjem količine katalizatora reakciona smeša postaje viskozija i raste otpor prenosu mase u višefaznom sistemu (Yan i sar., 2008). Slično ponašanje je zapaženo pri povećanju količine CaO (dobijenog kalcinacijom ljuske jajeta) (Wei i sar., 2009), CaO/NaY (Wu i sar., 2013), KOH/Al₂O₃ (Noiroj i sar., 2009). Prema ispitivanjima Teng i sar. (2009), optimalna količina KF/Al₂O₃ za katalizu metanolize sojinog ulja je, takođe, 2 %, pri čemu se obezbeđuje dovoljno baznih mesta, odnosno postiže se zasićenje baznih aktivnih centara reaktantima. Dalje povećanje količine katalizatora do 6% obezbeđuje veći broj baznih mesta, ali nisu efikasna u reakciji metanolize, zbog čega nema značajnog uticaja na povećanje prinosa MEMK.

5.2.3. Temperatura reakcije

Temperatura bitno utiče na brzinu reakcije metanolize. Brzina reakcije je sporija na nižim temperaturama, a povećava se na višim temperaturama (Dias i sar., 2012), a najveći broj ispitivanja reakcije metanolize izveden je na temperaturi ključanja metanola. Na temperaturama iznad ključanja metanola pri atmosferskom pritisku dolazi do isparavanja metanola i nastajanja velikog broja mehurova koji inhibiraju reakciju u trofaznom sistemu (Liu i sar., 2007, 2008). Zbog toga je temperatura ključanja metanola najčešće optimalna temperatura izvođenja reakcije. Tako su, na primer, reakcije metanolize katalizovane CaO, CaO/nosač i jeftinim katalizatorima čiju glavnu aktivnu komponentu čini CaO izvedene uglavnom na temperaturi ključanja metanola ili blizu nje (Yang i Xie, 2007; Yang i sar., 2009; Kawashima i sar., 2009; Wei i sar., 2009; Viriya-empikul i sar., 2010; Boey i sar.,

2011; Wu i sar., 2013). Međutim, reakcija metanolize katalizovana nanokristalnim CaO je uspešno izvedena i na sobnoj temperaturi (Reddy i sar., 2006). Na višim temperaturama 70 °C i 170 °C izvedene su reakcije metanolize katalizovane jeftinim katalizatorima koji ne sadrže CaO kao aktivnu komponentu (Chakraborty i sar., 2011; Kotwal i sar., 2009). Međutim, iako se povećanjem reakcione temperature povećava brzina reakcije metanolize, izlaganje ulja višim temperaturama (oko 220 °C) dovodi do njihove degradacije i nastajanje polimernih jedinjenja (Kotwal i sar., 2009), što je ograničavajući faktor za izvođenje reakcije.

5.2.4. Intenzitet mešanja

Mešanje reakcione smeše je bitno, jer omogućuje suspendovanje čvrstog katalizatora u reakcionoj smeši i bolji kontakt sa reaktantima. Pri malim brzinama mešanja (60 min^{-1}) ne dolazi do potpune konverzije TAG (Wang i sar., 2013). Povećavanjem brzine mešanja na 270 min^{-1} prinos MEMK se značajno povećava, dok dalje povećanje brzine mešanja nema značajnog uticaja na prinos. Vyas i sar. (2009) su ispitivali uticaj brzine mešanja na stepen konverzije TAG u opsegu do 700 min^{-1} . Utvrđeno je da se sa povećanjem brzine mešanja do 600 min^{-1} povećava i stepen konverzije TAG, nakon čega povećanje brzine mešanja (700 min^{-1}) nema uticaja. Mešanjem se poboljšava prenos mase s obzirom na to da se reakcija metanolize odigrava na površini čvrstog katalizatora. Kada je postignut optimalni prenos mase, odnosno period reakcije gde brzinu određuje hemijska reakcija, onda dalje povećanje brzine mešanja nema uticaja na brzinu reakcije (Encinar i sar., 2010).

5.2.5. Čistoća reaktanata

Na prinos MEMK u heterogeno katalizovanoj metanolizi utiče i čistoća reaktanata. Na osnovu istraživanja heterogeno katalizovane metanolize, opšti zaključak je da su bazni heterogeni katalizatori osetljivi na prisustvo vode i SMK u reakcionoj smeši. Yan i sar. (2008) su ispitivali različite sirovine (ulje uljane repice, kikirikija, kokosa i svinjsku mast) sa različitim sadržajima SMK i vode i utvrdili da njihovo prisustvo nema značajnog uticaja na konačni stepen konverzije TAG, ali da negativno utiče na brzinu reakcije. Početni period reakcije je sporiji usled prisustva većeg sadržaja SMK. Prema ispitivanjima Wu i sar. (2013) i Yan i sar. (2009a), heterogeni katalizatori su manje osetljivi na prisustvo SMK u reakcionoj smeši u odnosu na homogene katalizatore. Visok prinos MEMK je ostvaren u reakciji metanolize ulja soje sa kiselinom brojem manjim od 4 mg KOH/g (Wu i sar., 2013). S

druge strane, interesantna su zapažanja pozitivnog uticaja prisustva vode na metanolizu katalizovanu CaO. Rezultati ispitivanja su pokazali da se prinos MEMK povećava sa povećanjem sadržaja vode u metanolu do 2,8 %, a maksimalni prinos MEMK od 95 % se postiže pri sadržaju vode od 2,03 % (Liu i sar., 2008). Sličan efekat prisustva vode u metanolu na prinos MEMK zapazili su Wu i sar. (2013) u metanolizi sojinog ulja katalizovanoj CaO impregnisanom na zeolitu NaY. Visok prinos MEMK je postignut pri količini vode manjoj od 1,5 %, dok pri većoj količini vode prinos naglo opada što je objašnjeno hidrolizom nastalih metil estara i odigravanjem sporednih reakcija ili gubitkom aktivne komponente katalizatora usled prisustva vode. Na osnovu upoređivanja sa homogenim katalizatorima za čiju efikasnu katalizu prisustvo vode treba da bude manje od 0,06 % (Gerpen, 2005), može se zaključiti da su heterogeni bazni katalizatori manje osetljiviji i na prisustvo vode u reakcionoj smeši. Pozitivan uticaj prisustva vode (do 2 %) u reakcionoj smeši na prinos MEMK ukazuje na to da se mehanizam heterogene katalize razlikuje od mehanizma homogene katalize (Yan i sar., 2008). Prema Liu i sar. (2008b) i Kouzu i sar. (2008b) molekuli vode se adsorbuju na površini CaO stvarajući OH-grupe čime se ubrzava reakcija metanolize.

5.3. UNAPREĐENJE HETEROGENO KATALIZOVANE METANOLIZE

Brzina reakcije heterogene katalizovane metanolize je znatno sporija u odnosu na homogeno katalizovanu metanolizu, naročito u početnom periodu reakcije. Upotrebom heterogenog katalizatora u reakciji alkoholize nastaje trofazni sistem u kome se javljaju difuziona ograničenja koja utiču na brzinu reakcije. U cilju prevazilaženja ovih ograničenja i povećanja brzine heterogene katalizovane metanolize mogu se koristiti rastvarači, tzv. kosolventi koji doprinose boljoj rastvorljivosti ulja i metanola. Kao kosolventi se najčešće koriste tetrahidrofuran (THF), dimetilsulfoksid, *n*-heksan i etanol (Zabeti, 2009). Upotreba THF u metanolizi ulja repice katalizovanoj CaO pokazala je značajan uticaj na brzinu reakcije (Gryglewicz, 1999; Reddy i sar., 2006). Takođe, i u metanolizi sojinog ulja katalizovanoj Sr(NO)₃/ZnO THF se pokazao kao najefikasniji kosolvent u odnosu na dimetilsulfoksid i *n*-heksan, što se može objasniti njegovom dobrom rastvorljivošću i u metanolu i u ulju (Yang i Xie, 2007). Ispitivanjem uticaja različitih kosolvenata (THF, dietiletar, dioksan, metil etil keton, trietanolamin, *n*-heksan, etil acetat) na brzinu reakcije

metanolize katalizovane CaO i prinos MEMK, pored THF, kao efikasan kosolvent pokazao se i *n*-heksan (Todorović i sar., 2013). Primena kosolventa nije uvek praktična jer može uzrokovati aglomeraciju čestica katalizatora i glicerola, a time i smanjenje prinosa estara (Guan i sar., 2009). Nanošenjem katalizatora na odgovarajućem nosaču koji može obezbediti veću specifičnu površinu i veličinu pora da se mogu povezati i reagovati sa molekulima TAG je još jedan način kojim se mogu prevazići difuziona ograničenja (Zabeti i sar., 2009). Na brzinu heterogeno katalizovane reakcije može se pozitivno uticati primenom mikrotalasnog (Hsiao i sar., 2011) i ultrazvučnog zračenja (Mootabadi i sar., 2010). Ova istraživanja su pokazala da se primenom mikrotalasnog (u reakciji metanolize katalizovane CaO) i ultrazvučnog zračenja (u reakciji metanolize katalizovane CaO, SrO i BaO) istovremeno utiče na povećanje brzine reakcije i prinosa metil estara.

Mogućnost povećanja katalitičke aktivnosti heterogenih katalizatora utiče, takođe, na brzinu reakcije. Kawashima i sar. (2009) su za povećanje katalitičke aktivnosti CaO koristili metanol ili glicerol kojim su tretirali CaO pre primene u katalizi metanolize, dok su Huaping i sar. (2006) koristili rastvor amonijum karbonata, a zatim kalcinirali CaO na visokoj temperaturi. Prisustvo male količine vode u reakcionoj smeši u količini manjoj od 2,8% (računato na masu ulja) ima pozitivan efekat na katalitičku aktivnost CaO (Liu i sar., 2008). Takođe, prisustvo male količine biodizela, MAG i DAG kao i glicerola u početnoj smeši CaO-metanol utiče na povećanje brzine reakcije metanolize (Granados i sar., 2010). Katalitička aktivnost CaO na sobnoj temperaturi se značajno povećava upotrebom nanokristala CaO kao rezultat male veličine čestica i velike specifične površine (Reddy i sar., 2006). Yoosuk i sar. (2010) su dobili katalitički veoma aktivni CaO metodom hidratacije-dehidratacije kalcinisanog krečnjaka, koja podrazumeva dekompoziciju krečnjaka kalcinacijom, a zatim hidrataciju nastalog oksida i ponovnu kalcinaciju. U cilju unapređenja metanolize katalizovane CaO ispitivani su i mešani oksidi Ca i La. Dobijeni rezultati ukazuju da su mešani oksidi Ca i La katalitički aktivniji od čistog CaO i tolerantniji prema prisustvu vode i SMK u uljima i mogu se uspešno koristiti u metanolizi nerafinisanih i otpadnih ulja (Yan i sar., 2009).

5.4. KONTINUALNI POSTUPCI HETEROGENE KATALIZOVANE METANOLIZE

Poslednjih godina učinjeni su veliki napori u unapređenju konvencionalnih postupaka sinteze biodizela razvojem protočnih reaktorskih sistema na bazi heterogenih katalizatora koji bi trebalo da omoguće ostvarivanje visokog prinosa MEMK i jednostavne postupke separacije i prečišćavanja proizvoda. Primenom kontinualnih postupaka u proizvodnji biodizela značajno se olakšava kontrola procesa na industrijskom nivou i utiče na smanjenje zapremine reaktora smanjenjem potrebnog vremena zadržavanja u cilju ostvarenja željenog stepena konverzije TAG. Na ovaj način se postiže niža proizvodna cena i uniformniji kvalitet proizvoda.

Tipovi reaktora. Najčešće korišćeni tip reaktora u kontinualnim procesima heterogeno katalizovane metanolize je reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora (MecNeff i sar., 2008, Xiao i sar., 2010, 2012; Ren i sar., 2012). Upotrebom ovog tipa reaktora eliminiše se postupak odvajanja katalizatora od reakcione smeše filtracijom jer katalizator ostaje u reaktoru, a reakciona smeša se kontinualno odvodi iz reaktora. U metanolizi sojinog ulja korišćen je i rotacioni reaktor sa pakovanim slojem katalizatora (Chen i sar., 2011). Rotiranjem reaktora nastaje centrifugalno ubrzanje, čime se postiže efikasnije mikromešanje reakcione smeše usled čega se brzina prenosa mase povećava. Primenom ovog reaktora skraćuje se vreme trajanja reakcije, ostvaruje visok prinos MEMK i veliki proizvodni kapacitet. U cilju postizanja visokih prinosa MEMK ispitivani su i membranski reaktori sa nepokretnim slojem katalizatora (Baroutian i sar., 2011). Pored toga što porozne membrane imaju ulogu mikroreaktora koji doprinosi boljem kontaktu reaktanata i katalizatora u porama, takođe, imaju ulogu i separatora. Kroz pore membrane prolaze mali molekuli alkil estara masnih kiselina zajedno sa molekulima alkohola i glicerola, ali ne i velike kapi ulja čime se postiže odvajanje proizvoda od reakcione smeše i pomeranje ravnoteže u smeru nastajanja proizvoda. Membranski reaktor koji sastoji od keramičke ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) membrane i katalizatora KOH imobilisanim na aktivnom uglju pokazao se efikasnim u metanolizi palminog ulja (Baroutian i sar., 2011). U metanolizi biljnih ulja ispitivani su i reaktori sa nepokretnim slojem i kapanjem tečnosti. Ovaj tip reaktora predstavlja trofazni reaktor (gas-tečna-čvrsta faza), gde tečna i gasovita faza protiču suprotnostrujno kroz pakovani sloj katalizatora. Kao gasovita faza se koristi metanol koji se zagreva na temperaturi isparavanja na dnu kolone do potpunog isparavanja, čije pare prolaze kroz pakovani sloj katalizatora. Do reakcije alkoholize dolazi pri kontaktu reaktanata na površini čestice katalizatora. Ovi

reaktori sa pakovanim slojem CaO i Ca/Al oksida su korišćeni u metanolizi ulja suncokreta i uljane repice (Son i Kasabu, 2011; Meng i sar., 2013). Prednost ovog tipa reaktora je jednostavna kontinualna separacija proizvoda koja se zasniva na odvajanju metanola pri čemu u smeši ostaju glicerol i MEMK koji se razdvajaju gravitacijom, jer je glicerol u odsustvu metanola slabo rastvorljiv u smeši MEMK. Pored cevnih reaktora u kontinualnoj metanolizi ulja korišćeni su protočni reaktori sa fluidizovanim slojem katalizatora (Dossin i sar., 2006a).

Reakcioni uslovi. Prema dosadašnjim istraživanjima kontinualna metanoliza ulja je uglavnom ispitivana na temperaturi 60 - 70°C, što je u vezi sa činjenicom da na visokim temperaturama dolazi do isparavanja metanola i nastajanja mehurova koji mogu da inhibiraju reakciju. Kontinualni postupci na višim temperaturama (>200 °C) se izvode i pri visokim pritiscima (McNeff i sar., 2008). Heterogeno katalizovana metanoliza u kontinualnim uslovima je ispitivana pri različitim molskim odnosima metanol:ulje (od 3:1 do 36:1). Veliki molski odnos metanol:ulje je karakterističan za heterogeno katalizovane procese što je i razlog velikog opsega ispitivanja molskog odnosa metanol:ulje. U tabeli 5.1 dat je pregled operativnih i reakcionih uslova kontinualnih postupaka heterogeno katalizovane metanolize.

Jedan od važnijih parametara za analizu i vođenje kontinualnih procesa je protok reaktanata, odnosno kontaktno vreme (vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru). Veoma je važno definisati protok reaktanata kojim se postiže optimalno vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru jer pri malim protocima reaktanata formira se tečni film oko čestica katalizatora što doprinosi otporu prenosa mase i rezultira malim stepenom konverzije. Smanjenje otpora prenosa mase postiže se povećanjem protoka reaktanata. Međutim, pri većim protocima od optimalnih, reaktanti prolaze kroz nepokretni sloj katalizatora brže, odnosno vreme kontakta reaktanata i katalizatora je malo, zbog čega se ostvaruje manji stepen konverzije TAG (Ren i sar., 2012). U kontinualnoj metanolizi katalizovanoj anjonskom smolom povećavanjem zapreminskog protoka od 0,6 do 1,2 ml/min, stepen konverzije raste od 85,5 do 95,2 % (Ren i sar., 2012). Daljim povećavanjem protoka do 1,7 ml/min dolazi do značajnog smanjenja stepena konverzije (70,5 %). Prema Xiao i sar. (2012), za postizanje visokog prinosa MEMK potrebno je duže vreme zadržavanja reakcione smeše zbog otpora difuzije unutar pora.

Tabela 5.1 Pregled operativnih i reakcionih uslova kontinualnih heterogeno katalizovanih postupaka sinteze MEMK

Biljno ulje	Tip reaktora / zapremina i dimenzije reaktora	Molski odnos metanol:ulje, mol/mol	Katalizator / količina	Temperatura, °C	Vreme zadržavanja reakcione smeše	Optimalni reakcioni uslovi		Ref.
						Reakcioni uslovi	Prinos (Konverzija), %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sojino ulje	Protočni reaktor	40:1	WO ₃ /ZrO ₂ ; SO ₄ /SnO ₂ ; SO ₄ /ZrO ₂ / 4 g	200-300	7,4 g/h ^a	WO ₃ /ZrO ₂ ; >250 °C	(>90)	Furuta i sar. (2004)
Sojino ulje Sapunske smeše Ulje algi Kukuruzno ulje	Cevni reaktori sa pakovanim slojem katalizatora ^b / 0,46x15 cm i 1,0x15 cm	32,7:1-73,7:1	Nemodifikovani i modifikovani ZrO ₂ , TiO ₂ i Al ₂ O ₃	300-450	5,4-59 s	Nemodifikovani TiO ₂ ; 350-370 °C; 56,9 s	86-95	McNeff i sar. (2008)
Korišćeno ulje	Cevni reaktor sa pakovanim slojem katalizatora / 10x80 cm	-	WO ₃ /ZrO ₂	75	-	-	(70 ^c)	Park i sar. (2008)
Repičino ulje Korišćeno ulje	Cevni reaktor sa pakovanim slojem katalizatora sa recirkulacijom / 295 cm ³ ; 25x600 mm	0,5:1-0,78:1 ^d	Kalcinirani krečni kamen, čestice 1 – 4,4 mm / 40 cm ³	60	1-3 h ^e	Čestice katalizatora: 1-1,7 mm; 0,78:1 v/v; 2 h	96,5	Kouzu i sar. (2009)

Nastavak tabele 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Destilat palminog ulja	Cevni reaktor sa pakovanim slojem katalizatora / 1,1x30 cm	3:1-15:1	Katjonske jonoizmenjivačke smole D002, 002CR, 732 / 10-26 % ^f	40-80	≈ 30 min	Smola D002; količina katalizatora 18 %; 9:1 mol/mol; 60 °C	> 96	Liu i Wang (2009)
Sojino ulje Kanola ulje Suncokretovo ulje	Cevni reaktor sa pakovanim slojem katalizatora / 60 cm ³ ; 1,71x26 cm	6:1–36:1	Ca(C ₃ H ₇ O ₃) ₂ /Ca CO ₃	40-60	5,3–168 min	30:1 mol/mol; 60 °C; 168 min	95	Hsieh i sar. (2010)
Ulje <i>Aleurites fordii</i>	Cevni reaktor sa pakovanim slojem katalizatora / 10x80 cm	4:1-10:1	Katjonska jonoizmenjivačka smola	40-65	2,7-4 h	8:1 mol/mol; 65 °C; 4 h	90,21 ^c	Lianhua i sar. (2010)
Palmino ulje	Membranski reaktor sa pakovanim slojem katalizatora / 1,6x40 cm	1:1 ^d	KOH nanešen na aktivni ugalj / 37,5-250 mg/cm ³	50-70	3,1-3,7 min	Količina katalizatora: 157,04 mg/cm ³ ; 70 °C; 3,1 min	94	Baroutian i sar. (2010)
Korišćeno ulje	Cevni reaktor sa pakovanim slojem katalizatora / 2,5x45 cm	0,35:1-1,25:1 ^g	Katjonska jonoizmenjivačka smola NKC-9 / 11-44 cm ^h	25-65	18-70 min	2,8:1 g/g ⁱ ; količina smole 44 cm; 65 °C; 70 min	98	Feng i sar. (2011)

Nastavak tabele 5.1

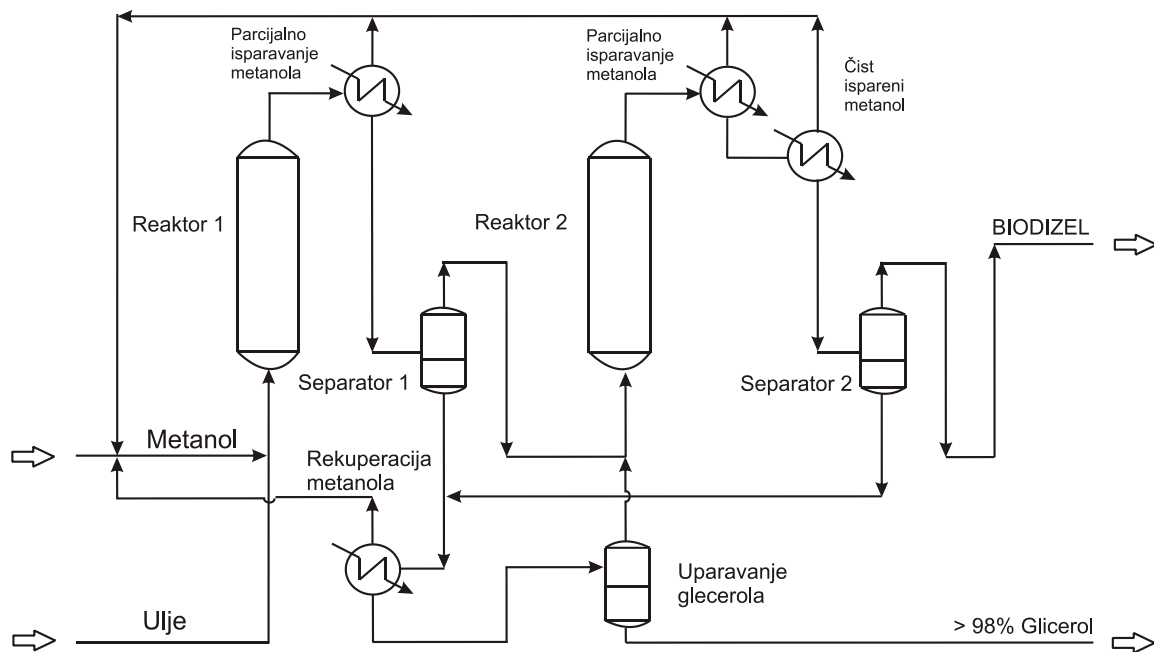
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ulje suncokreta	Reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora i kapanjem tečnosti/16x200 mm	-	CaO/7,4-18,5 g	80-140	4,1-7,7 ml/h	čestice katalizatora: 1-2 mm; protok metanola i ulja: 3,8 i 4,1 ml/h; 100 °C	98	Son i Kusakabe (2011)
Sojino ulje	Rotirajući reaktor sa pakovanim slojem katalizatora	6:1-24:1	K/ γ -Al ₂ O ₃ /50,4-177,6 g	30-60	250 ml/h	Količina katalizatora: 118,4g; 24 mol/mol; 60 °C; 1500 min ^{-1k}	96,4	Chen i sar. (2011)
Ulje uljane repice	Cevni reaktor sa pakovanim slojem katalizatora i suprotnostrujnim protokom gasne i tečne faze/6x65 cm	-	KF/CaO /90-180 g	70-90	-	visina sloja katalizatora: 51,7 cm; 81,5 °C	93,7	Hu i sar. (2012)
Ulje uljane repice	Modifikovani reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora i kapanjem tečnosti/333,9 cm ³ ; 2,5x30 cm	3:1	Ca/Al oksid	65	0,1-1 ml/min	0,6 ml/min	94,65	Meng i sar. (2013)

^a maseni protok reaktanata; ^b pod pritiskom od 172 bar; ^c smanjenje kiselinskog broja polaznog ulja; ^d zapreminski odnos; ^e ukupno vreme recirkulacije reakcione smeše; ^f računato na masu ulja; ^g maseni odnos metanol:ulje; ^h visina sloja katalizatora u reaktoru; ^j maseni odnos metanol:oleinska kiselina; ^k broj obrtaja za postizanje centrifugalnog ubrzanja

Industrijska primena. Jedini kontinualni postupak heterogeno katlizovane metanolize biljnih ulja koji je projektovan od strane Axens IFP group Technologies (Francuska) za industrijsku primenu je poznat kao Esterfip-H proces. Šematski prikaz ovog postupka prikazan je na slici 5.4.

Osnovne karakteristike ovog postupka su:

- visok prinos biodizela (99%),
- glicerol koji se dobija sa čistoćom iznad 98%, bez tragova neorganskih soli,
- jednostavan postupak (nema ispiranja estara vodom),
- manja potrošnja katalizatora po toni proizvedenog biodizela.



Slika 5.4 Šema dobijanja biodizela Esterfip-H postupkom (Bournay i sar., 2005)

Postupak dobijanja biodizela koji odgovara standardu kvaliteta biodizela izvodi se u dva uzastopna reaktora sa nepokretnim slojem katalizatora. Kao katalizator reakcije metanolize koristi se mešavina oksida cinka i aluminijuma, a reakcija se izvodi na povišenoj temperaturi i pritisku u odnosu na homogeno katalizovanu metanolizu i u prisustvu viška metanola (Bournay i sar., 2005). Ovaj postupak obuhvata i međustepenu separaciju glicerola čime se utiče na smanjenje brzine povratne reakcije između glicerola i estara masnih kiselina i pomera ravnoteža ove reakcije u smeru nastajanja proizvoda. Višak metanola se uklanja

posle svakog reaktora delimičnim isparavanjem, a zatim se estri i glicerol razdvajaju u separatoru. Deo za prečišćavanje dobijenih estara sastoji se od finalnog isparivača metanola pod vakuumom i adsorbera za fino prečišćavanje. Dobijeni biodizel iz prvog reaktora sadrži 94,1 %, a iz drugog 98,3 % MEMK. Takođe, ovim postupkom dobijen je glicerol, čistoće 98 %, koji ne sadrži neorganska jedinjenja, a glavne nečistoće u njemu su voda, metanol i metiistri.

5.5. OPTIMIZACIJA HETEROGENO KATALIZOVANE METANOLIZE

Optimizacijom procesa postiže se njegovo poboljšanje, koje se ogleda u povećanju prinosa željenog proizvoda, povećanju brzine procesa, smanjenju potrošnje energije. Tradicionalni način optimizacije sastoji se u izvođenju procesa pri promeni svakog faktora ponaosob, dok se drugi drže nepromenjeni. Ovaj način optimizacije je dugotrajan proces, a dobijeni optimum retko verodostojan, jer se ne uzimaju u obzir interakcije među faktorima. Primenom statističkih metoda moguće je istovremeno ispitati uticaj više faktora i optimizovati proces sa minimalnim brojem eksperimenata. Statističke metode koje se najčešće koriste u optimizaciji procesa dobijanja biodizela su: pun i frakcioni faktorijelni plan, linearna i nelinerana regresija i dr. Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i nedostatke zbog čega se veoma često koriste kombinacije više metoda. Faktorijelni plan može biti veoma efikasan u optimizaciji procesa ako je cilj planiranja eksperimentalnog istraživanja određivanje uticaja procesnih faktora (procesne promenljive, npr. molski odnos alkohol:ulje, temperatura, količina katalizatora itd.) i njihovih interakcija na odgovor sistema (zavisna promenljiva, npr. prinos biodizela). Variranjem analiziranih faktora po određenom planu mogu se dobiti potpunije informacije o procesu sa minimalnim brojem eksperimenata i manjim materijalnim troškovima. Mogućnost utvrđivanja značajnosti uticaja većeg broja faktora na više nivoa, postojanje ili nepostojanje značajnih veza između njih, definisanje kvantitativnih odnosa između faktora i odgovora sistema doprinosi boljem razumevanju i poznavanju procesa, kao i verodostojnijem određivanju optimalnih uslova procesa kojim se obezbeđuje maksimalni prinos estara. Cilj optimizacije jeste i definisanje matematičkog modela, koji će se koristiti za povećanje razmere i komercijalizaciju procesa proizvodnje biodizela. U tu svrhu, matematički model mora biti ocenjen, a njegova statistička adekvatnost i tačnost predviđanja maksimalnog prinosa biodizela mora biti verifikovana.

5.5.1. Optimizacija reakcionih uslova

Optimizacija reakcionih uslova heterogeno katalizovane metanolize ispitivana je uglavnom za reakciju izvođenu u šaržnim uslovima. Najčešće je ispitivan uticaj početnog molskog odnosa alkohol:ulje, količine katalizatora, temperature reakcije i vremena trajanja reakcije. Za određivanje uticaja reakcionih uslova na prinos MEMK i optimizaciju procesa, u dosadašnjim istraživanjima najčešće je primenjivanja metodologija površine odziva u kombinaciji sa faktorijalnim planom sa ili bez centralnih tačaka, a za opisivanje prinosa MEMK u funkciji reakcionih uslova je najčešće primenjivan model polinomne jednačine drugog reda (Nakatani i sar., 2009; Kansedo i sar., 2009; Zabeti i sar., 2010; Zanette i sar., 2011; Boey i sar., 2011; Lee i sar., 2011; Yee i sar., 2011). Pregled opsega ispitivanih reakcionih uslova, određenih optimalnih reakcionih uslova, kao i predviđeni maksimalni prinos MEMK heterogeno katalizovane metanolize ulja dat je u tabeli 5.2.

Rezultati statističke analize uticaja pojedinih faktora na prinos MEMK se delimično slažu. Prema većini istraživanja, temperatura reakcije ima značajan i pozitivan uticaj na prinos MEMK (Kansedo i sar., 2009; Zabeti i sar., 2010; Zanette i sar., 2011; Lee i sar., 2011). Međutim, prema rezultatima istraživanja Abdullah i sar. (2009) temperatura reakcije u opsegu 40-90 °C nema statistički značajan uticaj na prinos MEMK u reakciji metanolize palminog ulja katalizovane modifikovanom silikom K/SBA-15. Pozitivan i značajan uticaj na prinos MEMK ima i početni molski odnos metanol:ulje (Abdullah i sar., 2009; Zanette i sar., 2011). U slučaju metanolize palminog ulja katalizovane montmorilonitom KSF početni odnos metanol:ulje ima manje značajan uticaj na prinos MEMK u odnosu na uticaj temperature reakcije (Kansedo i sar., 2009). Boey i sar. (2011) su ispitivali značajnost uticaja masenog odnosa metanol:ulje na prinos i stepen čistoće biodizela u metanolizi palminog ulja katalizovanoj CaO dobijenog iz školjke *Anadara granosa*. Analizom se pokazalo da količina metanola ima značajan i pozitivan uticaj na obe zavisne promenljive, pri čemu ovaj faktor ima veći uticaj na stepen čistoće proizvoda. Međutim, u metanolizi palminog ulja katalizovane CaO/Al₂O₃ molski odnos metanol:ulje u ispitivanom opsegu (6:1 - 24:1) nema uticaja na prinos MEMK (Zabeti i sar., 2010).

Količina katalizatora ima, takođe, statistički značajan uticaj na prinos MEMK. Povećavanjem količine katalizatora povećava se prinos MEMK (Abdullah i sar., 2009; Nakatani i sar., 2009; Zabeti i sar., 2010; Rezaei i sar., 2013). Analizirajući uticaj količine katalizatora (montmorilonita KSF i Amberlyst 15) na prinos MEMK, Zanette i sar. (2011) dobili su oprečne rezultate. Povećanje količine Amberlyst 15 pozitivno utiče na prinos

MEMK, dok je u slučaju primene montmorilonita KSF ovaj uticaj negativan. Negativan uticaj količine katalizatora na prinos MEMK je zapažen i u slučaju primene kalcinisanе riblje krljušti kao katalizatora metanolize sojinog ulja (Chakraborty i sar., 2011). Ovakav uticaj količine katalizatora, kako navode autori, posledica je male brzine mešanja (500 min^{-1}) i slabog dispergovanja katalizatora u reakcionoj smeši.

I vreme trajanja reakcije je značajan faktor u optimizaciji procesa. Pozitivan i značajan uticaj vremena trajanja reakcije na prinos MEMK zabeležen je u istraživanjima od strane Abdullah i sar. (2009), Nakatani i sar. (2009) i Kansedo i sar. (2009).

Prinos MEMK zavisi od međusobnih interakcija reakcionih uslova. Tako na primer, prinos MEMK se povećava sa istovremenim povećanjem molskog odnosa metanol:ulje i koncentracije katalizatora (Hameed i sar., 2009a,b; Wan Omar i Saidina Amin, 2011; Rezaei i sar., 2013). Takođe, Chakraborty i sar. (2011) su zabeležili uticaj interakcije između molskog odnosa metanol:ulje i koncentracije katalizatora na prinos MEMK, gde je uticaj koncentracije katalizatora na prinos estara veći pri većem molskom odnosu metanol:ulje. Negativan uticaj na prinos MEMK pokazala je interakcija između temperature reakcije i količine katalizatora (Kansedo i sar., 2009; Lee i sar., 2011; Zanette i sar., 2011), dok je u metanolizi palminog ulja katalizovane $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ u ispitivanom opsegu temperature reakcije ($55\text{-}65 \text{ }^\circ\text{C}$) i količine katalizatora (1-8 %, u odnosu na masu ulja), uticaj njihove interakcije pozitivan na prinos estara (Zabeti i sar., 2010). Interakcija između temperature reakcije i molskog odnosa metanol:ulje ima pozitivan uticaj na prinos biodizela jer se povećanjem količine metanola i temperature olakšava difuzija metanola do čestica katalizatora (Wan Omar i Saidina Amin, 2011). Sa druge strane, značajan negativan uticaj interakcije molskog odnosa metanol:ulje i temperature reakcije na prinos MEMK uočen je od strane Zabeti i sar. (2010). Uticaj interakcije količine katalizatora i vremena trajanja reakcije na prinos estara ispitivan je od strane Abdullah i sar. (2009), Kansedo i sar. (2009), Hameed i sar. (2009a,b), Lee i sar. (2011). Značajan i pozitivan uticaj na prinos MEMK ulja biljke *Jatropha curcas* ima povećanje količine katalizatora pri kraćem vremenu trajanja reakcije, dok pri dužem trajanju reakcije metanolize povećanje količine katalizatora nema značajnog uticaja (Lee i sar., 2011). Sličan uticaj je zabeležen i u slučaju prinosa estara palminog ulja (Kansedo i sar., 2009). Međutim, u slučaju sinteze MEMK palminog ulja, prinos raste sa povećanjem vremena trajanja reakcije pri većoj količini katalizatora (Abdullah i sar., 2009). Duže vreme trajanja reakcije potrebno je pri većim količinama katalizatora kako bi se postigao bolji prenos mase i ostvario veći prinos MEMK (Hameed i sar., 2009b). Interakcija između temperature i vremena trajanja reakcije metanolize utiče na prinos MEMK, pri čemu prinos

raste sa povećanjem temperature i vremena trajanja reakcije, ali samo do 70 °C, posle čega dolazi do opadanja prinosa estara (Abdullah i sar., 2009). Značajan uticaj na prinos MEMK zapažen je i pri interakcijama: temperatura kalcinacije-vreme trajanja kalcinacije (Yee i sar., 2011) i temperatura kalcinacije-molski odnos metanol ulje (Rezaei i sar., 2013).

5.5.2. Optimizacija kontinualne heterogeno katalizovane metanolize

Optimizacija kontinualne heterogene bazno katalizovane metanolize je manje proučavana. Baroutian i sar. (2010) su ispitivali metanolizu palminog ulja u membranskom reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora (KOH nanešen na aktivni ugalj). Uticaj operativnih uslova: temperatura reakcije (50-70 °C), količina katalizatora (37,5-250 mg/cm³ reaktora) i prividna brzina strujanja reakcione smeše (0,179-0,212 cm/s) na prinos MEMK procenjivan je primenom faktorijelnog plana i metodologije površine odziva. Prema rezultatima statističke analize značajan uticaj na prinos MEMK imaju sva tri faktora i interakcija količina katalizatora-prividna brzina strujanja reakcione smeše. Po modelu polinomne jednačine drugog reda optimalni reakcioni uslovi su: temperatura reakcije 70°C, količina katalizatora 157,04 mg/cm³ reaktora i prividna brzina strujanja reakcione smeše 0,212 cm/s, pri kojima je predviđen prinos MEMK od 94 % (Baroutian i sar. 2010). Kontinualna metanoliza ulja uljane repice katalizovane KF/CaO zasnovane na suprotnostrujnom protoku gasovite (metanolne) i tečne (uljne) faze, automatskoj separaciji glicerola i recirkulacijom metanola u sistemu je ispitivana od strane Hu i sar. (2012). Cilj ovog istraživanja je bila optimizacija parametara procesa (temperatura reakcije, visina sloja katalizatora i pritisak u sistemu) i utvrđivanje njihovog uticaja na prinos biodizela. Ortogonalnom analizom reakcionih parametara utvrđeno je da najveći uticaj na prinos biodizela ima temperatura reakcije, a zatim visina sloja čvrstog katalizatora. Za opisivanje prinosa biodizela u funkciji reakcionih uslova primenjen je model polinomne jednačine drugog reda koji se pokazao kao advekvatan model, a za procenjivanje uticaja interakcije temperatura reakcije-visina sloja katalizatora metodologija površine odziva. Prema rezultatima analize oba parametara imaju pozitivan i značajan uticaj na prinos biodizela. Međutim, njihova interakcija ima negativan uticaj na prinos biodizela. Optimalne vrednosti temperature reakcije i visine sloja katalizatora izračunate po modelu polinomne jednačine, iznose 81,5 °C i 51,7 cm, respektivno.

Tabela 5.2 Pregled opsega ispitivanja reakcionih uslova, određenih optimalnih reakcionih uslova i maksimalni prinos MEMK heterogeno katalizovane metanolize biljnih ulja

Ulje	Katalizator	Opseg ispitivanih uslova reakcije					Optimalni uslovi reakcije i predvideni maksimalni prinos MEMK						Ref.
		Temperatura kalcinacije, °C	Temperatura reakcije, °C	Molski odnos methanol:ulje, mol/mol	Količina katalizatora, %	Vreme	Temperatura kalcinacije, °C	Temperatura reakcije, °C	Molski odnos methanol:ulje, mol/mol	Količina katalizatora, %	Vreme	Prinos, %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Palmino ulje	K/SBA-15	350	40-90	6:1-14:1	1-5	2-6 h	-	70	11,6:1	3,91	5 h	93	Abdullah i sar. (2009)
Palmino ulje	KF/ZnO	600	65	7,03-12,97	2,22-5,78	7,22-10,8 h	-	-	11,43	5,52	9,72 h	89,23	Hameed i sar. (2009a)
Korišćeno ulje	KF/aktivni ugalj	550	125-175	4:1-20:1	3-7	1-3 h	-	175	8,85:1	3	1 h	83	Hameed i sar. (2009b)
Sojino ulje	CaO ^a	100-1000	65	6:1	5,86-34,14	1,17-6,83 h	-	-	-	25	5 h	> 70	Nakatani i sar. (2009)
Palmino ulje	Montmorilonit KSF	-	50-190	4:1-12:1	1-5	1-5 h	-	190	8:1	3	3 h	79,6	Kansedo i sar. (2009)
Palmino ulje	CaO/Al ₂ O ₃	718	55-65	6:1-24:1	1-8	5 h	-	65	12:1	6	5 h	97,88	Zabeti i sar. (2010)

Nastavak tabele 5.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Korišćeno palmino ulje	Sr/ZrO ₂	650	90-150	20:1-40-1	2-4	120-240 min	-	115,5	29:1	2,7	87 min	79,7	Wan Omar i Saidina Amin (2011)
Ulje <i>Jatropha curcas</i>	Montmorilonit KSF i Amberlyst 15	-	80-160	6:1-14:1	1-20	6 h	-	160	12:1	5	6 h	≈ 70	Zanette i sar. (2011)
Ulje <i>Jatropha curcas</i>	CaO-MgO	800	40-200	10-30	1-5	1-5 h	-	115,87	38,67:1	3,70	3,44 h	93,55	Lee i sar. (2011)
Sojino ulje	CaO ^b	950-1050	60	12-24	6-12	8 h	1050	-	24:1	12	-	94,17	Rezaei i sar. (2013)

^aDobijen kalcinacijom ljuske ostriga; ^b dobijen kalcinacijom školjki.

5.6. KINETIKA HETEROGENO KATALIZOVANE METANOLIZE

Proučavanje kinetike procesa metanolize je značajno za projektovanje reaktora, kao i analizu i simulaciju procesa radi uspešnog vođenja procesa u industrijskim uslovima. U cilju proučavanja kinetike procesa potrebno je postaviti adekvatan kinetički model, koji predstavlja matematički opis zavisnosti brzine reakcije od reakcionih uslova. Reakcije u heterogenim sistemima zahtevaju složenije modele u kojima je, pored zavisnosti brzine reakcije od reakcionih uslova, potrebno definisati i zavisnost između brzine reakcije i brzine prenosa mase. Kinetički model se izvodi na osnovu analize pretpostavljenog mehanizma reakcije (mehanistički model) ili se pretpostavlja određena matematička funkcija koja bi mogla dobro aproksimirati eksperimentalne rezultate (empirijski model).

U modelovanju kinetike reakcije metanolize primenjavani su složeni modeli bazirani na različitim mehanizmima heterogenih reakcija i jednostavniji empirijski modeli. Metanoliza etil acetata katalizovana MgO je uspešno opisana modelom koji je baziran na ER mehanizmu sa adsorpcijom metanola kao limitirajućim stupnjem (Dossin i sar., 2006a,b). Po ovom modelu izračunata vrednost energije aktivacije iznosi 20 kJ/mol, što ukazuje da je brzina reakcije katalizovana heterogenim katalizatorom veća u odnosu na homogeno katalizovanu reakciju natrijum butanolatom (Dossin i sar., 2006b). Modeli bazirani na ER mehanizmu sa hemijskom reakcijom na površini katalizatora kao limitirajućim stupnjem korišćeni su za opisivanje reakcije metanolize katalizovane čvrstim katalizatorima na bazi hidrotalcita u prisustvu kosolventa (Xiao i sar., 2010, Chantrasa i sar, 2011). Upotreba kosolventa eliminiše uticaj prenosa mase tako da u ovom slučaju hemijska reakcija na površini katalizatora određuje brzinu reakcije. Međutim, primena kosolventa ne utiče na energiju aktivacije hemijske reakcije (Chantrasa i sar, 2011). Sa druge strane, model izveden po LHHW mehanizmu sa adsorpcijom metanola kao limitirajućim stupnjem, pokazao se odgovarajućim za reakciju metanolize TAG katalizovane hidrotalcitima sa različitim sadržajem Mg i Al. U poređenju sa modelima zasnovanih na mehanizmima po Eley-Redeal-u i Hattori-ju u ovom slučaju, LHHW model je sa najmanjim brojem parametara kojim se opisuje kinetika procesa, a pri čemu se dobija najbolji fit eksperimentalnih podataka (Kapil i sar., 2011).

S obzirom da modeli bazirani na različitim mehanizmima heterogenih reakcija sadrže veliki broj parametara koji komplikuju proračune, za opisivanje kinetike složenih reakcija su veoma pogodni empirijski modeli. Metanoliza TAG katalizovana CaO se odigrava u prisustvu velikog viška metanola zbog čega se može smatrati da je koncentracija metanola u reakcionoj smeši konstantna. Na osnovu ove pretpostavke model se može pojednostaviti tako

da se za opisivanje reakcija metanolize TAG može primeniti model reakcije pseudo-prvog reda u odnosu na TAG (Vujičić i sar., 2010; Birla i sar., 2012). U slučaju metanolize suncokretovog ulja katalizovane CaO u šaržnim uslovima kinetika je opisana modelom koji obuhvata ograničenja prenosa mase TAG u početnoj fazi reakcije, nakon čega sledi hemijski kontrolisan period u kome je brzina reakcije opisana modelom nepovratne reakcije pseudo-prvog reda u odnosu na TAG (Veljković i sar., 2009). Modelom pseudo-prvog reda, koji obuhvata prenos mase TAG i hemijski kontrolisan period reakcije, opisana je reakcija metanolize suncokretovog i korišćenog ulja katalizovana CaO·ZnO (Lukić i sar., 2013b). Definisan je ukupni zapreminski koeficijent prenosa mase na osnovu pretpostavke da zavisi od stepena konverzije TAG. Model pseudo-prvog reda je, takođe, primenjen i za određivanje kinetičkih parametara reakcije transesterifikacije palminog ulja sa dimetil karbonatom (Zhang i sar., 2010). Prema rezultatima Kouzu i sar. (2008), brzina reakcije zavisi od koncentracije TAG sa napredovanjem reakcije, a kinetika reakcije se menja od nultog do prvog reda u odnosu na TAG. Ovim pristupom se može objasniti sigmoidna promena MEMK u toku reakcije metanolize, koja ukazuje na promenljivi red reakcije. Singh i Fernando (2007) su analizirali kinetiku procesa metanolize sojinog ulja katalizovane PbO, MnO₂, CaO, MgO i BaO izvedene na visokoj temperaturi i pritisku. Analizom rezultata određeno je da se ukupna reakcija metanolize može opisati modelom reakcije prvog reda u odnosu na metanol, a modelom reakcije trećeg reda metanoliza ulja katalizovana BaO. Wang i Yang (2007) su preporučili model reakcije prvog reda u odnosu na TAG, za opisivanje kinetike reakcije metanolize ulja soje u prisustvu nano-MgO na visokim temperaturama. Primenom ovog modela postignuto je dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima. Izračunata vrednost energije aktivacije ukupne reakcije metanolize iznosi 75,94 kJ/mol i manja je u odnosu na energiju aktivacije nekatalizovane metanolize pri istim reakcionim uslovima. Modifikovan kinetički model reakcije prvog reda primenjen je i za opisivanje kinetike metanolize sojinog ulja katalizovane K/γ-Al₂O₃ izvedene u rotirajućem reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora (Chen i sar., 2011). Kinetiku procesa metanolize ulja soje katalizovane Mg(OCH₃)₂ definišu tri perioda reakcije: početni period koji određuje unutrašnji prenos mase na površini heterogenog katalizatora, zatim sledi period pseudohomogenog sistema koji je kontrolisan nepovratnom hemijskom reakcijom i period u blizini postizanja ravnoteže koji je određen povratnom hemijskom reakcijom. Model nepovratne i povratne reakcije pseudo-drugog reda je korišćen za simulaciju procesa i predviđanje prinosa MEMK (Huang i sar., 2009). Za opisivanje kinetike procesa heterogene katalizovane metanolize trioleina u reaktoru

sa pakovanim slojem katalizatora i klipnim proticanjem primenjen je model baziran na kinetici reakcije drugog reda (Portha i sar., 2012). Model je izveden za nestacionarne uslove, pri čemu je uzeta u obzir promena režima strujanja, unutrašnji i spoljašnji otpor prenosu mase.

6. EKSPERIMENTALNI DEO

6.1. HEMIKALIJE

U eksperimentalnim ispitivanjima metanolize suncokretovog ulja korišćeni su:

- jestivo, rafinisano suncokretovo ulje (*Sunce, Sombor, Srbija*),
- metanol, čistoće 99,5 % (*Zorka Pharma, Šabac, Srbija*),
- negašeni kreč (*kupljen na lokalnoj pijaci*),
- HCl, konc. (*Centrohem, Beograd*),
- *n*-heksan (HPLC čistoće >99,8 %, LGC, Promochem),
- 2-propanol (HPLC čistoće >99,5 %, LGC, Carlo Erba) i
- metanol (HPLC čistoće >99,9 %, LGC, Promochem).

Fizičko-hemijske karakteristike ulja, koje su određene standardnim metodama za masti i ulja (AOCS, 1980), prikazane su u tabeli 6.1. Gustina i viskozitet su određeni na 20 °C piknometrom i rotacionim viskozimetrom (*Visco Basic Plus v. 0.8, Fungilab s.a., Barcelona, Španija*), respektivno.

Tabela 6.1 Fizičko-hemijske osobine ulja suncokreta

Karakteristika	Vrednost
Gustina (kg/m ³)	918,4
Viskozitet (mPas)	92,0
Kiselinski broj (mg KOH/g)	0,24
Saponifikacioni broj (mg KOH/g)	190
Jodni broj (g I ₂ /100 g)	129

Standardi smeše metil estara palmitinske, stearinske, oleinske, linolne i linolenske kiseline (po 20 % od svakog estera), monoolein, diolein i triolein kupljeni su od Sigma-Aldrich (*St. Louis, USA*).

6.2. PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA KATALIZATORA

6.2.1. PRIPREMA KATALIZATORA

Kao heterogeni katalizator metanolize ulja suncokreta korišćen je negašeni kreč. Za potrebe izvođenja eksperimenata u šaržnim uslovima, negašeni kreč je usitnjen i mleven. U slučaju kontinualnog postupka metanolize suncokretovog ulja usitnjeni negašeni kreč je, pre upotrebe, prosejan kroz standardna sita, radi izdvajanja frakcija čestica veličina u opsegu od 1 do 2 mm, od 2 do 3,15 mm i od 3,15 do 5 mm. Priprema katalizatora sastojala se u kalcinaciji na 550 °C u peći za žarenje u trajanju od 4 h. Nakon hlađenja, katalizator je čuvan u dobro zatvorenom staklenom sudu u eksikatoru u prisustvu peleta KOH.

6.2.2. METODE KARAKTERIZACIJE KATALIZATORA

U cilju karakterizacije katalizatora, određen je sastav nekalcinisanog i kalcinisanog negašenog kreča XRD analizom i definisane su njihove teksturalne osobine primenom Hg porozimetrije i fizičke adsorpcije azota na 77 K.

6.2.2.1. Metoda rendgenske difrakcije (XRD)

Za određivanje sastava nekalcinisanog i kalcinisanog negašenog kreča korišćen je rendgenski difraktometar model PW-1710 (PHILIPS) primenom Cu-K α zračenja ($\lambda=0,15418$), pri naponu od 40 kV i struji jačine od 30 mA. Intenziteti difraktovanog Cu-K α zračenja mereni su u opsegu 2θ od 5° do 85°, u intervalima od 0,02° i vremenu od 0,75 s.

6.2.2.2. Hg-porozimetrija

Za određivanje prividne gustine korišćen je automatski uređaj PASCAL 140 (Thermo Scientific). Pre punjenja živom, dilatometar sa uzorkom od cca. 0,300 g je evakuisan 90 min na sobnoj temperaturi i rezidualnom pritisku manjem od 0,1 Pa. Ukupna zapremina intruzije žive je merena na uređaju visokog pritiska PASCAL 440 (Thermo Scientific), u opsegu pritiska od 0,1 do 400 MPa. Za izračunavanje ukupne intruzione zapremine pora, specifične površine pora, srednjeg radijusa pora (makro i mezo pore), raspodele pora po dimenzijama pora i prividne gustine, primenjen je softver SOLID Ver 1.3.4 (Thermo Scientific).

6.2.2.3. Metoda adsorpcije/desorpcije azota

Za određivanje izoterme adsorpcije/desorpcije azota na -196 °C (temperatura tečnog azota), korišćen je Sorptomatic 1990 (Thermo Finnigan), čemu je prethodilo degasiranje

uzoraka na 110 °C u trajanju od 18 h. Specifična površina katalizatora izračunata je primenom metode po Brunauer, Emmett i Teller-u, na osnovu dela adsorpcione izoterme koja uključuje najbolji linerani fit za p/p_0 do 0,2 (Rouquerol i sar.,1999). Ukupna zapremina pora izračunata je pri maksimalnom relativnom pritisku. Zapremina mezopora i raspodela veličina pora određene su metodom Barrett, Joyner i Halenda (Barrett i sar.,1951) na osnovu desorpcionog dela izoterme primenom Lecloux standardne izoterme (Lecloux i sar., 1979). Zapremina mikropora izračunata je po Dubinin-Radushkevich metodi (Gregg i Sing, 1967).

Za ispitivanje morfoloških osobina katalizatora korišćen je JEOL JSM-6610.

6.2.2.4. Određivanje baznosti

Za određivanje jačine baznosti negašenog kreča korišćeni su Hammett-ovi indikatori (Xie i Li, 2006): phenolphthalein ($H_-=9,3$), thymolphthalein ($H_-=10,0$), thymol violet ($H_-=11,0$), 2,4-dinitroaniline ($H_-=15,0$) i 4-nitroaniline ($H_-=18,4$). Jačina baznosti se određuje na osnovu promene boje indikatora. Ukoliko indikator menja boju, katalizator je veće baznosti, a ako ne dolazi do promene boje indikatora, katalizator je slabije baznosti.

6.3. ŠARŽNI POSTUPAK METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA

6.3.1. LABORATORIJSKA OPREMA I EKSPERIMENTALNI USLOVI

Reakcija metanolize je izvedena u troglrom staklenom balonu, zapremine 250 ml, koji je opremljen kondenzatorom i mehaničkom mešalicom. Mehanička mešalica je postavljena centralno u balonu, blizu dna suda. Broj obrtaja mešalice meren je pomoću optoelektronskog brojača (*Laser, Leskovac*). Balon je postavljen u staklenu komoru napunjenu vodom, kroz koju je, pomoću centrifugalne pumpe, cirkulisala voda iz termostatiranog kupatila (*Dema, Ilirska bistrica, Slovenija*) radi održavanja konstantne temperature u komori (slika 6.1). Svi eksperimenti su izvedeni na temperaturi od 60 °C, atmosferskom pritisku i pri brzini mešanja reakcione smeše od 900 min⁻¹. Reakcija metanolize je ispitivana pri početnom molskom odnosu metanol:ulje 6:1, 12:1 i 18:1 i količini katalizatora 1, 2,5, 5 i 10 %, računato u odnosu na masu ulja.



Slika 6.1 Fotografija eksperimentalnog postrojenja šaržnog postupka metanolize ulja

6.3.2. POSTUPAK IZVOĐENJA REAKCIJE METANOLIZE U ŠARŽNIM USLOVIMA

Potrebne količine metanola (10,14, 20,28 i 30,42 g), koja zavisi od početnog molskog odnosa metanol:ulje, i katalizatora (0,4596, 1,149, 2,298 i 4,596 g) su dodate u trogrli balon. Balon je postavljen u staklenu komoru sa vodom i smeša metanola i katalizatora je termostatirana na 60 °C uz mešanje (pri broju obrtaja mešalice 400 min⁻¹) 30 min. Odmerena masa ulja (45,96 g) termostatirana je zasebno na istoj temperaturi, a zatim je ulje dodato u smešu metanola i katalizatora u trenutku kada je zaustavljen rad mešalice. Vreme trajanja reakcije je mereno štopericom od trenutka ponovnog uključivanja mešalice, ali pri većem broju obrtaja (900 min⁻¹).

U toku reakcije, automatskom mikropipetom su uzimani uzorci reakcione smeše (1 cm³) u različitim vremenskim trenucima. Radi zaustavljanja reakcije, uzorci su neutralisani potrebnom zapreminom rastvora HCl (preračunata u odnosu na molski odnos metanol:ulje i količinu katalizatora), koncentracije 5 mol/dm³ i odmah centrifugirani 15 min na 3500 min⁻¹. Metodom tankoslojne hromatografije (TLC) određen je preliminarni kvalitativni sastav uljano-metil estarskog sloja, a metodom tečne (HPLC) hromatografije kvantitativni sastav uljano-metil estarskog sloja.

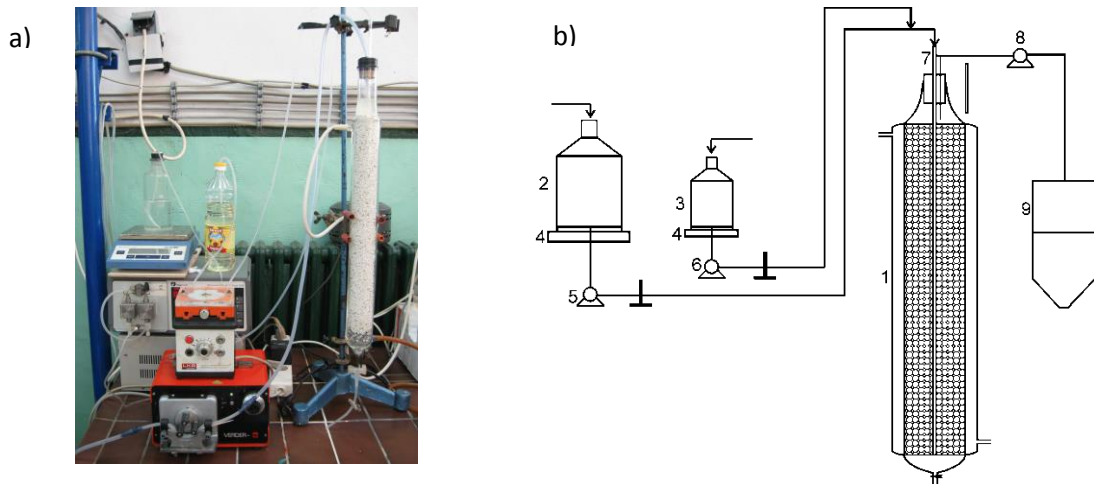
6.4. KONTINUALNI POSTUPAK METANOLIZE ULJA

6.4.1. LABORATORIJSKA OPREMA I EKSPERIMENTALNI USLOVI

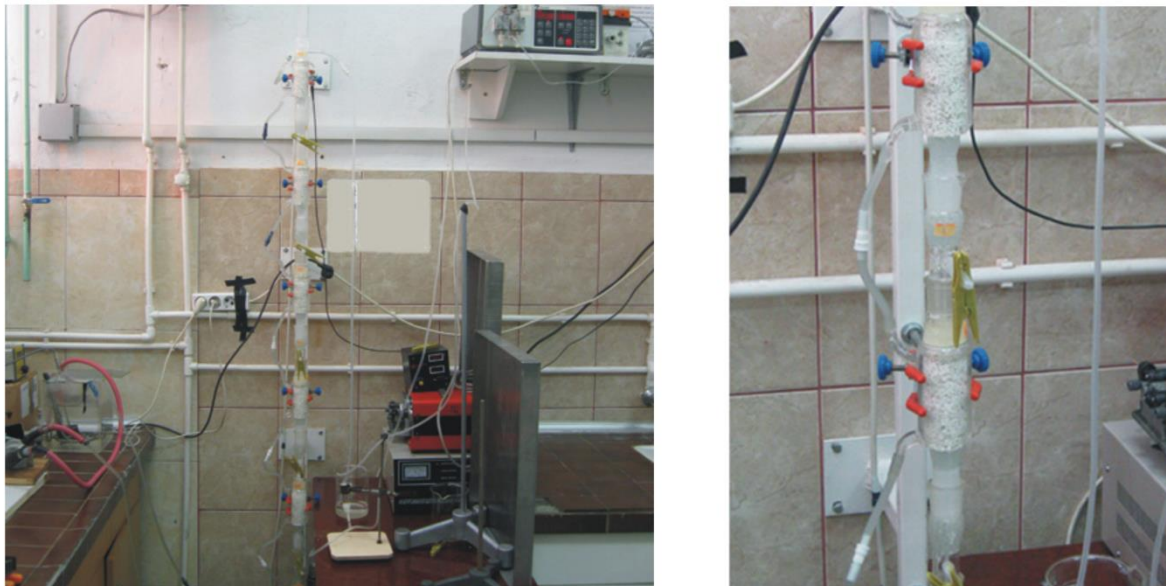
Eksperimentalna ispitivanja reakcije metanolize izvedena su u reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora, ukupne zapremine 500 cm³. Fotografija i šema laboratorijskog postrojenja prikazane su na slici 6.2. Postrojenje se sastoji od reaktora sa nepokretnim slojem katalizatora (1), rezervoara za suncokretovo ulje (2) i metanol (3), tehničkih vaga (4), pumpe za transport reaktanata (5 i 6) i reakcione smeše iz reaktora (8), staklene cevi za uvođenje i termostatiranje reaktanata (7) i gravitacionog separatora (9). Reaktor je termostatiran vodom koja protiče kroz omotač reaktora pomoću centrifugalne pumpe (*Echeim, Nemačka*) iz termostatiranog kupatila (*Dema, Ilirska Bistrica, Slovenija*). Suncokretovo ulje je transportovano u reaktor pomoću peristaltičke (*LKB Bromma 12000 Varioperpex*), a metanol pomoću klipne pumpe (*Pharmacia LKB HPLC Pump 2248*). Reakciona smeša je sa vrha reaktora odvođena u separator (9) pomoću peristaltičke pumpe (*Verder*).

Radi praćenja kinetike reakcije metanolize u kontinualnim uslovima projektovana je i izrađena segmentna kolona, koja se sastoji od šest segmenata i pet spojnih elemenata. Fotografija laboratorijskog kontinualnog postrojenja sa segmentnim reaktorom date su na slici 6.3. Svaki segment predstavlja reaktor čiji zbir pojedinačnih radnih zapremina odgovara radnoj zapremini jednostepenog reaktora. Segmenti su spojeni spojnim elementima u kojima se nalazi cev prečnika 3 mm kroz koji protiče reakciona smeša, a na kojima se nalaze izvodi za uzimanje uzoraka smeše. Suncokretovo ulje je transportovano u reaktor pomoću peristaltičke (*LKB Bromma 12000 Varioperpex*), a metanol pomoću klipne pumpe (*Pharmacia LKB HPLC Pump 2248*). Reaktanti su, pre uvođenja u reaktor, termostatirani proticanjem kroz razmenjivač toplote. Reakciona smeša je sa vrha reaktora odvođena u separator pomoću peristaltičke pumpe (*Verder*). Temperatura u termostatiranom kupatilu je merena pomoću merača (*Symmetry, Leskovac*), a za merenje temperature na izlazu iz omotača na poslednjem segmentu reaktora korišćen je merač temperature (*Laser, Leskovac*).

Metanoliza ulja suncokreta u kontinualnim uslovima (jednostepeni i segmentni reaktor) izvedena je na atmosferskom pritisku i temperaturi 60 °C, pri početnom molskom odnosu metanol:ulje 6:1, 12:1 i 18:1 i vremenu zadržavanja reakcione smeše u reaktoru od 1, 1,5 i 2 h.



Slika 6.2 Fotografija (a) i šematski prikaz (b) eksperimentalnog postrojenja sa jednostepenim reaktorom: 1 - reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora, 2,3 - rezervoari za suncokretovo ulje i metanol, 4 – tehničke vage, 5,6 –pumpe za transport reaktanata, 7 – staklena cev za uvođenje i terostatiranje reaktanata, 8 – pumpa za transport reakcione smeše iz reaktora, 9 – gravitacioni separator



Slika 6.3 Fotografija eksperimentalnog postrojenja sa segmentnim reaktorom

6.4.2. POSTUPAK IZVOĐENJA REAKCIJE METANOLIZE U KONTINUALNIM USLOVIMA

Pripremljeni katalizator je najpre ispran metanolom u cilju uklanjanja praha CaO sa površine čestica. Nakon toga, reaktor je napunjen katalizatorom i metanolom i termostatiran 60 min na temperaturi od 40 i 60 °C. Pre uvođenja u reaktor, metanol je dispergovan u struji ulja, radi umešavanja. Reaktanti su uvođeni sa vrha reaktora kroz staklenu cev koja prolazi centralno kroz punjenje reaktora, radi termostatiranja, tako da reakciona smeša struji kroz reaktor odozdo naviše. U toku reakcije, u određenim vremenskim trenucima, uzimani su uzorci reakcione smeše (1 cm³), koji su centrifugirani 15 minuta na 3500 min⁻¹, radi razdvajanja uljano-estarskog od alkoholnog sloja. Kvantitativni sastav uljano-metil estarskog sloja (razblaženja 1:200 u smeši 2-propanol/n-heksan; 5:4 v/v) određivan je metodom tečne hromatografije (HPLC).

Način izvođenja reakcije metanolize u segmentnom reaktoru je isti kao i u jednostepenom reaktoru. Nakon ispiranja katalizatora metanolom, svaki segment je posebno napunjen katalizatorom i metanolom, zatim su segmenti spojeni spojnim elementima i, pre uvođenja reaktanata, termostatirani na 60 °C u trajanju od 60 min. Pre uvođenja u reaktor, metanol je dispergovan u struji ulja, radi umešavanja. Reaktanti su uvođeni na dnu reaktora, čemu je prethodilo njihovo termostatiranje na temperaturi reakcije proticanjem kroz razmenjivač toplote. U toku reakcije, u različitim vremenskim trenucima, ispuštanjem reakcione smeše kroz izvode na spojnim elementima uzimani su uzorci (1 cm³) i centrifugirani radi izdvajanja uljano-metil estarskog od alkoholnog sloja. Kvalitativni i kvantitativni sastav uljano-metil estarskog sloja određivani su metodom tankoslojne i tečne (HPLC) hromatografije, respektivno.

6.5. ANALITIČKE METODE

Napredovanje reakcije metanolize sa vremenom praćena je promenom sastava reakcione smeše u toku reakcije metodama tankoslojne i tečne hromatografije. Sadržaj Ca²⁺ jona u metilestarskoj fazi određen je primenom ICP analize.

6.5.1. Kvalitativni sastav

Za preliminarno određivanje kvalitativnog sastava uljano-metil estarskog sloja reakcione smeše korišćena je metoda tankoslojne hromatografije (TLC). Uzorci uljano-metil estarskog sloja rastvoreni su u smeši 2-propanol/n-heksan (5/4 v/v) u odnosu 1:10. Rastvori

uzoraka nanošeni su na TLC ploče (10 x 10 cm, Silica gel 60 F₂₅₄; Merck, Darmstadt, Nemačka) pomoću automatske mikropipete (10 µl) u količini od 3 µl po mrlji. Hromatogram je razvijan smešom *n*-heksan - etil acetat - sirćetna kiselina (90:10:1, v/v/v) (Kaeida i sar., 1999), a zatim sušen toplim vazduhom. Za izazivanje mrlja korišćene su pare joda (Stahl, 1967).

6.5.2. Kvantitativni sastav

Kvantitativni sastav uljano-metil estarskog sloja reakcione smeše određivan je metodom tečne hromatografije (HPLC) izvedene na hromatografu (*Agilent 1100 Series*) opremljenim degaserom, binarnom pumpom, termostatiranom kolonom i UV/VIS detektorom. Uzorci uljano-metil estarskog sloja su rastvarani u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) u odnosu 1:200. Svi korišćeni rastvarači i uzorci su filtrirani kroz Milipore filter 0,45 µm. Zapremina injektiranog uzorka je 20 µl. Razdvajanje je izvršeno na koloni (*Zorbaks Eclipse XDB-C18*; 4,6 x 150 mm, 5 µm) sa protokom binarne smeše rastvarača: metanol (rastvarač A) i smeša 2-propanol/*n*-heksan (rastvarač B) od 1 cm³/min, sa linearnim gradijentom od 100 % A do 40 % A + 60 % B za 15 min. Temperatura kolone je bila 40 °C. Komponente su detektovane na 205 nm.

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

Stepen konverzije TAG (x_A) računat je na osnovu sadržaja TAG (%) u uljano-estarskoj frakciji reakcione smeše pomoću jednačine:

$$x_A = 1 - TAG/100 \quad (6.1)$$

Stepen konverzije TAG je fitovan sigmoidalnom zavisnošću:

$$x_A = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x - x_0)/dx}} + A_2 \quad (6.2)$$

poznatoj kao Boltzman-ova funkcija primenom kompjuterskog programa (OriginPro 8.0 Trial). Funkcija opisuje variranje stepena konverzije TAG od njegove najniže ($A_1 = 0$) do najviše (A_2) vrednosti, x je vreme u kome je ostvaren stepen konverzije TAG (x_A), x_0 je vreme u kojem se stepen konverzije TAG nalazi na sredini između svoje najniže i najviše vrednosti, a dx je strmina krive.

6.5.3. ICP analiza

Sadržaj Ca^{2+} jona u metilestarskoj fazi određen je primenom ICP analize na uređaju Thermo Scientific iCAP-6500 Duo ICP-OES sa Ar-plazmom. Uzorci su pripremljeni mikrotalasnom digestijom (Mikrotalasna pećnica BERGHOF MSW 3+) u prisustvu azotne kiseline.

6.6. STATISTIČKA OBRADA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

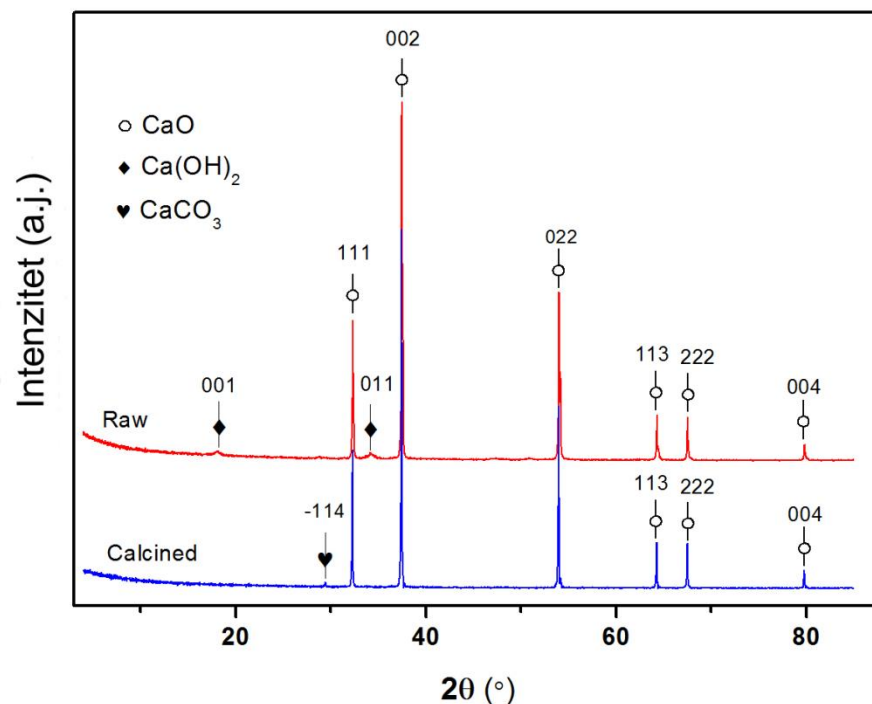
U optimizaciji procesa metanolize suncokretovog ulja katalizovane negašenim krečom u reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora primenjen je nepotpuni faktorijelni plan 3^3 sa ponavljanjem u kombinaciji sa metodom površine odziva. Značajnost faktora tj. reakcionih uslova (početni molski odnos metanol:ulje, vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru i temperatura reakcije) i njihove kombinacije procenjivan je pomoću metode analize varijansi (ANOVA), primenom kompjuterskog programa Design-Expert 7.0.0. Izvedene su jednačine višestruke regresije koje pokazuju zavisnost prinosa MEMK od faktora i njihovih interakcija.

7. REZULTATI I DISKUSIJA

7.1. KARAKTERIZACIJA NEGAŠENOG KREČA

7.1.1. XRD analiza

Difraktogrami XRD analize nekalcinisanog i kalcinisanog uzorka negašenog kreča su prikazani na slici 7.1. Na difraktogramima oba uzorka uočavaju se šest dominantna difrakciona pika koji odgovaraju CaO (JCPDS 04-006-5940), što ukazuje da se oni sastoje uglavnom od CaO. Na difraktogramu nekalcinisanog uzorka negašenog kreča mogu se uočiti dva pika na položajima $2\theta \approx 18,2^\circ$ i $34,2^\circ$ koji odgovaraju Ca(OH)_2 (JCPDS-PDF 044-1481), čiji slab intenzitet ukazuje na prisustvo Ca(OH)_2 u veoma maloj količini. Ovi pikovi se ne uočavaju na difraktogramu kalcinisanog uzorka, što je posledica transformacije Ca(OH)_2 u CaO u toku kalcinacije. Sa druge strane, na difraktogramu kalcinisanog uzorka negašenog kreča se uočava pik na $2\theta \approx 29,4^\circ$ koji prema JCPDS-PDF 005-0586 odgovara CaCO_3 . Intenzitet difrakcionog pika CaCO_3 je veoma slab, što ukazuje da je on prisutan u kalcinisanom negašenom kreču u tragovima. CaCO_3 može nastati usled reakcije CaO sa atmosferskim CO_2 u toku pripreme kalcinisanog uzorka za XRD analizu ili u toku samog XRD merenja.



Slika 7.1 Difraktogram nekalcinisanog i kalcinisanog negašenog kreča

7.1.2. Teksturalne karakteristike

7.1.2.1. Hg-porozimetrija

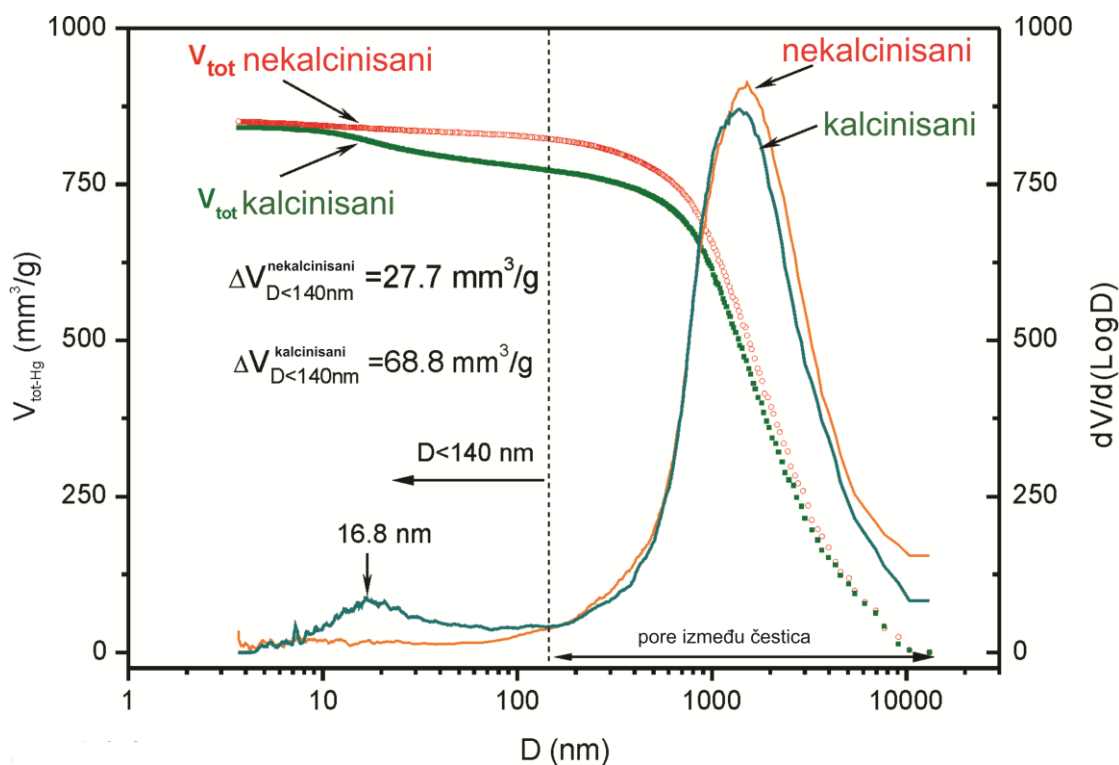
U tabeli 7.1 prikazani su rezultati Hg-porozimetrije nekalcinisanog i kalcinisanog negašenog kreča. Vrednosti ukupne zapremine pora, kao i vrednosti gustine i prividne gustine ovih uzoraka, skoro su iste. Takođe, sa slike 7.2, gde su prikazane raspodele zapremine pora nekalcinisanog i kalcinisanog negašenog kreča, uočava se da su krive ukupne intruzione zapremine pora oba uzorka sličnog oblika, naročito deo krive gde su prečnici čestica veći od 500 nm. Na krivoj za kalcinisan uzorak uočava se nešto manja vrednost ukupne intruzione zapremine pora koja ukazuje da proces kalcinacije utiče na stepen aglomeracije čestica negašenog kreča. Oblik krivih za oba uzorka u oblasti pora prečnika većeg od 140 nm (pore između čestica) je sličan, što ukazuje na sličnu raspodelu veličina aglomerata. Međutim, oblik

krive za kalcinirani uzorak katalizatora razlikuje se pri prečniku pora manjem od 140 nm i odnosi se na zapreminu pora unutar čestica. Dostupna zapremina kalciniranog negašenog kreča u ovom delu je 2,5 puta veća u odnosu na nekalcinirani negašeni kreč. Ovo jasno ukazuje da proces kalcinacije ima uticaj na otvaranje sistema pora (maksimalnog prečnika 16,8 nm), pri čemu dolazi do povećanja specifične površine skoro 2 puta.

Tabela 7.1 Teksturalne osobine nekalciniranog i kalciniranog negašenog kreča

Negašeni kreč	Hg-porozimetrija						N ₂ -fizisorpcija na 77 K			
	V _{tot-Hg} ^a (mm ³ /g)	V _{inter} ^b (mm ³ /g)	V _{intra} ^c (mm ³ /g)	S _{Hg} (m ² /g)	ρ _{bulk} (g/cm ³)	ρ _{Hg} (g/cm ³)	S _{BET} (m ² /g)	V _{tot-N2} (mm ³ /g)	V _{mes} (mm ³ /g)	V _{mjc} (mm ³ /g)
Nekalcinirani	850,9	823,2	27,7	7,2	0,601	1,231	4,6	85	14	2
Kalcinirani	841,0	772,2	68,8	13,2	0,600	1,210	9,5	125	50	4

U opsegu pritiska: ^a0,1 – 400 MPa; ^b0,1 – 10 MPa; ^c10 - 400 MPa.



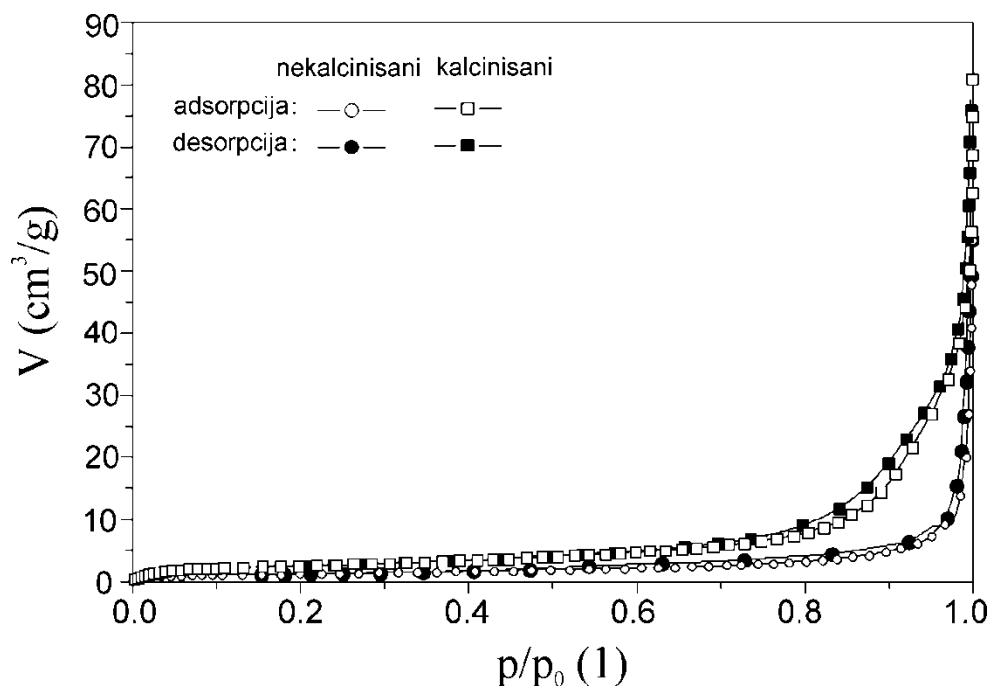
Slika 7.2 Raspodela zapremine pora nekalciniranog i kalciniranog negašenog kreča

7.1.2.2. N₂-fizisorpcija

S obzirom na to da Hg-porozimetrija visokog pritiska nije pogodna za određivanje veličina pora ispod 3,7 nm, izvršena su merenja fizisorpcije azota u cilju dobijanja potpune slike o uticaju procesa kalcinacije na teksturalne osobine negašenog kreča. Rezultati merenja su prikazani u tabeli 7.1 i na slici 7.3. Prema IUPAC nomenklaturi, izoterme za nekalcinisan i kalcinisan uzorak negašenog kreča pripadaju tipu II (slika 7.3), koji je karakterističan za makroporozne ili neporozne materijale (Rouquerol i sar., 1999). Međutim, na osnovu male specifične površine i ukupne zapremine pora, nekalcinisan negašeni kreč je okarakterisan kao neporozni materijal.

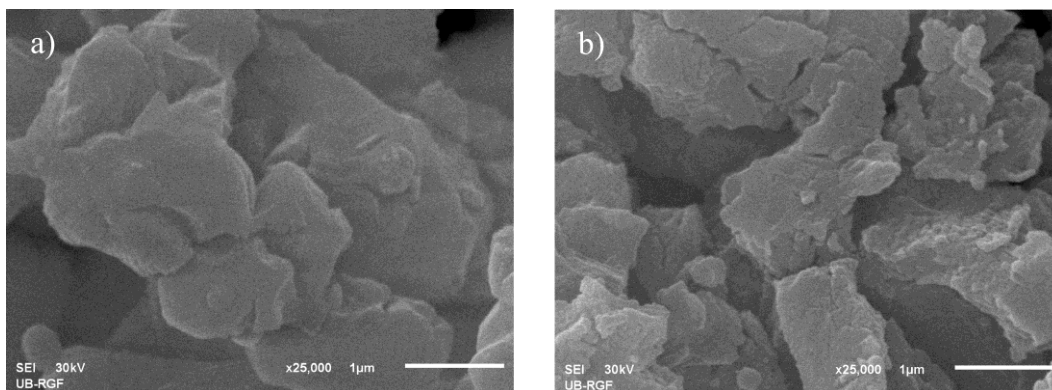
Razlika u obliku adsorpciono-desorpcionih izotermi nekalcinisanog i kalcinisanog uzorka negašenog kreča je očigledna, naročito pri relativnom pritisku većem od 0,7. Postojanje histerezne petlje u ovom delu za kalcinisan negašeni kreč potvrđuje promenu teksturalnih karakteristika (koje su uočene i pri analizi Hg porozimetrije) tokom procesa kalcinacije u odnosu na nekalcinisan negašeni kreč. Iako se najzastupljenije vrednosti prečnika pora određenih za kalcinisan uzorak N₂-fizisorpcijom (12,9 nm) i Hg-porozimetrijom (16,8 nm) razlikuju, one potvrđuju postojanje mezopora u kalcinisanom uzorku koji se ne uočava kod nekalcinisanog negašenog kreča. Prema Jacobson i sar. (2008), idealni čvrsti katalizatori za sintezu biodizela treba da imaju mezopornu strukturu (pore u opsegu od 2 do 50 nm) jer veličina molekula TAG iznosi približno 5,8 nm. Znatno veća veličina pora katalizatora od molekula TAG je poželjna, jer se smanjuje ograničenje prenosa mase TAG (Loteri i sar., 2005).

Svi teksturalni parametri (BET površina, ukupna zapremina mezopora i mikropora) su veći za kalcinisan nego za nekalcinisan uzorak negašenog kreča, što je posledica oslobađanja gasovitih proizvoda i istovremenog nastajanja novih pora tokom kalcinacije.



Slika 7.3 Izoterme adsorpcije/desorpcije azota nekalcinisanog i kalcinisanog negašenog kreča

SEM mikrografi uzoraka nekalcinisanog i kalcinisanog negašenog kreča prikazani su na slici 7.4. Može se zapaziti da su čestice oba uzorka nepravilnog oblika, koje se razlikuju po veličini i obliku. Čestice nekalcinisanog negašenog kreča su veće i zaobljenih ivica, dok su čestice kalcinisanog negašenog kreča manje i oštih ivica, sa vidljivim porama. Ovo je u skladu sa rezultatima BET analize, koja je pokazala da su zapremina i prečnik pora veći kod kalcinisanog negašenog kreča. Na osnovu ovoga može se zaključiti da termička priprema katalizatora utiče na njegove morfološke osobine.



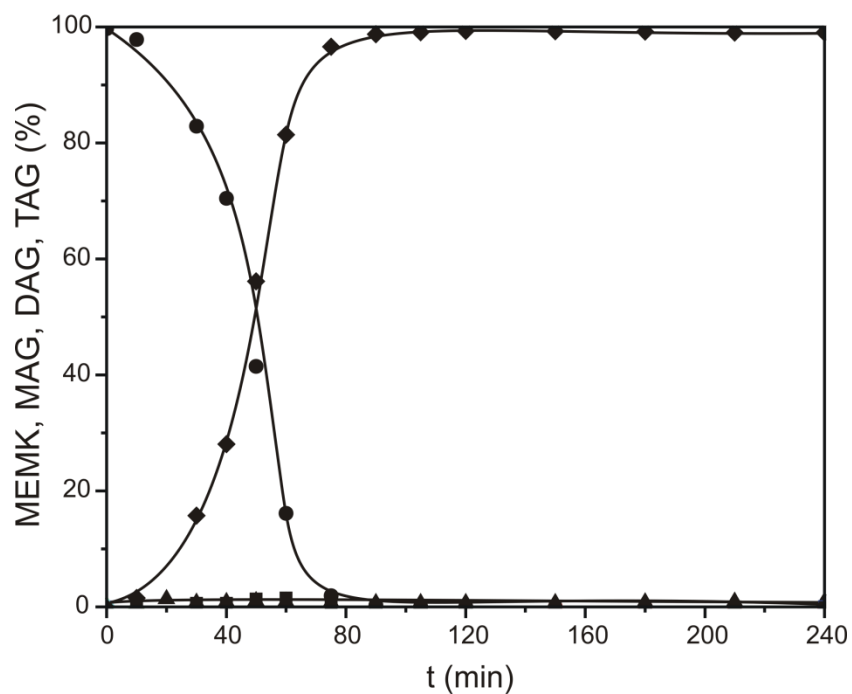
Slika 7.4 SEM mikrografi nekalcinisanog i kalcinisanog negašenog kreča

U cilju potpunije karakterizacije katalizatora, određena je baznost nekalcinisanog i kalcinisanog negašenog kreča. Baznost nekalcinisanog negašenog kreča kreće se u opsegu 9,3-10 i povećava se nakon kalcinacije do opsega 15-18,4. Veća baznost kalcinisanog negašenog kreča povoljno utiče na njegovu katalitičku aktivnost. Povećanje baznosti negašenog kreča tokom kalcinacije posledica je stvaranja oksida veće baznosti od nekalcinisanog negašenog kreča.

7.2. METANOLIZA SUNCOKRETOVOG ULJA U ŠARŽNIM USLOVIMA

Promena sastava reakcione smeše tokom metanolize suncokretovog ulja katalizovane negašenim krečom prikazana je na slici 7.5. Oblik krive koji opisuje promenu sadržaja MEMK u toku reakcije je sigmoidan. Na početku, sadržaj MEMK se sporo povećava, zatim naglo raste i na kraju se uspostavlja ravnoteža. Istovremeno sa nastajanjem MEMK, udeo TAG u reakcionoj smeši se smanjuje sa napredovanjem reakcije, i to najpre sporo, zatim brže i na kraju ostaje skoro konstantan u fazi ravnoteže. Udeo međuproizvoda, MAG i DAG, od samog početka reakcije je veoma mali i ostaje skoro nepromenjen do kraja reakcije. Sigmoidna zavisnost promene sadržaja MEMK sa vremenom ukazuje na uticaj prenosa mase TAG u početnom periodu reakcije. Maseno-prenosna ograničenja su posledica postojanja trofaznog sistema koji se na početku reakcije sastoji iz čvrste faze (katalizator) i dve nemešljive tečne faze (ulje i metanol). Identično ponašanje promene sastava reakcione smeše sa vremenom utvrđeno je i u slučaju metanolize suncokretovog ulja katalizovane CaO p.a. (Veljković i sar, 2009; León-Reina i sar., 2013), Ca(OH)₂ (Stamenković i sar. 2010) i CaO·ZnO (Lukić i sar., 2013a, 2013b). Pored heterogeno katalizovane metanolize, sigmoidna zavisnost promene sadržaja MEMK uočena je i u slučaju homogeno katalizovane metanolize (Noureddini i Zhu, 1997, Vicente i sar., 2005). Ovakav oblik konverzionih kriva karakterističan je za autokatalizovane reakcije i reakcije sa promenljivim mehanizmom. Reakcija metanolize odigrava se na površini katalizatora između metoksidnih jona, koji nastaju adsorpcijom metanola na aktivnim centrima čestica katalizatora, i adsorbovanog acilglicerola. Sa napredovanjem reakcije metanolize smanjuje se koncentracija adsorbovanih metoksidnih jona, a povećava udeo raspoloživih aktivnih centara na površini katalizatora za adsorpciju molekula acilglicerola. Na ovaj način, povećava se brzina prenosa

mase TAG, a hemijska reakcija postaje limitirajući stupanj i u daljem toku određuje ukupnu brzinu procesa metanolize (Veljković i sar, 2009).

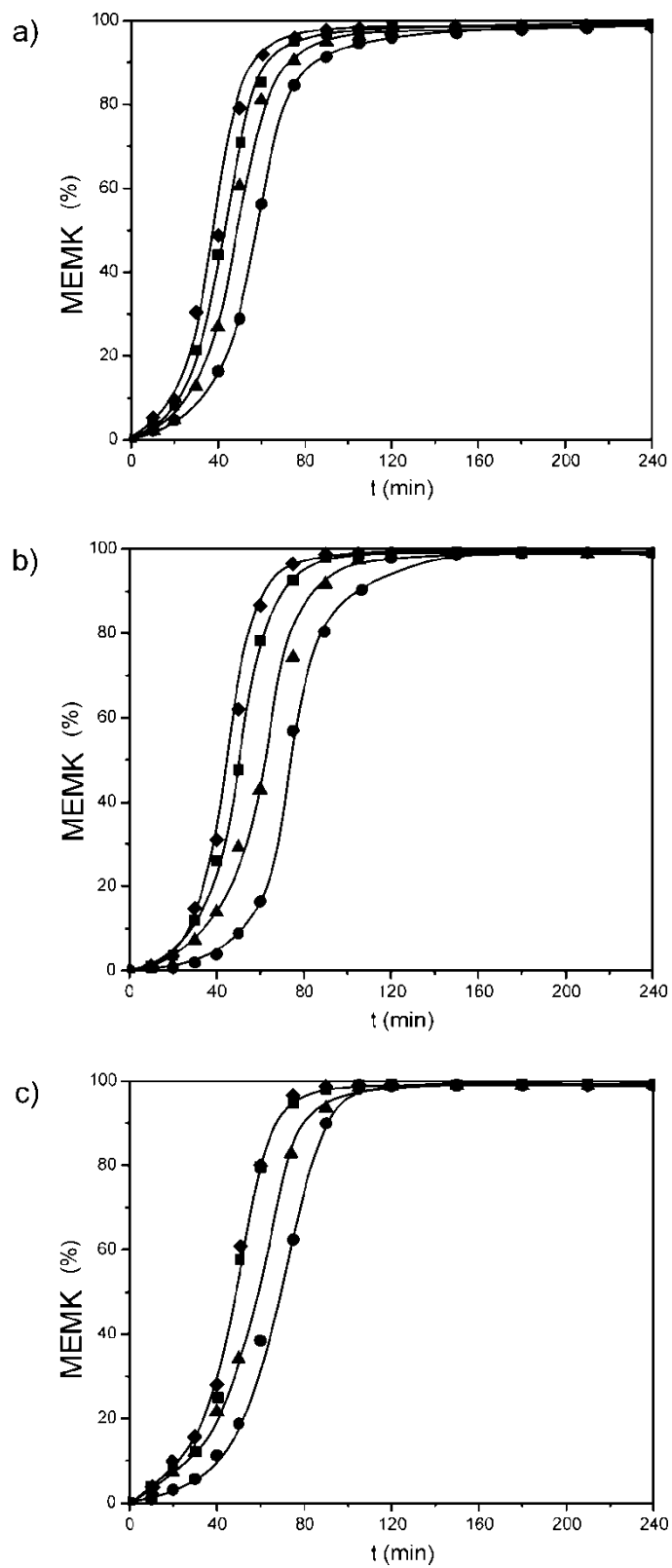


Slika 7.5 Promena sastava reakcione smeše sa napredovanjem reakcije metanolize ulja suncokreta katalizovane negašenim krečom (količina katalizatora 10 %; molski odnos metanol:ulje 18:1; TAG - ●; MAG - ▲; DAG - ■; MEMK - ◆)

7.2.1. UTICAJ KOLIČINE KATALIZATORA NA STVARANJE MEMK

Na slici 7.6 je prikazan uticaj količine katalizatora na stvaranje MEMK u toku reakcije pri konstantnom početnom molskom odnosu metanol:ulje. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da se sa povećanjem količine katalizatora početni period reakcije skraćuje, kao i da se skoro potpuna konverzija TAG postiže za kraće vreme. Uočeno ponašanje je posledica povećanja ukupnog broja čestica katalizatora u reakcionoj smeši, a samim tim i aktivnih centara katalize na njihovoj površini, što doprinosi povećanju brzine prenosa mase TAG. Međutim, povećanje količine katalizatora iznad 5 % pri molskom odnosu metanol:ulje 18:1 nema značajnog uticaja na ukupnu brzinu reakcije i prinos MEMK (slika 7.6c). Razlog tome je da se količinom katalizatora od 5 % (u odnosu na masu ulja) obezbeđuje dovoljan broj katalitičkih aktivnih mesta da se postiže zasićenje molekulima metanola i TAG pri ovom molskom odnosu, tako da dalje povećanje količine katalizatora obezbeđuje veći broj aktivnih mesta koja nisu efikasna u reakciji metanolize. Isti uticaj količine katalizatora na prinos MEMK zapažen je od strane Teng i sar. (2009).

Povećanje stepena konverzije TAG sa povećanjem količine katalizatora su zapazili i drugi istraživači (Dias i sar., 2012; Liu i sar., 2012; Wang i sar., 2012, 2013). U zavisnosti od vrste katalizatora i reakcionih uslova, stepen konverzije TAG se povećava do određene vrednosti količine katalizatora, dok dalje povećanje količine katalizatora nema uticaja (Teng i sar., 2009; Wang i Yang, 2007; Wang i sar., 2012; Wei i sar., 2009; Wu i sar., 2013; Yan i sar., 2008) ili dovodi do smanjenja stepena konverzije TAG (Noiroj i sar., 2009; Yang i Xie, 2007). Ovo se može pripisati povećanju viskoznosti reakcione smeše zbog čega se smanjuje efikasnost mešanja reakcione smeše (Yang i Xie, 2007) i povećavaju maseno-prenosna ograničenja u višefaznom sistemu (Wu i sar., 2013; Yan i sar., 2008).



Slika 7.6 Uticaj količine katalizatora na stvaranje MEMK pri konstantnom molaskom odnosu metanol:ulje (a) 6:1; (b) 12:1; (c) 18:1; (količina katalizatora, %: 1- ●; 2.5 - ▲; 5 - ■; 10 - ◆)

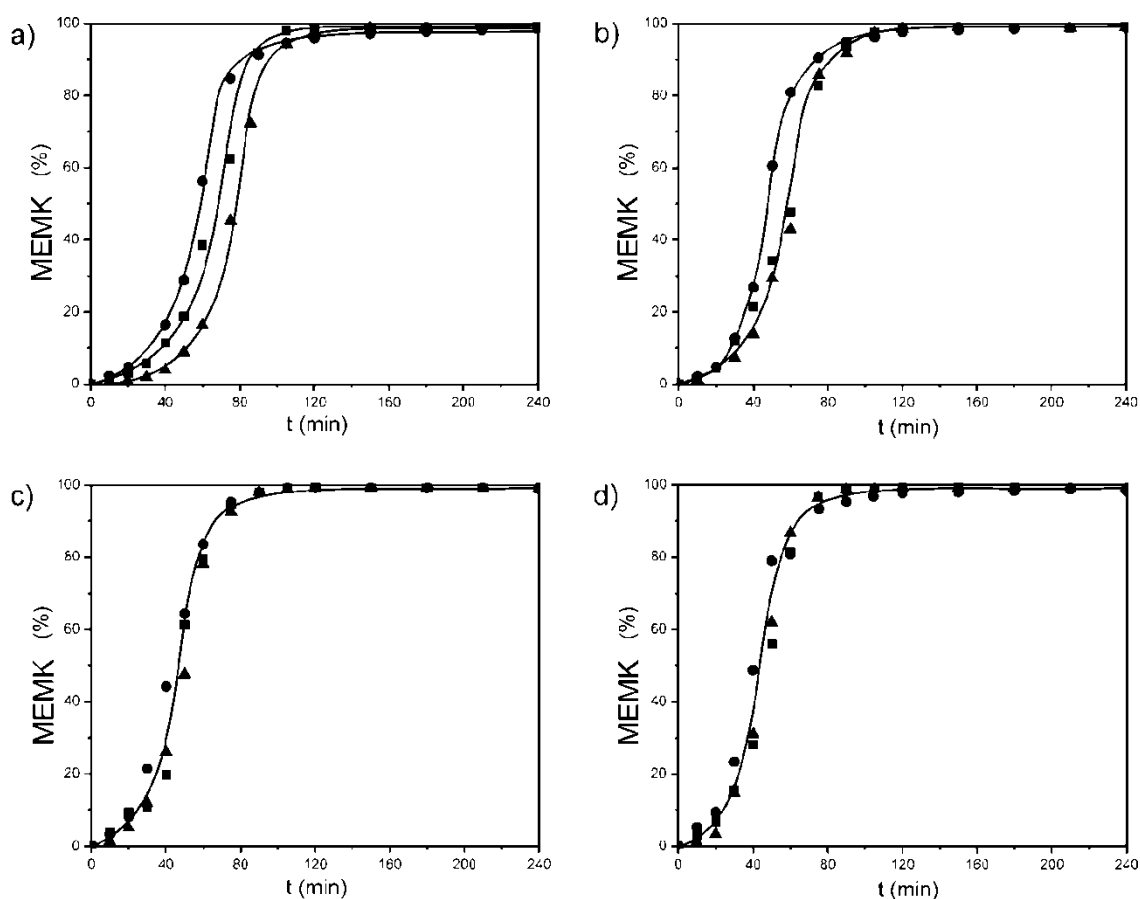
7.2.2. UTICAJ MOLSKOG ODNOSA METANOL:ULJE NA STVARANJE MEMK

Promena sadržaja MEMK u toku reakcije pri različitim molskim odnosima metanol:ulje i konstantnoj količini katalizatora prikazana je na slici 7.7. Sa ove slike se može uočiti da uticaj početnog molskog odnosa metanol:ulje na stvaranje MEMK zavisi od količine katalizatora. Pri manjoj količini katalizatora 1 % (slika 7.7a), početni period spore reakcije traje duže pri molskom odnosu 12:1 u odnosu na reakciju pri molskom odnosu 6:1, što se može objasniti smanjenjem koncentracije katalizatora povećanjem zapremine reakcione smeše. Sa daljim povećanjem količine metanola (pri molskom odnosu metanol:ulje 18:1) smanjuju se gustina i viskoznost reakcione smeše zbog čega je mešanje efikasnije, što doprinosi bržem prenosu mase i boljoj dostupnosti katalitički aktivnih centara molekulima reaktanata, a samim tim povećava se brzina reakcije i skraćuje početni period spore reakcije. Međutim, početni molski odnos metanol:ulje nema uticaj na vreme trajanja reakcije, a ravnoteža se postiže skoro u isto vreme pri svim ispitivanim uslovima. Prinos MEMK je nešto veći pri većim početnim količinama metanola jer višak metanola pomera ravnotežu reakcije u pravcu stvaranja MEMK. Liu i sar. (2008) su zapazili da povećanje zapreminskog odnosa metanol:ulje do 0,5:1 (što odgovara molskom odnosu 12:1) povećava brzinu reakcije metanolize, dok dalje povećanje zapreminskog odnosa utiče na smanjenje brzine reakcije. Ovakvo ponašanje objasnili su ograničenim pristupom acilglicerola aktivnim centrima katalize usled smanjenja koncentracije katalizatora.

Uticaj početnog molskog odnosa metanol:ulje na brzinu stvaranja MEMK opada sa povećanjem količine katalizatora. Tako, pri količini katalizatora od 2,5 %, zapažen je isti uticaj molskih odnosa metanol:ulje 6:1 i 12:1 na brzinu reakcije metanolize kao i u slučaju manje količine katalizatora (1%). Međutim, dalje povećanje količine metanola nema uticaj na brzinu reakcije. Sa druge strane, povećanje molskog odnosa metanol:ulje nema uticaj na prinos MEMK (slika 7.7b). Pri većim količinama katalizatora 5 % i 10 %, početni molski odnos metanol:ulje ne utiče na brzinu reakcije i prinos MEMK (slika 7.7c i 7.7d). Ovakvo ponašanje je najverovatnije rezultat kombinovanog uticaja smanjenja koncentracije katalizatora i efikasnijeg mešanja reakcione smeše u prisustvu veće količine metanola. Kao rezultat manje koncentracije katalizatora pri većoj količini metanola, smanjuje se broj prolaza čestica katalizatora kroz međufaznu površinu usled čega je manja dostupnost katalitički aktivne površine, tako da je i brzina prenosa mase TAG prema katalitički aktivnim centrima manja. Sve ovo doprinosi

smanjenju ukupne brzine reakcije. Sa druge strane, pri većoj količini metanola, gustina i viskozite reakcione smeše su manji, pa se postiže efikasnije mešanje koje doprinosi povećanju brzine prenosa mase TAG prema katalitički aktivnim centrima i ukupne brzine reakcije. Ova dva efekta suprotnog dejstva doprinose održavanju konstantne brzine reakcije metanolize uprkos povećanju molskog odnosa metanol:ulje.

U dosadašnjim istraživanjima (Sánchez-Cantú i sar., 2012; Viriya-empikul i sar., 2010; Wu i sar., 2013; Yang i Xie, 2007), više je ispitivan uticaj molskog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK nego na brzinu reakcije metanolize. Generalno, u zavisnosti od ispitivane vrste i količine katalizatora, prinos MEMK raste sa povećanjem molskog odnosa metanol:ulje do 9:1 (Wu i sar., 2013), 10:1 (Sánchez-Cantú i sar., 2012) ili 12:1 (Yang i Xie, 2007; Viriya-empikul i sar., 2010), dok dalje povećanje količine metanola nema značajnog uticaja na prinos metil estara.



Slika 7.7 Uticaj molskog odnosa metanol:ulje na stvaranje MEMK pri konstantnoj količini katalizatora (a) 1 %; (b) 2.5 %; (c) 5 %; (d) 10 %; (molski odnos metanol:ulje: 6:1 - ●; 12:1 - ▲; 18:1 - ■)

7.2.3. MODELOVANJE KINETIKE REAKCIJE METANOLIZE U ŠARŽNIM USLOVIMA

Reakcija metanolize ulja se odigrava u tri uzastopne reverzibilne reakcije u kojima nastaju DAG, MAG, MEMK i glicerol. Ukupna reakcija metanolize ulja može se prikazati sledećom stehiometrijskom jednačinom:



pri čemu je A - TAG, B - metanol, R – MEMK i S glicerol. Pored ove reakcije, moguće je odigravanje sporednih reakcija, i to: saponifikacija acilglicerola i neutralizacija SMK.

Pri modelovanju kinetike metanolize suncokretovog ulja uvedene su sledeće pretpostavke:

1. Na početku reakcije, reakciona smeša predstavlja trofazni sistem koji se sastoji od čvrste faze (katalizator) i dve nemešljive tečne faze (metanol i ulje suncokreta). Sa napredovanjem reakcije dolazi do nastajanja DAG, MAG, MEMK i glicerola, što doprinosi složenosti sistema. S obzirom na to da je brzina nestajanja DAG i MAG veća od brzine nestajanja TAG, njihove koncentracije su male u reakcionoj smeši, tako da se za modelovanje sinteze MEMK iz ulja suncokreta i metanola može iskoristiti jednačina 7.1.
2. Mešanje reakcione smeše je idealno, zbog čega su sastav reakcione smeše i raspodela čestica katalizatora u smeši uniformni.
3. Reakcija metanolize se odigrava samo između metoksidnih jona i molekula acilglicerola adsorbovanih na površini katalizatora (Veljković i sar., 2009). Uticaj homogene katalize, koja potiče od izluživanja katalizatora, može se zanemariti kada je koncentracija katalizatora jednaka ili veća od 1 % (računato u odnosu na masu ulja) (Granados i sar., 2009).
4. Brzina prenosa mase metanola prema česticama katalizatora i brzina adsorpcije metanola na aktivnim mestima katalizatora ne limitiraju ukupnu brzinu reakcije (Veljković i sar., 2009).
5. Promena sadržaja MEMK u toku reakcije metanolize je sigmoidna usled meseno-prenosnih ograničenja (Veljković i sar., 2009; Stamenković i sar., 2010). Sigmoidni oblik konverziona krive karakterističan je za reakcije sa promenljivim mehanizmom i autokatalitičke reakcije. Nouredini i Zhu (1997) su uočili promenljivi mehanizam za opisivanje kinetike homogene

bazno katalizovane metanolize ulja suncokreta. Autokatalitičko ponašanje homogene bazno katalizovane metanolize ulja suncokreta, Stamenković i sar. (2007) su objasnili “samopovećanjem” međufazne površine zbog smanjenja veličine kapi metanolne faze usled intenzivnog mešanja i nastajanja DAG i MAG koji imaju ulogu emulgatora. Takođe, nastali MEMK mogu da imaju ulogu kosolventa, tako da pospešuju dalje odigravanje reakcije metanolize (Park i sar., 2009).

U slučaju heterogeno katalizovane metanolize ulja suncokreta, sigmoidna promena sadržaja MEMK je rezultat ograničenja prenosa mase TAG usled male dostupnosti aktivne površine katalizatora (Veljković i sar., 2009, Stamenković i sar., 2010). Da bi se definisala jednačina za brzinu heterogeno katalizovane metanolize ulja suncokreta, uvedene su dve pretpostavke:

- a. Brzina reakcije u odnosu na TAG je nultog reda kada je koncentracija TAG velika u početnom periodu reakcije, a prvog reda u odnosu na TAG kada je koncentracija TAG mala u završnom periodu reakcije, tj.:

$$-\frac{dc_A}{dt} \propto f_1(c_A) = \frac{c_A}{K+c_A} \quad (7.2)$$

gde je: c_A - koncentracija TAG, t - vreme trajanja reakcije i K - parametar modela kojim se definiše afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora. Ovo praktično znači da limitirajući stupanj reakcije metanolize uključuje vezivanje molekula reaktanta (TAG) za aktivna mesta na površini katalizatora, koja su prisutna u ograničanom i konačnom broju (Levenspiel, 1999).

- b. Reakcija metanolize pokazuje autokatalitičko ponašanje usled nastajanja MEMK. Ponašajući se kao kosolventi, MEMK pospešuju mešljivost ulja suncokreta i metanola i doprinose stvaranju veće međufazne površine i bržem prenosu molekula TAG ka aktivnim centrima katalizatora. Pored toga, prolaz čestica katalizatora kroz međugraničnu površinu je učestaliji, čime se poboljšava dostupnost aktivnih centara katalizatora. Oba efekta (brži prenos mase TAG ka aktivnim centrima katalizatora i bolja dostupnost aktivne površine katalizatora) povećavaju brzinu reakcije. Na osnovu ovoga može se zaključiti da je brzina nestajanja TAG proporcionalna koncentraciji MEMK:

$$-\frac{dc_A}{dt} \propto f_2(c_R) = (c_{R0} + c_R) \quad (7.3)$$

gde je: c_R - koncentracija MEMK, a c_{R0} - hipotetička početna koncentracija MEMK koja odgovara početnoj dostupnoj aktivnoj površini katalizatora. Parametar modela c_{R0} je uveden da bi se uvažila činjenica da u trenutku $t=0$, kada je $c_R=0$, brzina nestajanja TAG nije jednaka nuli.

Uzimajući u obzir obe pretpostavke, dobija se sledeća jednačina kinetičkog modela:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_m \cdot f_1(c_A) \cdot f_2(c_R) = k_m \cdot \frac{c_A}{K+c_A} \cdot (c_{R0} + c_R) \quad (7.4)$$

gde je k_m - prividna konstanta brzine reakcije.

Ako se koncentracije TAG i MEMK izraze preko stepena konverzije TAG:

$$c_A = c_{A0} \cdot (1 - x_A) \quad (7.5)$$

i

$$c_R = 3 \cdot c_{A0} \cdot x_A \quad (7.6)$$

gde je c_{A0} - početna koncentracija TAG, dobija se sledeća diferencijalna jednačina:

$$\frac{dx_A}{dt} = k_m \cdot \frac{(1-x_A) \cdot (c_{R0} + 3 \cdot c_{A0} \cdot x_A)}{K + c_{A0} \cdot (1-x_A)} \quad (7.7)$$

na osnovu koje se određuju parametri modela k_m , K i c_{R0} .

6. Brzina unutrašnje difuzije nema uticaj na brzinu reakcije metanolize jer je kalcinisan negašeni kreč okarakterisan kao mezoporozan materijal. Prema rezultatima Hg-porozimetrije i N_2 -fizijsorpcije, najzastupljenije vrednosti prečnika pora određenih za kalcinisan negašeni kreč su u opsegu koji karakteriše mezoporozne materijale (od 2 do 50 nm) i značajno su veći od veličine tipičnog molekula TAG (Jacobson i sar., 2008). Prisustvo većeg srednjeg prečnika pora minimizira difuziona ograničenja reaktanata (Lotero i sar., 2005).
7. Brzina desorpcije i prenosa mase proizvoda sa površine katalizatora u tečnu fazu ne utiče na ukupnu brzinu procesa.

8. Neutralizacija SMK se zanemaruje s obzirom na to da je njihov sadržaj u suncokretovom ulju beznačajan. Takođe, reakcija saponifikacije se zanemaruje, tako da je koncentracija katalizatora u reakcionoj smeši konstantna (Veljković i sar., 2009).

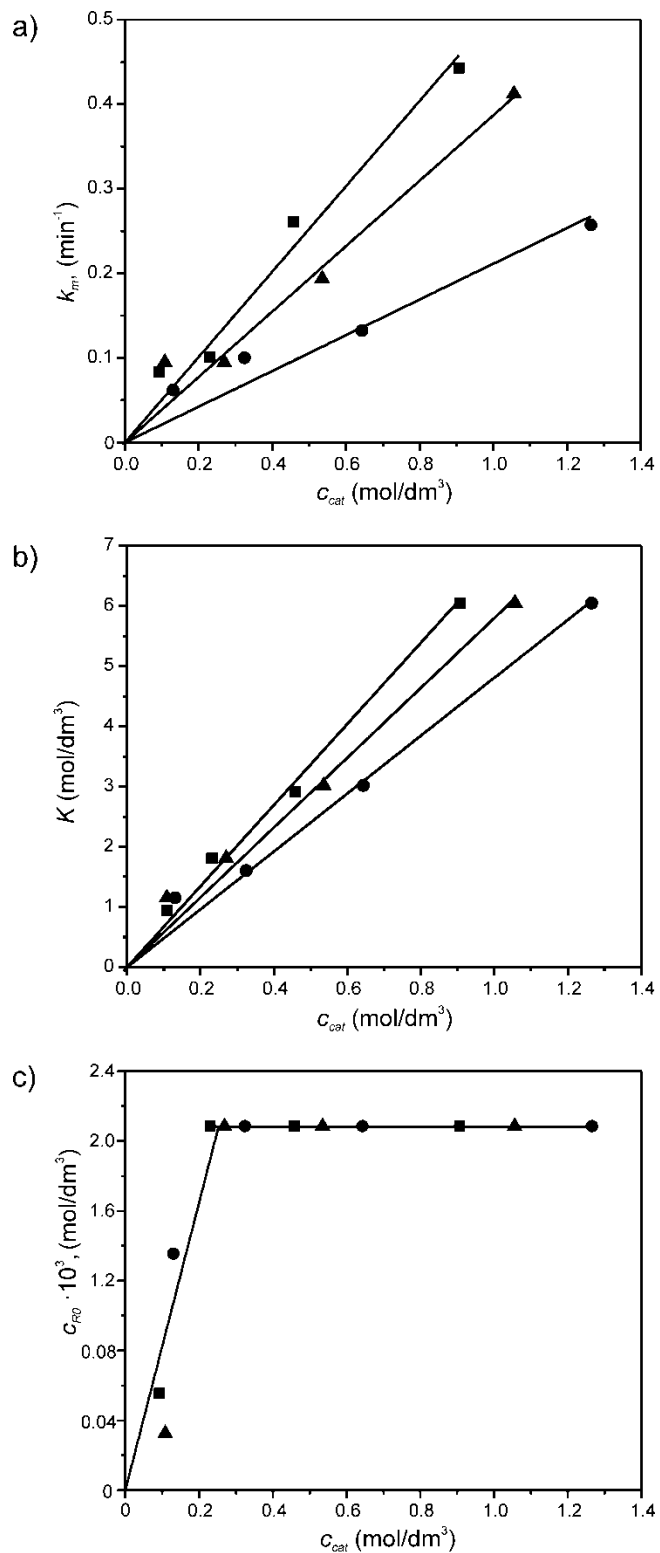
7.2.4. ANALIZA REZULTATA KINETIČKIH ISPITIVANJA

Za određivanje kinetičkih parametara (k_m , K i c_{R0}) u predloženom modelu (jednačina 7.4) korišćena je nelinearna regresija primenom kompjuterskog programa Polymath, pri čemu je procena kinetičkih parametara izvršena minimiziranjem funkcije cilja pomoću Levenberg-Marquardt-ovog algoritma.

Na slici 7.8 prikazana je zavisnost kinetičkih parametara, čije su vrednosti date u tabeli 7.2, od koncentracije katalizatora. Parametri k_m i K se linearno povećavaju sa povećanjem koncentracije katalizatora, a koeficijent pravca linearne zavisnosti se povećava sa povećanjem molskog odnosa metanol:ulje (slika 7.8a i b). Ovo, na prvi pogled, ukazuje da k_m i K pored toga što zavise od koncentracije katalizatora, zavise i od molskog odnosa metanol:ulje. Ovakav zaključak je tačan za parametar k_m , koji predstavlja prividnu konstantu brzine reakcije. Međutim, vrednosti parametra K su iste pri različitim molskim odnosima metanol:ulje, što se može uočiti na slici 7.8b, a postojanje tri prave je rezultat smanjenja koncentracije katalizatora zbog povećanja ukupne zapremine reakcione smeše. S obzirom na to da je parametar K mera afiniteta TAG prema katalitički aktivnim centrima, povećanje njegove vrednosti sa povećanjem količine katalizatora je rezultat povećanja broja katalitički aktivnih centara. Sa druge strane, parametar c_{R0} se povećava sa povećanjem koncentracije katalizatora do $0,23 \text{ mol/dm}^3$ (što odgovara količini katalizatora od 2,5 % u odnosu na masu ulja), a njegova vrednost ostaje konstantna s daljim povećavanjem koncentracije katalizatora nezavisno od molskog odnosa metanol ulje (slika 7.8c).

Tabela 7.2 Vrednosti kinetičkih parametara k_m , K i c_{R0} za različite molske odnose metanol:ulje

Molski odnos metanol:ulje	Količina katalizatora (%)	k_m (min^{-1})	K (mol/dm^3)	c_{R0} (mol/dm^3)
6:1	1	0,062	1,151	0,001
	2,5	0,100	1,606	0,002
	5	0,132	3,020	0,002
	10	0,257	6,050	0,002
12:1	1	0,095	1,153	0,0003
	2,5	0,095	1,808	0,002
	5	0,194	3,020	0,002
	10	0,412	6,050	0,002
18:1	1	0,084	1,414	0,0006
	2,5	0,101	1,808	0,002
	5	0,261	2,915	0,002
	10	0,443	6,050	0,002



Slika 7.8 Zavisnost k_m (a), K (b) i c_{R0} (c) od koncentracije katalizatora pri različitim molskim odnosima metanol:ulje: 6:1 -●; 12:1 -▲; 18:1 -■

Parametri k_m i K u funkciji koncentracije katalizatora i molskog odnosa metanol:ulje mogu se izraziti na sledeći način:

$$k_m = f(c_{cat}, c_{B0}) \quad (7.8)$$

$$K = f(c_{cat}, c_{B0}) \quad (7.9)$$

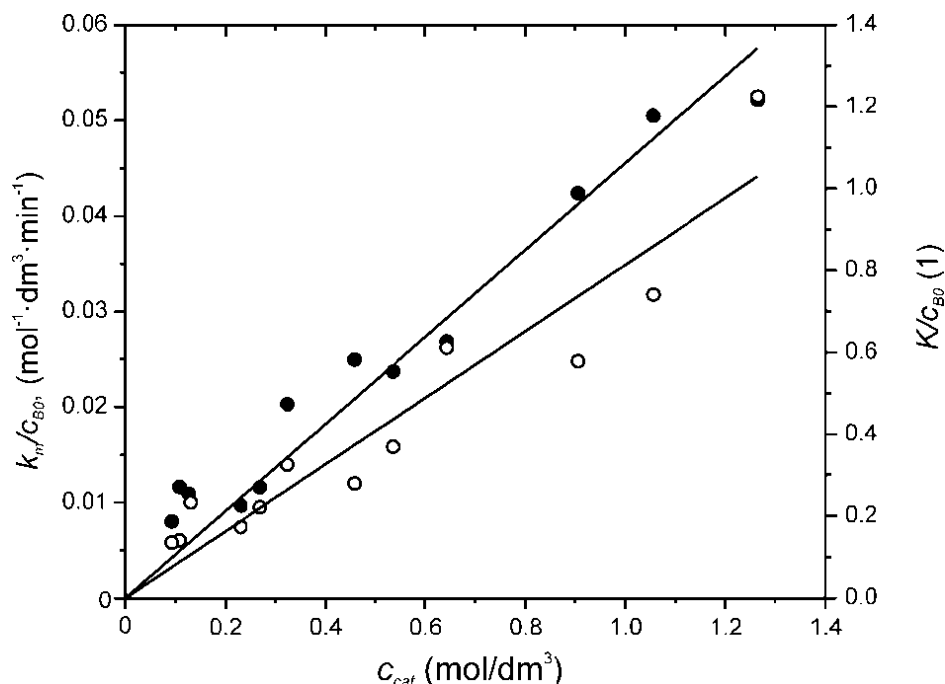
gde je: c_{cat} – koncentracija katalizatora, a c_{B0} – početna koncentracija metanola.

Zavisnosti k_m/c_{B0} i K/c_{B0} od koncentracije katalizatora prikazane su na slici 7.9. Ekperimentalni podaci dobijeni pri svim molskim odnosima grupišu se oko dve prave linije koje polaze iz koordinatnog početka. Linearne zavisnosti k_m/c_{B0} i K/c_{B0} od koncentracije katalizatora su opravdane visokim vrednostima R^2 (0,980 i 0,961, respektivno). Nagibi dobijenih pravih linija predstavljaju vrednosti konstante brzine reakcije (k) i afiniteta TAG prema aktivnim centrima katalizatora (K'). Na osnovu dobijenih lineranih zavisnosti, jednačine 7.8 i 7.9 mogu biti napisane na sledeći način:

$$k_m = k \cdot c_{cat} \cdot c_{B0} \quad (7.10)$$

$$K = K' \cdot c_{cat} \cdot c_{B0} \quad (7.11)$$

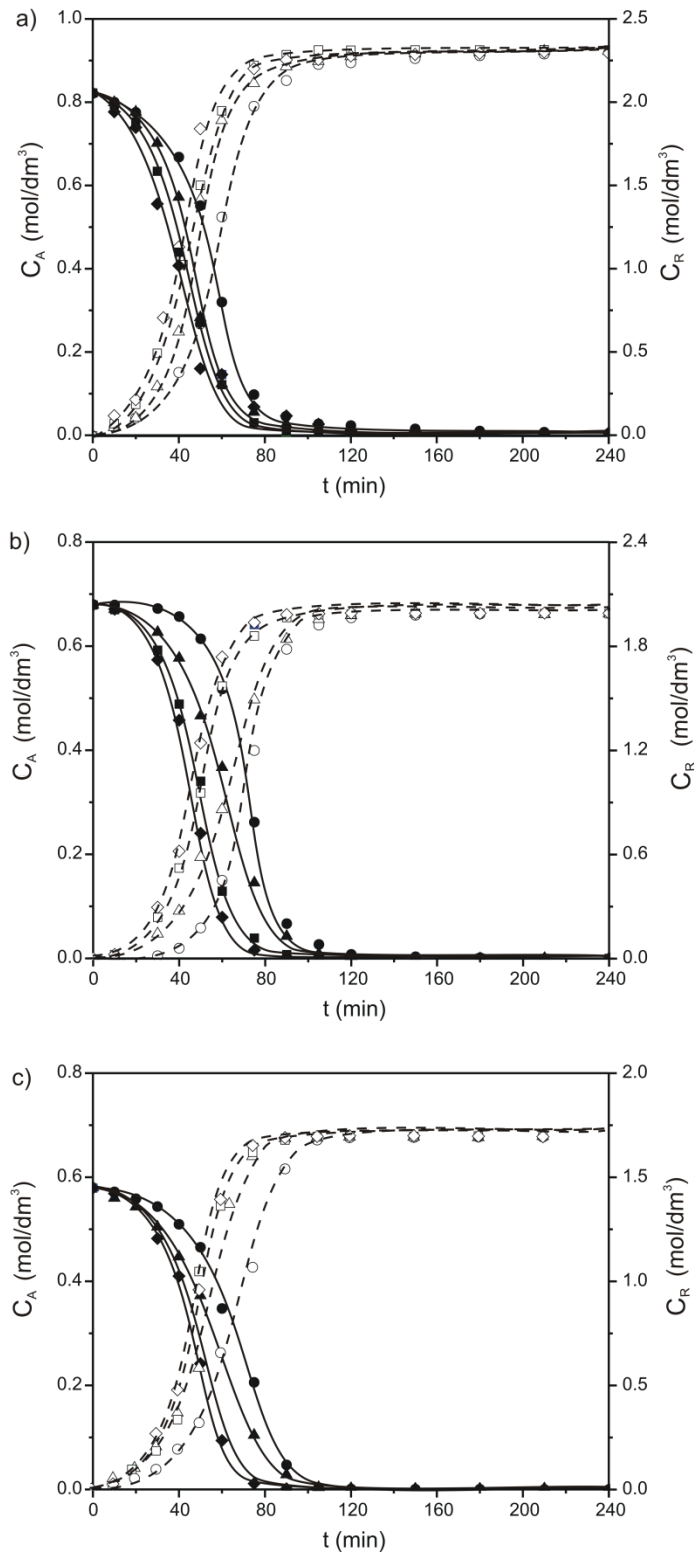
Vrednosti k i K' iznose $0,045 \text{ dm}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{min})$ i $0,813 \text{ dm}^3/\text{mol}$, respektivno.



Slika 7.9 Zavisnost k_m/c_{B0} , K/c_{B0} i koncentracije katalizatora pri svim molskim odnosima metanol:ulje

7.2.5. SIMULACIJA METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA U ŠARŽNIM USLOVIMA

Radi provere verodostojnosti predloženog modela, izvršeno je poređenje izračunatih i eksperimentalnih vrednosti koncentracija TAG i MEMK. Koncentracije TAG i MEMK su izračunate na osnovu jednačina 7.5 i 7.6, dok su vrednosti stepena konverzije TAG (x_A) izračunate pomoću kompjuterskog programa Polymath na osnovu jednačine 7.7. Slika 7.10 prikazuje promene koncentracija TAG i MEMK sa vremenom pri različitim molskim odnosima metanol:ulje. Uočava se veoma dobro slaganje između eksperimentalno dobijenih podataka i podataka izračunati primenom kinetičkog modela. Dobro slaganje između razvijenog kinetičkog modela i eksperimenta potvrđuje srednje relativno odstupanje izračunatih i eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije TAG (x_A), koje iznosi $\pm 5,0$ % (na osnovu 168 podataka), što potvrđuje verodostojnost predloženog kinetičkog modela.



Slika 7.10 Poređenje koncentracija TAG i MEMK izračunatih primenom kinetičkog modela (TAG: —; MEMK: - - -) sa eksperimentalno dobijenim podacima (TAG - puni simboli, MEMK - prazni simboli) pri molskim odnosima metanol:ulje 6:1 (a), 12:1 (b) i 18:1 (c) (količina katalizatora, %:1- ●; 2.5 - ▲; 5 - ■; 10 - ◆)

7.3. METANOLIZA SUNCOKRETOVOG ULJA U KONTINUALNIM USLOVIMA

7.3.1. GRANULOMETRIJSKA ANALIZA NEGAŠENOG KREČA

Granulometrijska analiza usitnjenog negašenog kreča izvedena je prosejavanjem kroz standardna sita, čiji su rezultati prikazani u tabeli 7.3. Najveći maseni udeo (53,32 %) u usitnjenom negašenom kreču ima frakcija čestica negašenog kreča veličine od 2 do 3,15 mm.

Tabela 7.3 Rezultati granulometrijske analize

Broj frakcije	Veličina otvora (mm)	Masa frakcije (g)	Maseni udeo frakcije (%)
1	>5	2,12	0,66
2	3,15	26,63	8,33
3	2	170,51	53,32
4	1	92,21	28,83
5	<1	28,33	8,86
Ukupno		319,8	100,00

7.3.2. OPTIMIZACIJA REAKCIONIH USLOVA KONTINUALNOG PROCESA METANOLIZE ULJA

U eksperimentima koji su imali za cilj optimizaciju reakcionih uslova kontinualnog procesa metanolize ulja suncokreta korišćena je frakcija čestica negašenog kreča veličine od 2 do 3,15 mm.

Metanoliza suncokretovog ulja je izvedena u jednostepenom reaktoru sa nepokretnim slojem negašenog kreča i optimizovana primenom nepotpunog faktorijelnog plana 3^3 sa ponavljanjem. Eksperimenti su izvođeni nasumično, kako bi se izbegle greške usled uticaja faktora (procesni faktori ili nezavisne promenljive) na prinos MEMK (odziv ili zavisna promenljiva). Optimizacija je obuhvatila tri faktora: početni molski odnos metanol:ulje, vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru i temperatura reakcije. Faktori i primenjeni nivoi dati su u tabeli 7.4. Donji, centralni i gornji nivo faktora označeni su sa -1, 0 i 1, respektivno. Matrica eksperimenata sa kodiranim i nekodiranim nivoima faktora i eksperimenlano određenim prinosima MEMK data je u tabeli 7.5.

Tabela 7.4 Procesni faktori

Oznaka parametra	Faktor	Jedinica	Nivoi		
			(-1)	(0)	(1)
A	Molski odnos metanol:ulje	mol/mol	6:1	12:1	18:1
B	Vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru	h	1	1.5	2
C	Temperatura	°C	40		60

Tabela 7.5 Matrica eksperimenata: napotpuni faktorijelni plan 3^3 sa ponavljanjem

Proba	Matrica eksperimenata						Odziv	
	Kodirani faktori			Nekodirani faktori			Prinos MEMK (%)	
	Faktor	Faktor	Faktor	Faktor	Faktor	Faktor	Ser. 1	Ser. 2
	A	B	C	A	B	C		
1	-1	-1	-1	6	1,0	40	12,90	10,15
2	-1	-1	1	6	1,0	60	87,95	87,29
3	-1	0	1	6	1,5	60	92,07	91,34
4	-1	1	-1	6	2,0	40	20,97	18,43
5	-1	1	1	6	2,0	60	94,00	95,14
6	0	-1	-1	12	1,0	40	13,74	15,08
7	0	-1	1	12	1,0	60	97,16	97,85
8	0	0	1	12	1,5	60	98,79	98,62
9	0	1	-1	12	2,0	40	43,27	41,27
10	0	1	1	12	2,0	60	98,80	98,62
11	1	-1	1	18	1,0	60	98,48	97,96
12	1	0	1	18	1,5	60	98,87	97,79
13	1	1	1	18	2,0	60	99,06	98,93

7.3.2.1. Analiza varijansi (ANOVA)

Značajnost uticaja ispitivanih faktora i njihovih interakcija na prinos MEMK statistički je ocenjivana metodom ANOVA. Statistički značaj faktora i njihovih interakcija na prinos MEMK procenjivan je na osnovu njihovih F - i p -vrednosti. Što je veća F -vrednost faktora, veći je i njegov značaj. Vrednosti p manje od 0,05 ukazuju na značajne faktore i njihove interakcije pri nivou poverenja 95 %. Prema rezultatima statističke analize (tabela 7.6) može se zaključiti da u ispitivanim opsezima faktora i sa p vrednošću manjom od 0,0001, sva tri faktora i njihove interakcije imaju statistički značajan uticaj na prinos MEMK. Temperatura ima najveći uticaj na prinos MEMK, na šta ukazuje i najveća F -vrednost ovog faktora. Ovo je u skladu sa rezultatima

optimizacije reakcionih uslova kontinualnog postupka metanolize palminog ulja (Baroutian i sar., 2010) i ulja uljane repice (Hu i sar., 2012), gde je zabeležen najveći značaj uticaja temperature reakcije na stepen konverzije TAG, odnosno prinos MEMK. Značajan uticaj temperature na prinos MEMK je zapažen u metanolizi ulja *Jatropha curcas* katalizovane katalizatorom tipa CaO-MgO u šaržnim uslovima (Lee i sar., 2011).

Tabela 7.6 Rezultati ANOVA

Izvor promene	Suma kvadrata	Broj stepeni slobode	Srednja kvadratna vrednost	F -vrednost	p - vrednost
Model	31796,39	9	3532,93	3242,51	< 0,0001
A	200,80	1	200,80	184,30	< 0,0001
B	713,18	1	713,18	654,55	< 0,0001
C	10981,99	1	10981,99	10079,23	< 0,0001
AB	110,19	1	110,19	101,13	< 0,0001
AC	39,25	1	39,25	36,02	< 0,0001
BC	464,39	1	464,39	426,21	< 0,0001
A ²	46,24	1	46,24	42,44	< 0,0001
B ²	0,38	1	0,38	0,35	0,5608
ABC	207,43	1	207,43	190,38	< 0,0001
Čista greška	12,03	13	0,93		
Ukupna korekcija	31813,83	25			

Molski odnos metanol:ulje i vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru, takođe, imaju značajan uticaj na prinos MEMK, ali je manji u odnosu na uticaj temperature reakcije. Na osnovu *F*-vrednosti, može se zaključiti da vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru ima veći uticaj na prinos MEMK u odnosu na molski odnos metanol:ulje. Statistički značajniji uticaj temperature i vremena zadržavanja reakcione smeše na prinos MEMK u odnosu na molski odnos metanol:ulje zapazili su i Sakthivel i sar. (2013). Prinos MEMK na izlazu iz reaktora je veći pri dužem vremenu zadržavanja reakcione smeše u reaktoru. Ovi rezultati se slažu sa rezultatima Co i sar. (2011) o statistički pozitivnom uticaju vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru na

prinos MEMK. Rezultati istraživanja uticaja vremena trajanja reakcije na prinos MEMK u šaržnim uslovima izvođenja heterogeno katalizovane metanolize ulja su kontradiktorni. Na jednoj strani, statistički pozitivan i značajan uticaj vremena trajanja reakcije na prinos MEMK zabeležili su Abdullah i sar. (2009), Konedo i sar. (2009) i Nakatani i sar. (2009). Na drugoj strani, Hameed i sar. (2009a) su zaključili da vreme trajanja reakcije nema značajan uticaj na prinos MEMK u metanolizi palminog ulja katalizovane KF/ZnO.

Od kvadrata individualnih faktora samo kvadrat vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru nema statistički značajan uticaj na prinos MEMK. Kvadrat temperature je izostavljen u analizi jer se radi o nepotpunom faktorijelnom planu 3^3 , prema kome se temperatura menja na dva nivoa (tabela 7.4). U istraživanju metanolize ulja *Jatropha curcas* u reaktoru sa nepokretnim slojem kiselog katalizatora (Sakthivel i sar., 2013) utvrđeno je da kvadrat vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru i molski odnos metanol:ulje imaju statistički značajan uticaj na prinos MEMK, dok uticaj kvadrata temperature nije statistički značajan.

Povećanjem molskog odnosa metanol:ulje postižu se veći prinosi MEMK, jer višak metanola pomera ravnotežu u smeru nastajanja MEMK. Ovi rezultati se slažu sa većinom rezultata statističke analize heterogene katalizovane metanolize ulja u šaržnim uslovima (Abdullah i sar., 2009; Konedo i sar., 2009; Zanette i sar., 2011). Povećanje prinosa metil estara usled povećanja molskog odnosa metanol:ulje zapaženo je u slučaju kontinualne metanolize izvedene u rotirajućem reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora (K/ γ -Al₂O₃) (Chen i sar., 2011). Prema rezultatima Zabeti i sar. (2010), molski odnos metanol:ulje nema značajan uticaj na prinos metil estara ili, drugim rečima, povećanje molskog odnosa od 6:1 do 24:1 ne utiče na prinos metil estara palminog ulja u šaržnim uslovima. Negativan uticaj molskog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK utvrđen je za metanolizu sojinog ulja u prisustvu riblje krljušti (β -Ca₃(PO₄)₂) kao katalizatora (Chakraborty i sar., 2011) i metanolizu kokosovog ulja u reaktoru sa pakovanim slojem anjonske smole (Co i sar., 2011).

7.3.2.2. Modelovanje primenom višestruke regresije

U analizi eksperimentalno dobijenih vrednosti prinosa MEMK primenjen je model višestruke regresije koji odgovara polinomnoj jednačini drugog reda:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (7.12)$$

gde je: Y - odgovor ili odziv (zavisna promenljiva, tj. prinos MEMK), b_0 - koeficijent regresije, b_i i b_{ii} - linearni i kvadratni koeficijenti regresije, b_{ij} i b_{ijk} - koeficijent dvoparametarske i troparametarske interakcije ($i, j, k = 1, 2, 3$), a X_i - faktori (nezavisne promenljive, tj. početni molski odnos metanol:ulje (A), vreme zadržavanja reakcione smeše (B) i temperatura reakcije (C), respektivno).

Broj stepena slobode modela iznosi 9 i određuje broj članova regresione jednačine. Zbog toga je opšta regresiona jednačina redukovana za kvadratni član procesne promenljive X_2 , koji prema ANOVA analizi nema statistički značajan uticaj na prinos MEMK i X_3 koji je izostavljen u analizi jer se radi o nepotpunom faktorijskom planu 3^3 . Modifikovani oblik jednačine koji je korišćen za ispitivanje uticaja procesnih faktora i njihovih interakcija i modelovanje odziva, dat je sledećom jednačinom:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{11}X_1^2 \quad (7.13)$$

Parametri modela određeni su višestrukom nelinearnom regresijom korišćenjem nekodiranih i kodiranih faktora i prinosa MEMK iz tabele 7.5. Jednačine modela sa kodiranim i nekodiranim (stvarnim) faktorima su, respektivno:

$$Y = 63,32 + 6,47A + 7,71B + 34,98C + 4,15AB - 2,86AC - 6,22BC - 3,40A^2 - 5,69ABC \quad (7.14)$$

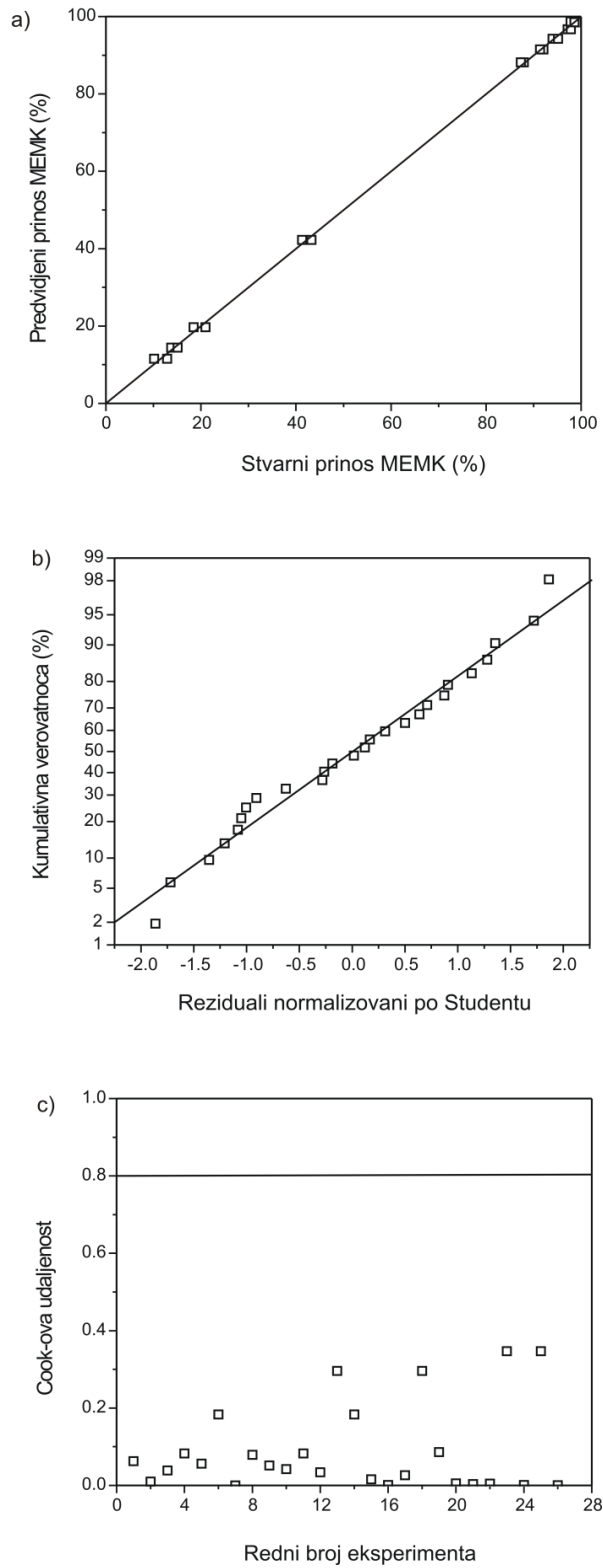
$$Y = -87,47 - 10,58A - 52,83B + 2,52C + 10,87AB + 0,24AC + 1,03BC - 0,094A^2 - 0,19ABC \quad (7.15)$$

Dobijeni model važi samo u razmatranom opsegu eksperimentalnih uslova. Prema modelu (jednačina 7.14), temperatura reakcije, vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru, molski odnos metanol:ulje i interakcija molskog odnosa metanol:ulje i vremena zadržavanja

reakcione smeše imaju sinergistički uticaj na povećanje prinosa MEMK na šta ukazuju pozitivne vrednosti koeficijenta ispred odgovarajućih članova. Ostali članovi dvoparametarske i troparametarske interakcije, kao i kvadratni član model imaju antagonistički uticaj na povećanje prinosa estara.

Kvalitet slaganja modela procenjen je na osnovu vrednosti odnosa F_{model} , verovatnoće p_{model} , koeficijenta determinacije (R^2), korigovanog koeficijenta determinacije ($adj. R^2$) i koeficijenta varijacije (C.V.). Prema ANOVA rezultatima, F_{model} -vrednost (3242,51) je mnogo veća od kritične vrednosti ($F_{0,05,9,16}=2,54$), a p -vrednost ovog modela je vrlo niska ($p < 0,0001$), što znači da je model statistički značajan u okviru 95 % nivoa poverenja. p -vrednost nedostatka fita od 0,1724 ukazuje da on nije značajan u odnosu na čistu grešku i da model zadovoljavajuće fituje eksperimentalne podatke. Vrednost R^2 od 0,9995 ukazuje da se model može koristiti sa odličnom preciznošću za predviđanje prinosa MEMK, jer se 99,95 % varijacija u prinosu MEMK može objasniti regresionim modelom, dok je samo 0,05 % ovih varijacija rezultat drugih nekontrolisanih faktora. Visoka vrednost $adj. R^2$ (0,9991) pokazuje, takođe, da se regresioni model može koristiti za predviđanje prinosa MEMK sa odličnom preciznošću. Poklapanje vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) i korigovanog koeficijenta determinacije ($adj. R^2$) ukazuje da primenjeni model ne obuhvata parametre koji nemaju značaj. Vrednost $pred.R^2$ iznosi 0,9982 i veoma se dobro slaže sa vrednošću $adj. R^2$, što znači da se modelom postiže veoma dobar fit podataka i procena odziva u ispitivanom opsegu eksperimentalnih uslova. Mala vrednost koeficijenta varijacije (1,42) pokazuje visok stepen preciznosti i pouzdanosti modela.

Grafički prikaz poređenja stvarnih vrednosti prinosa MEMK i vrednosti dobijenih primenom regresionog modela dat je na slici 7.11a. Na osnovu slike se može zaključiti da se predviđene i eksperimentalne vrednosti prinosa MEMK veoma dobro slažu, što potvrđuje i srednje relativno odstupanje između predviđenih i stvarnih vrednosti prinosa MEMK od $\pm 2,4$ % (26 podataka). Radi potvrđivanja adekvatnosti modela, određivano je da li reziduali prate normalnu raspodelu. Reziduali su, najpre normalizovani u odnosu na standardne devijacije (po Studentu), a zatim fitovani funkcijom normalne raspodele. Dobijena prava linija (slika 7.11b) ukazuje da se ne javlja problem normalnosti raspodele podataka, tj. rezultati ANOVA su validni. Vrednosti Cook-ove udaljenosti (slika 7.11c) su daleko manje od granične vrednosti od 0,8 i većina se nalazi u intervalu do 0,2, što ukazuje da u skupu podataka nema vrednosti koja leži iznad granične vrednosti.



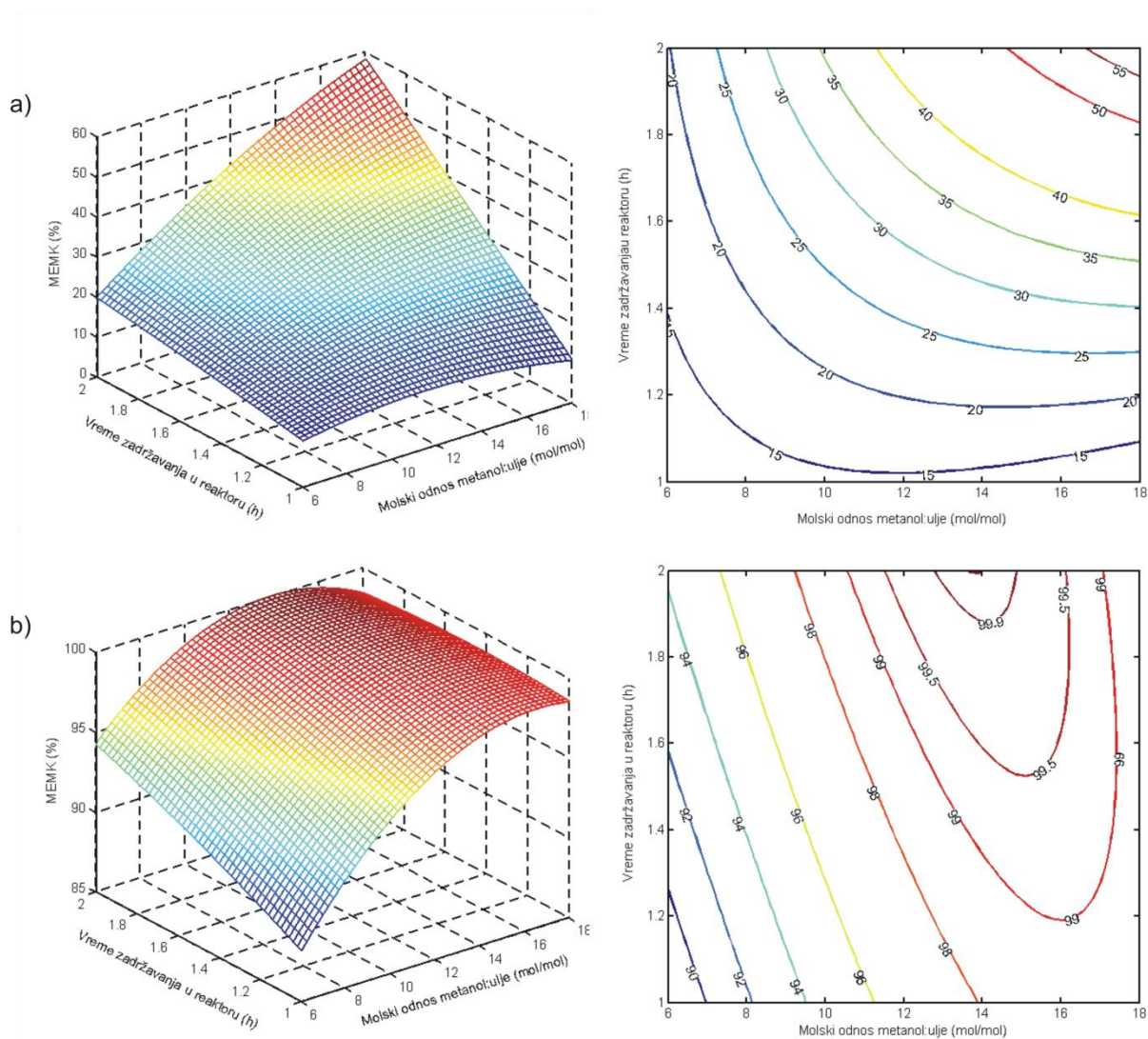
Slika 7.11 Poređenje stvarnih i predviđenih vrednosti MEMK (a), ocena normalne raspodele ostataka (b), Cook-ova udaljenost (c)

Slika 7.12 prikazuje površinu odziva i konture prinosa MEMK u funkciji od početnog molskog odnosa metanol:ulje i vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru na temperaturi odigravanja reakcije od 40°C (7.11a) i 60°C (7.11b). Ovakvim grafičkim prikazom moguće je odrediti i optimalne uslove za postizanje maksimalnog prinosa MEMK. Takođe, na osnovu kontura prinosa moguće je razumeti uticaje interakcija između promenljivih i određivanje njihovog optimalnog nivoa. Na osnovu površine odziva može se zaključiti da se prinos MEMK povećava sa povećanjem temperature reakcije, vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru i molskog odnosa metanol:ulje.

Na nižoj temperaturi reakcije (40°C) uticaj molskog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK nije značajan pri kraćem vremenu zadržavanja reakcione smeše u reaktoru (slika 7.12a). Ovakav uticaj je najverovatnije posledica manje količine adsorbovanih molekula metanola i TAG na aktivnoj površini čvrstog katalizatora zbog bržeg prolaza reakcione smeše kroz nepokretan sloj katalizatora. Pri dužem vremenu zadržavanja reakcione smeše u reaktoru povećanje molskog odnosa metanol:ulje ima značajniji uticaj na prinos MEMK zbog pozitivnog uticaja interakcije molskog odnosa i vremena zadržavanja reakcione smeše (jednačina 7.14). U ovom slučaju se ostvaruje duži kontakt između aktivne površine čvrstog katalizatora i molekula reaktanata, pri čemu je veća verovatnoća adsorbovanja molekula metanola i TAG.

Na višoj temperaturi reakcije (60°C) može se, takođe, uočiti pozitivan uticaj interakcije molskog odnosa metanol:ulje i vremena zadržavanja reakcione smeše (jednačina 7.14) na prinos MEMK. Prinos MEMK se povećava sa povećanjem molskog odnosa metanol:ulje od 6:1 do približno 14:1 i vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru od 1 do 2 h (slika 7.12b). Povećanjem molskog odnosa iznad ove vrednosti, prinos MEMK dostiže plato od oko 98 % pri kraćem vremenu zadržavanja smeše u reaktoru, dok pri dužem vremenu zadržavanja prinos MEMK čak i opada, najverovatnije usled povratne reakcije (Hameed i sar., 2009b). Ovakav odziv je posledica negativnog uticaja interakcije vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru i temperature reakcije na prinos MEMK koji je značajniji u odnosu na pozitivan uticaj molskog odnosa metanol:ulje i vremena zadržavanja reakcione smeše (jednačina 7.14). Sakthivel i sar. (2013) su, takođe, zapazili da pri većem molskom odnosu metanol:ulje i dužem vremenu zadržavanja reakcione smeše u reaktoru sa nepokretnim slojem kiselog katalizatora dolazi do opadanja prinosa MEMK usled povratne reakcije.

Prema modelu, optimalni uslovi kontinualne metanolize ulja suncokreta katalizovane negašenim krečom su molski odnos metanol:ulje od 13,75:1, vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru od 2 h i temperatura reakcije od 60 °C, pri kojima se postiže najveći prinos MEMK od 99,9 %. Predviđeni maksimalni prinos je nešto veći od eksperimentalne vrednosti (97,85 %) pri istim reakcionim uslovima.



Slika 7.12 Površina odziva i konture prinosa MEMK u funkciji molskog odnosa metanol:ulje i vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru na temperaturi 40°C (a) i 60°C

7.3.2.3. Analiza uticaja veličine čestice negašenog kreča na prinos MEMK

U cilju ispitivanja uticaja veličine čestica katalizatora na prinos MEMK izvedeni su eksperimenti metanolize ulja suncokreta katalizovane različitim frakcijama čestica negašenog kreča: od 1 do 2 mm, 2 do 3,15 mm i 3,15 do 5 mm. Pri tome, zapremina sloja katalizatora u reaktoru je bila ista (420 cm^3). Ispitivanja su izvedena pri optimalnim uslovima koji su određeni primenom regresionog modela, i to: molski odnos metanol:ulje - 13,75:1, vreme zadržavanja reakcione smeše - 2 h i temperature - $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Eksperimenti sa svakom frakcijom čestica negašenog kreča ponovljeni su 2 puta. Srednje vrednosti prinosa MEMK postignuti primenom različitih frakcija veličina čestica katalizatora prikazani su u tabeli 7.7. Jasno se zapaža da veličina čestica katalizatora ne utiče na prinos MEMK. Da veličina čestica negašenog kreča nema uticaj na prinos MEMK, provereno je Duncan-ovim testom. Ovaj test je pokazao da razlike između prinosa MEMK dobijenih korišćenjem različitih veličina čestica negašenog kreča nisu značajne, odnosno da se statistički ne razlikuju, čime je potvrđeno da veličina čestica katalizatora ne utiče na prinos MEMK. Prema Xiao i sar. (2010), ukoliko se stepen konverzije ne menja sa promenom veličine čestice katalizatora, unutrašnji otpor prenosa mase tečna-čvrsta faza je zanemarljiv, što je u skladu sa činjenicom da je kalcinirani negašeni kreč mezoporozan materijal i da veličina čestica ne utiče na prinos MEMK. Ovi rezultati se slažu sa rezultatima istraživanja metanolize ulja uljane repice katalizovane negašenim krečom dobijenog kalcinacijom krečnog kamena, gde je uočeno da veličina čestica nema značajnog uticaja na prinos MEMK (Kouzu i sar., 2009b). U slučaju metanolize ulja suncokreta u reaktoru sa nepokretnim slojem CaO sa kapanjem tečnosti dobijeni su suprotni rezultati (Son i Kusakabe, 2011). Povećanje veličina čestica CaO od 1-2 do 2-3 mm značajno utiče na smanjenje prinosa MEMK. Ovakav uticaj je objašnjen promenom vremena kontakta kapi ulja i katalizatora. Povećanjem veličina čestica povećava se međuprostor između čestica, čime se smanjuje vreme kontakta TAG i katalizatora.

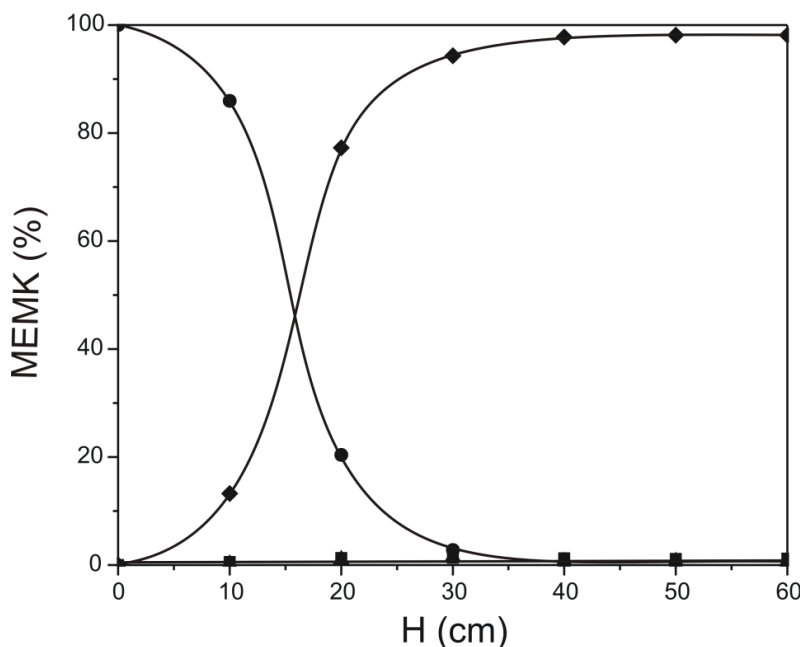
Tabela 7.7 Prinos MEMK za različite veličine čestica negašenog kreča

Veličina čestice, mm	Prinos MEMK ^a , %
1 - 2	97,72 ± 0,20
2 - 3,15	97,85 ± 0,27
3,15 - 5	97,39 ± 0,40

^aSrednja vrednost ±standardna devijacija.

7.3.3. ANALIZA REAKCIJE METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA U REAKTORU SA NEPOKRETNIM SLOJEM KATALIZATORA

Promena sastava reakcione smeše sa visinom sloja katalizatora u toku reakcije pri molaskom odnosu metanol:ulje 12:1 i specifičnom masenom protoku reakcione smeše od $0,188 \text{ kg}_{\text{reakcione smeše}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{kat}})$, što odgovara vremenu zadržavanja reakcione smeše u reaktoru od 2 h prikazana je na slici 7.13. Ova ispitivanja su sprovedena u segmentnom reaktoru. Kao i kod reakcije metanolize u šaržnim uslovima, uočava se sigmoidna promena sastava reakcione smeše, tj. sadržaja MEMK i TAG, koja se dešava u tri reakcione zone. U najnižoj, početnoj zoni (približno od 1/3 visine reaktora), blizu uvođenja reaktanata u reaktor, ne dolazi do značajne promene sastava reakcione smeše, što se može pripisati maseno-prenosnim ograničenjima karakterističnih za početni period šaržne reakcije. U srednjoj zoni reaktora (približno od 1/3 do 1/2 visine reaktora), sastav reakcione smeše se naglo menja, što odgovara periodu šaržne reakcije u pseudohomogenim uslovima, kada brzina reakcije metanolize limitira brzinu ukupnog procesa. U trećem delu reaktora (približno od polovine reaktora do izlaza iz njega), reakcioni sistem se približava ravnoteži.

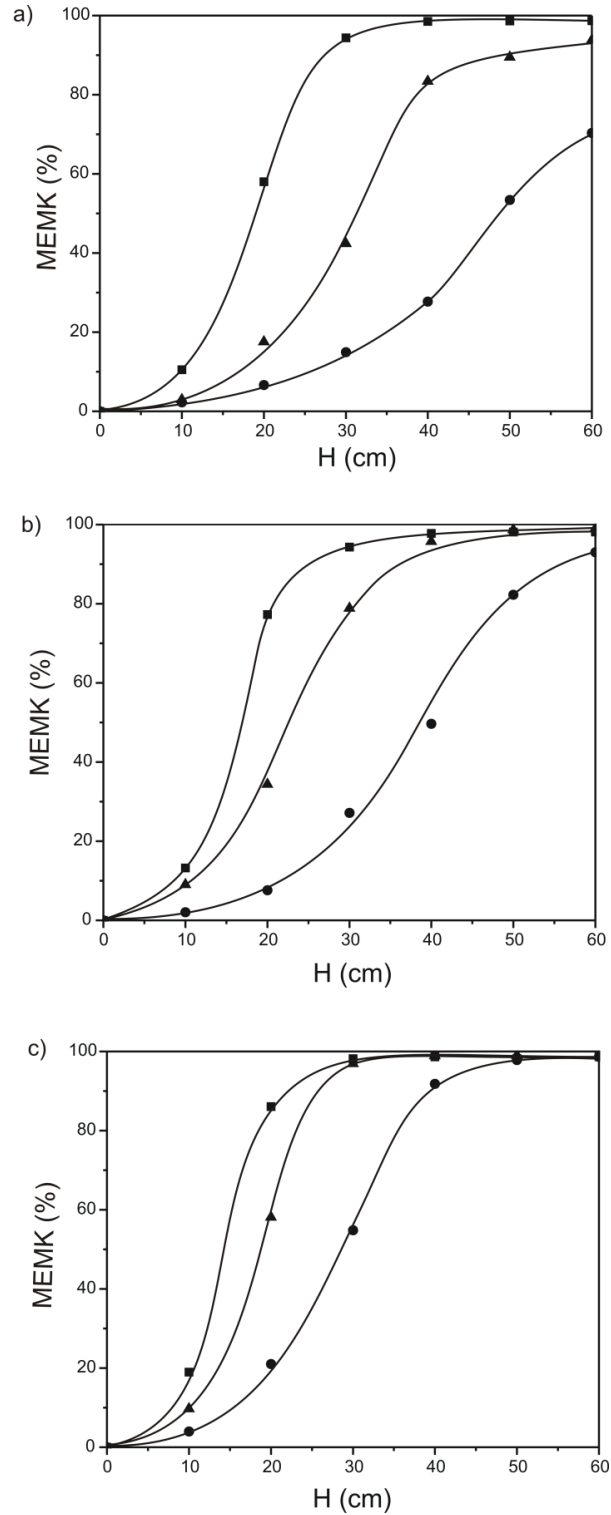


Slika 7.13 Promena sastava reakcione smeše sa visinom sloja negašenog kreča (molaski odnos metanol:ulje 12:1; specifični maseni protok reakcione smeše $0,188 \text{ kg}_{\text{reakcione smeše}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{kat}})$; TAG - ●; MAG - ▲; DAG - ■; MEMK - ◆)

7.3.3.1. Uticaj specifičnog masenog protoka reaktanata na sintezu MEMK

Promena sadržaja MEMK sa visinom nepokretnog sloja katalizatora, pri različitim specifičnim masenim protocima reakcione smeše, odnosno, vremenima zadržavanja reakcione smeše u reaktoru i različitim molskim odnosima metanol:ulje, prikazana je na slici 7.14. Pri konstantnom molskom odnosu metanol:ulje 6:1 i najvećem specifičnom masenom protoku reakcione smeše, $0,376 \text{ kg}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{kat}})$ (vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru od 1 h) ne dolazi do potpune konverzije TAG. Pri manjim specifičnim protocima reakcione smeše, prinos MEMK raste na svim visinama reaktora. Potpuna konverzija TAG se postiže pri specifičnom masenom protoku od $0,188 \text{ kg}_{\text{reakcione smeše}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{kat}})$ (vreme zadržavanja smeše u reaktoru od 2 h), kao posledica dužeg vremena kontakta reaktanata i katalizatora pri manjem specifičnom protoku reakcione smeše. Ispitivanjem uticaja protoka reakcione smeše na prinos MEMK, Noshadi i sar. (2012) i Ren i sar. (2012) su, takođe, zaključili da se pri manjem protoku reakcione smeše postiže veći prinos MEMK. Prema ispitivanjima Halder i sar. (2014), prinos MEMK povećava se manje ili više linearno sa povećanjem vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora nezavisno od temperature reakcije. Povećanje prinosa MEMK pri dužem vremenu zadržavanja ulja u reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora i kapanjem tečnosti zabeleženo je, takođe, u istraživanjima Meng i sar. (2013) i Son i Kusakabe (2011).

Na osnovu slike 7.14 može se zaključiti da se ravnoteža reakcije postiže na manjoj visini reaktora pri manjem specifičnom masenom protoku reakcione smeše i većem molskom odnosu metanol:ulje. Ovakav rezultat je posledica kombinovanog efekta dužeg vremena kontakta reaktanata i katalizatora pri manjem specifičnom protoku reakcione smeše i uticaja veće koncentracije metanola na povećanje brzine direktne reakcije. Da prinos MEMK zavisi od visine sloja katalizatora i vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru zabeležili su i Feng i sar. (2011). Takođe, može se uočiti (slika 7.14c) da se pri manjim specifičnim masenim protocima reakcione smeše ($0,188$ i $0,260 \text{ kg}_{\text{reakcione smeše}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{kat}})$), koji odgovaraju vremenima zadržavanja smeše od 1,5 i 2 h i molskom odnosu metanol:ulje 18:1, postiže potpuni stepen konverzije TAG na istoj visini sloja katalizatora.

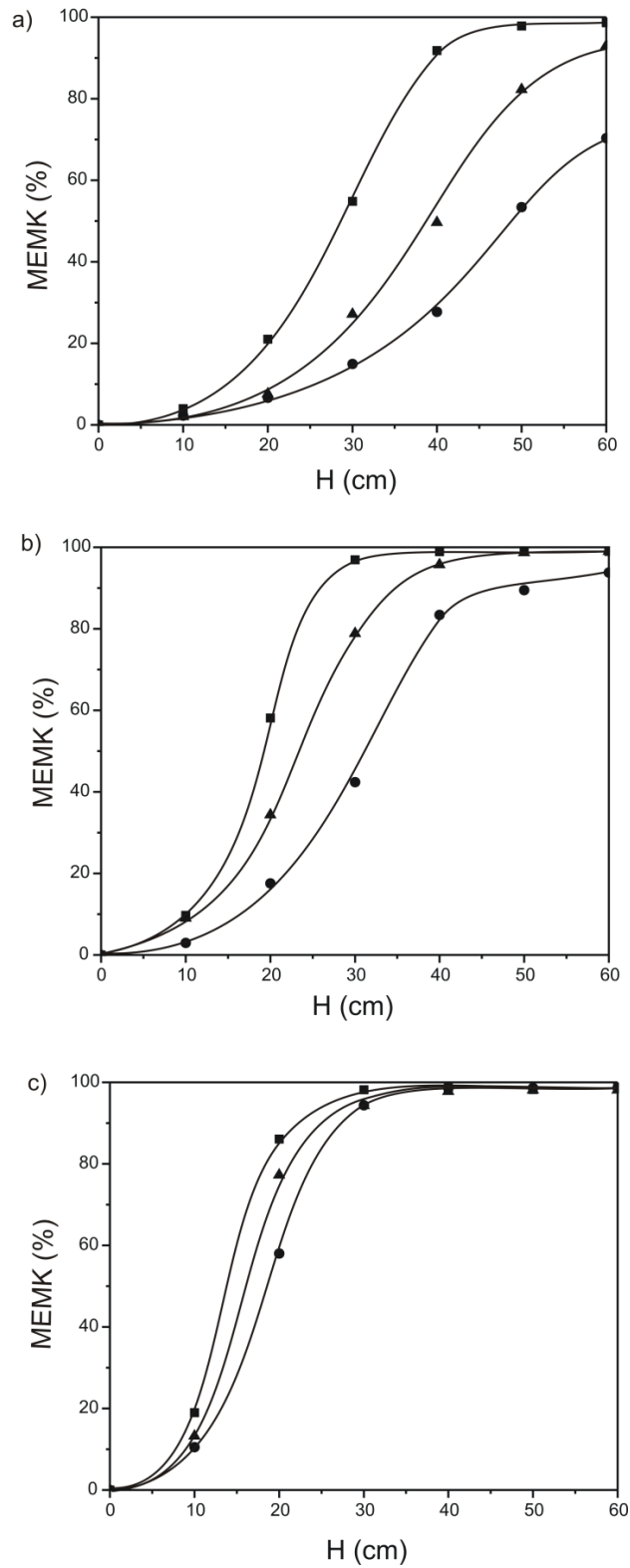


Slika 7.14 Uticaj specifičnog masenog protoka reakcione smeše (●-0,376; ▲-0,250; ■-0,188 kg_{reakcione smeše}/(h·kg_{kat})) na prinos MEMK na različitim visinama reaktora pri različitom molskom odnosu metanol:ulje i temperaturi 60 °C: (a) 6:1, (b) 12:1 i (c) 18:1

7.3.3.2. Uticaj molskog odnosa metanol:ulje na sintezu MEMK

Uticaj molskog odnosa metanol:ulje na promenu sadržaja MEMK sa visinom reaktora pri konstantnom specifičnom masenom protoku reakcione smeše prikazan je na slici 7.15. Generalno, prinos MEMK raste sa povećanjem molskog odnosa metanol:ulje od 6:1 do 18:1. Do istih zaključaka došli su Chen i sar. (2011), Feng i sar. (2011), Hsieh i sar. (2010), Ren i sar. (2012) i Xiao i sar. (2012) u istraživanjima metanolize ulja u kontinualnim uslovima. Feng i sar. (2011) su pokazali da pri povećanju masenog odnosa metanol:ulje od 0,35:1 do 1,25:1 raste prinos MEMK. Ovakav uticaj molskog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK se može objasniti povećanjem pogonske sile adsorpcije metanola na površini katalizatora usled povećanja molskog odnosa, što favorizuje reakciju metanolize (Arzamendi i sar., 2007). Prema rezultatima Ren i sar. (2012), prinos MEMK raste sa povećanjem molskog odnosa metanol:ulje, ali samo do određene vrednosti, nakon čega dalje povećanje molskog odnosa metanol:ulje dovodi do opadanja prinosa MEMK. Takođe, Sakthivel i sar. (2013) su pokazali da povećanje molskog odnosa metanol:ulje do 18:1 povećava prinos MEMK, ali povećanje molskog odnosa iznad ove vrednosti smanjuje prinos MEMK. Sa druge strane, Ketcong i sar. (2013) navode da je za izvođenje reakcije u reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora potreban veći molski odnos metanol:ulje kada se radi o veoma malim protocima reaktanata, jer usled laminarnog protoka ulja i metanola maseni prenos između dve tečne (reaktanti) i čvrste faze (katalizator) je smanjen, pri čemu može doći do akumulacije DAG, MAG i glicerola na hidrofилnu površinu katalizatora u toku reakcije, koja mogu da dovedu do njegove deaktivacije. Upotrebom veće količine metanola, glicerol i intermedijerna jedinjenja sa površine katalizatora se ispiraju i rastvaraju, oslobađajući aktivne centre katalizatora, što doprinosi održavanju katalitičke aktivnosti katalizatora.

Osim povećanja prinosa MEMK, sa povećanjem molskog odnosa metanol:ulje ravnoteža reakcije se postiže na manjoj visini sloja katalizatora. Tako na primer, pri molskom odnosu metanol:ulje 18:1 ravnoteža reakcije je postignuta na visini sloja katalizatora od 30 cm (slika 7.15c). Uticaj molskog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK se smanjuje pri dužem vremenu zadržavanja smeše u reaktoru, odnosno manjem specifičnom protoku reakcione smeše. Tako, pri konstantnom specifičnom protoku reakcione smeše od $0,188 \text{ kg}_{\text{reakcione smeše}}/(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}})$ postignuta je potpuna konverzija TAG na visini sloja katalizatora od 40 cm pri svim molskim odnosima metanol:ulje (slika 7.15c).



Slika 7.15 Uticaj molskog odnosa metanol:ulje (●-6:1; ▲-12:1; ■-18:1) na prinos MEMK za različite specifične masene protoke (a) 0,376, (b) 0,250 i (c) 0,188 kg_{reakcione smeše}/(h·kg_{kat})

7.3.4. MODELOVANJE REAKCIJE METANOLIZE U KONTINUALNIM USLOVIMA

Za modelovanje reakcije metanolize izvedene u kontinualnim uslovima usvojeno je idealno klipno proticanje na osnovu (Perego i Peratello, 1999):

- odnosa prečnika reaktora i veličine čestica, $\frac{D}{d_p} > 10$; i
- odnosa visine sloja katalizatora i veličina čestica, $\frac{H}{d_p} > 100$.

U modelovanju je primenjena jednačina za brzinu reakcije koja je izvedena na osnovu ispitivanja u šaržnim uslovima:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_m \cdot \frac{c_A}{K+c_A} \cdot (c_{R0} + c_R) \quad (7.16)$$

gde je τ - vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru.

Parametri modela k_m , K i c_{R0} su određeni pomoću jednačine 7.16, čijim je preuređivanjem, nakon što su koncentracije TAG i MEMK izražene preko stepena konverzije TAG, dobijena diferencijalna jednačina 7.17:

$$\frac{dx_A}{d\tau} = k_m \cdot \frac{(1-x_A) \cdot (c_{R0} + 3 \cdot c_{A0} \cdot x_A)}{K + c_{A0} \cdot (1-x_A)} \quad (7.17)$$

Parametri modela k_m , K i c_{R0} su određeni pomoću jednačina 7.16 i 7.17 istim postupkom koji je korišćen kod modelovanja reakcije metanolize u šaržnom reaktoru.

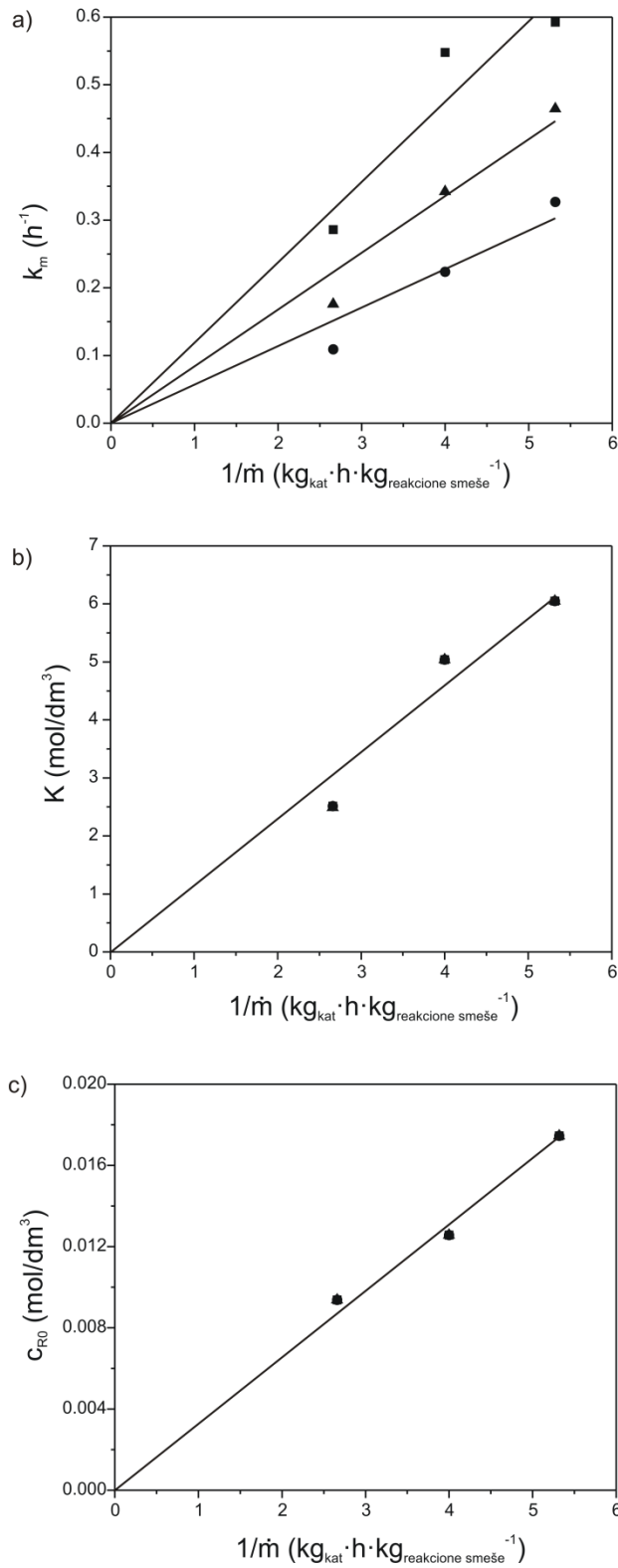
7.3.5. ANALIZA REZULTATA KINETIČKIH ISPITIVANJA

Određene vrednosti parametara k_m , K i c_{R0} date su u tabeli 7.8. Na slici 7.16 prikazana je njihova zavisnost od specifičnog masenog protoka reakcione smeše. Sa slike se može uočiti da se k_m , K i c_{R0} povećavaju sa smanjenjem specifičnog masenog protoka reakcione smeše. Koeficijenti pravca linearne zavisnosti k_m od $1/\dot{m}$ se povećavaju sa povećanjem molskog odnosa metanol:ulje. Ovo ukazuje da k_m zavisi i od molskog odnosa metanol:ulje. Linearna zavisnost parametara K ($R^2=0,993$) i c_{R0} ($R^2=0,999$) od specifičnog masenog protoka reakcione smeše je

predstavljena jednom pravom linijom, što ukazuje da ovi parametri zavise samo od specifičnog masenog protoka reakcione smeše (slika 7.16b i 7.16c).

Tabela 7.8 Izračunate vrednosti parametara k_m , K , c_{R0} za različite molske odnose metanol:ulje

Molski odnos metanol:ulje	Specifični maseni protok reakcione smeše ($\text{kg}_{\text{reakcione smeše}}/(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}})$)	k_m (min^{-1})	K (mol/dm^3)	c_{R0} (mol/dm^3)
6:1	0,376	0,109	2,515	0,009
	0,250	0,224	5,040	0,013
	0,188	0,327	6,050	0,017
12:1	0,376	0,176	2,488	0,009
	0,250	0,342	5,040	0,013
	0,188	0,465	6,050	0,017
18:1	0,376	0,286	2,515	0,009
	0,250	0,548	5,040	0,013
	0,188	0,592	6,050	0,017



Slika 7.16 Zavisnost k_m (a), K (b) i c_{R0} (c) od specifičnog masenog protoka reakcione smeše pri različitim molskim odnosima metanol:ulje: 6:1 -●; 12:1 -▲; 18:1 -■

S obzirom na to da k_m zavisi od specifičnog masenog protoka reakcione smeše i molskog odnosa metanol:ulje, a K i c_{R0} od specifičnog masenog protoka reakcione smeše, kinetički parametri se mogu izraziti sledećim funkcijama:

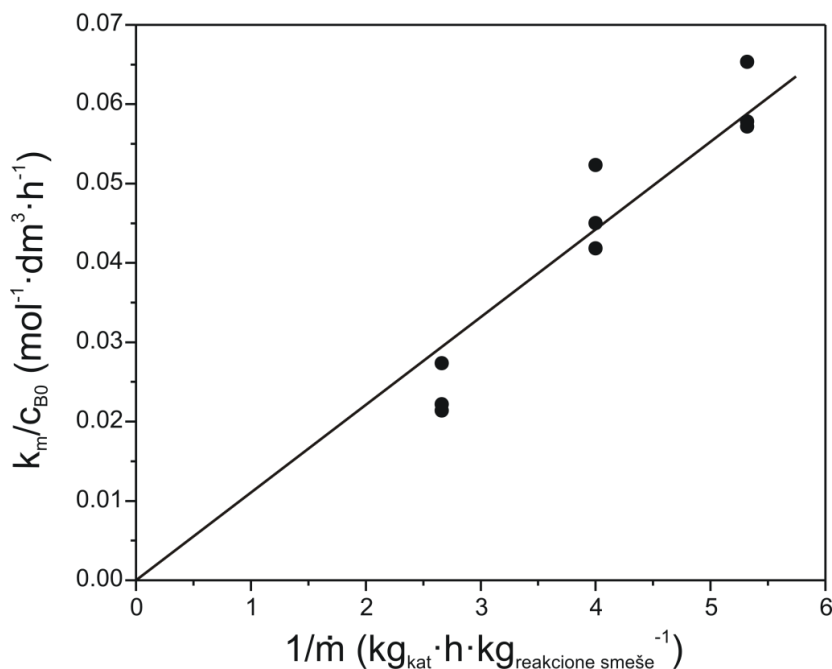
$$k_m = f\left(\frac{1}{\dot{m}}, c_{B0}\right) \quad (7.18)$$

$$K = f\left(\frac{1}{\dot{m}}\right) \quad (7.19)$$

$$c_{R0} = f\left(\frac{1}{\dot{m}}\right) \quad (7.20)$$

gde \dot{m} označava specifični maseni protok reakcione smeše, a c_{B0} početnu koncentraciju metanola.

Korelacijom k_m/c_{B0} i specifičnog masenog protoka reakcione smeše dobija se linearna zavisnost (slika 7.17) opravdana visokom vrednošću R^2 (0.987), čiji nagib predstavlja vrednost konstante brzine reakcije (k).



Slika 7.17 Zavisnost k_m/c_{B0} i specifičnog masenog protoka reakcione smeše pri svim molskim odnosima metanol:ulje

Jednačine 7.18, 7.19 i 7.20 mogu se sada napisati na sledeći način:

$$k_m = k \cdot \frac{1}{m} \cdot c_{B0} \quad (7.18)$$

$$K = K' \cdot \frac{1}{m} \quad (7.19)$$

$$c_{R0} = c'_{R0} \cdot \frac{1}{m} \quad (7.20)$$

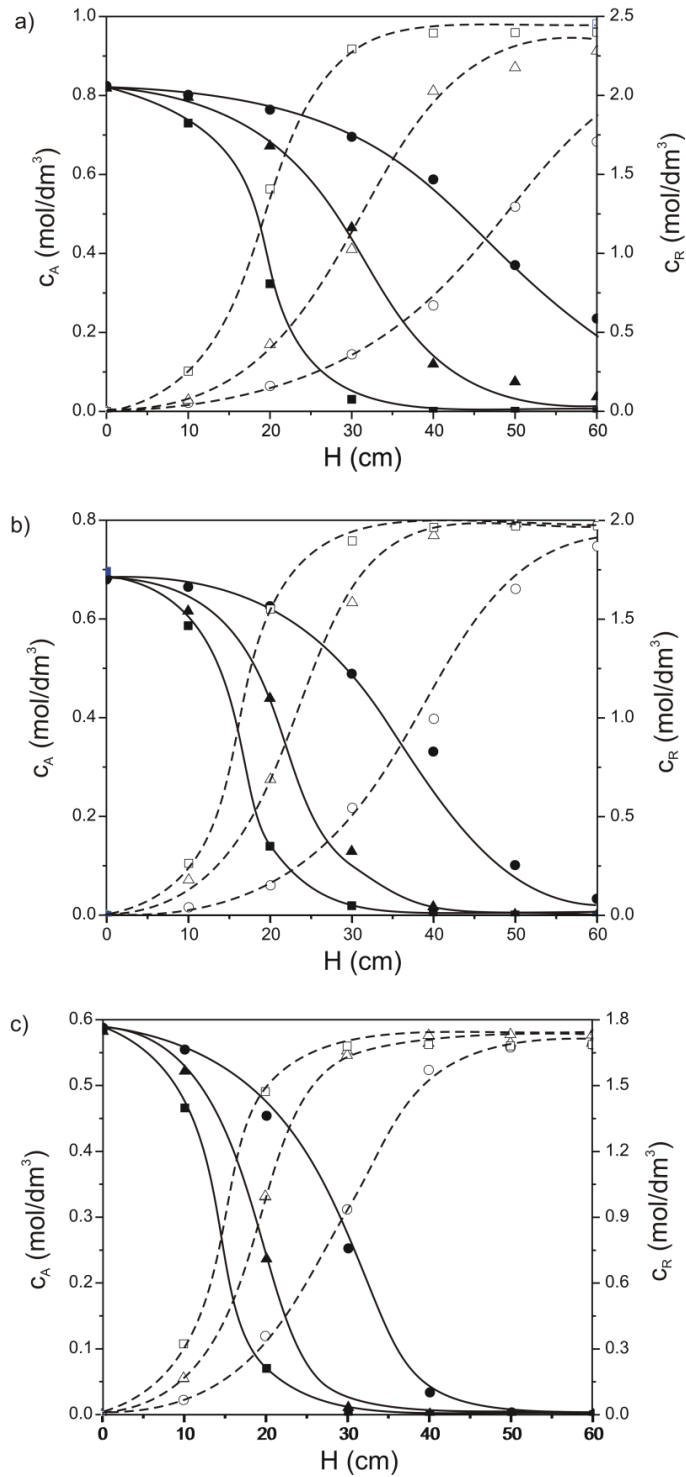
gde je: K' - mera afiniteta TAG prema aktivnim centrima katalizatora, a c'_{R0} - hipotetička početna koncentracija MEMK koja odgovara početnoj dostupnoj aktivnoj površini katalizatora.

Vrednosti k , K' i c'_{R0} iznose $0.0111 \text{ kg}_{\text{reakcione smeše}} \cdot \text{dm}^3 / (\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{mol} \cdot \text{h}^2)$, $1,1487 \text{ kg}_{\text{reakcione smeše}} \cdot \text{mol} / (\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h})$ i $0,00327 \text{ kg}_{\text{reakcione smeše}} \cdot \text{mol} / (\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h})$, respektivno.

Vrednosti parametara K i c_{R0} se razlikuju za reakciju izvedenu u šaržnim i kontinualnim uslovima. U kontinualnom postupku, specifični maseni protok reaktanata utiče na brzinu prenosa molekula TAG prema aktivnim centrima katalizatora usled čega se vrednost parametara K povećava sa smanjenjem specifičnog masenog protoka. Sa druge strane, u šaržnom postupku, reakcija metanolize se izvodi pri intenzivnom mešanju reakcione smeše koje sprečava difuziona ograničenja. Pošto efikasnost mešanja zavisi od koncentracije katalizatora i molskog odnosa metanol:ulje, vrednost parametara K se menja sa promenom koncentracije katalizatora koja zavisi od molskog odnosa metanol:ulje.

7.3.6. SIMULACIJA METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA U KONTINUALNIM USLOVIMA

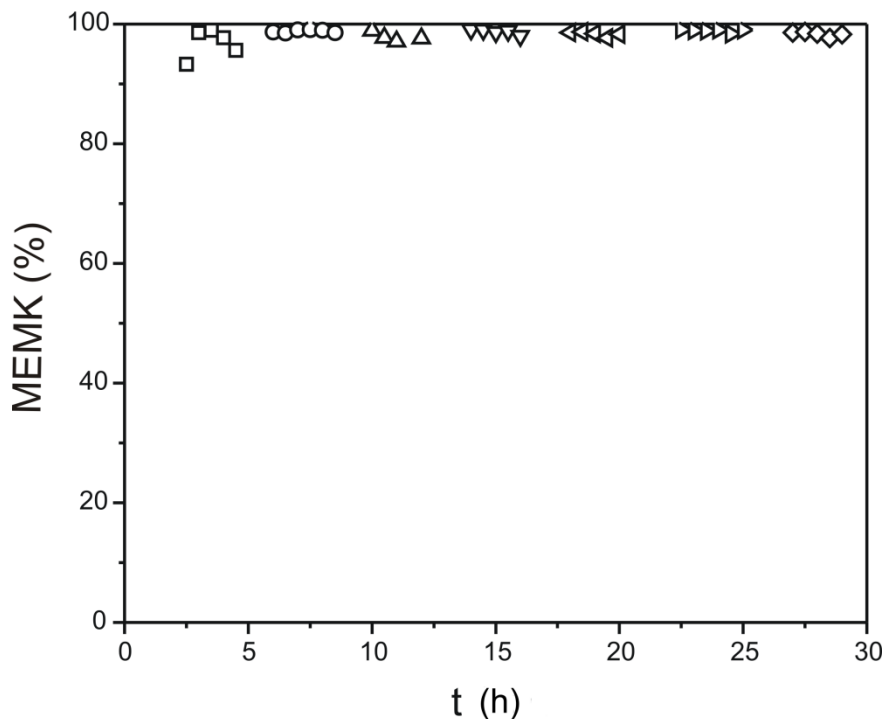
Grafički prikaz poređenja ekperimentalnih i izračunatih vrednosti koncentracija TAG i MEMK dat je na slici 7.18. Koncentracije TAG i MEMK su izračunate na osnovu jednačina 7.5 i 7.6, dok su vrednosti stepena konverzije TAG izračunate pomoću kompjuterskog programa na osnovu jednačine 7.17. Rezultati pokazuju veoma dobro slaganje ekperimentalnih i izračunatih podataka, što je potvrđeno vrednošću srednjeg relativnog odstupanja za stepen konverzije TAG koja iznosi $\pm 4,9 \%$ (na osnovu 53 podataka).



Slika 7.18 Poređenje koncentracija TAG i MEMK izračunatih primenom kinetičkog modela (TAG: —; MEMK: - - -) sa eksperimentalno dobijenim podacima (TAG- puni simboli, MEMK- prazni simboli) pri molskim odnosima metanol:ulje 6:1 (a), 12:1 (b) i 18:1 (c) (specifični maseni protok reakcione smeše, $\text{kg}_{\text{reakcione smeše}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{kat}})$: 0,376- ●; 0,250 - ▲; 0,188 - ■)

7.3.7. STABILNOST NEGAŠENOG KREČA KAO KATALIZATORA

U toku metanolize ulja suncokreta u koloni sa nepokretnim slojem negašenog kreča (veličine čestica od 2 do 3,15) na 60 °C, ostvaruje se visok prinos MEMK od $98,56 \pm 1,11$ % (slika 7.19), nezavisno od molskog odnosa metanol:ulje u opsegu 6:1 do 18:1 tokom 30 h rada (16 uzastopno ponovljenih reakcija), bez smanjenja katalitičke aktivnosti, što ukazuje na stabilnost katalizatora i mogućnost njegovog korišćenja u dužem vremenskom periodu bez regeneracije katalitičke aktivnosti. Međutim, katalizator nije moguće koristiti duže od 30 h jer dolazi do začepjenja sloja usled aglomeracije čestica (Kouzu i sar., 2009b), koje dovodi do zastoja u proticanju reakcione smeše. Pri izvođenju reakcije metanolize sa manjim česticama negašenog kreča (1-2 mm), do zastoja u protoku reakcione smeše dolazi već nakon 8 h rada, što ukazuje na brže zapušavanje šupljina u sloju čestica katalizatora. Do istog zaključka su došli i Kouzu i sar. (2009b) u istraživanjima metanolize ulja uljane repice u reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora (veličina čestica od 1 do 1,7 mm). Kao katalizator je korišćen CaO dobijen kalcinacijom krečnog kamena u samom reaktoru kolonskog tipa. Do aglomeracije čestica dolazi nakon 3 h trajanja procesa. Kao razlog aglomeracije čestica navodi se stvaranje Ca-digliceroksida, koji kristališe i povezuje čestice. U cilju sprečavanja aglomeracije čestica, reaktor je napunjen mešavinom katalizatora i indeferentnog medijuma (aktivni ugalj)u zapreminskom odnosu 1:2. Na ovaj način je katalizator upotrebljen u procesu od 10 uzastopnih reakcija, pri čemu nije zapaženo smanjenje katalitičke aktivnosti, što se zapaža pri izvođenju naredne reakcije primene katalizatora. U katalizi korišćenog ulja, katalizator je upotrebljen 17 puta bez smanjenja katalitičke aktivnosti, što ukazuje da sastav ulja možda utiče na proces aglomeracije (Kouzu i sar., 2009b). Upotrebom većih čestica katalizatora međučestične šupljine se povećavaju za čije zapušavanje je potrebno duže vreme, odnosno do pojave aglomeracije dolazi sporije. Katalizator koji je dobijen stvaranjem spoljašnjeg sloja Ca-digliceroksida na CaCO_3 ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3/\text{CaCO}_3)$) upotrebljen 5 puta u kontinualnom postupku metanolize ulja soje (Hsieh i sar., 2010). Pre svakog ciklusa, katalizator i reaktor su ispirani 2-propanolom. Uočeno je neznatno smanjenje katalitičke aktivnosti. Dobru stabilnost pokazao je i katalizator, koji dobijen mešanjem kalcinisanog krečnog kamena sa smešom $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i Al_2O_3 , u toku 25 h metanolize palminog ulja u reaktoru sa nepokretnim slojem (Ketcong i sar., 2013).



Slika 7.19 Prinos MEMK u toku uzastopnog izvođenja reakcije metanolize ulja suncokreta katalizovane negašenim krečom veličine čestica 2-3,15mm na 60 °C u ispitivanom opsegu reakcionih uslova(□-6:1, 2 h; ○- 12:1, 2 h; △- 12:1, 1 h; ▽- 12:1, 1,5 h; ◁- 18:1, 1 h; ▷- 18:1, 2h; ◇- 18:1, 1,5 h)

Negativna strana primene negašenog kreča je njegovo izluživanje u toku reakcije. Sadržaj jona Ca^{2+} u MEMK, koji su dobijeni pri upotrebi negašenog kreča veličine čestica 2-3,15 mm, iznosi 38 ppm. Određeni sadržaj jona Ca^{2+} je nešto manji od sadržaja (40 ppm) određenog u MEMK ulja uljane repice dobijene kontinualnim postupkom (Kouzu i sar., 2009b), a mnogo manje u odnosu na sadržaj (139 ppm) određenog u MEMK dobijenih šaržnim postupkom metanolize sojinog ulja (Kouzu i sar., 2009a). Takođe, određeni sadržaj jona Ca^{2+} pokazuje da je izluživanje negašenog kreča značajno manje u odnosu na izluživanje komercijalnog CaO nakon drugog ciklusa šaržne reakcije metanolize suncokretovog ulja (325 ppm) (Verziu i sar., 2011). Izluživanje CaO može se objasniti transformacijom aktivne faze katalizatora (Kouzu i sar., 2009a). Na početku reakcije, prisustvo jona Ca^{2+} potiče od rastvaranja CaO u manjoj količini, dok do značajnog izluživanja dolazi usled transformacije CaO u Ca-digliceroksid, pri čemu dolazi do izdvajanja vode koja hidrolizuje nastali Ca-digliceroksid. Takođe, na izluživanje

katalizatora ima uticaj i prisustvo SMK (Kouzu i sar., 2009a). S obzirom na to da je za sintezu MEMK suncokretovog ulja u prisustvu negašenog kreča korišćeno rafinisano jestivo ulje suncokreta određeni, sadržaj jona Ca^{2+} ne potiče od rastvorljivih Ca-sapuna koji mogu da nastanu u reakciji Ca-digliceroksida i SMK. Međutim, joni Ca^{2+} u reakcionoj smeši mogu da potiču od Ca-sapuna nastalih reakcijom saponifikacije SMK koje nastaju hidrolizom TAG i MEMK (Alba-Rubio i sar., 2012).

Sadržaj Ca^{2+} jona u smeši MEMK je limitiran specifikacijama standarda kvaliteta biodizela EN 14214. Uklanjanje jona Ca^{2+} iz smeše MEMK do vrednosti koja je standardom prihvatljiva, može se postići upotrebom jonoizmenjivačke smole (Kouzu i sar., 2009a; Kouzu i sar., 2009b) ili ispiranjem metilestarskog sloja smešom čvrstog Na_2CO_3 i metanola, a zatim vodom (Alba-Rubio i sar., 2012).

ZAKLJUČAK

Metanoliza ulja suncokreta katalizovana negašenim krečom ispitivana je u šaržnim i kontinualnim uslovima. Istraživanja izvedena u šaržnom reaktoru imala su za cilj ispitivanje katalitičke aktivnosti kalcinisanog negašenog kreča i utvrđivanje uticaja početnog molskog odnosa i količine katalizatora na brzinu heterogeno katalizovane reakcije metanolize ulja suncokreta i prinos MEMK. Negašeni kreč pokazuje dobru katalitičku aktivnost, a pri tom je jeftiniji u odnosu na komercijalni CaO. Sigmoidna zavisnost promene sastava reakcione smeše u toku reakcije ukazuje na promenu brzine reakcije sa napredovanjem reakcije. Na početku, brzina reakcije je spora usled maseno-prenosnih ograničenja u trofaznom sistemu (metanol-ulje-čvrst katalizator). Zatim sledi period brže reakcije, nakon koga brzina reakcije opada zbog približavanja ravnoteži. Brzina reakcije metanolize suncokretovog ulja se povećava sa povećanjem količine katalizatora usled povećanja čvrstih čestica u reakcionoj smeši, a samim tim i aktivnih centara na njenoj površini, što doprinosi povećanju brzine prenosa mase TAG. Povećanje količine katalizatora iznad 5 % (računato u odnosu na masu ulja) pri početnom molskom odnosu metanol:ulje 18 :1 nema uticaja na ukupnu brzinu reakcije.

Uticaj molskog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK zavisi od količine katalizatora. Pri manjim količinama katalizatora (1 i 2,5 %, u odnosu na masu ulja), sa povećanjem molskog odnosa od 6:1 do 12:1 početni period spore reakcije traje duže, što se može objasniti smanjenjem koncentracije katalizatora zbog povećanja zapremine reakcione smeše. Sa daljim povećanjem količine metanola, početni period spore reakcije se skraćuje pri količini katalizatora od 1 % zbog efikasnijeg mešanja reakcione smeše zbog manje gustine i viskoznosti, dok pri količini od 2,5 % nema uticaja na brzinu reakcije i prinos MEMK. Početni molski odnos metanola:ulje ne utiče na brzinu reakcije i prinos MEMK pri većim količinama katalizatora (5 i 10 %).

Ispitivanja metanolize suncokretovog ulja u jednostepenom reaktoru sa nepokretnim slojem negašenog kreča kao katalizatora imala su za cilj razvijanje kontinualnog postupka sinteze MEMK, definisanje značajnosti uticaja reakcionih uslova (temperature, početnog molskog odnosa metanol:ulje i vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru) i njihovih interakcija na prinos MEMK, kao i određivanje optimalnih reakcionih uslova za postizanje maksimalnog prinosa MEMK. Pored toga utvrđen je i uticaj veličine čestica katalizatora na prinos MEMK i praćeno izluživanje katalizatora u reakcionoj smeši. Najveći statistički

značajni uticaj na prinos MEMK ima temperatura, a zatim vreme zadržavanja reakcione smeše i molski odnos metanol:ulje.

Fitovanjem eksperimentalno dobijenih vrednosti prinosa MEMK primenom regresionog modela koji odgovara polinomnoj jednačini drugog reda dobija se veoma dobro slaganje između eksperimentalnih i predviđenih vrednosti prinosa MEMK. Grafičkom interpretacijom polinomne jednačine drugog reda ukazano je na moguće interakcije između promenljivih i definisani su optimalni uslovi za postizanje maksimalnog prinosa MEMK. Na osnovu površine odziva se zaključuje da se prinos MEMK se povećava sa povećanjem temperature reakcije, vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru i molskog odnosa metanol:ulje. Na nižoj temperaturi reakcije uticaj molskog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK je izraženiji i zavisi od vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru. Na višoj temperaturi reakcije (60°C) prinos MEMK povećava sa povećanjem molskog odnosa metanol:ulje od 6:1 do približno 14:1 i vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru od 1 do 2 h. Povećanjem molskog odnosa iznad ove vrednosti, prinos MEMK dostiže plato pri kraćem vremenu zadržavanja smeše u reaktoru, dok pri dužem vremenu zadržavanja prinos MEMK opada. Prema modelu, optimalni uslovi kontinualne metanolize ulja suncokreta katalizovane negašenim krečom su molski odnos metanol:ulje od 13,75:1, vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru od 2 h i temperatura reakcije od 60 °C, pri čemu se predviđa prinos MEMK od 99,9 %.

Veličina čestica negašenog kreča u opsegu od 1 do 5 mm nema uticaj na prinos MEMK. Sadržaj Ca^{2+} jona u metilestarskoj fazi je iznad vrednosti propisane standardom EN 14214, tako da dobijena smeša MEMK u kontinualnom postupku metanolize suncokretovog ulja katalizovane negašenim krečom zahteva prečišćavanje.

Praćenjem kinetike metanolize suncokretovog ulja u kontinualnom segmetnom reaktoru utvrđen je uticaj početnog molskog odnosa metanol:ulje, specifičnog masenog protoka reakcione smeše, odnosno vremena zadržavanja reakcione smeše u reaktoru na brzinu reakcije i prinos MEMK. Prinos MEMK se povećava sa smanjenjem specifičnog masenog protoka, pri čemu se smanjuje visina sloja katalizatora pri kojoj se postiže potpuna konverzija TAG. Povećanju prinosa MEMK i smanjenu potrebne visine katalizatora doprinosi i povećanje molskog odnosa metanol:ulje.

Razvijeni model koji obuhvata promenljivi mehanizam i autokatalitičko ponašanje reakcije uspešno opisuje kinetiku heterogene katalizovane metanolize u šaržnim i kontinualnim uslovima. Prividna konstanta brzine reakcije metanolize izvedene u šaržnim uslovima zavisi od koncentracije katalizatora i molskog odnosa metanol:ulje, dok u

kontinualnim uslovima, prividna konstanta brzine reakcije zavisi od specifičnog masenog protoka reakcione smeše i molskog odnosa metanol:ulje. Na osnovu uočenih linearnih zavisnosti određene su konstante brzine reakcije metanolize.

LITERATURA

Abreu F.R., Alvez M.B., Macêdo C.C.S., Zara L.F., Suarez P.A.Z., New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 227 (2005) 263-267.

Abdullah A.Z., Razali N., Lee K.T., Optimization of mesoporous K/SBA-15 catalyzed transesterification of palm oil using response surface methodology, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 958–964.

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

Albuquerque M.C.G., Jimenez-Urbistondo I., Santamaría-González J., Mérida-Robles J.M., Moreno-Tost R., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Azavedo D.C.S., Cavalcante Jr., C.L., Maireles-Torres, P., CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008a) 35-43.

Albuquerque M.C.G., Jimenez-Urbistondo I., Santamaría-González J., Mérida-Robles J.M., Moreno-Tost R., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Azavedo D.C.S., Cavalcante Jr. C.L., Maireles-Torres P., CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008a) 35-43.

Albuquerque M.C.G., Santamaría-González J., Mérida-Robles J.M., Moreno-Tost R., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Azevedo D.C.S., Cavalcante Jr. C.L., Maireles-Torres P., MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes, *Applied Catalysis A: General* 347 (2008b) 162–168.

Albuquerque M.C.G., Azavedo D.C.S., Cavalcante Jr. C.L., Santamaría-González J., Mérida-Robles J.M., Moreno-Tost R., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Maireles-Torres, P., Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* 300 (2009) 19–24.

Alonso D.M., Mariscal R., Moreno-Tost R., Poves M.D.Z., Granados M.L., Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Communications* 8 (2007) 2074–2080.

Alonso D.M., Mariscal R., Granados M.L., Maireles-Torres P., Biodiesel preparation using Li/CaO catalysts: Activation process and homogeneous contribution, *Catalysis Today* 143 (2009) 167–171.

Antunes W.M., de Oliveira V.C., Henriques C.A., Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 548–554.

AOCS, Official and Tentative Methods, American Oil Chemist's Society, Chicago (1980)

Arzamendi G., Campo I., Arguiñarena E., Sánchez M., Montes M., Gandía L.M., Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH, *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 123–130.

Atabani A.E., Silitonga A.S., Ong H.C., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Badruddin I.A., Fayaz H., Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18 (2013) 211–245.

Babu N.S., Sree R., Prasad P.S.S., Lingaiah N., Roomtemperature transesterification of edible and nonedible oils using a heterogeneous strong basic Mg/La catalyst, *Energy & Fuels* 22 (2008) 1965–1971.

Balat M., Balat H., Progress in biodiesel processing, *Applied Energy* 87 (2010) 1815 – 1835.

Banos R., Manzano-Agugliaro F., Montoya F.G., Gila C., Alcayde A., Gomez J., Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1753–1766.

Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of American Chemists' Society* 73 (1951) 373–380.

Baroutian S., Aroua M.K., Raman A.A.A., Sulaiman N.M.N., A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst, *Bioresource Technology* 102 (2011) 1095–1102.

Benjapornkulaphong S., Ngamcharussrivichai C., Bunyakiat K., Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil, *Chemical Engineering Journal* 145 (2009) 468–474.

Birla A., Singh B., Upadhyay S.N., Sharma Y.C., Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell, *Bioresource Technology* 106 (2012) 95–100.

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

Boey P.L., Maniam G.P., Hamid S.A., Ali D.M.H., Utilization of waste cockle shell (*Anadara granosa*) in biodiesel production from palm olein: Optimization using response surface methodology, *Fuel* 90 (2011) 2353–2358.

Boro J., Thakur A.J., Deka, D., Solid oxide derived from waste shells of *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 2061–2067.

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

Bozbas K., Biodiesel as an alternative motor fuel: Production policies in the European Union, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 542–552.

Brito A, Borges ME, Otero N., Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil, *Energy & Fuels* 21 (2007) 3280–3.

Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F., Wilson K., Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 183-190.

Chakraborty R., Bepari S., Banerjee A., Application of calcined waste fish (*Labeo rohita*) scale as low-cost heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis, *Bioresource Technology* 102 (2011) 3610–3618.

Chantrasa A., Phlernjai N., Goodwin Jr. J.G., Kinetics of hydrotalcite catalyzed transesterification of tricaprilyn and methanol for biodiesel synthesis, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 333–340.

Chen Y-W., Chen H-Y., Lin W-F., Basicities of alumina-supported alkaline earth metal oxides, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 65 (1998) 83-6.

Chen Y-H., Huang Y-H., Rong-Hsien Lin R-H., Shang, N-C., Chang, C-Y., Chang, C-C., Chiang, P-C., Hu, C-Y., Biodiesel production in a rotating packed bed using K/ γ -Al₂O₃ solid catalyst, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42 (2011) 937–944.

Cho Y.B., Seo G., Chang D.R., Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1252-1258.

Co C.E.T., Tan M.C., Joseph Angelo R. Diamante J.A.R., Yan L.R.C., Tan R.R., Razon L.F., Internal mass-transfer limitations on the transesterification of coconut oil using an anionic ion exchange resin in a packed bed reactor, *Catalysis Today* 174 (2011) 54– 58.

Černoch M., Hajek M., Skopal F., Relationships among flash point, carbon residue, viscosity and some impurities in biodiesel after ethanolysis of rapeseed oil, *Bioresource Technology* 101 (2010) 7397–7401.

Demirbas A. BIODISEL: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines, Springer-Verlag London (2008).

Demirbas A., Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 14–34.

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

Dias A.P.S., Bernardo J., Felizardo P., Correia M.J.N., Biodiesel production over thermal activated cerium modified Mg-Al hydrotalcites, *Energy* 41 (2012b) 344-353.

Directive 2009/28/EC, The European Parliament and the Council, 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC (OJ L 140, 05.06.2009).

Di Serio M., Ledda M., Cozzolino M., Minutillo G., Tesser R., Santacesaria E., Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 3009-3014.

Dossin T.F., Reyniers M.-F., Berger R.J., Marin G.B., Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006a) 136-148.

Dossin T.F., Reyniers M.-F., Marin G.B., Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006b) 35-45.

Dubinin M.M., On physical feasibility of Brunauer's micropore analysis method, *Journal of Colloid and Interface Science* 46(1974) 351-356.

Echim C., Verhe R., De Greyt W., Stevens C., Production of biodiesel from side-stream refining products, *Energy & Environmental Science* 2 (2009) 1131-1141.

Encinar J.M., González J.F., Rodríguez-Reinares A., Ethanolysis of used frying oil Biodiesel preparation and characterization, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 513–522.

Encinar J.M., González J.F., Pardal A., Martínez G., Rape oil transesterification over heterogeneous catalysts, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1530–1536.

Evangelista J.P.C., Chellappa T., Coriolano A.C.F., Fernandes Jr. V.J., Souza L.D., Araujo A.S., Synthesis of alumina impregnated with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil, *Fuel Processing Technology* 104 (2012) 90–95.

Feng Y., Zhang A., Li J., He B., A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* 102 (2011) 3607–3609.

Fukuda H., Kondo A., Noda H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92 (5) (2001) 405-416.

Ganesan D., Rajendran A., Thangavelu V., An overview on the recent advances in the transesterification of vegetable oils for the biodiesel production using chemical and biocatalysts, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 8 (2009) 367-394.

Georgogianni K.G., Katsoulidis A.P., Pomonis P.J., Kontominas M.G., Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 671–676.

Gerpen J.V., Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1097–1107.

Giannelos P.N., Zannikos F., Stournas S., Lois E., Anastopoulos G., Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties, *Industrial Crops and Products* 16 (1) (2002) 1-9.

Giannelos P.N., Sxizas S., Lois E., Zannikos F., Anastopoulos G., Physical, chemical and fuel related properties of tomato seed oil for evaluating its direct use in diesel engines, *Industrial Crops and Products* 22 (3) (2005) 193–199.

Girish N., Niju S.P., Begum K.M.M.S., Anantharaman N., Utilization of a cost effective solid catalyst derived from natural white bivalve clam shell for transesterification of waste frying oil, *Fuel* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.069>.

Glišić S., Lukić I., Skala D., Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale, *Bioresource Technology* 100 (2009) 6347-6354.

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

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

Granados M.L., Alba-Rubio A.C., Vila F., Alonso D.M., Mariscal R., Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 229–236.

Gregg S.H., Sing K.S., Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, New York. (1967).

Guan G., Kusakabe K., Yamasaki S., Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 520–524.

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

Haas M.J., Scott K.M., Alleman T.L., McCormick R.L., Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: A high quality renewable fuel produced from a waste feedstock, *Energy & Fuels* 15(5) (2001) 1207-1212.

Haas M.J., Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1087-1096.

Haas M.J., McAloon A.J., Yee W.C., Foglia T.A., A process model to estimate biodiesel production costs, *Bioresource Technology* 97 (2006) 671-678.

Halder S., Sakthivel S., Jayaraj K. M., Gupta P. D., Studies of Transesterification of Karanja (*Pongamia pinnata*) Oil in a Packed Bed Reactor, *Chemical Engineering Communications* 201 (2014) 88–101.

Hameed B.H., Lai L.F., Chin L.H., Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process, *Fuel Processing Technology* 90 (2009a) 606–610.

Hameed B.H., Goh C.S., Chin L.H., Process optimization for methyl ester production from waste cooking oil using activated carbon supported potassium fluoride, *Fuel Processing Technology* 90 (2009b) 1532–1537.

Hattori H., Heterogeneous Basic Catalysis, *Chemical Reviews* 95 (1995) 537-558.

Hossain A.B.M.S., Boyce A.N., Salleh A., Chandran S., Impacts of alcohol type, ratio and stirring time on the biodiesel production from waste canola oil, *African Journal of Agricultural Research* 5 (2010) 1851-1859.

Hsiao, M-C., Lin, C-C., Chang, Y-H., Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide, *Fuel* 90 (2011) 1963–1967.

Hsieh, L-S., Kumar, U., Wu, J.C.S., Continuous production of biodiesel in a pecked-bed reactor using shell-core structural $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ catalyst, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 250-256.

<http://www.biodiesel.org/docs/ffs-basics/emissions-fact-sheet.pdf>

Hu S., Wang Y., Han H., Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 3627-3635.

Hu S., Wen L., Wang Y., Zheng X., Han H., Gas–liquid countercurrent integration process for continuous biodiesel production using a microporous solid base KF/CaO as catalyst, *Bioresource Technology* 123 (2012) 413–418.

Huang, K., Xu, Q., Zhang, S., Ren, Z., Yan, Y., Multi-Step Controlled Kinetics of the Transesterification of Crude Soybean Oil with Methanol by $Mg(OCH_3)_2$, *Chemical Engineering Technology* 32 (2009) 1595–1604.

Huaping Z., Zongbin W., Yuanxiong C., Ping Z., Shijie D., Xiaohua L., Zongqiang M., Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process, *Chinese Journal of Catalysis* 27(5) (2006) 391-396.

Ilgen O., Akin A. N., Transesterification of Canola Oil to Biodiesel Using MgO Loaded with KOH as a Heterogeneous Catalyst, *Energy & Fuels* 23 (2009) 1786–1789.

Ilgen O., Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 452–455.

Jacobson K., Gopinath R., Meher L.C., Dalai A.K., Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil, *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2008) 86–91.

Kaieda M., Samukawa T., Matsumoto T., Ban K., Kondo A., Shimada Y, Noda H., Nomoto F., Ohtsuka K., Izumoto E., Fukunda H., Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water – containing system without an organic solvent, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 88 (1999) 627-631.

Kansedo J., Lee K.T., Bhatia S., Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification, *Biomass & Bioenergy* 33 (2009) 271–276.

Kapil A., Wilson K., Lee A.F., Sadhukhan J., Kinetic Modeling Studies of Heterogeneously Catalyzed Biodiesel Synthesis Reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 4818–4830.

Kawashima A., Matsubara K., Honda K., Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3439–3443.

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

Ketcong A., Meechan W., Naree T., Seneevong I., Winitorn A., Butnark S., Ngamcharussrivichai C., Production of fatty acid methyl esters over a limestone-derived heterogeneous catalyst in a fixed-bed reactor, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.014>.

Kesić Ž., Lukić I., Brkić D., Rogana J., Zdujić M., Liu H., Skala D., Mechanochemical preparation and characterization of CaO·ZnO used as catalyst for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General* 427-428 (2012) 58-65.

Knothe G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1059– 1070.

Knothe G., Sharp CA., Ryan TW., Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine, *Energy & Fuels* 204 (2006) 03–8.

Koh M.Y., Ghazi T.I.M., A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 2240–2251.

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 (2008a) pp. 2798-2806.

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

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

Kouzu M., Hidaka J., Komichi Y., Nakano H., Yamamoto M., A process to transesterify vegetable oil with methanol in the presence of quick lime bit functioning as solid base catalyst, *Fuel* 88 (2009b) 1983–1990.

Kotwal M.S., Niphadkar P.S., Deshpande S.S., Bokade V.V., Joshi P.N., Transesterification of sunflower oil catalyzed by flyash-based solid catalysts, *Fuel* 88 (2009) 1773–1778.

Krawczyk T., Biodiesel: Alternative fuel makes inroads but hurdles remain, *INFORM* 7:800–15 (1996).

Lara P.V., Park E.Y., Potential application of waste activated bleaching earth on the production of fatty acid alkyl esters using *Candida cylindracea* lipase in organic solvent system, *Enzyme and Microbial Technology* 34 (2004) 270-277.

Lecloux A., Pirard J.P., The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture of solids, *Journal of Colloid and Interface Science* 70 (1979) 265-81.

Lee H.V., Yunus R., Juan J.C., Taufiq-Yap Y.H., Process optimization design for jatropha-based biodiesel production using response surface methodology, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 2420–2428.

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

Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H., A review on biodiesel production using catalyzed Transesterification, *Applied Energy* 87 (2010) 1083–95.

- Liang X., Gao S., Wu H., Yang J., Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil, *Fuel Processing Technology* 90 (2009a) 701–704.
- Liang X., Gao S., Yang J., He M., Highly efficient procedure for the transesterification of vegetable oil, *Renewable Energy* 34 (2009b) 2215–2217.
- Lin L., Cunshan Z., Vittayapadung S., Xiangqian S., Mingdong D., Opportunities and challenges for biodiesel fuel, *Applied Energy* 88 (2011) 1020–1031.
- Liu X., He H., Wang, Y., Zhu S., Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1107–1111.
- 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 (2008a) 1076–1082.
- Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Piao X., Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, *Fuel* 87 (2008b) 216–221.
- Liu H., Su L., Liu F., Li C., Solomon U.U., Cinder supported K_2CO_3 as catalyst for biodiesel production, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 550–558.
- Liu H., Su L., Shao Y., Zou L., Biodiesel production catalyzed by cinder supported CaO/KF particle catalyst, *Fuel* 97 (2012) 651–657.
- López D. E., Goodwin J.G., Bruce D. A., Furuta S., Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts, *Applied Catalysis A: General* 339 (2008). 76–83
- Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D.A., Goodwin J.G.Jr, Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 5353–5363.
- Lukić I., Krstić J., Jovanović D., Skala D., Alumina/silica supported K_2CO_3 as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil, *Bioresource Technology* 100 (2009) 4690–4696.
- Lukić I., Kesić Ž., Maksimović S., Zdujić M., Krstić J., Skala D., Kinetics of heterogeneous methanolysis of sunflower oil with CaO·ZnO catalyst: Influence of different hydrodynamic conditions, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* (2013a) DOI:10.2298/CICEQ130514025L.
- Lukić I., Kesić Ž., Maksimović S., Zdujić M., Liu H., Krstić J., Skala D., Kinetics of sunflower and used vegetable oil methanolysis catalyzed by CaO·ZnO, Kesić, Ž., Lukić, I., Brkić, D., *Fuel* 113 (2013b) 367–378.
- Ma H., Li S., Wang B., Wang R., Tian S., Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by K/KOH/ γ - Al_2O_3 as Heterogeneous Base Catalyst, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85 (2008) 263–270.

- MacLeod C. S., Harvey A. P., Lee A. F., Wilson K., Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production, *Chemical Engineering Journal* 135(2008) 63–70.
- McNeff C.V., McNeff L.C., Yan B., Nowlan D.T., Rasmussen M., Gyberg A.E., Krohn B.J., Fedie R.L., Hoyer T.R., A continuous catalytic system for biodiesel production. *Applied Catalysis A* 343 (2008) 39–48.
- Meher L.C., Kulkarni M.G., Dalai A.K., Naik S.N., Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts, *Journal of Lipid Science and Technology* 108 (2006) 389–397.
- Meneghetti S.M.P., Meneghetti M.R., Wolf C.R., Silva E.C., Lima G.E.S., Silva L.d.L., Serra T.M., Cauduro F., Oliveira, L.G., Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis, *Energy and Fuels* 20 (2006) 2262–2265.
- Meng Y-L., Tian S-J., Li S-F., Wang B-Y., Zhang M-H., Transesterification of rapeseed oil for biodiesel production in trickle-bed reactors packed with heterogeneous Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst, *Bioresource Technology* 136 (2013) 730–734.
- Miladinović M.R., Lukić I.Z., Stamenković O.S., Veljković V.B., Skala D.U., Heterogena bazno katalizovana metanoliza biljnih ulja: Presek stanja, *Hemijska industrija* 64 (2010) 63–80.
- Mittelbach M., Remschmidt C., Biodiesel - the comprehensive handbook, Boersedruck Ges.m.b.H., Vienna, Austria (2005).
- Moser B.R., Biodiesel production, properties, and feedstocks, *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant* 45 (2009) 229–266.
- Mootabadi H., Salamatina B., Bhatia S., Abdullah A.Z., Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts, *Fuel* 89 (2010) 1818–1825.
- Naik S.N., Meher L.C., Sagar D.V., Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10 (2006) 248–268.
- Nair P., Singh B., Upadhyay S.N., Sharma Y.C., Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from *Meretrix meretrix* as a heterogeneous catalyst, *Journal of Cleaner Production* 29-30 (2012) 82-90.
- Nakatani N., Takamori H., Takeda K., Sakugawa H., Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst, *Bioresource Technology* 100 (2009) 1510-1513.
- Ngamcharussrivichai C., Totarat P., Bunyakiat K., Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil, *Applied Catalysis A: General* 341 (2008) 77-85.

Ngamcharussrivichai C., Nunthasanti P., Tanachai S., Bunyakiat K., Biodiesel production through transesterification over natural calciums, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1409–1415.

Nimcevic D., Puntigam R., Worgetter M., Gapes R., Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols, *Journal of American Chemists' Society* 77 (2000) 275–280.

No S –Y., Inedible vegetable oils and their derivatives for alternative diesel fuels in CI engines: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 131–149.

Noiroj K., Intarapong P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S., A comparative study of KOH/Al₃O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil, *Renewable Energy* 34 (2009) 1145–1150.

Noshadi I., Amin N.A.S., Parnas R.S., Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM), *Fuel* 94 (2012) 156–164.

Patil P.D., Deng S., Transesterification of Camelina Sativa Oil Using Heterogeneous Metal Oxide Catalysts, *Energy & Fuels* 23 (2009) 4619–4624.

Pasqualino J.C., Montane D., Salvado J., Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels, *Biomass and Bioenergy* 308 (2006) 74–9.

Peña R., Romero R., Martínez S.L., Natividad R., Ramírez A., Characterization of KNO₃/NaX catalyst for sunflower oil transesterification, *Fuel* 110 (2013) 63–69.

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

Phan A.N., Phan T.M., Biodiesel production from waste cooking oils, *Fuel* 87 (2008) 3490–3496.

Portha J.F., Allain F., Coupard V., Dandeu A., Girot E., Schaer E., Falk L., Simulation and kinetic study of transesterification of triolein to biodiesel using modular reactors, *Chemical Engineering Journal* 207–208 (2012) 285–298.

Ren Y., He B., Yan F., Wang H., Cheng Y., Lin L., Feng Y., Li J., Continuous biodiesel production in a fixed bed reactor packed with anion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* 113 (2012) 19–22.

Rezaei, R., Mohadesi, M., Moradi, G.R., Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst, *Fuel* 109 (2013) 534–541.

Rittmann B.E., Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms, *Biotechnology and Bioengineering* 100 (2008) 203–212.

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing, K., Adsorption by powders and porous solids, Academic Press, London (1999).

Sánchez-Cantú M., Pérez-Díaz L.M., Pala-Rosas I., Cadena-Torres E., Juárez-Amador L., Rubio-Rosas E., Rodríguez-Acosta M., Valente J.S., Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol, *Fuel* 110 (2013) 54–62.

Sakthivel S., Halder S., Gupt P. D., Optimisation of process variables for production of biodiesel in packed bed reactor using response surface methodology, *International Journal of Ambient Energy*, 34:2 (2013) 83-91.

Semwal S., Arora A.K., Badoni R.P., Tuli D.K., Biodiesel production using heterogeneous catalysts, *Bioresource Technology* 102 (2011) 2151–2161.

Sharma Y.C., Singh B., Upadhyay S.N., Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, *Fuel* 87 (2008) 2355-2373.

Sharma Y.C., Singh B., Korstad J., Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from Pongamia pinnata Oil, *Energy & Fuels* 24 (2010) 3223–3231.

Siddiquee M.N., Rohani S., Experimental analysis of lipid extraction and biodiesel production from wastewater sludge, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 2241–2251.

Silva C.C.C.M., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M., Aranda D.A.G., Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 205–210.

Singh A.K., Fernando S.D., Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts, *Chemical Engineering Technology* 12 (2007) 1716-1720.

Singh S.P., Singh D., Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 200–216.

Sirisomboon P., Kitchaiya P., Pholpho T., Mahuttanyavanitch W., Physical and mechanical properties of *Jatropha curcas* L. fruits, nuts and kernels, *Biosystems engineering* 97 (2007) 201 – 207.

Son M.O., Kusakabe K., Transesterification of sunflower oil in a countercurrent trickle-bed reactor packed with a CaO catalyst, *Chemical Engineering and Processing* 50 (2011) 650–654.

Sree R., Babu N.S., Prasad P.S.S., Lingaiah N., Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 152-157.

Srivastava A., Prasad R., Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2000) 111-133.

Stahl, E., *Dunshicht Chromatographie*, Springer – Verlag, Berlin (1967) p. 362.

Stamenković O., Lazić M., Veljković V., Skala D., Dobijanje biodizela transesterifikacijom katalizovanom lipazama, *Hemijska Industrija* 59(2005) 49–59.

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

Su M., Yang R., Li M., Biodiesel production from hempseed oil using alkaline earth metal oxides supporting copper oxide as bi-functional catalysts for transesterification and selective hydrogenation, *Fuel* 103 (2013) 398–407.

Tantirungrotechai J., Thepwatee S., Yoosuk B., Biodiesel synthesis over Sr/MgO solid base catalyst, *Fuel* 106 (2013) 279–284.

Teng G., Gao L., Xiao G., Liu H., Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel over Heterogeneous Solid Base Catalyst, *Energy & Fuels* 23 (2009) 4630–4634.

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

Umdu E.S., Tuncer M., Seker E., Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalgae lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2828-2831.

Usta N., Use of tobacco oil methyl ester in turbocharged indirect injection diesel engine, *Biomass and Bioenergy* 28 (1) (2005) 77–86.

Usta N., Aydogan B., Con A.H, Uguzdogan E., Özkal S.G., Properties and quality verification of biodiesel produced from tobacco seed oil, *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 2031–9.

Veljković V.B., Lakićević S.H., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids, *Fuel* 85 (2006) 2671-2675.

Veljković V.B., Stamenković 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.

- Verziu M., Florea M., Simon S., Simon V., Filip P., Parvulescu V.I., Hardacre C., Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides—Evidences of the nature of the active site and catalytic performances, *Journal of Catalysis* 263 (2009) 56–66.
- Verziu M., Coman S.M., Richards R., Parvulescu V.I., Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts, *Catalysis Today* 167 (2011) 64–70.
- Viriya-empikul N., Krasae P., Puttasawat B., Yoosuk B., Chollacoop N., Faungnawakij K., Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts, *Bioresource Technology* 101 (2010) 3765–3767.
- Vujcic 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.
- Vyas A. P., Subrahmanyama N., Patel P. A., Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst, *Fuel* 88 (2009) 625–628.
- Vyas A.P., Verma J.L., Subrahmanyam N., A review on FAME production processes, *Fuel* 89 (2010) 1–9.
- Wan Omar W.N.N., Amin N.A.S., Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst, *Fuel Processing Technology* 92 (2011a) 2397–2405.
- Wan Omar W.N.N., Amin N.A.S., Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011b) 1329–1338.
- Wang H., Wang M., Liu S., Zhao N., Wei W., Sun Y., Influence of preparation methods on the structure and performance of CaO–ZrO₂ catalyst for the synthesis of dimethyl carbonate via transesterification, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 258 (2006) 308–312.
- Wang B., Li S., Tian S., Feng R., Meng Y., A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with methanol, *Fuel* 104 (2013) 698–703.
- Wang J-X, Chen K-T, Wen B-Z, Liao Y-HB, Chen C-C, Transesterification of soybean oil to biodiesel using cement as a solid base catalyst, *Journal of Taiwan Institut of Chemical Engineers* 43 (2012) 215–9.
- Wang L, Yang J., Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol, *Fuel* 86 (2007) 328–33.
- Watkins R.S., Lee A.F., Wilson K., Li–CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications, *Green Chemistry* 6 (2004) 335–340.
- Wei Z., Xu C., Li B., Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2883 – 2885.

- Wu H., Zhang J., Wei Q., Jilu Zheng J., Zhang J., Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts, *Fuel Processing Technology* 109 (2013) 13–18.
- Xiao Y., Gao L., Xiao G., Lv J., Kinetics of the Transesterification Reaction Catalyzed by Solid Base in a Fixed-Bed Reactor, *Energy & Fuels* 24 (2010) 5829–5833.
- Xiao Y., Gao L., Xiao G., Fu B., Niu L., Experimental and Modeling Study of Continuous Catalytic Transesterification to Biodiesel in a Bench-Scale Fixed-Bed Reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 11860–11865
- Xie W., Peng H., Chen L., Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2005) 24–32.
- W. Xie, H. Peng, L. Chen, Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.* **300** (2006) 67–74.
- Xie W., 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.
- Xie W., Peng H., Chen L., Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2006) 24–32.
- Xie W., Peng H., Chen L., Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General* 300 (2006) 67–74.
- Xie W., Huang X., Li H., Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* **98** (2007) 936–939.
- Yaakob Z., Mohammad M., Alherbawi M., Zahangir Alam Z., Sopian K., Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18 (2013) 184–193.
- Yan S., Lu H., Liang B., Supported CaO catalysts in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production, *Energy & Fuels* 22 (2008) 646–651.
- Yan S., Kim M., Salley S.O., Simon Ng K.Y., Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum, *Applied Catalysis A: General* 360 (2009a) 163–170.
- Yan S., Salley S.O., Ng S., Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO–La₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General* 353 (2009b) 203–212.
- Yang L., Zhang A., Zheng X., Shrimp shell catalyst for biodiesel production, *Energy & Fuels* **23** (2009) 3859–3865.
- Yang Z., Xie W., Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 631–638.
- Yee K.F., Wu J.C.S., Lee K.T., A green catalyst for biodiesel production from jatropha oil: Optimization study, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 1739–1746.

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

Zabeti M., Wan Daud W.M.A., Aroua K., Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review, *Fuel Processing Technology* 90 (2009a) 770-777.

Zabeti M., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K., Optimization of the Activity of CaO/Al₂O₃ Catalyst for Biodiesel Production using Response Surface Methodology, *Applied Catalysis A: General* 366 (2009b) 154–159.

Zabeti M., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K., Biodiesel production using alumina- supported calcium oxide: An optimization study, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 243-248.

Zanette A.F., Barella R.A., Pergher S.B.C., Treichel H., Oliveira D., Mazutti M.A., Silva E.A., Oliveira J.V., Screening, optimization and kinetics of *Jatropha curcas* oil transesterification with heterogeneous catalysts, *Renewable Energy* 36 (2011) 726-731.

Zhang L., Sheng B., Xin Z., Liu Q., Sun S., Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst, *Bioresource Technology* 101 (2010) 8144–8150.

Zu Y., Tang J., Zhu W., Zhang M., Liu G., Liu Y., Zhang W., Jia M., Graphite oxide-supported CaO catalysts for transesterification of soybean oil with methanol, *Bioresource Technology* 102 (2011) 8939–8944.

PRILOG

Tabela P.1 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše (srednje vrednosti) u toku heterogeno katalizovane metanolize suncokretovog ulja negašenim krečom u šaržnim uslovima (60 °C; 1 % negašeni kreč računato na masu ulja; 900 min⁻¹) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

Vreme (min)	molski odnos metanol:ulje											
	6:1				12:1				18:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,04	0,00	0,25	99,70	0,00	0,00	0,16	99,83	0,00	0,00	0,16	99,83
10	2,28	0,05	0,59	97,08	0,06	0,00	0,24	99,70	1,03	0,04	0,49	98,44
20	4,64	0,45	0,87	94,04	0,16	0,02	0,36	99,46	3,16	0,11	0,62	96,10
30	17,69	1,21	1,16	79,95	0,85	0,07	0,41	98,67	5,67	0,17	0,65	93,52
40	16,43	1,83	0,80	80,94	2,99	0,15	0,47	96,38	11,33	0,32	0,73	87,62
50	28,88	3,04	1,40	66,67	8,89	0,32	0,75	90,04	18,83	0,35	0,83	79,98
60	56,24	3,74	1,46	38,56	22,57	0,80	0,78	75,85	38,49	0,86	0,95	59,70
75	84,64	2,46	1,12	11,79	59,84	0,93	0,96	38,28	62,44	1,10	1,14	35,33
90	91,29	1,08	1,10	6,52	88,84	0,52	0,88	9,76	89,97	1,10	0,88	8,05
105	94,55	1,21	0,94	3,30	94,31	0,94	0,82	3,94	98,11	0,21	1,02	0,66
120	95,90	0,38	0,89	2,83	97,85	0,33	0,72	1,11	98,75	0,15	0,94	0,16
150	96,98	0,31	0,85	1,85	98,59	0,31	0,60	0,49	98,85	0,13	0,94	0,07
180	97,73	0,17	0,88	1,21	98,91	0,20	0,69	0,19	98,97	0,22	0,75	0,06
210	98,16	0,17	0,78	0,90	-	-	-	-	98,97	0,27	0,73	0,03
240	98,54	0,13	0,78	0,54	-	-	-	-	99,25	0,01	0,71	0,02
300	98,56	0,10	0,87	0,47	-	-	-	-	99,14	0,02	0,83	0,01

Tabela P.2 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše (srednje vrednosti) u toku heterogeno katalizovane metanolize suncokretovog ulja negašenim krečom u šaržnim uslovima (60 °C; 2,5 % negašeni kreč računato na masu ulja; 900 min⁻¹) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

Vreme (min)	molski odnos metanol:ulje											
	6:1				12:1				18:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,04	0,00	0,25	99,70	0,04	0,00	0,25	99,70	0,00	0,00	0,16	99,83
10	2,26	0,14	0,55	97,05	1,05	0,01	0,46	98,47	3,12	0,05	0,43	96,40
20	4,69	0,43	0,63	94,25	10,23	0,26	0,83	88,68	7,41	0,17	0,63	91,79
30	12,79	1,23	0,95	85,03	7,19	0,21	0,67	91,93	12,06	0,32	0,87	86,76
40	26,90	2,65	1,27	69,18	13,80	0,61	0,95	84,63	21,58	0,50	1,06	76,86
50	60,59	3,96	1,37	34,08	29,24	1,29	1,19	68,28	34,19	0,72	1,07	64,02
60	81,00	2,93	1,16	14,92	42,89	2,18	1,28	53,65	-	-	-	-
75	90,52	1,78	1,00	6,70	74,32	3,12	1,38	21,19	80,14	0,65	1,28	17,92
90	94,90	1,01	0,88	3,22	91,73	0,92	1,12	6,23	93,51	0,67	0,94	4,89
105	96,26	0,76	0,84	2,14	97,38	0,41	0,98	1,23	98,54	0,03	0,76	0,67
120	97,54	0,50	0,78	1,18	98,52	0,13	0,78	0,57	98,79	0,02	0,78	0,42
150	98,22	0,33	0,76	0,69	99,10	0,01	0,79	0,10	98,96	0,02	0,76	0,27
180	98,54	0,25	0,74	0,47	-	-	-	-	98,96	0,13	0,70	0,21
210	98,86	0,06	0,72	0,36	98,79	0,32	0,81	0,09	98,84	0,01	0,86	0,29
240	98,90	0,13	0,77	0,20	98,96	0,20	0,80	0,05	99,19	0,02	0,77	0,02
300	99,08	0,05	0,73	0,15	98,90	0,28	0,75	0,07	98,98	0,09	0,74	0,19

Tabela P.3 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše (srednje vrednosti) u toku heterogeno katalizovane metanolize suncokretovog ulja negašenim krečom u šaržnim uslovima (60 °C; 5 % negašeni kreč računato na masu ulja; 900 min⁻¹) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

Vreme (min)	molski odnos metanol:ulje											
	6:1				12:1				18:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,00	0,00	0,16	99,83	0,04	0,00	0,25	99,70	0,04	0,00	0,25	99,70
10	3,27	0,03	0,30	96,40	1,19	0,02	0,45	98,34	0,24	0,08	0,49	99,18
20	8,21	0,11	0,41	91,28	5,05	0,16	0,54	94,26	2,22	0,09	0,48	97,21
30	21,40	1,02	0,77	76,81	11,92	0,34	0,90	86,84	10,89	0,42	0,77	87,92
40	44,17	2,08	0,61	53,14	26,12	1,22	1,14	71,52	19,70	0,71	1,01	78,58
50	64,50	2,17	0,67	32,66	47,64	1,35	1,27	49,74	61,23	0,79	1,39	36,59
60	83,62	1,07	0,68	14,63	78,22	1,50	1,44	18,84	79,63	0,88	1,34	18,16
75	95,23	0,43	0,69	3,64	92,64	0,65	1,04	5,68	94,64	0,61	1,21	3,53
90	97,98	0,16	0,68	1,18	97,91	0,08	0,98	1,04	98,07	0,27	0,94	0,72
105	99,22	0,00	0,56	0,22	98,70	0,07	0,86	0,37	99,07	0,03	0,77	0,13
120	99,15	0,01	0,72	0,13	98,82	0,07	0,97	0,14	99,26	0,00	0,69	0,04
150	99,19	0,00	0,69	0,11	99,13	0,00	0,82	0,05	99,07	0,00	0,88	0,04
180	99,17	0,01	0,72	0,10	99,17	0,00	0,79	0,04	99,20	0,00	0,77	0,03
210	99,22	0,02	0,68	0,09	99,05	0,01	0,91	0,03	99,22	0,00	0,76	0,02
240	99,19	0,01	0,74	0,05	99,02	0,03	0,93	0,03	98,98	0,00	0,99	0,03

Tabela P.4 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše (srednje vrednosti) u toku heterogeno katalizovane metanolize suncokretovog ulja negašenim krečom u šaržnim uslovima (60 °C; 10 % negašeni kreč računato na masu ulja; 900 min⁻¹) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

Vreme (min)	molski odnos metanol:ulje											
	6:1				12:1				18:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,00	0,00	0,16	99,83	0,04	0,00	0,25	99,70	0,04	0,00	0,25	99,70
10	5,26	0,04	0,42	94,28	1,14	0,02	0,40	98,43	1,54	0,13	0,46	97,87
20	9,43	0,42	0,52	89,64	3,46	0,11	0,42	96,01	33,40	5,85	1,36	59,39
30	30,48	1,43	0,89	67,20	14,80	0,33	0,78	84,08	15,77	0,60	0,74	82,90
40	48,72	1,06	0,98	49,23	30,96	1,08	1,00	66,96	28,09	0,65	0,83	70,43
50	79,02	0,77	0,87	19,34	62,02	1,73	1,18	35,08	56,15	1,38	1,02	41,45
60	80,73	0,74	0,89	17,63	86,63	0,45	1,36	11,56	81,42	1,55	0,92	16,12
75	90,37	0,58	0,85	8,21	96,47	0,15	1,04	2,34	96,57	0,78	0,74	1,91
90	93,14	0,47	0,80	5,59	98,74	0,09	0,79	0,38	98,76	0,29	0,69	0,26
105	95,82	0,13	0,79	3,25	99,01	0,09	0,77	0,13	99,10	0,16	0,66	0,07
120	97,69	0,07	0,90	1,34	99,19	0,00	0,75	0,06	99,31	0,00	0,66	0,03
150	98,04	0,05	0,80	1,11	99,12	0,02	0,80	0,06	99,27	0,00	0,71	0,02
180	98,34	0,03	0,81	0,82	99,12	0,01	0,82	0,05	99,18	0,00	0,80	0,02
210	98,69	0,02	0,72	0,56	99,18	0,01	0,79	0,02	99,06	0,01	0,92	0,01
240	98,34	0,02	0,92	0,72	99,15	0,01	0,81	0,03	99,03	0,06	0,89	0,02

Tabela P.5 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše u toku heterogeno katalizovane metanolize suncokretovog ulja negašenim krečom u kontinualnim uslovima (60 °C; vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru: 1h) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

t/τ	molski odnos metanol:ulje											
	6:1				12:1				18:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,04	0,01	0,37	99,59	0,04	0,01	0,37	99,59	0,04	0,01	0,37	99,59
1	47,37	0,11	1,47	51,06	98,92	0,06	0,89	0,13	98,60	0,09	1,11	0,20
1,5	87,95	0,81	1,67	9,57	97,71	0,07	1,05	1,17	98,67	0,09	1,03	0,22
2	81,45	0,53	1,55	16,48	97,12	0,13	0,97	1,78	98,39	0,11	1,08	0,42
2,5	66,40	0,32	1,20	32,08	89,74	0,19	18,44	0,00	97,65	0,16	1,76	0,44
3	63,80	0,17	1,30	34,73	97,63	0,40	9,76	0,10	98,27	0,13	1,10	0,50

Tabela P.6 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše u toku heterogeno katalizovane metanolize suncokretovog ulja negašenim krečom u kontinualnim uslovima (60 °C; vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru: 1,5 h) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

t/τ	molski odnos metanol:ulje											
	6:1				12:1				18:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,04	0,01	0,37	99,59	0,04	0,01	0,37	99,59	0,04	0,01	0,37	99,59
1,5	98,59	0,13	0,93	0,36	99,09	0,03	0,77	0,11	99,06	0,02	0,90	0,02
2	97,62	0,28	0,99	1,11	99,01	0,01	0,91	0,06	98,90	0,02	1,07	0,01
2,5	96,78	0,47	0,96	1,78	98,62	0,01	1,32	0,04	98,86	0,01	1,12	0,01
3	97,19	0,42	0,92	1,46	98,84	0,01	1,11	0,04	99,05	0,04	0,89	0,03
3,5	97,84	0,34	0,85	0,98	98,00	0,02	1,94	0,03	98,33	0,02	1,63	0,02

Tabela P.7 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše u toku heterogeno katalizovane metanolize suncokretovog ulja negašenim krečom u kontinualnim uslovima (60 °C; vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru: 2h) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

t/τ	molski odnos metanol:ulje											
	6:1				12:1				18:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,04	0,01	0,37	99,59	0,04	0,01	0,37	99,59	0,04	0,01	0,37	99,59
2	99,10	0,14	0,74	0,02	98,71	0,15	0,84	0,31	98,90	0,01	1,09	0,01
2,5	98,93	0,21	0,78	0,08	98,55	0,10	0,84	0,51	98,94	0,01	1,04	0,00
3	99,14	0,01	0,82	0,03	99,04	0,04	0,79	0,13	98,99	0,01	1,00	0,01
3,5	99,24	0,01	0,71	0,04	99,10	0,04	0,72	0,14	98,69	0,02	1,28	0,01
4	99,14	0,02	0,79	0,05	99,00	0,04	0,85	0,11	98,85	0,01	1,13	0,01
4,5	98,77	0,16	0,96	0,10	98,60	0,07	1,18	0,15	98,95	0,01	1,04	0,01

Tabela P.8 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše u toku heterogeno katalizovane metanolize suncokretovog ulja negašenim krečom u kontinualnim uslovima (40 °C; vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru: 1 h) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

t/τ	molski odnos metanol:ulje							
	6:1				12:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,00	0,02	0,41	99,58	0,00	0,02	0,41	99,58
1	2,34	0,13	0,34	97,19	-	-	-	-
1,5	1,84	0,06	0,47	97,63	16,96	0,33	0,54	82,17
2	2,30	0,14	0,43	97,13	7,31	0,23	0,58	91,88
2,5	2,00	0,06	0,44	97,51	9,47	0,17	0,65	89,71
3	1,82	0,06	0,46	97,66	6,83	0,16	0,57	92,43

Tabela P.9 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše u toku heterogeno katalizovane metanolize suncokretovog ulja negašenim krečom u kontinualnim uslovima (40 °C; vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru: 2 h) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

t/ τ	molski odnos metanol:ulje							
	6:1				12:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,00	0,02	0,41	99,58	0,00	0,02	0,41	99,58
2	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5	28,20	0,16	0,64	71,01	64,09	0,93	1,10	33,88
3	18,53	0,12	0,58	80,78	45,97	0,65	1,02	52,35
3,5	16,52	0,11	0,61	82,76	39,38	0,55	0,91	59,16
4	22,91	0,99	0,77	75,32	31,81	0,49	0,81	66,90
4,5	18,71	0,18	0,66	80,45	35,08	0,46	0,93	63,52

Tabela P.10 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše (srednje vrednosti) sa visinom nepokretnog sloja negašenog kreča u segmentnom reaktoru (60 °C; vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru: 1 h) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

H (cm)	molski odnos metanol:ulje											
	6:1				12:1				18:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,00	0,02	0,41	99,58	0,00	0,02	0,41	99,58	0,00	0,02	0,41	99,58
10	3,99	0,10	0,44	95,48	2,02	0,02	0,40	97,55	3,99	0,10	0,44	95,48
20	21,04	0,28	0,63	78,05	7,60	0,10	0,52	91,79	21,04	0,28	0,63	78,05
30	54,81	0,87	0,99	43,33	27,18	0,41	0,81	71,59	54,81	0,87	0,99	43,33
40	91,83	1,42	0,99	5,75	49,68	0,86	1,01	48,45	91,83	1,42	0,99	5,75
50	97,83	0,74	0,82	0,61	82,29	1,94	0,98	14,80	97,83	0,74	0,82	0,61
60	98,62	0,51	0,82	0,05	93,03	1,11	1,03	4,84	98,62	0,51	0,82	0,05

Tabela P.11 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše (srednje vrednosti) sa visinom nepokretnog sloja negašenog kreča u segmentnom reaktoru (60 °C; vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru: 1,5 h) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

H (cm)	molski odnos metanol:ulje											
	6:1				12:1				18:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,00	0,02	0,41	99,58	0,00	0,02	0,41	99,58	0,00	0,02	0,41	99,58
10	2,94	0,08	0,43	96,55	9,02	0,16	0,49	90,34	9,70	0,05	0,45	89,81
20	17,53	0,26	0,71	81,50	34,40	0,75	0,61	64,25	58,15	0,43	0,82	40,61
30	42,38	0,39	0,91	56,32	78,86	1,37	0,93	18,84	96,96	0,29	0,89	1,87
40	83,41	1,19	0,93	14,46	95,75	0,95	0,83	2,47	98,92	0,10	0,82	0,15
50	89,51	0,64	0,80	9,05	98,71	0,26	0,80	0,23	99,03	0,12	0,84	0,01
60	93,80	0,76	1,01	4,43	99,03	0,16	0,79	0,03	98,98	0,17	0,84	0,02

Tabela P.12 Eksperimentalni podaci promene sastava uljane faze reakcione smeše (srednje vrednosti) sa visinom nepokretnog sloja negašenog kreča u segmentnom reaktoru (60 °C; vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru: 2 h) pri različitim molskim odnosima metanol:ulje

H (cm)	molski odnos metanol:ulje											
	6:1				12:1				18:1			
	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	MEMK (%)	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)
0	0,00	0,02	0,41	99,58	0,00	0,02	0,41	99,58	0,00	0,02	0,41	99,58
10	10,52	0,26	0,65	88,56	13,21	0,26	0,59	85,95	18,96	0,27	0,66	80,11
20	57,99	1,83	1,18	39,01	77,25	1,07	1,29	20,39	86,09	0,80	1,07	12,04
30	94,35	0,64	1,30	3,71	94,32	1,53	1,37	2,78	98,17	0,43	1,18	0,21
40	98,52	0,12	1,28	0,08	97,76	0,76	1,26	0,23	98,64	0,34	0,99	0,03
50	98,63	0,09	1,24	0,04	98,11	0,71	1,14	0,04	98,23	0,93	0,83	0,01
60	98,69	0,08	1,21	0,02	98,14	0,64	1,20	0,01	98,63	0,36	0,99	0,02

BIOGRAFIJA

Marija Miladinović, rođena 08. juna 1980. godine u Leskovcu, student je doktorskih studija na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu. Osnovnu i srednju Medicinsku školu završila je u Leskovcu sa odličnim uspehom. Tehnološki fakultet, smer Hemijsko i biohemijsko inženjerstvo, upisala je školske 1999/2000.godine. Fakultet je završila kao student sa najboljim postignutim prosekom za školsku 2005/2006. godinu. Diplomski rad pod nazivom „Snaga mešanja u koloni sa vibracionom mešalicom sa rastvorom karboksimetilceluloze njutnovskog ponašanja“ odbranila je 13.04.2006. godine sa ocenom 10.

Školske 2007/2008. godine upisala je doktorske studije na istom fakultetu na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo. Uspešno je položila sve ispite (sa prosečnom ocenom 10) predviđene planom i programom. Juna 2008. godine postala je stipendista Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije i učestvovala u realizaciji projekta „Razvoj kontinualnih postupaka alkoholize biljnih ulja na niskoj, umerenoj i povišenoj temperaturi“ (Ev. br. TR 19062). Bila je učesnik „Life Long Learning Intensive Course “SCF-GSCE: Supercritical fluids – Green Solvents in Chemical Engineering”, koji je održan 06.07. - 20.07.2008. godine u Solunu. Pored angažovanja u realizaciji projekta, bila je angažovana kao saradnik u izvođenju laboratorijskih i računskih vežbi iz predmeta Hemija i fizika makromolekula, Hemija polimera, Osnovi polimernog inženjerstva, Organska hemijska tehnologija i Projektovanje tehnoloških procesa na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu. Od februara 2011. godine angažovana je kao istraživač-pripravnik, a kasnije i kao istraživač-saradnik Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije u realizaciji projekta „Nanostrukturni, funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima”, Ev. br III 45001.

Rezultati njenog naučno-istraživačkog rada objavljeni su u vrhunskom međunarodnom časopisu (jedan rad), časopisu međunarodnog značaja (jedan rad), na skupu međunarodnog značaja štampanog u izvodu (jedan rad), na skupovima nacionalnog značaja štampan u celini (jedan rad) i izvodu (7 radova). Pored toga, koautor je dva tehnička rešenja i jedne patentne prijave.



Прилог 1.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом
Метанолиза сунцокретовог уља катализована негашеним кречом

- 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, 29.11.2013.

Аутор дисертације: Марија Р. Миладиновић

Потпис докторанда:

Marija Miladinović



Прилог 2.

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

Име и презиме аутора: Марија Р. Миладиновић

Студијски програм: Технолошко инжењерство

Наслов рада: Метанолиза сунцокретовог уља катализована негашеним кречом

Ментор: Оливера С. Стаменковић

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, 29.11.2013.

Аутор дисертације: Марија Р. Миладиновић

Потпис докторанда:

Marija Miladinović



Прилог 3.

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да, у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, унесе моју докторску дисертацију, под насловом:
Метанолиза сунцокретовог уља катализована негашеним кречом

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 – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

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

У Нишу, 29.11.2013.

Аутор дисертације: Марија Р. Миладиновић

Потпис докторанда:

Marija Miladinović