



UNIVERZITET U NIŠU
TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU



Dalibor (M) Marinković

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA
KATALIZATORA $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ U
METANOLIZI SUNCOKRETOVOG ULJA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Leskovac, 2016.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF TECHNOLOGY



Dalibor (M) Marinković

**SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND
APPLICATION OF $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CATALYST
IN SUNFLOWER OIL METHANOLYSIS**

DOCTORAL DISSERTATION

Leskovac, 2016.

Podaci o doktorskoj disertaciji

Mentor:	Dr Vlada Veljković, red. prof.
Naslov:	Sinteza, katarerizacija i primena katalizatora CaO/ γ -Al ₂ O ₃ u metanolizi suncokretovog ulja
Rezime:	<p>Cilj ovog rada bio je dobijanje sirovinski jeftinog i jednostavnog za sintezu nanomaterijala koji bi bio korišćen u šaržnoj i kontinualnoj heterogenokatalizovanoj metanolizi biljnih ulja. Katalizator je sintetisan nanošenjem CaO na mezoporozni nosač γ-Al₂O₃ (oblika kuglice) modifikovanom metodom mokre impregnacije. Uzorci katalizatora i reakcione smeše detaljno su analizirani korištenjem: Hg-porozimetrije, BET, FESEM, ICP-OES, XRPD, ATR FTIR, Hametovih indikatora i HPLC.</p> <p>Katalitički testovi u šaržnom reaktoru sa mešanjem podrazumevali su eksperimente sa različitim molskim odnosom metanola i ulja (7:1 - 17:1) i različitim koncentracijama CaO (0,164 - 0,836 %). Optimizacija reakcionih uslova urađena je primenom RSM CCD i ANOVA metoda. Najaktivnijim se pokazao katalizator dobijen posle dvočasovne impregnacije nitratnim prekursorom aktiviran na 475 °C (4 h, N₂). Eksperimentalni maksimalni sadržaj MEMK iznosio je 97,1 %, a optimalni reakcioni uslovi prema dobijenom modelu su: vreme - 5,3 h, koncentracija CaO - 0,52 %, molski odnos - 11,44:1, 60 °C, 900 min⁻¹. Najveći uticaj na sadržaj MEMK ima vreme reakcije, pa koncentracija CaO, dok je uticaj molskog odnosa značajno manji.</p> <p>Katalitičkim testovima u cevnom reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora ispitivana je promena sastava reakcione smeše sa visinom sloja katalizatora (12 - 27 - 39 cm), uticaj τ reakcione smeše (1 - 6 h) i molskog odnosa (6:1 - 12:1 - 18:1) na sadržaj MEMK. Optimalni reakcioni uslovi (sadržaj MEMK 98,7 %) su bili: τ - 4,2 h, molski odnos - 6:1 i v_{rs} - 0,07 ml min⁻¹, 60 °C.</p> <p>Pokazano je da najaktivniji katalizator poseduje najveću količinu katalitički aktivnog CaO, najveću baznost i povoljnu morfološku strukturu. Luženje Ca²⁺ u reakcionu smešu nije značajno, manje od 10 ppm (3 h). Velika aktivnost katalizatora u šaržnom postupku održala se 2 ciklusa, dok je u kontinualnom aktivnost održavana više od 30 h, pritom katalizator nije regenerisan. Smanjenje aktivnosti uzrokovano je masivnim taloženjem organskih molekula na površini katalizatora i mehaničkom erozijom od strane magnetne mešalice. Stajanjem katalizatora na vazduhu od 20 min nije adsorbovana značajna količina CO₂ i H₂O.</p>

Naučna oblast:	Tehnološko inženjerstvo
Naučna disciplina:	Hemijsko inženjerstvo
Ključne reči:	Biodizel, heterogena kataliza, sinteza i karakterizacija katalizatora, CaO/ γ -Al ₂ O ₃ , metanoliza, šaržni proces, kontinualni proces, kinetika, optimizacija eksperimentalnih uslova
UDK:	662.756.3:
CERIF klasifikacija:	T350 Hemijska tehnologija i inženjering
Tip licence Kreativne zajednice:	CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral
Supervisor:

Prof. dr Vlada Veljković

Title:

Synthesis, characterization and application of CaO/ γ -Al₂O₃ catalyst in sunflower oil methanolysis

Abstract:

The scope of this PhD thesis was to obtaining cheap, easy available and simply to synthesize nanomaterial that would be used in batch and continuous heterogeneous-catalyzed vegetable oils methanolysis. The catalyst is obtained by deposition CaO onto mesoporous carrier γ -Al₂O₃ (spherical shape) using modified wet impregnation method. Catalyst samples and the reaction mixture were analyzed in detail using: Hg-porosimetry, BET, FESEM, ICP-OES, XPRD, ATR FTIR, Hammett indicators, and HPLC.

Catalytic tests in a batch reactor with stirring have been included the variation in the molar ratio of methanol to oil (7:1 - 17:1) and catalyst concentration (CaO) (0.164 - 0.836%). Optimization of reaction conditions was performed using the RSM CCD and ANOVA methods.

The most active catalyst is obtained after two hours of impregnation the nitrate precursor salt and thermal activation on the 475 °C (4 h, N₂). Achieved FAME content was 97.1%, and the optimal reaction conditions derived by model were: time - 5.3 h, the catalyst concentration (CaO) - 0.52%, molar ratio - 11.44:1, 60 °C, 900 min⁻¹. Catalytic tests in a packed-bed tubular reactor has been investigated the influence of the catalyst bed height (12 - 27 - 39 cm), the residence time (1 - 6 h) and the molar ratio (6:1-12:1-18:1) on the FAME conversion. Optimum reaction conditions (FAME content 98.7%) were as follows: τ - 4.2 h, the molar ratio of - 6:1 and v_{rs} - 0.07 ml min⁻¹, 60 °C.

It was shown that the most active catalyst has the largest amount of catalytically active CaO, highest alkalinity and favorable morphological structure. Leaching of Ca²⁺ in the reaction mixture is not important, less than 10 ppm (3 h). High activity of the catalyst in the batch reaction was maintained for 2 cycles, while in the continuous reaction activity sustained for more than 30 h, wherein the catalyst is not regenerated. Decrease in activity caused by massive deposition of organic molecules on the surface of the catalyst and mechanical erosion by magnetic stirrers. Upon standing, the catalyst in air for 20 min is not adsorbed a significant amount of CO₂ and H₂O.

Scientific Field:	Technological Engineering
Scientific Discipline:	Chemical Engineering
Key Words:	Biodiesel, heterogeneous catalysis, catalyst synthesis and characterization, CaO/ γ -Al ₂ O ₃ , methanolysis, batch reactor, packed-bed reactor, kinetics, optimization of experimental condition
UDC:	662.756.3:
CERIF Classification:	T350 Chemical technology and engineering
Creative Commons License Type:	CC BY-NC-ND

Autor:

Mr Dalibor Marinković, dipl. inž. tehn.

Naučna ustanova, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Univerzitet u Beogradu

Mentor:

Dr Vlada Veljković, redovni profesor

Tehnološki fakultet u Leskovcu

Univerzitet u Nišu

Članovi komisije:

Dr Dušan Jovanović, naučni savetnik

Naučna ustanova, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Univerzitet u Beogradu

Dr Milorad Cakić, redovni profesor

Tehnološki fakultet u Leskovcu

Univerzitet u Nišu

Dr Miroslav Stanković, viši naučni saradnik

Naučna ustanova, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Univerzitet u Beogradu

Dr Olivera Stamenković, vanredni profesor

Tehnološki fakultet u Leskovcu

Univerzitet u Nišu

Datum odbrane: _____

Ova doktorska teza je urađena u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, oznake III 45001. Sinteza i karakterizacija materijala urađena je u Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u okviru Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo (IHTM-CKHI), dok su katalitički testovi urađeni na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu.

Profesoru Vladi Veljkoviću sa Tehnološkog fakulteta u Leskovcu zahvaljujem na stručnom vođenju i korisnim idejama tokom izrade teze, pomoći pri organizaciji eksperimentalnog rada i na tumačenju dobijenih rezultata, takođe i na iscrpnim sugestijama u toku objavljivanja teze.

Direktoru Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo IHTM-a Dušanu Jovanoviću dugujem ogromnu zahvalnost jer mi je omogućio da se bavim ovom aktuelnom tematikom.

Posebnu zahvalnost dugujem višem naučnom saradniku Miroslavu Stankoviću iz IHTM-CKHI, koji je bio uključen u sve segmente rada ove disertacije. Njegove ideje, sugestije i podrška su umnogome doprineli kvalitetu ovog rada.

Vandrednom profesoru Oliveri Stamenković i redovnom profesoru Miloradu Cakiću sa Tehnološkog fakulteta u Leskovcu zahvaljujem se na saradnji, stručnoj pomoći, savetima pri organizaciji eksperimenata i tumačenju rezultata, kao i na sugestijama pri konačnom formulisanju ove teze.

Rukovodiocu Centra za tehnoeconomiju i ekologiju IHTM-a Zoranu Popoviću zahvalan sam na praktičnim savetima i logističkoj pomoći, a kolegincima iz istog centra Daliborki Nikolić na svakodnevnim korisnim savetima pri korišćenju matematičkih alata i pri oblikovanju konačne verzije teze.

Savetniku u Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije Snežani Pašalić dugujem zahvalnost na savetima pri uspostavljanju kontakta sa budućim saradnicima i odabiru naučno aktuelne teme rada.

Istraživačima na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Ani Veličković, Jeleni Avramović, Mariji Miladinović i ostalima, zahvaljujem se za pomoć pri eksperimentalnom radu.

Istraživačima i saradnicima IHTM-a, posebno u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo, za pomoć pri karakterizaciji materijala. Zahvaljujem se istraživačima sa Tehnološko-metalurškog fakulteta, Fakulteta za fizičku-hemiju i Fakulteta za hemiju na pomoći pri dodatnoj karakterizaciji materijala i ostalim sprovedenim analitičkim metodama.

Dalibor Marinković

Svojoj porodici...

SPISAK SIMBOLA

b_0	Koeficijent regresije	
b_{ii}	Linearni i kvadratni koeficijenti regresije	
b_{ijk}	Koeficijent dvoparametarske i troparametarske interakcije	
C_{MEMK}^0	Hipotetička početna koncentracija MEMK	mol dm ⁻³
C_{TAG}^0	Početna koncentracija TAG	mol dm ⁻³
D_{av}	Srednji prečnik pora	nm
E_a	Energija aktivacije	kJ mol ⁻¹
E_{ads}	Aktivaciona energija adsorpcije	kJ mol ⁻¹
E_{des}	Aktivaciona energija desorpcije	kJ mol ⁻¹
E_{pr}	Aktivaciona energija hemijske reakcije reaktanata na površini katalizatora	kJ mol ⁻¹
h	Visina sloja katalizatora	mm
h/h_0	Relativna visina nepokretnog sloja katalizatora u protočnom reaktoru	
k_{app}	Prividna konstanta ukupne brzine reakcije	min ⁻¹
K	Parametar kinetičkog modela	mol dm ⁻³
LHSV	Specifična zapreminska brzina	h ⁻¹
P	Ukupna poroznost	%
R_1, R_2 i R_3	Lanci masnih kiselina	
R^2	Koeficijent determinacije	
\bar{R}_{adj}^2	Korigovani koeficijent determinacije	
R_{pred}^2	Predviđeni koeficijent determinacije	
S	Entropija	J K ⁻¹
S_{Hg}	Ukupna površina materijala	m ² g ⁻¹
V_{pora}	Kumulativna zapremina pora	ml g ⁻¹
$x_i (A, B \text{ i } C)$	Faktori modela višestruke regresije (nezavisne promenljive)	
X_{TAG}	Stepen konverzije TAG	%
y	Odziv modela višestruke regresije (zavisna promenljiva)	

Grčki simboli

$\alpha-, \gamma-$ i θ -Al ₂ O ₃	Kristalne faze aluminijum oksida	
σ	Površinska energija	N m ⁻¹
$\Delta_{ads}H$	Entalpija adsorpcije	kJ mol ⁻¹
ΔG	Gibsova energija	kJ mol ⁻¹
ΔH_c	Entalpija hemisorpcije	kJ mol ⁻¹
ΔH_p	Entalpija fizisorpcije	kJ mol ⁻¹
$\Delta_r H$	Entalpija reakcije	kJ mol ⁻¹
$\Delta_{sol}H^\circ$	Entalpija solvatacije	kJ mol ⁻¹
ε	Poroznost slobodno nasutog sloja katalizatora	
μ	Hemijski potencijal	J mol ⁻¹
v_{rs}	Zapreminski protok reakcione smeše	ml min ⁻¹
τ	Vreme zadržavanja reakcione smeše	h

Skraćenice

ATR FTIR	Umanjena ukupna refleksija u sprezi sa infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom
ANOVA	Metoda analize varijansi
BBD	Boks-Behnken dizajn
BET	Brauner-Emet-Talerova analitička metoda određivanja adsorpciono / desorpcione izoterme
B.J.H.	Beret-Džojner-Halenda metoda određivanja veličine pora
CA	Kalcijum acetat
Ca-X	Jedinjenje mešavina kalcijum-digliceroksida i metanola
CC	Kalcijum karbonat
CH	Kalcijum hidroksid
CN	Kalcijum nitrat
CO	Kalcijum oksalat
DAG	Diacilglicerol
ER	Eli-Ridelov mehanizam
FD	Faktorijelni dizajn
FESEM	Skenirajući elektronski mikroskop sa emisijom polja
HPLC	Tečna hromatografija velikih performansi
ICDD (stara ozn. JCPDS)	Internacionalni centar za difrakcione podatke
ICP-OES	Optička emisiona spektroskopija sa induktivno kuplovanom plazmom
LHHW	Lengmir-Hinšelvud-Hugen-Votsonov mehanizam
MAG	Monoacilglicerol
MEMK	Metil estri masnih kiselina
RSM CCD	Centralni kompozitni plan u kombinaciji sa metodom odzivne površine
SMK	Slobodne masne kiseline
TAG	Triacilglicerol
TLC	Tankoslojna hromatografija
XRPD	Rentgenska difrakciona kristalografija prahova

SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	OBNOVLJIVA GORIVA.....	5
2.1	BIODIZEL.....	6
3	PRINCIPI HETEROGENE KATALIZE	10
3.1	ZNAČAJ HETEROGENIH KATALIZATORA	10
3.2	TERMODINAMIČKO RAZMATRANJE ADSORPCIJE.....	10
3.3	KATALITIČKA REAKCIJA U PORAMA I NA POVRŠINI KATALIZATORA.....	15
3.4	NAJPOGODNIJI ELEMENTI I JEDINJENJA KAO HETEROGENI KATALIZATORI U TRANSESTERIFIKACIJI.....	20
3.5	AKTIVNA MESTA NA POVRŠINI KATALIZATORA.....	21
3.6	METODE PRIPREME HETEROGENIH KATALIZATORA.....	23
3.6.1	<i>Impregnacija.....</i>	<i>25</i>
3.6.2	<i>Precipitacija i koprecipitacija</i>	<i>28</i>
3.6.3	<i>Precipitaciono-depoziciona metoda</i>	<i>30</i>
3.6.4	<i>Jonoizmenjivačka adsorpcija.....</i>	<i>31</i>
3.6.5	<i>Sol-gel metoda</i>	<i>32</i>
3.6.6	<i>Metoda kalemljenja.....</i>	<i>33</i>
3.6.7	<i>Aktivacija katalizatora.....</i>	<i>34</i>
3.7	DEAKTIVACIJA - REGENERACIJA KATALIZATORA	36
4	KATALIZATORI U PROIZVODNJI BIODIZELA	38
4.1	HOMOGENI KATALIZATORI.....	38
4.2	HETEROGENI KATALIZATORI.....	40
4.3	ENZIMSKI KATALIZATORI.....	42
5	KALCIJUM-OKSID KAO HETEROGENI KATALIZATOR.....	45
5.1	KARAKTERISTIKE KATALIZATORA BAZIRANIH NA KALCIJUM-OKSIDU	45
5.2	REAKCIONI MEHANIZMI TRANSESTERIFIKACIJE SA KALCIJUM-OKSIDOM KAO KATALIZATOROM.....	48
5.3	OPTIMIZACIJA TRANSESTERIFIKACIJE KATALIZOVANE KATALIZATORIMA BAZIRANIM NA KALCIJUM-OKSIDU.....	53
5.4	PRAKTIČNA PRIMENA KATALIZATORA BAZIRANIH NA KALCIJUM-OKSIDU.....	54
5.4.1	<i>Čist kalcijum-oxid kao katalizator</i>	<i>55</i>
5.4.2	<i>Kalcijum-oxid kao podrška drugim katalitički aktivnim vrstama.....</i>	<i>57</i>
5.4.3	<i>Kalcijum-oxid nanešen na nosač.....</i>	<i>59</i>

5.4.4	<i>Kalcijum-oksidi u mešanim oksidima</i>	61
5.4.5	<i>Ostali katalizatori bazirani na kalcijumu</i>	63
5.5	LUŽENJE KALCIJUM-OKSIDA	64
5.6	EKOLOŠKI ASPEKTI UPOTREBE KATALIZATORA BAZIRANIH NA KALCIJUM-OKSIDU	65
5.7	REAKTORI U TRENUTNOJ UPOTREBI	66
6	EKSPERIMENTALNI DEO	69
6.1	MATERIJALI	69
6.2	PRIPREMA KATALIZATORA	71
6.3	ŠARŽNI PROCES METANOLIZE	74
6.3.1	<i>Opis aparature i postupka metanolize</i>	74
6.3.2	<i>Izbor najaktivnijeg katalizatora</i>	75
6.3.3	<i>Optimizacija reakcionih uslova</i>	75
6.4	KONTINUALNI PROCES METANOLIZE	77
6.4.1	<i>Opis aparature i postupka metanolize</i>	77
6.4.2	<i>Katalitički testovi</i>	78
6.5	ANALITIČKE METODE	80
6.5.1	<i>Karakterizacija katalizatora</i>	80
6.5.2	<i>Rendgenska difrakcija praha - XRPD</i>	81
6.5.3	<i>Indukovana kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom – ICP-OES</i>	81
6.5.4	<i>Skenirajući elektronski mikroskop sa emisijom polja - FESEM</i>	82
6.5.5	<i>Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom – ATR-FTIR</i>	82
6.5.6	<i>Živina porozimetrija</i>	82
6.5.7	<i>Određivanje morfologije pora pomoću sorpcije gasa (N₂)</i>	83
6.5.8	<i>Određivanje baznosti Hametovim indikatorima</i>	83
6.5.9	<i>Gravimetrijsko određivanje Ca²⁺</i>	84
6.6	ANALIZA PROIZVODA REAKCIJE	84
6.6.1	<i>Tankoslojna hromatografija (TLC)</i>	84
6.6.2	<i>Tečna hromatografija visokih performansi (HPLC)</i>	84
7	REZULTATI I DISKUSIJA	86
7.1	OPTIMIZACIJA POSTUPKA PRIPREME KATALIZATORA	86
7.1.1	<i>Izbor koncentracije impregnacionog rastvora</i>	86
7.1.2	<i>Izbor vremena impregnacije</i>	87
7.2	MORFOLOŠKE I FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE SVEŽEG KATALIZATORA	88
7.2.1	<i>Morfološke i fizičko-hemijske karakteristike nosača katalizatora γ-Al₂O₃</i>	89
7.2.1.1	<i>Morfološke karakteristike γ-Al₂O₃</i>	89
7.2.1.2	<i>Fizičko-hemijske karakteristike γ-Al₂O₃</i>	92
7.2.2	<i>Morfološke i fizičko-hemijske karakteristike katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora</i>	94

7.2.2.1	Morfološke karakteristike katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora	94
7.2.2.2	Fizičko-hemijske karakteristike katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora	99
7.2.3	<i>Morfološke i fizičko-hemijske karakteristike katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora</i>	104
7.2.3.1	Morfološke karakteristike katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora	104
7.2.3.2	Fizičko-hemijske karakteristike katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora	110
7.3	ŠARŽNA METANOLIZA	114
7.3.1	<i>Izbor soli prekursora za sintezu CaO i temperature kalcinacije</i>	115
7.3.2	<i>Optimizacija reakcionih uslova metanolize suncokretovog ulja</i>	120
7.3.2.1	Analiza toka metanolize suncokretovog ulja u prisustvu CaO/ γ -Al ₂ O ₃	120
7.3.2.2	ANOVA u optimizaciji reakcionih uslova	121
7.3.2.3	Modelovanje procesa primenom višestruke regresije	124
7.3.3	<i>Kinetička ispitivanja i modelovanje šaržne metanolize</i>	130
7.4	KONTINUALNA METANOLIZA	134
7.4.1	<i>Uticaoj eksterne difuzije</i>	134
7.4.2	<i>Uticaoj molskog odnosa metanola i ulja i vremena zadržavanja reakcione smeše na sadržaj</i> <i>MEMK</i>	135
7.4.2.1	Analiza sastava reakcione smeše po visini protočnog reaktora	135
7.4.2.2	Uticaoj molskog odnosa metanola i ulja na sadržaj MEMK	136
7.4.2.3	Određivanje optimalnog vremena zadržavanja reakcione smeše	138
7.4.3	<i>Kinetička ispitivanja i modelovanje kontinualne metanolize</i>	138
7.4.4	<i>Maseni bilans</i>	140
7.5	MORFOLOŠKE I FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE KATALIZATORA NAKON REAKCIJE	141
7.6	STABILNOST KATALIZATORA	148
7.6.1	<i>Luženje katalizatora</i>	150
7.6.2	<i>Ispitivanje trajnosti katalizatora</i>	151
8	ZAKLJUČAK	155
9	LITERATURA	158
10	PRILOG A	177
10	PRILOG B	190
	BIOGRAFIJA	192

1 UVOD

Globalno zagrevanje, zagađenje životne sredine, smanjenje rezervi fosilnog goriva i ekonomski razlozi usmerili su naučna istraživanja prema alternativnim i obnovljivim izvorima energije od kojih su za sada najperspektivnija biogoriva. Značajno mesto u ovoj grupi alternativnih goriva zauzima biodizel jer se može koristiti bez, ili uz male promene pogonskog sistema vozila, a tehnologije njegovog dobijanja moguće je integrisati u postojeća industrijska postrojenja.

Za biodizel može se reći da je hemijski smeša metil estara masnih kiselina (MEMK), koja se najčešće dobija transesterifikacijom, odnosno alkoholizom biljnih ulja, životinjskih masnoća i otpadnog korišćenog ulja nižim alifatičnim alkoholima u prisustvu katalizatora. Komercijalna proizvodnja biodizela danas se zasniva na homogenoj katalizovanoj metanolizi biljnih ulja, uz izuzetak nekoliko komercijalnih postrojenja sa heterogenim katalizatorima u Francuskoj i SAD.

Primena postupka homogene katalizovane metanolize, pored sadašnjih prednosti, ima i brojne nedostatke. Zbog zaostajanja homogenih katalizatora u metilestarskoj fazi prečišćavanje biodizela je složen postupak i sastoji se u višestrukom ispiranju metil estarske faze vodom, što stvara problem otpadnih voda. Homogeni kiseli katalizatori su korozivni, pa su zahtevi u pogledu kvaliteta procesne opreme veći, dok je primena baznih katalizatora ograničena na ulja sa manjim sadržajem vode i slobodnih masnih kiselina (SMK). Nove tehnologije, koje su još uvek u fazi intenzivnih istraživanja, pokušavaju da isprave ove nedostatke korišćenjem metanola iznad kritičnih uslova, enzima i heterogenih katalizatora. Upotrebom heterogenih katalizatora značajno se pojednostavljuje postupak izdvajanja i prečišćavanja produkata reakcije, smanjuju se ekološki problemi, uz mogućnost ponovnog korišćenja katalizatora. Zbog toga, heterogeno katalizovana sinteza MEMK može imati značajno povoljniji ekonomski efekat.

Kao heterogeni katalizatori u dosadašnjim istraživanjima korišćeni su oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala, mešani oksidi, hidroksidi, zeoliti, hidrotalciti, jonoizmenjivačke smole i drugi. Najveći broj istraživanja se odnosi na okside zemnoalkalnih metala. Među njima, CaO je često proučavan zbog velike katalitičke aktivnosti, slabe rastvorljivosti u metanolu,

netoksičnosti i niske cene. CaO privlači veliku pažnju istraživača i zbog mogućnosti dobijanja ne samo iz prirodnih već i iz otpadnih, jeftinih sirovina. Primena metalnih katalizatora na nosačima u heterogeno katalitičkim reakcijama ima bolju budućnost u odnosu na ostale tipove katalizatora jer omogućava da se postignu sledeći efekti: bolja disperznost - veća dostupnost katalitički aktivnih mesta (kristalita, klastera i individualnih atoma), veća otpornost na sinterovanje, bifunkcionalna katalitička aktivnost u sistemima sa dve različite katalitičke grupe na nosaču, veća otpornost na trovanje, poboljšana stabilnost usled metal-nosač interakcije i duži radni vek. U poslednje vreme sve veći broj istraživača ispituje sisteme sa CaO nanetim na neki nosač, pri čemu se CaO dobija kalcinacijom različitih kalcijumovih soli prekursora, kao što su: acetat, karbonat, hidroksid, nitrat ili oksalat.

Dosadašnja ispitivanja pokazala su da je brzina heterogene bazno katalizovane metanolize manja u poređenju sa homogeno bazno katalizovanom metanolizom, naročito u početnoj fazi reakcije. Razlog tome su difuziona ograničenja, jer je reakciona smeša trofazni sistem koji se sastoji iz jedne čvrste faze i najmanje dve nemešljive tečne faze. Najznačajniji faktori koji utiču na brzinu heterogeno katalizovane metanolize su: početni molski odnos metanola i ulja, koncentracija katalizatora, temperatura i intenzitet mešanja reakcione smeše. Generalno, reakcije heterogeno katalizovane metanolize se izvode pri većim molskim odnosima metanola i ulja u odnosu na homogeno katalizovane reakcije. Sa povećanjem molskog odnosa metanola i ulja brzina reakcije raste sve do određene granice iznad koje dalje povećanje nema uticaja na prinos metil estara. U pogledu optimalnih vrednosti molskih odnosa metanola i ulja rezultati istraživanja se razlikuju. Za sisteme katalizator-reaktanti slične onim primenjenim u ovom doktorskom radu objavljeni optimalni odnosi metanola i ulja su u opsegu od 6:1 pa do 65:1. Sličan uticaj na brzinu heterogeno katalizovane metanolize i prinos MEMK ima i koncentracija katalizatora. Na osnovu literaturnog pregleda može se zaključiti da optimalna količina katalizatora CaO/Al₂O₃ u metanolizi različitih ulja iznosi od 1 % do 20 % u odnosu na masu ulja. Što se tiče temperature izvođenja reakcije najveći broj ispitivanja reakcije metanolize katalizovane CaO/Al₂O₃ izvedene su na temperaturi ključanja metanola, ili blizu nje.

Danas, najčešće korišćeni proces proizvodnje biodizela je šaržni. Međutim, proizvodnja biodizela sa stanovišta ekonomije i procesne kontrole korišćenjem kontinualnih procesa može dati značajan benefit. U kontinualnim procesima heterogeno katalizovane metanolize najčešće se primenjuje reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora.

Cilj ovog rada bio je dobijanje lako dostupnog, jeftinog i jednostavnog za sintezu katalizatora koji će biti korišćen u heterogenoj metanolizi biljnih ulja radi proizvodnje biodizela sa karakteristikama kvaliteta koje odgovaraju aktuelnom evropskom standardu. Zahteva se, takođe, da dobijeni katalizator pokaže dobre katalitičke performanse kako u šaržnim tako i u, za industrijsku proizvodnju podesnijim, kontinualnim uslovima. U svrhu ispunjenja zadatog glavnog cilja ustanovljeni su sledeći sukcesivni podciljevi:

- a) sinteza heterogenog katalizatora nanošenjem aktivne komponente CaO na neutralni mezoporozni nosač γ -Al₂O₃;
- b) optimizacija procesa sinteze katalizatora u pogledu izbora soli prekursora aktivne komponente, vremena trajanja procesa impregnacije i temperaturnog režima zagrevanja u procesu termičke aktivacije - kalcinacije (različite brzine zagrevanja i optimizacija završne temperature kalcinacije) koji obezbeđuju maksimalni sadržaj MEMK uz najkraće vreme reakcije;
- c) detaljna fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih katalizatora CaO/ γ -Al₂O₃;
- d) određivanje značajnosti uticaja reakcionih uslova na sadržaj MEMK u reakciji metanolize suncokretovog ulja katalizovane CaO/ γ -Al₂O₃ u šaržnom reaktoru sa mešanjem (početni molski odnos metanola i ulja, količina katalizatora i vreme trajanja reakcije) i kontinualnom reaktoru sa pakovanim slojem (početni molski odnos metanola i ulja, vreme zadržavanja u reaktoru i eksterna i interna difuzija);
- e) određivanje stepena luženja kalcijumovog jona i ocena mogućnosti višestruke produžene upotrebe katalizatora CaO/ γ -Al₂O₃ u šaržnom, odnosno protočnom reaktoru;
- f) optimizacija reakcionih uslova metanolize suncokretovog ulja katalizovane CaO/ γ -Al₂O₃ u šaržnom i kontinualnom reaktoru.

Ispunjenje zadatih ciljeva istraživanja zahtevalo je primenu različitih naučnih metoda u njihovoj realizaciji. Sinteza katalizatora izvršena je nanošenjem soli prekursora modifikovanom impregnacionom metodom na inertni nosač i kasnijom kalcinacijom uzoraka u odabranom temperaturnom režimu u inertnoj atmosferi. Pripremljeni uzorci katalizatora čuvani su do upotrebe u bočicama sa inertnim gasom u eksikatoru. Heterogeno bazno katalizovana metanoliza suncokretovog ulja izvođena je u šaržnom reaktoru opremljenim magnetnom mešalicom na atmosferskom pritisku i temperaturi od 60 °C. Ispitivanje heterogeno bazno katalizovane metanolize suncokretovog ulja u kontinualnim uslovima izvođeno je u vertikalnoj koloni sa nepokretnim slojem katalizatora na atmosferskom pritisku i

temperaturi od 60 °C. Kvalitativni i kvantitativni sastav reakcione smeše (MEMK, monoacilglicerol - MAG, diacilglicerol - DAG i triacilglicerol - TAG) određivan je metodom tankoslojne (*thin layer chromatography* - TLC) i tečne (*high-performance liquid chromatography* - HPLC) hromatografije. Luženje katalizatora praćeno je određivanjem koncentracija kalcijumovih jona u reakcionoj smeši i u samom katalizatoru pre i nakon reakcije optičkom emisionom spektroskopijom sa induktivno kuplovanom plazmom (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry* - ICP-OES). Karakterizacija i fizičko-hemijske karakteristike katalizatora određivane su sledećim analitičkim metodama.

- a) Hg-porozimetrija (*Hg-porosimetry*) – određivanje različitih aspekata poroznog materijala, kao što su: prečnik pora, ukupna zapremina pora, specifična površina, nasipna gustina i ukupna poroznost materijala.
- b) BET karakterizacija površina na sorptomatu – određivanje karakteristika materijala kao i kod Hg-porozimetrije, s tim da je ova analitička tehnika zasnovana na fizisorpciji molekula gasa (N₂) na površini čvrstog materijala pri niskim temperaturama.
- c) Hametova (*Hammett*) metoda – određivanje baznosti materijala jednostavnom volumetrijskom titracijom korišćenjem Hametovih indikatora.
- d) Umanjena ukupna refleksija u sprezi sa infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (*attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy* - ATR FT-IR) – određivanje hemijske strukture ispitivanih materijala na osnovu, za svaku supstancu jedinstvenog, IR spektra;
- e) Rentgenska difrakciona kristalografija prahova (*X-ray powder diffraction* – XRPD) – identifikacija atomske i molekulske stukture materijala.
- f) Skenirajući elektronski mikroskop sa emisijom polja (*field emission scanning electron microscope* – FESEM) – istraživanje stukture površine ispitivanog materijala.

Prilikom optimizacije procesa metanolize primenjivan je statistički model centralno kompozitnog plana sa tri faktora u kombinaciji sa metodom površine odziva (*response surface methodology applying central composite design* - RSM CCD), a za procenu značajnosti faktora i njihovih kombinacija metoda analize varijansi (ANOVA), primenom odgovarajućeg softvera.

2 OBNOVLJIVA GORIVA

Sirova nafta je tečna do polučvrsta supstanca sa nalazištima u kori Zemlje. Premda je fosilnog porekla, za njeno nastajanje bili su potrebni milioni godina. Korišćenje fosilnih goriva uzrokuje globalnu zabrinutost zbog limitiranosti izvora, potencijalnog rasta cena i velike emisije štetnih gasova nastale njihovim sagorevanjem. Svaki litar fosilnog goriva sagorevanjem proizvede približno 133 g ugljen-monoksida, 40 g azotnih oksida, 27 g isparljivih organskih materija, 2,1 g čestičnih materija, 2.510 g ugljen-dioksida i mnogih drugih štetnih i otrovnih materija kao što su jedinjenja olova, sumpora, itd [1]. Sva ova jedinjenja u određenoj meri dovode do aerozagađenja, bilo direktnim uticajem na zdravlje, ili globalno, na primer izazivanjem efekta staklene bašte. Prema proceni emisija CO₂ samo iz transportnog sektora u Republici Srbiji će se u narednim godinama značajno povećati, sa oko 6,3 Mt u 2010. godini na oko 10 Mt u 2025. godini, što predstavlja povećanje emisije od preko 55 % [2].

Istraživači su uvideli velike probleme do kojih dovodi korišćenje fosilnih goriva, a to su prihvatili i političari, te se danas velika pažnja poklanja obnovljivim izvorima energije. Obnovljiva energija je energija stvorena iz prirodnih izvora čije se rezerve konstantno ili ciklično obnavljaju. Sam naziv „obnovljiv“ potiče od činjenice sa se ta energija troši u iznosu koji ne premašuje brzinu kojom se ona stvara u prirodi. Generalno, obnovljiva goriva bi se mogla svrstati u dve grupe, prva u koju spadaju izvori energije koji ne proizvode CO₂ i druga koja polazi od organskih sirovina nastalih u procesu fotosinteze u kojem se čak troši CO₂ iz atmosfere.

Izvori obnovljive energije svrstane u II grupu, generalno, ne smanjuju trenutni nivo CO₂ u atmosferi uprkos fotosintezi ali ga zadržavaju u povoljnom slučaju na istom nivou. Konkretno, biodizel spada u ovu drugu grupu obnovljivih goriva.

Ekološka svest i zakonska regulative Evropske unije [3-6] usloveli su značajan porast interesovanja za biodizel. Pregledom tabele 2.1 uviđa se značajan porast proizvodnje biogoriva u svetu i u pojedinim državama EU u periodu od 2000. godine do danas, ovo se posebno odnosi na biodizel čija je proizvodnja u tom periodu porasla 30 puta.

Tabela 2.1 Proizvodnja biodizela i bioetanola u svetu, EU, susednim zemljama i Srbiji u periodu 2000-2013. godina [7]

Država	Biodizel				Bioetanol		
	Proizvodnja, $\cdot 10^6$ l			Kapacitet, 10^6 l	Proizvodnja, 10^6 l		
	2000.	2008.	2013.	2014.	2000.	2008.	2012.
EU	876	8.745	11.916	26.543	116	2.748	3.973
Nemačka	250	3.192	2.892	4.821	0	580	776
Španija	93	249	710	4.821	0	348	458
Francuska	342	1.996	2.167	2.810	116	928	986
Holandija	0	116	1.434	2.879	0	11	174
Grčka	0	75	253	806	0	0	0
Rumunija	0	75	157	468	0	0	23
Bugarska	0	12	15	435	0	0	0
Mađarska	0	157	172	182	0	139	88
Slovenija	0	9	2	124	0	0	0
Hrvatska	0	6	38	64	0	0	0
Makedonija	0	0,6	3	-	0	0	0
Srbija	-	58	0	160	0	0	0
Ceo svet	882	15.209	25.084	-	17.372	70.520	85.310

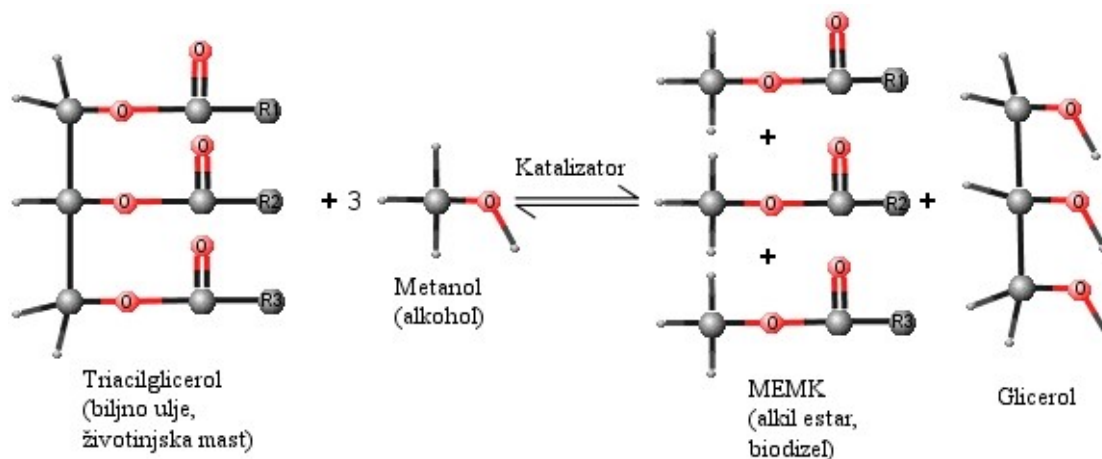
Što se Srbije tiče, poslednjih godina zaključno sa 2014. godinom obnovljiva goriva u transportnom sektoru se nisu sistematski proizvodila, niti trošila, iako su za njihovu proizvodnju postojale tehničke mogućnosti. Na nekoliko lokacija, uglavnom u Vojvodini (Crvenka, Senta) i Beogradu, postoje postrojenja za proizvodnju bioetanola ukupnog godišnjeg kapaciteta oko $30 \cdot 10^6$ l [8]. Međutim, ni jedno od njih trenutno nije u funkciji [8]. Kapaciteti za proizvodnju biodizela su značajno veći, trenutno postoje tri postrojenja sa ukupnim godišnjim kapacitetom od oko $160 \cdot 10^6$ l. Najveće postrojenje se nalazi u Šidu, sa kapacitetom od $115 \cdot 10^6$ l, zatim u Kruševcu sa $25 \cdot 10^6$ l i Bačkoj Palanci sa $20 \cdot 10^6$ l [8]. Ni jedno od ovih postrojenja trenutno nije u funkciji proizvodnje biodizela. Potrebno je još naglasiti da postoji procena da će se u Srbiji godišnje trošiti oko $315 \cdot 10^6$ l obnovljivih goriva do 2025. godine [8].

2.1 BIODIZEL

Biodizel je biorazgradivo i obnovljivo gorivo, koje je hemijski mešavina alkil estara masnih kiselina koja zadovoljava propisani standard kvaliteta [9]. Sirovine za njegovo dobijanje su netoksični biološki izvori, kao što su, na primer: jestiva biljna ulja [10-21], nejestiva biljna

ulja [22-29], životinjske masti [30-32] ili korišćena otpadna jestiva ulja [33-36]. Biljna ulja i životinjske masnoće sastavljene su uglavnom od triacilglicerola (TAG), poznatih i kao trigliceridi. Hemijski, TAG su estri masnih kiselina sa glicerolom (glicerin; 1,2,3-propantriol). Da bi se dobio biodizel, biljna ulja ili životinjske masti podvrgavaju se hemijskoj reakciji koja se zove transesterifikacija u kojoj TAG reaguju sa alkoholom, pri čemu se formiraju novi estar i novi alkohol (glicerol). Pošto alkohol učestvuje u ovoj reakciji, ona se naziva i alkoholiza, odnosno prema specifičnom alkoholu: metanoliza, etanoliza, itd. TAG sadrže estre različitih masnih kiselina. Kao što je poznato, različite masne kiseline imaju različite fizičke i hemijske karakteristike, tako da njihov profil u okviru TAG kreira i karakteristike ulja, masti i biodizela.

Tipična reakcija transesterifikacije podrazumeva ravnotežnu reakciju TAG sa metanolom u prisustvu katalizatora (najčešće baze) u kojoj se, kao proizvodi, dobijaju metil estri masnih kiselina i glicerol. Kao što se na slici 2.1 može videti, formalno za reakciju transesterifikacije potrebno je imati molski odnos metanola i ulja od 3:1, s tim što praktično molski odnos mora biti veći (6:1 i veći) da bi se ravnoteža reakcije pomerila u pravcu nastajanja metil estara i glicerola [9]. Različiti alkoholi, kao na primer, etanol, propanol i butanol se, takođe, koriste [37], ali u značajno manjoj meri. Svoju ulogu najčešće korišćenog alkohola u reakciji transesterifikacije metanol duguje niskoj ceni i lakoj dostupnosti [38].



Slika 2.1 Generalna šema reakcije transesterifikacije (R₁, R₂ i R₃ predstavljaju lance masnih kiselina)

Kao što je već rečeno, biodizel se može proizvoditi od širokog spektra sirovina. Uobičajene industrijske sirovine su različita biljna ulja (soja, palma, uljana repica, kanola, suncokret, pamuk, kikiriki, kokos, šafranika, itd.), životinjske masnoće i korišćena ulja [9]. Šta će od

sirovina biti dominantno u proizvodnji zavisi isključivo od geografskog podneblja. Tehnologija proizvodnje biodizela, čak i njegov kvalitet, može da se razlikuje u zavisnosti od upotrebene sirovine [9].

Biodizel poseduje nekoliko prednosti u odnosu na fosilno dizel gorivo, pored konkurentnosti u tehničkom domenu [1, 9]:

- a) dobija se od obnovljivih domaćih sirovina, čime se smanjuje zavisnost od uvoznih energenata;
- b) biorazgradiv je;
- c) njegovom upotrebom smanjuje se emisija većine regulisanih zagađivača vazduha (osim azotnih oksida);
- d) ima višu tačku paljenja, što ide u prilog sigurnijem manipulisanju i skladištenju i
- e) poseduje odličnu podmazivost.

Tehničke karakteristike koje biodizel stavljaju u kvalitativno konkurentan položaj u odnosu na fosilni biodizel ogledaju se u visokom cetanskom broju (koji za posledicu ima lako paljenje motora), visokoj toploti sagorevanja, većim temperaturama zamagljenja i tečenja, pogodnom kinematskom viskozitetu i, već rečenoj, boljoj podmazivosti. Da se ne bi pomislilo da je biodizel (MEMK) sveobuhvatno superioran u odnosu na fosilni biodizel, naglašava se njegova ekonomska nekonkurentnost [39], nešto povišena emisija azotnih gasova, diskutabilna oksidativna stabilnost (prilikom kontakta sa vazduhom) i svojstva goriva prilikom hladnog starta.

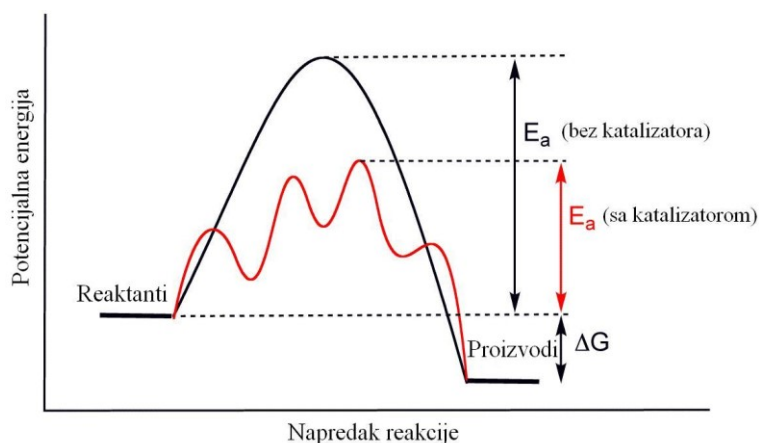
Širom sveta postoje zvanični standardi koji određuju kvalitativne opsege različitih karakteristika biodizela. Nama najznačajniji je EU standard oznake EN 14214, dok se nacionalni standardi evropskih zemalja oslanjaju na njega, ili ga kopiraju, tako je i sa Srbijom koja ima preuzeti EU standard koji se zove „Tečni naftni proizvodi – Metil estri masnih kiselina (MEMK) za korišćenje za dizel-motore i zagrevanje - Zahtevi i metode ispitivanja“ i oznake je SRPS EN 15214:2012 [40]. Poređenje tehničkih karakteristika biodizela i fosilnog dizela data je u tabeli 10.1 u Prilogu A. Potrebno je napomenuti da na kvalitet fizičko-hemijskih karakteristika biodizela utiču vrsta sirovine, vrsta katalizatora i način na koji je proces transesterifikacije vođen, dok na osobine sirovine utiče i podneblje gde je uzgajana. Imajući to u vidu, fizičko-hemijske karakteristike biogoriva pobrojanih u tabeli 10.1 mogu se delimično razlikovati od slučaja do slučaja. Najveći broj podataka prikazanih u tabeli 10.1 odnosi se na karakteristike biogoriva dobijenih iz sirovina gajenih na području Srbije. Sastav

i fizičke karakteristike komercijalnog jestivog suncokretovog ulja kompanije „Vital“ koje je korišćeno kao sirovina u ovom radu prikazano je u tabeli 6.1.

3 PRINCIPI HETEROGENE KATALIZE

3.1 ZNAČAJ HETEROGENIH KATALIZATORA

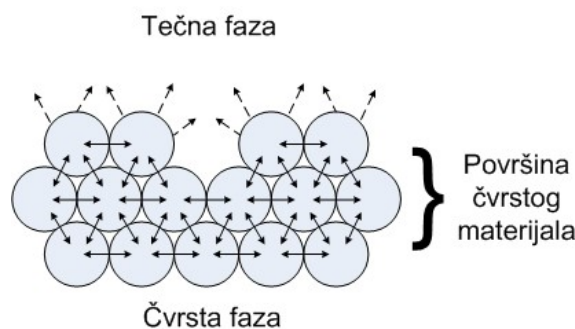
Heterogena kataliza je od vitalnog značaja za svetsku ekonomiju i industriju. Procena je da u oko 90 % svih hemijskih procesa učestvuju heterogeni katalizatori [41]. Katalizatori u svojoj biti menjaju kinetiku reakcije, a da pri tome ne menjaju termodinamičku ravnotežu [42]. Njihovo dejstvo je takvo da samo menjaju put do dostizanja reakcione ravnoteže, kao što je prikazano na slici 3.1. Generalno, katalizatori deluju tako što povećavaju brzinu reakcije ili pospešuju njeno odigravanje na nižim temperaturama. Mehanizam delovanja je takav da oni smanjuju energiju aktivacije (E_a) potrebnu za hemijsku transformaciju.



Slika 3.1 Uticaj katalizatora na energiju aktivacije reakcije

3.2 TERMODINAMIČKO RAZMATRANJE ADSORPCIJE

Površina heterogenog katalizatora poseduje površinsku energiju koja učestvuje u ukupnom energetsom bilansu pri odigravanju procesa na njoj, bez obzira da li je interakcija čisto fizička ili hemijska. Na površini katalizatora, usled njene nehomogenosti i postojanja granice faza, interakcione sile deluju asimetrično, što stvara mogućnost adsorpcije drugih atoma ili molekula (slika 3.2).



Slika 3.2 Prikaz delovanja površinskih sila na granici faza čvrsto-tečno

Adsorpcija je proces koji se spontano dešava, što znači da je prati smanjenje ukupne slobodne energije sistema ili Gibsove (*Gibbs*) energije (ΔG) [43]. Diferencijalna promena slobodne energije termodinamičkog sistema u toku bilo kojeg procesa može se opisati jednačinom 3.1 [44]:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,A} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,A} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{P,T} dA + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,A} dn_i \quad (3.1)$$

gde parcijalni izvod prvog člana može da se napiše kao zapremina (V), parcijalni izvod drugog člana kao entropija ($-S$), parcijalni izvod trećeg člana kao površinska energija (σ) i parcijalni izvod četvrtog člana kao suma hemijskih potencijala ($\sum \mu_i$). Nakon ove zamene, dobija se preglednija jednačina 3.2.:

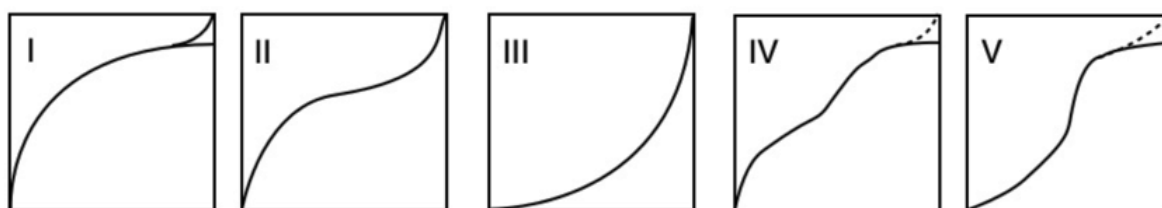
$$dG = VdP - SdT + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.2)$$

Kada se adsorbat adsorbuje na površini adsorbenta u tranziciji iz slobodne forme u masi adsorbata u adsorbovanu vrstu na površini smanjuje mu se entropija, kao i površinska energija, jer postoji prirodna težnja ka uspostavljanju minimuma energije. Po uspostavljanju dinamičke fazne ravnoteže prilikom adsorpcije, hemijski potencijal adsorbovanog adsorbata i onog u masi izjednačuju se, te se poslednji član jednačine 3.2 gubi. Kako je adsorpcija spontani proces, tj. $dG < 0$, sledi da je adsorpcija uvek egzoterman proces (prvi član jednačine 3.2, $\Delta_{\text{ads}}H < 0$). Potrebno je napomenuti da se spontana reakcija može odvijati veoma sporo, čak toliko sporo da se ne može sagledati dokaz da se ona uopšte odigrava, kao na primer, konverzija dijamanta u grafit [45]. U takvim situacijama se uviđa neophodnost korišćenja katalizatora koji će ubrzati reakciju i učiniti je praktično ostvarivom.

Adsorpcione izoterme daju informaciju koliko adsorbata može biti adsorbovano na površini adsorbenta pri datim termodinamičkim uslovima (pritisak, temperatura i koncentracija). Ovakve izoterme pružaju dragocene informacije pri dizajniranju heterogenih katalizatora jer

objašnjavaju adsorpciono-desorpcione procese na površini katalizatora i pomažu karakterizaciji morfologije površine katalizatora. Adsorpcione izoterme nastale fizisorpcijom gasa (najčešće N_2) na različite čvrste površine mogu imati različite oblike, zavisno od prirode katalizatora i vrste prisutnih interakcija, koje su prikazane na slici 3.3 [41]:

- Prva izoterma (označena brojem 1) prikazana na slici 3.3 označava monoslojnu fizisorpciju na površini čvrstog adsorbenta.
- Druga izoterma (2) predstavlja monoslojnu adsorpciju koja je praćena višeslojnom.
- Sledeća izoterma (3) prikazuje višeslojnu adsorpciju bez prethodnog formiranja samo jednog sloja adsorbata.
- Izoterma označena sa (4) prikazuje, verovatno i najčešći slučaj kod mezoporoznih heterogenih katalizatora, prvo formiranje monosloja, zatim punjenje pora i na kraju formiranje više slojeva adsorbata.
- Na kraju, izoterma broj (5) označava prvo popunjavanje pora, a kasnije multislojnu adsorpciju bez prethodnog adsorbovanja jednog sloja adsorbata.



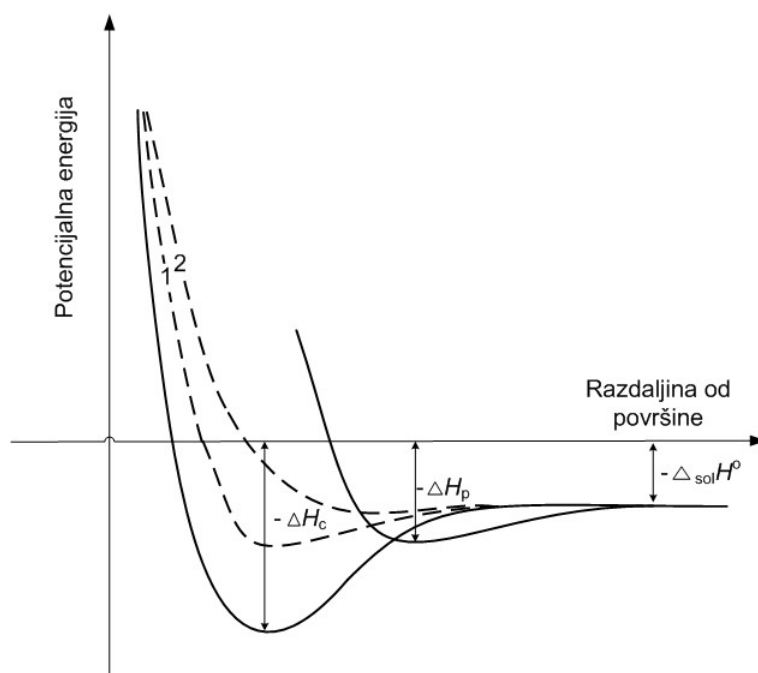
Slika 3.3 Tipični izgledi fizičke adsorpcione izoterme

Proces adsorpcije $Ca(NO_3)_2$ i $Ca(CH_3COO)_2$, kao prekursora aktivnog jedinjenja (CaO), na površini nosača $\gamma-Al_2O_3$ objašnjen je korišćenjem dijagrama Lenard-Džonsove (*John Lenard-Jones*) potencijalne energije [43] i predstavljen je na slikama 3.4 i 3.5. Dijagrami predstavljaju promenu potencijalne energije molekula $Ca(NO_3)_2$ i jona Ca^{2+} i NO_3^- (slika 3.4) i molekula $Ca(CH_3COO)_2$ i jona Ca^{2+} i CH_3COO^- (slika 3.5) sa promenom distance od površine nosača $\gamma-Al_2O_3$. Minimumi potencijalne energije predstavljaju najstabilnije stanje sistema. Privlačne sile između molekula prekursora i površine $\gamma-Al_2O_3$ nisu prisutne na dovoljno velikoj udaljenosti od površine. U vodenom rastvoru, prekursori $Ca(NO_3)_2$ i $Ca(CH_3COO)_2$ disosuju na jone, s tim da je rastvaranje $Ca(NO_3)_2$ egzoterman ($\Delta_{sol}H^0 = -19,1$ kJ/mol), a rastvaranje $Ca(CH_3COO)_2$ endoterman ($\Delta_{sol}H^0 = 28,2$ kJ/mol) proces. Energija koja se oslobodi ili koju je potrebno dodati prilikom rastvaranja ovih soli prekursora (entalpije solvatacije) dobijena je preračunavanjem entalpija hidratacije, kristalizacije i formiranja [46-

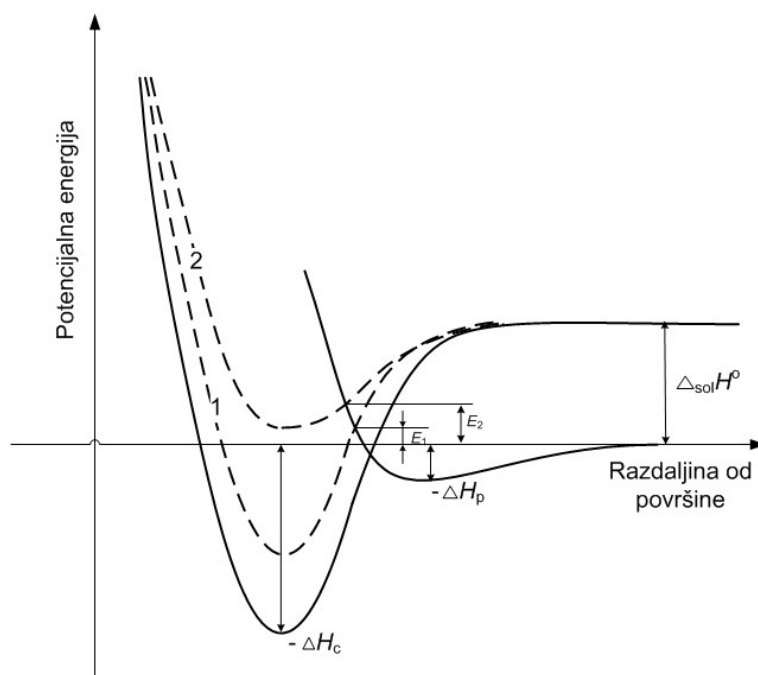
48], a sve po Born-Haberovom (*Born-Haber*) ciklusu i Hesovom (*Hess*) zakonu [43]. Nakon rastvaranja soli prekursora u vodi, njihovi joni bivaju brzo hidratirani u velikoj meri.

Ukoliko u rastvoru ima još uvek molekula soli prekursora na dovoljno velikoj udaljenosti od površine nosača interakciona, potencijalna energija molekula i površine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jednaka je nuli. Kada se molekuli približe površini javljaju se Van der Walsove (*Van der Waals*) privlačne sile i molekuli postaju „fizički adsorbovani“ ($-\Delta H_p$). Razdaljina od površine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na kojoj se događa fizisorpcija odgovara sumi Van der Walsovih radijusa atoma kalcijuma i acetatne i nitratne grupe u rastvoru i molekula $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na površini katalizatora [49]. Ukoliko molekuli priđu bliže površini, počće da deluje jaka odbojna sila između elektronskog oblaka molekula i same površine.

Nakon disocijacije jona, njihovo približavanje površini nosača generiše jaču privlačnu silu nego u slučaju privlačenja molekula (fizisorpcija). Pri tome se stvara jača jon-jon ili jon-polarna kovalentna interakcija, a joni soli prekursora bivaju hemisorbovani na površini nosača sa adsorpcionom entalpijom $-\Delta H_c$ [49]. Ravnotežna pozicija hemisorpcije događa se na udaljenosti jednakoj sumi atomskog radijusa Al i jonskog radijusa jona prekursora.



Slika 3.4 Adsorpcija $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na Al_2O_3 prikazana preko dijagrama Lenard-Džonsonove potencijalne energije



Slika 3.5 Adsorpcija $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ na Al_2O_3 prikazana preko dijagrama Lenard-Džonsonove potencijalne energije

U slučajevima kao što su ovi presek hemisorpcione i fizioadsorpcione krive nalazi se ispod nule potencijalne energije, što znači da soli prekursora ne moraju da preskaču barijeru aktivacione energije kako se približavaju površini nosača, tj. prelaz iz fizioadsorbovanog u hemisorbovano stanje događa se bez ulaganja dodatne aktivacione energije (E na slici 3.5).

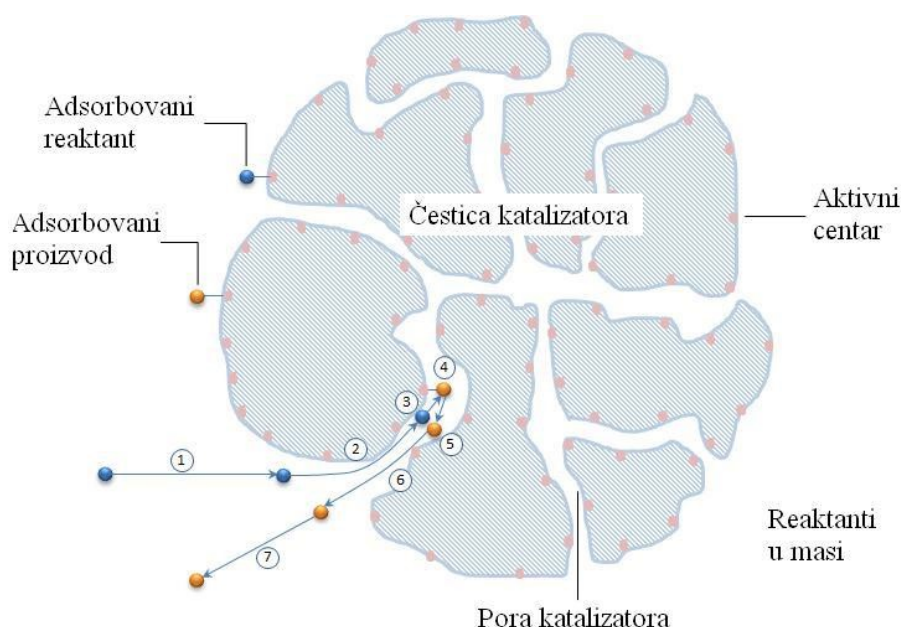
Kako površina nosača biva sve više prekrivena jonima soli prekursora, minimum hemisorpcione krive pomera se ka višim vrednostima potencijalne energije (krive 1 i 2 na slikama 3.4 i 3.5). U nekom momentu će se minimum potencijalne energije hemisorpcione krive naći iznad nule (kriva 2 na slici 3.5), što implicira uvođenje dodatne aktivacione energije, kako bi se hemisorpcija odvijala.

U slučaju desorpcije sa površine nosača, mora biti praćen obrnut energetska put. Pri maloj pokrivenosti površine nosača aktivaciona energija za desorpciju iznosi ΔH_c , dok kod veće pokrivenosti površine ona iznosi $\Delta H_c + E$.

3.3 KATALITIČKA REAKCIJA U PORAMA I NA POVRŠINI KATALIZATORA

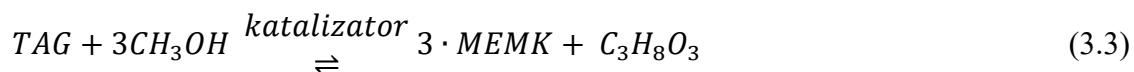
U toku celokupne katalitičke reakcije na površini i u porama heterogenog katalizatora reaktanti i proizvodi reakcije prolaze kroz više procesa, kao što je prikazano na slici 3.6 [41]:

- Prvi proces (obeležen brojem 1) je difuzija reaktanata kroz granični sloj koji okružuje česticu katalizatora.
- Sledeći (2) je unutarčestična difuzija reaktanata u porama katalizatora do aktivnih centara.
- Zatim se dešava (3) adsorpcija reaktanata na aktivnim centrima katalizatora.
- Nakon adsorpcije reaktanata na površini katalizatora dolazi do njihove međusobne hemijske reakcije (4), pri čemu se mogu dobiti i različita prelazna jedinjenja, u ovom koraku je moguća i pojava površinske difuzije.
- Nakon međusobne hemijske reakcije reaktanata na površini katalizatora dobijeni proizvodi bivaju desorbovani sa aktivnih centara (5).
- Desorbovani proizvodi reakcije zatim difunduju kroz pore katalizatora (6).
- Da bi na kraju (7), nakon izlaska iz pora katalizatora, proizvodi difuzijom prolazili kroz granični sloj koji okružuje česticu katalizatora i odlazili u reakcionu smešu.

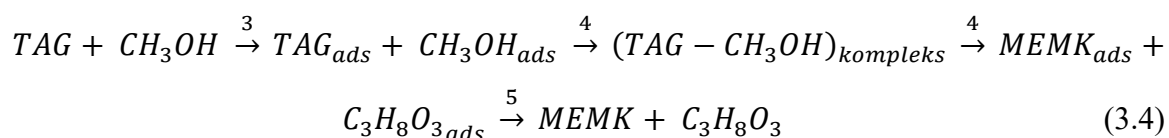


Slika 3.6 Proces koji se odvijaju na površini i u porama heterogenih katalizatora prilikom odvijanja reakcije

Kao što je na slici 2.1 predstavljeno, generalna šema reakcije metanolize može se napisati sledećom hemijskom jednačinom:

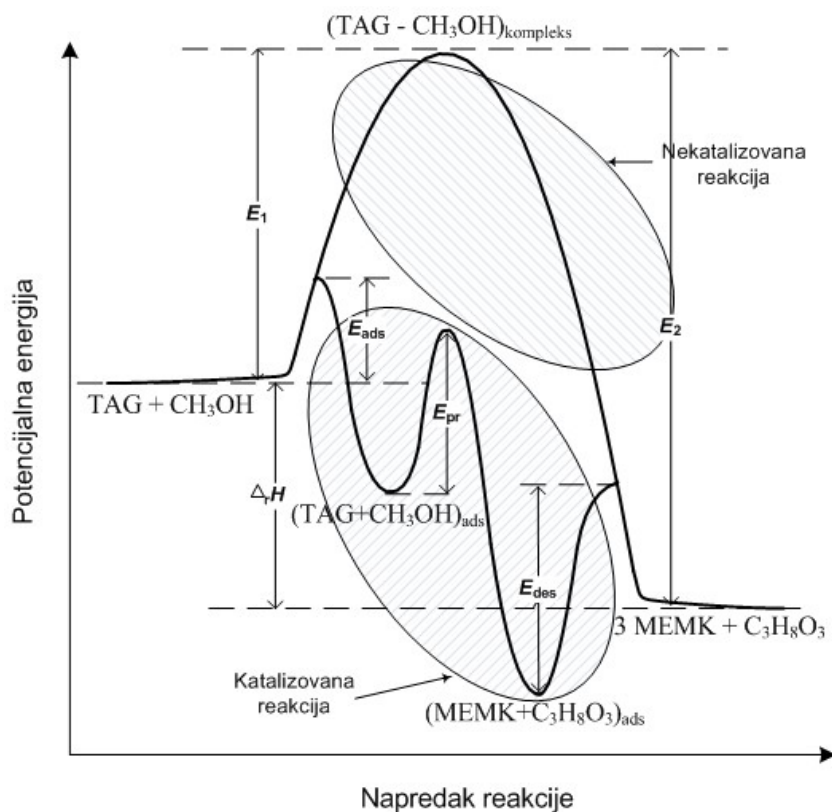


Reakcija dobijanja biodizela (MEMK) je povratna reakcija u kojoj se bez prisustva katalizatora brzo postiže termodinamička ravnoteža, kada se reakcije u levo i u desno odvijaju simultano i jednakom brzinom. Povoljni reakcioni uslovi i prisustvo katalizatora pomeraju termodinamičku ravnotežu na desno, tj. ka dobijanju poželjnih proizvoda reakcije. Ako se razmatra sada samo situacija na površini katalitičke čestice za slučaj reakcije metanolize, onda može da se napiše sledeća jednačina (brojevi odgovaraju procesima sa slici 3.6):



Ova situacija, opisujući energetski bilans reakcije, može se uprošteno šematski prikazati kao na slici 3.7. Da bi se reaktanti TAG i metanol transformisali u MEMK i glicerol, oni moraju proći kroz fazu formiranja prelaznog kompleksa koji će se na kraju razgraditi do proizvoda.ⁱ Kako je reakcija metanolize egzotermna [50], entalpija reakcije $\Delta_r H$ je negativna, tj. aktivaciona energija razgradnje prelaznog kompleksa - $(TAG-CH_3OH)_{kompleks}$ (oznaka E_2 na slici 3.7) veća je nego aktivaciona energija za njegovo formiranje (E_1). Drugim rečima, reakcija stvaranja željenih proizvoda (biodizela i glicerola) ima nižu energiju aktivacije nego povratna reakcija. Da bi se reaktanti adsorbovali na površini katalizatora, potrebno je dovesti određenu količinu aktivacione energije (E_{ads}). Reakcija reaktanata nakon adsorpcije na površini katalizatora dešava se uz aktivacionu energiju (E_{pr}). Na kraju, dobijeni proizvodi reakcije se desorbju sa površine katalizatora uz aktivacionu energiju (E_{des}). Inicijalni i krajnji stadijum nekatalizovane i katalizovane reakcije metanolize se ne razlikuju. Potrebno je napomenuti da je ovakav šematski prikaz pomalo nerealističan jer ne uzima u obzir da reaktanti i proizvodi ponaosob mogu imati različite entalpije adsorpcije i desorpcije. Načelno, katalizator je obezbedio drugačiji put za transformaciju reaktanata u proizvode, koji je energetski značajno povoljniji (slika 3.7).

ⁱ Detaljnije objašnjavanje mehanizama formiranja prelaznih jedinjenja može se videti u poglavlju 5.2.



Slika 3.7 Uprošćeni šematski prikaz energetskega bilansa reakcije metanolize

Najaktivniji adsorbensi i katalizatori su porozni materijali. Posebno značajne u katalizi su sledeće karakteristike materijala: spoljašnja i unutrašnja površina, raspodela veličina pora, njihov oblik i ukupna zapremina pora. Najčešće korišćena klasifikacija pora, bazirana na prečniku, data je od strane IUPAC-a (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [51]:

- a) mikropore: prečnik < 2 nm,
- b) mezopore: prečnik od 2 nm do 50 nm i
- c) makropore: prečnik > 50 nm.

Ove granice ne bi trebalo sagledavati previše rigidno jer prilikom korišćena analitičkih metoda iz kojih dobijamo informacije o morfološkim karakteristikama materijala, mehanizam punjenja pora zavisi od oblika pora i prirode adsorpcionih molekula [51], što može dovesti do razlikovanja rezultata prilikom korišćenja različitih analitičkih metoda.

Ispitivanje morfoloških karakteristika čvrstih materijala može se zasnivati na fizičkoj adsorpciji gasova (N_2 , CO_2 , Kr ili Xe) na niskim temperaturama.ⁱⁱ Adsorpcione izoterme

ⁱⁱ Videti poglavlje 6.5.7.

(tipične fizisorpcione izoterme, predstavljene su na slici 3.3), pored toga što služe za izračunavanje specifične površine materijala, srednjeg prečnika pora i distribucije veličine pora, daju informacije i o tipu interakcije koja se odigrava između adsorbensa i adsorbata i načinu na koji se popunjavaju pore adsorbata.

Fizisorpcija podrazumeva interakciju molekula adsorbata i čvrste površine adsorbenta uz pomoć slabih Van der Valsovih sila (videti tabelu 3.1). Zbog toga, fizisorbovane vrste relativno lako mogu biti desorbovane, a ravnotežna adsorbovana količina adsorbata određena je uspostavljenim intermolekulskim silama i eksternim parametrima sistema (temperaturom i pritiskom gasne faze) [52]. Količina adsorbovanog, odnosno desorbovanog gasa pri povećanju, odnosno smanjenju pritiska nije identična za odgovarajuće iznose pritiska. Ovaj fenomen može se objasniti pojavom kapilarne kondenzacije pri tranziciji faza gasovito-tečno u porama čvrstog materijala [52]. Histerezis koji se javlja prilikom adsorpcije-desorpcije gasa pri promeni pritiska posledica je različitih puteva krivih adsorpcije i desorpcije i jedan je od alata u morfološkoj strukturalnoj analizi materijala. Jednostavno objašnjenje pojave histerezisa je povezano sa efektom blokiranja u porama ili efektom uskog grla [52]. Pretpostavlja se da pri adsorpciji u porama usled kapilarne kondenzacije nastala tečna faza koja popunjava pore vrši pritisak u cilju povećanja prečnika same pore, dok prilikom desorpcije najuži deo pore (takozvano usko grlo) kontroliše njihovo pražnjenje [52]. Kada je adsorbat N_2 , pojava histerezisa se obično dešava na relativnom pritisku od oko 0,4, nezavisno od prirode adsorbenta i distribucije veličine pora, a uslovljen je karakteristikama tečnog adsorbata [53].

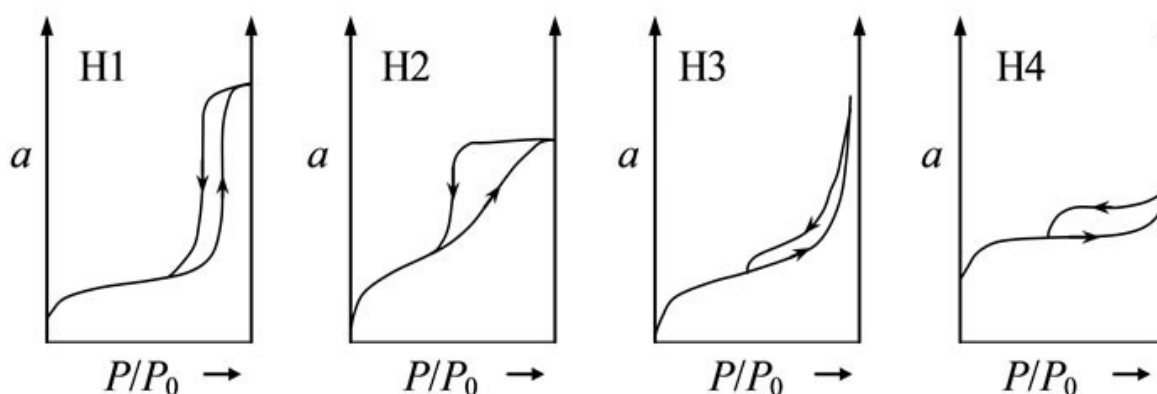
Tabela 3.1 Jačina interakcionih veza prilikom fizisorpcije i hemisorpcije [43-44]

Vrsta sorpcije	Vrsta veze	Jačina interakcione veze, kJ/mol*
Hemisorpcija	Jonska interakcija	>100
	Kovalentna interakcija	>50
	Metalna interakcija	>50
Fizisorpcija	Van der Valsova interakcija	<50
	Vodonična interakcija	<50
	Jon-dipol (indukovani dipol) interakcija	<20
	Dipol-dipol interakcija	<5
	Londonova disperzna interakcija	<5

*Ovo su orijentacione jačine interakcionih sila.

IUPAC kategorizuje četiri tipa histereza adsorpcionih-desorpcionih izoterma, koji se javljaju usled različitog oblika pora poroznog čvrstog materijala i oni su prikazani na slici 3.8 (kroz zavisnost adsorbovane zapremine od relativnog pritiska) [51, 53].

- Histereza tipa H1. Čvrsti materijal ima cilindrične, ili skoro cilindrične pore, uniformne veličine i oblika. Ovakav izgled karakterističan je za mezoporozne materijale. Pojava histereza vezana je za različitu prirodu adsorpcije i desorpcije unutar pora (izgled meniska tokom kondenzacije je cilindričan, dok je tokom evaporacije sferičan [52]).
- Histereza tipa H2. Čvrsti materijal ima cilindrične, ili skoro cilindrične pore, neuniformne veličine i oblika. Kod ovakvih materijala distribucija veličina pora nije pravilna. Stepnasti izgled desorpcione krive može se povezati sa nepravilnom interkonekcijom pora unutar materijala, a pojava histereza može se objasniti različitim prečnicima ulaza u pore i kanala pore (pojava uskog grla), što uslovljava različite mehanizme adsorpcije i desorpcije.
- Histereza tipa H3. Čvrsti materijal se sastoji od aglomerisanih čestica (čestice su obično oblika platoa, kocke ili kvadra) koje formiraju pore oblika preseka neuniformne veličine i oblika.
- Histereza tipa H4. Čvrsti materijal se sastoji od aglomerisanih čestica (čestice su obično oblika platoa, kocke ili kvadra) koje formiraju pore oblika preseka uniformne veličine i oblika.



Slika 3.8 Vrste histereza kod adsorpcionih izoterma [51, 53]

Histereza se neće pojaviti na adsorpcionim izotermama ukoliko su pore zatvorene u blizini ulaza, ukoliko su konusnog ili klinastog oblika. Najveći broj katalizatora i nosača katalizatora pripada H1 i H2 grupi histereza [53]. Kako su pore realnog materijala obično nepravilnog

oblika, histerezisi njihovih adsorpcionih izoterma nisu identični uopštenim tipovima histerezisa.

Potrebno je napomenuti da proračun distribucije veličine pora po bilo kojoj metodi zavisi od brojnih promenljivih koje su posledica pretpostavki unešenih u te metode i same kompleksnosti većine poroznih materijala. Samim tim, potrebno je imati na umu da dobijena distribucija veličina pora jednog materijala može pružiti varljivu predstavu o njegovoj strukturi pora.

Predviđanje katalitičke aktivnosti heterogenih materijala na osnovu poznavanja njegovih fizičko-hemijskih karakteristika i morfologije strukture često je veoma nezahvalno. Jedan isti materijal može sadržati različite tipove površinskih centara, zbog pojave da kristalni materijali imaju kristalnu anizotropiju. Na primer, različite kristalografske ravni ističu aktivne centre sa različitim koordinacionim brojevima koji pokazuju različiti afinitet za hemisorpciju, a samim tim i različitu katalitičku aktivnost [41]. Dalje, aktivni centri mogu biti nanometarskih veličina, dok sama površina katalizatora na kojoj su smešteni ti centri ima nasumično raspoređene platoe, praznine, pukotine i nepravilne ivice, što sve može uticati na njihovu dostupnost i ukupnu aktivnost katalizatora [41]. Na kraju, atomski raspored i struktura mogu se menjati u toku reakcije usled interakcije sa učesnicima u njoj.

3.4 NAJPOGODNIJI ELEMENTI I JEDINJENJA KAO HETEROGENI KATALIZATORI U TRANSESTERIFIKACIJI

Metali, tj. njihove soli i oksidi, su najčešće osnova katalizatora u odnosu na ostale elemente, pa gotovo da su svi iz periodnog sistema našli katalitičku primenu. Zemnoalkalni metali, sa njima i kalcijum, sadrže po dva s elektrona u najvišem elektronskom nivou. Zbog prisustva popunjene s orbitale u perifernoj ljusci elektronskog omotača poseduju jako izražen pozitivni metalni karakter, što je i razlog njihove velike baznosti. Alkalni metali, doduše, sa samo jednim elektronom u perifernoj s ljusci, imaju veću reaktivnost i baznost, prikazanu kroz najjače redukcionne osobine u periodnom sistemu. Međutim, nedostatak jedinjenja alkalnih metala je veća rastvorljivost u alkoholima nego jedinjenja zemnoalkalnih metala usled manje energije jonizacije (videti tabelu 3.2). Zna se da je rastvorljivost u reakcionoj smeši ili njenom delu, veoma nepovoljno sa stanovišta životnog veka katalizatora u reakciji transesterifikacije.

Tabela 3.2 Prva energija jonizacije alkalnih i zemnoalkalnih metala (izražena u kJ mol⁻¹) [54]

Alkalni metali	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7	380,0
Zemnoalkalni metali	899,5	737,7	589,8	549,5	502,6	509,3
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra

U okviru grupe zemnoalkalnih metala, sa porastom rednog broja, od berilijuma do radijuma, povećava se aktivnost i metalni karakter. To je uslovljeno povećanjem prečnika atoma i smanjenjem energije jonizacije. Logično je zaključiti da će najveću baznost pokazati radijum, pa barijum, sve do berilijuma, koji se tim redom promovisu kao najpogodniji izbor za heterogeni katalizator u reakciji transesterifikacije. Međutim, radijum i stroncijum su radioaktivni elementi, dok je barijum toksičan, te je stoga njihova upotrebna vrednost veoma limitirana ili čak nikakva. Nakon isključivanja poslednja tri elementa iz IIa grupe periodnog sistema, kao najoptimalniji izbor za katalitički aktivan element nameće se naredni, tj. kalcijum.

3.5 AKTIVNA MESTA NA POVRŠINI KATALIZATORA

Površina katalizatora je heterogena, što znači da cela površina ne učestvuje u katalitičkoj reakciji već samo određeni delovi koji se nazivaju aktivna mesta ili aktivni centri. Aktivna mesta na površini katalizatora, tj. mesta na kojima se vrši adsorpcija reaktanata i njihova međusobna interakcija, ne moraju da budu najača adsorpciona mesta. Najača adsorpciona interakcija čak nije ni poželjna, jer dobar katalizator adsorbuje reaktante samo onoliko jako koliko je potrebno da oni međusobno interaguju i da nakon toga mogu lako da napuste površinu katalizatora. Prejako vezivanje reaktanata na površini katalizatora može dovesti do otežavanja ili onemogućavanja proizvoda da napuste površinu. O ovome govori i Sabatjeov (*Paul Sabatier*) kvalitativni princip katalize [42]. Na primer, zlato nije dobar katalizator jer previše slabo vezuje reaktante, dok volfram naprotiv previše jako vezuje reaktante, te ni on nije dobar izbor za katalizator [45].

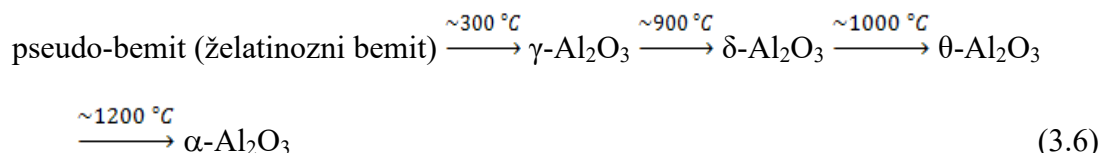
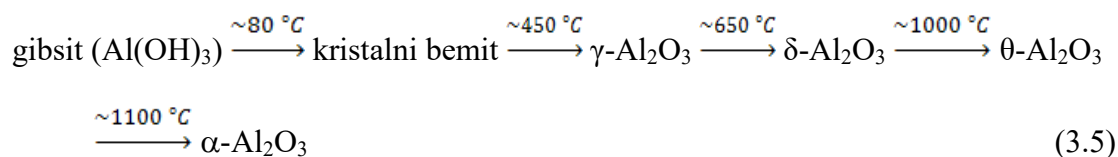
Dvadesetih godina prošlog veka kroz svoja katalitička istraživanja Tejlor (*Hugh Stott Taylor*) [55] je zaključio da se veća aktivnost nekih atoma na površini može povezati sa njihovom

nejednakom geometrijom (videti sliku 3.2). Atomi koji imaju manju koordinaciju u odnosu na druge atome na površini čine samu površinu nezasićenom, što tim vrstama omogućava najintenzivniju katalitičku konverziju [56]. Značaj atomske geometrije na površini katalizatora na njegovu aktivnost dalje je izučavao i proširio Balandin (*Aleksei Aleksandrovich Balandin*) [57], koji je sredinom prošlog veka razvio katalitičku teoriju multipliteta. Sredinom prošlog veka razvijena je i teorija koja povezuje katalitičku aktivnost sa elektronskim karakteristikama katalizatora [45, 58]. Prema njoj, katalizatori se mogu podeliti na: metale, poluprovodnike i izolatore. Pri hemisorpciji površina katalizatora koja se ponaša kao poluprovodnik menja električnu provodnost, a time i preraspodelu naelektrisanja. Na primer, ukoliko se provodnost smanjuje, transfer elektrona iz provodnog sloja katalizatora ka adsorbovanim vrstama biva sve značajniji, čime se pospešuje vezivanje anjonskih vrsta za površinu.

Svi materijali imaju površinsku energiju, a spontana tendencija smanjenja ukupne površinske energije vodi težnji materijala da zauzme minimalnu površinu [49]. Ovo znači da čestice na površini materijala imaju tendenciju da se aglomerizuju. Ovo srastanje čestica posebno je evidentno na temperaturama u blizini Tamanove (*Gustav Tammann*) temperature za određeno čvrsto jedinjenje [49]. Ova temperatura označava granicu iznad koje mobilnost i reaktivnost molekula na površini čvrste materije postaje primetno. Tamanova temperatura uobičajeno iznosi oko polovine vrednosti temperature topljenja i za $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i CaO iznosi 886 °C i 1.154 °C, redom [49]. Proces aglomeracije čestica naziva se sinterovanje i sa stanovišta heterogenih katalizatora veoma je nepovoljno, jer smanjuje aktivnu površinu, a time i katalitičku aktivnost materijala. Sinterovanje se može preduprediti nanošenjem aktivne komponente na visokopovršinsko razvijeni nosač gde aktivne čestice usled razućenosti ne mogu doći u kontakt jedna sa drugom, pa nastupajuća migracija čestica ne može dovesti do formiranja velikih aglomerata.

Jedan od najčešće korišćenih materijala za nosače katalizatora je $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Zaslugu za to imaju njene povoljne hemijske, mehaničke i termičke osobine. Konvencionalno $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ može se opisati kao defektni spinel ($Fd\bar{3}m$) sa idealizovanom formulom $\text{Al}_{21+1/3}\square_{2+2/3}\text{O}_{32}$ (\square predstavlja vakansiju) i kubnom strukturnom rešetkom (oko kristalne rešetke postoje sporenja u literaturi) [59]. Međutim, promena temperature, pored uticaja na aktivna mesta, utiče i na kristalnu strukturu nosača Al_2O_3 .

Termička transformacija i stabilnost γ - Al_2O_3 može se videti na sledećim jednačinama [60-61]:

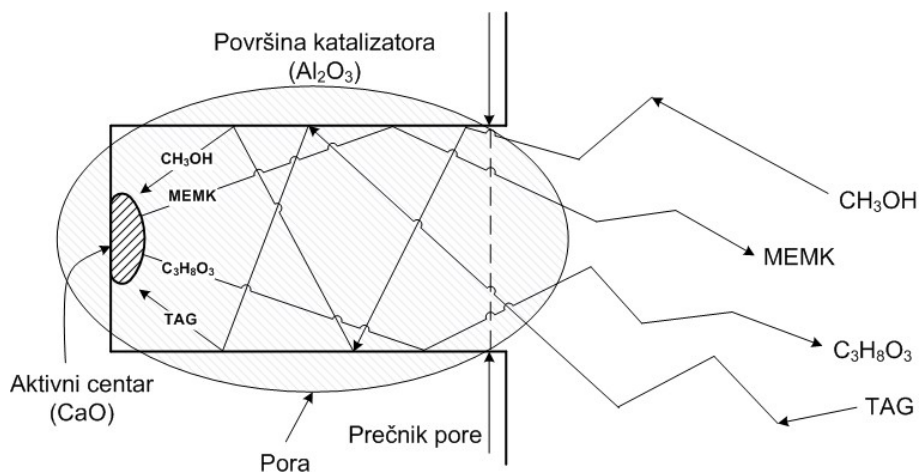


Tri oupštena mehanizma predstavljaju osnovu modernih mehanizama u heterogenoj katalizi: Eli-Ridelov (*Eley-Rideal* - ER), Lengmir-Hinšelvud-Hugen-Votsonov (*Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson* - LHHW) i Mars-van Krevelenov (*Mars-van Krevelen* - MvK) [49, 62]. Suština ER mehanizma je da se reakcija dešava direktnom interakcijom vrste adsorbovane na površini katalizatora i vrsta u tačnoj masi reaktanata, dok kod LHHM mehanizma reaktanti prvo bivaju adsorbovani na površini katalizatora gde međusobno reaguju, a tek kasnije proizvodi bivaju desorbovani sa površine. MvK mehanizam promovise površinu katalizatora kao aktivni deo katalize, gde jedan od reaktanata ostvaruje hemijsku vezu sa površinom u formi tankog sloja katalizator-reaktant. Nakon toga, preostali reaktanti iz mase reaguju sa reaktantom hemijski vezanim na površini katalizatora. Nakon desorpcije proizvoda reakcije sa površine, vakansije koje ostaju na njoj bivaju ponovo popunjene određenim reaktantom i tako ciklično.

3.6 METODE PRIPREME HETEROGENIH KATALIZATORA

Kao što se zna, heterogeno katalitička reakcija dešava se na površini katalizatora na taj način što se stvaraju i raskidaju veze između reaktanata i aktivnih vrsta na površini. Da bi se postigli optimalni reakcioni uslovi, površina katalizatora mora biti velika. Ukoliko je površina neuniformnog sastava i morfologije (što je najčešći slučaj), ona mora sadržati dovoljan broj povoljnih orijentacija i distribucije aktivnih centara na kojima se lako mogu adsorbovati reaktanti. Katalizator mora biti dizajniran tako da omogući jednostavan pristup molekulima reaktanata svojim aktivnim centrima, kako eksternim, tako i internim, ali i da omogući jednostavnu desorpciju proizvoda reakcije sa svoje površine. Idealizovana pora katalizatora i

kretanje molekula reaktanata i proizvoda reakcije metanolize u njoj na primeru katalizatora CaO nanešenog na nosač $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ šematski je predstavljena na slici 3.9.



Slika 3.9 Šema idealizovane pore katalizatora i difuzija molekula reaktanata i proizvoda unutar nje (na primeru metanolize katalizovane $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Oba reaktanta, CH_3OH i TAG, prilaze površini katalizatora iz glavnine tečne reakcione smeše u kojoj su dobro izmešani. Prilikom prilaska ulazu u poru dešavaju se nasumični sudari reaktanata, ali i proizvoda reakcije, koji se nakon desorpcija sa aktivnih centara vraćaju u reakcionu smešu. Da bi reaktanti uspešno difundovali do aktivnih centara unutar pora katalizatora, prečnik pora mora biti dovoljno veći od veličine najvećeg molekula reaktanata. U reakcionom sistemu korišćenom u ovom radu, tj. metanolizi jestivog suncokretovog ulja (sastav ulja dat je u tabeli 6.1), procena najveće dimenzije molekula može se izvesti na osnovu najvećih dimenzija metil linoleata (~ 3 nm) i glicerola ($\sim 0,6$ nm). Procena dimenzija molekula urađena je na osnovu dužina pojedinačnih veza konstituenata [47]. Sigurnosti radi, usvojeno je da je najveća relevantna dimenzija molekula TAG dužina najdužeg lanca masnih kiselina (linoleata). Vezano za relevantnu dimenziju TAG treba imati u vidu da molekul TAG može difundovati kroz poru katalizatora i u pravcu normalnom na svoju najmanju dimenziju, što je glicerolni deo od $0,6$ nm. U slučaju reakcije metanolize TAG, procenjuje se da je više nego dovoljno da prečnik pora katalizatora bude za jedan red veličine veći nego dimenzije najvećeg molekula reaktanata [63].

Sam početak pripreme katalizatora podrazumeva odabir hemijskih i fizičkih osobina istog. Sledeći zadatak predstavlja odabir pogodne metode sinteze, da bi se dobio katalizator koji ima veliku aktivnost i selektivnost. Dobijeni heterogeni katalizator mora da zadovolji više zahteva: dug radni vek, stabilnost na visokim temperaturama i pri varijacijama procesnih



Slika 3.10 Izgled industrijskih heterogenih katalizatora

parametara, otpornost na trovanje, reproduktibilna sinteza, jednostavna regeneracija, mehanička stabilnost, mehanička otpornost (na trenje, udarce, pritisak), zadovoljenje postavljenih morfoloških standarda (oblik i veličina pora, veličina čestica, ili klastera, poroznost, itd.) i, na kraju, mora imati konkurentnu cenu. Praktični katalizatori uobičajeno imaju oblik pravilnih geometrijskih tela (slika 3.10), a

formiranje katalizatora u odgovarajuće oblike postiže se: ekstruzijom, granulacijom, peletizacijom ili sprej sušenjem.

Tabela 3.3 Metode za sintezu heterogenih katalizatora

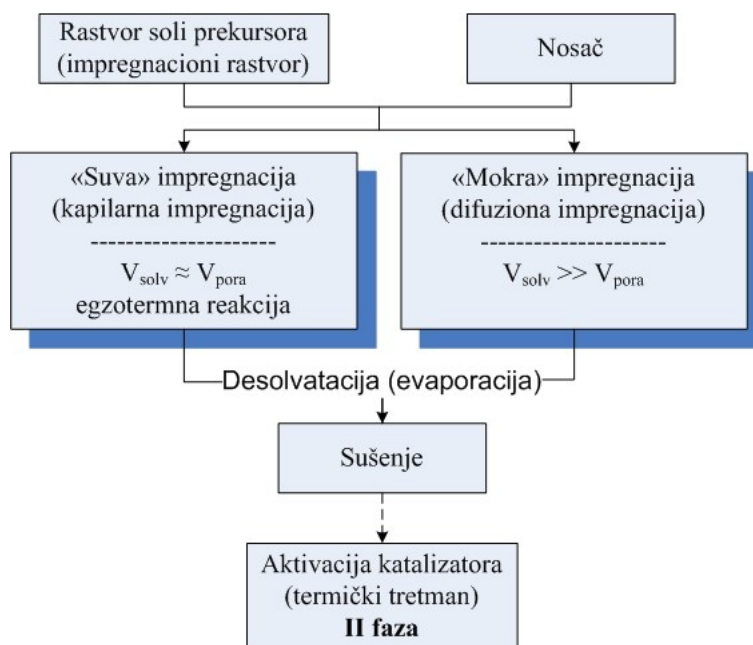
Sinteza heterogenih katalizatora	I faza - osnovna sinteza	<ul style="list-style-type: none"> • Impregnacija, suva i mokra • Adsorpcija iz rastvora • Sol-gel metoda • Mehanohemijaska metoda • Depozicija • Depozicija plamenom hidrolizom • Precipitacija i ko-precipitacija • Jonoizmenjivačka / ravnotežna adsorpcija • Ankerisanje / heterogenizacija homogenih katalizatora • Kalemljenje • Nanošenje-taloženje • Imobilizacija metalnih čestica i klastera • Depozicija hemijskih para (<i>chemical vapor deposition</i> - cvd)
	II faza - post tretman / aktivacija	<ul style="list-style-type: none"> • Ispiranje • Sušenje • Mehanička (mlevenje, itd.) • Kalcinacija (termička dekompozicija) • Redukcija

Generalno, priprema heterogenih (čvrstih) katalizatora ima dve faze: prva, donošenje metalne soli u optimalnoj formi na površinu nosača, i druga, konverzija nanešene soli u aktivnu formu (atomska ili oksidna formu) [64]. Metode kojima se ostvaruje sinteza katalizatora kroz ove

dve faze predstavljene su u tabeli 3.3. Trenutno, praktično najzastupljenije su dve metode sinteze katalizatora, precipitacija i impregnacija.

3.6.1 IMPREGNACIJA

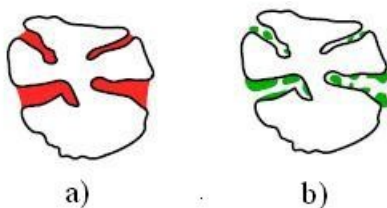
Impregnaciona metoda se zasniva na interakciji površine nosača i jedinjenja u rastvoru. Ukoliko je zapremina impregnacionog rastvora manja ili jednaka ukupnoj zapremini pora ta metoda se naziva suva impregnacija (ili samo impregnacija), dok ukoliko zapremina rastvora premašuje zapreminu potrebnu za popunjavanje svih pora, metoda se naziva mokra impregnacija [49]. Šema sprovođenja procesa impregnacije data je na slici 3.11 [65]. Zbog korišćenja male količine impregnacionog rastvora kod „suve“ impregnacije kontrola same sinteze mora biti preciznija, a za dobijanje veće pokrivenosti površine nosača često je potrebno sintezu ponavljati nekoliko puta sukcesivno. Prilikom pravljenja impregnacionog rastvora maksimalna količina soli prekursora određena je njenom rastvorljivošću pri datim uslovima temperature i pritiska.



Slika 3.11 Šematski prikaz impregnacione metode dobijanja katalizatora

Suva impregnacija uglavnom zavisi od zadržavanja nanešenih vrsta unutar pora tokom procesa sušenja, dok kod vlažne impregnacije specifične interakcije nosač-impregnacione vrste imaju veću ulogu [49]. Prednost suve impregnacije je da se celokupna masa impregnisanog materijala može lakše kontrolisati, međutim struktura novonastale površine

katalizatora može biti nehomogena. Metodom mokre impregnacije postiže se veća uniformnost površine katalizatora. Međutim, problem može nastati jer veće pore primaju veće količine impregnacionog rastvora, što može usloviti stvaranje većih kristalita prekursora u njima. Dalje, ukoliko se naknadno sušenje ne izvodi pažljivo, nanešeni materijal može migrirati ka izlazu pora ili na spoljašnju površinu nosača. Prikaz popunjavanja pora tokom mokre impregnacije i formiranja kristalita tokom naknadnog sušenja prikazana je na slici 3.12. Ukoliko je koncentracija jona u impregnacionom rastvoru mala, svi mogu ući u pore, a samo mali broj će se naći na spoljašnjoj površini nosača. Formiranje katalizatora sa velikom količinom aktivne komponente nanešene na spoljašnju površinu često je nepovoljno. Pogotovo, ukoliko je reakcija kinetički kontrolisana i nema limitiranosti difuzije u porama katalizatora, kao što je to slučaj sa heterogeno katalizovanom metanolizom suncokretovog ulja [66-68], tada je potrebno da katalitički aktivna vrsta bude raspoređena svuda po katalizatoru, ne pretežno po spoljašnjoj površini. Ukoliko je potrebno obezbediti da aktivna komponenta bude raspoređena u svim delovima nosača i to u relativno velikom koncentracijama, može se pribeci sprovođenju višestrukih impregnacija.



Slika 3.12 Mokra impregnacija: (a) popunjavanje pora, (b) efekat sušenja

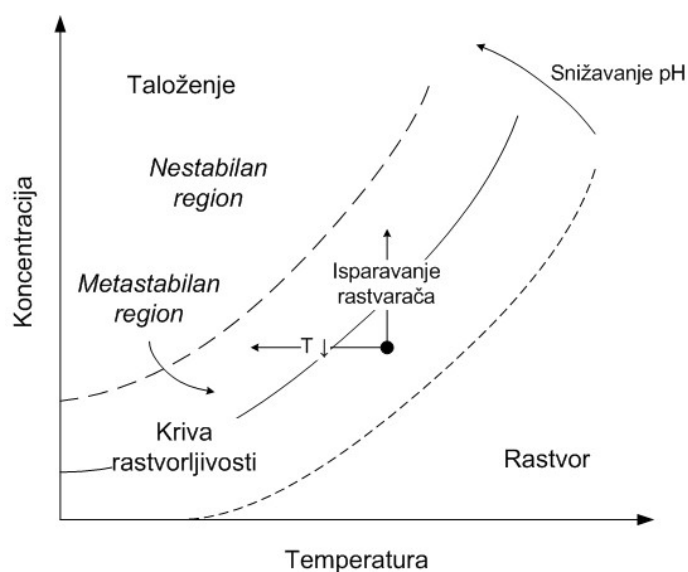
Sušenje i termička aktivacija (kalcinacija), koje slede nakon impregnacije, veoma su važni koraci za dobijanje kvalitetnog katalizatora. Ukoliko se proces zagrevanja izvodi previše brzo, tečna faza iz pora može brzo biti izbačena u vidu pare, pri čemu će se aktivna faza deponovati samo na spoljašnjoj površini nosača, umesto i u porama. Aktivni materijal se na taj način nanosi na nosač u debelom sloju, gde adhezivne sile između nosača i aktivnog jedinjenja više nisu dovoljne da stabilizuju katalizator, te onda dolazi do otprašivanja aktivne faze i neminovno do gubitka katalitičke aktivnosti. Na višim temperaturama, prilikom kalcinacije, potrebno je biti obazriv jer isparavanje vezane vode može podstaći sinterovanje nekih oksida [49]. Zbog toga, zagrevanje impregniranih katalizatora treba vršiti lagano sa postepenim povećavanjem temperature i postavljanjem rampi na temperaturama na kojima se događa dekompozicija, tj. strukturna promena, sastavnih jedinjenja.

Mokra impregnacija je u praksi češće primenjivana metoda sinteze heterogenih katalizatora nego „suva“ impregnacija, a primeri sinteze se mogu naći u literaturi [10, 13, 69-74] za mokru i [20, 75-76] za „suvu“ impregnaciju.

3.6.2 PRECIPITACIJA I KOPRECIPITACIJA

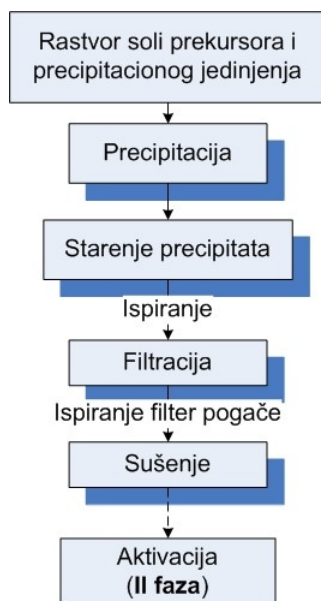
Ove dve metode zasnivaju se na zasebnom taloženju jona iz rastvora pri promeni pH (ili drugih reakcionih uslova), na osnovu njihovih individualnih proizvoda rastvorljivosti (videti sliku 3.13). Kada se taloži samo jedan jon na nosač, taj proces se naziva precipitacija, dok se proces taloženja više od jednog jona naziva koprecipitacija.

Proces precipitacije kristalne čvrste materije odvija se kroz tri faze: superzasićenje, nuklacija i rast [77]. Kada se sistem nađe u stanju presićenja, taloženje može nastati kao posledica bilo koje male promene reakcionih uslova. Kao što se vidi na slici 3.13 [77], presićenje može nastati fizičkom (promenom temperature ili evaporacijom rastvarača) ili hemijskom (dodavanjem kiseline ili baze) promenom. Nakon toga, formiranje čvrste faze (precipitata) nastaje u procesima nukleacije (nastajanje najmanjih elementarnih čestica stabilnih pri datim precipitacionim uslovima) i rasta već formiranih nukleusa (aglomeracija) [77]. Formiranje kristalne ili amorfne čvrste faze, može se kontrolisati stepenom superzasićenja. Kod visokih superzasićenja brzina nukleacije je dosta veća od brzine rasta kristala, što dovodi do formiranja brojnih malih nekristalnih čestica.



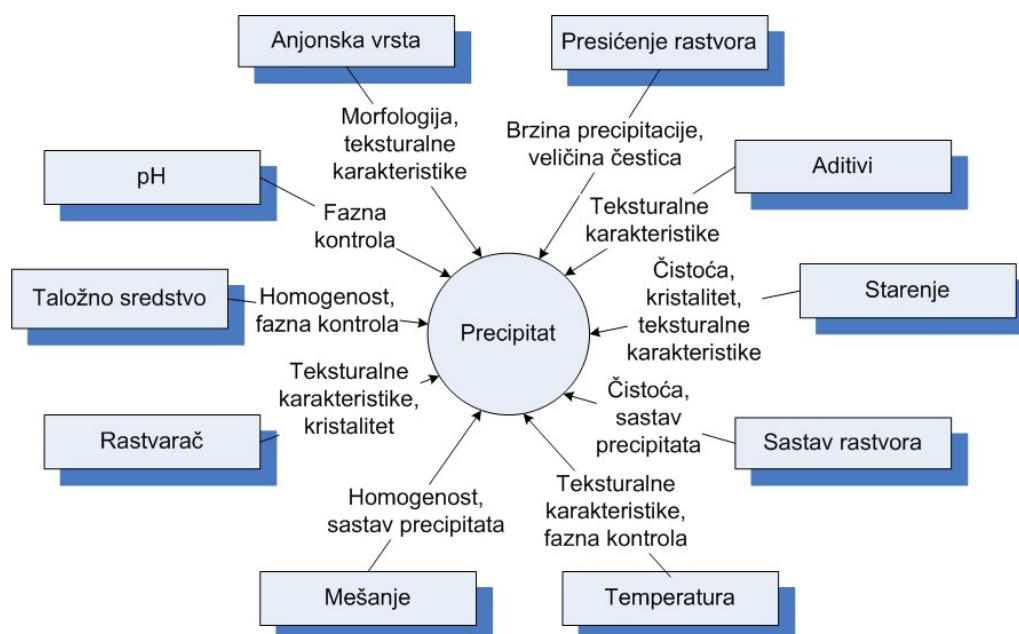
Slika 3.13 Fenomenološki dijagram precipitacije

Generalno proces sinteze heterogenih katalizatora metodom precipitacije može se šematski prikazati blok dijagramom predstavljenim na slici 3.14 [78].



Slika 3.14 Šematski prikaz precipitacione metode dobijanja katalizatora

Precipitacija je proces sinteze kojim se mogu oblikovati različite karakteristike katalizatora: hemijski sastav, čistoća, morfologija, homogenost, veličina čestica, veličina pora, specifična površina i druge. Uticaj različitih fizičko-hemijskih parametara na kvalitativne osobine precipitata predstavljen je na slici 3.15 [79].



Slika 3.15 Parametri koji utiču na precipitat pri (ko)precipitaciji

Proces koprecipitacije može biti veoma poželjan ukoliko se želi stvoriti slojevita struktura (brucitna struktura). Na primer, ako rastvor sadrži jone Al^{3+} i Ni^{2+} , pri čemu se aluminijum taloži pri $\text{pH} \leq 3$, a nikl pri $\text{pH} \sim 6$, onda pri malim pH vrednostima dolazi do taloženja aluminijuma, sa porastom pH deo aluminijuma se ponovo rastvara, da bi se pri pH manjim od 6 taložio ponovo zajedno sa niklom [49]. Na ovaj način formira se slojevita struktura mešanih hidroksida, kao što je prisutna kod minerala iz grupe hidrotalcita.

Jedna od najvećih prednosti precipitacije i koprecipitacije je jednostavna i velika reproduktibilnost sinteze. Sve dok se koriste iste sirovine i uslovi sinteze nastali katalizatori imaju identične karakteristike nezavisno od šarže.

Praktična primena ove dve metode sinteze katalizatora može se pronaći u literaturi: precipitaciona [26] i koprecipitaciona [80-87].

3.6.3 PRECIPITACIONO-DEPOZICIONA METODA

Ova metoda sinteze katalizatora principijelno je slična već predstavljenoj koprecipitacionoj metodi. Zasniva se na taloženju metalnih hidroksida ili karbonata na površinu nosača kroz reakciju baze sa prekursorom metala koji se nanosi [65]. Glavni izazov je omogućiti taloženje metalnog hidroksida unutar pora nosača. To se postiže postepenom nukleacijom i rastom na površini nosača, što dovodi do poželjne uniformne distribucije manjih čestica. Sa druge strane, brza nukleacija i rast dovode do formiranja velikih kristalita i nehomogene distribucije na površini nosača, pri čemu formirani veliki kristaliti mogu začepiti ulaze u pore i time nanošenje prekursora ostvariti samo na spoljašnjoj površini nosača. Postepena nukleacija i rast se postiže laganim dodavanjem alkalnog rastvora i efikasnim mešanjem [65].

Danas se zna da je praktično urea najbolja baza za ovu metodu [49]. Ona se dodaje na sobnoj temperaturi, a podizanjem temperature do $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ urea sporo hidrolizuje stvarajući amonijum hidroksid (NH_4^+ i OH^-) homogeno u rastvoru. Pri tome, pH rastvora ostaje praktično nepromenjen jer je brzina taloženja metalne vrste iz soli prekursora brže nego proces hidrolize [65]. Najbolja disperzija nataloženih metalnih vrsta na površini dobija se ako postoji interakcija između nosača i prekursora. Nakon ovog depoziciono-taložnog koraka, dobijeni materijal se filtrira, ispira, suši i aktivira, kao i u koprecipitacionoj metodi.

Jedini problem koji se može pripisati ovoj metodi je još uvek nemogućnost dobijanja katalizatora sa velikim sadržajem aktivnog metala [65]. Na primer, ova metoda sinteze upotrebljava se često za sintezu katalizatora kod kojih je Ni aktivni metal, a najveća dobijena koncentracija Ni je oko 8 % [49]. Bolji rezultati što se tiče stabilnosti i disperzije aktivne vrste na površini nosača mogu se dobiti potpomaganjem još nekim metalom [49].

Primeri katalizatora sintetisanih ovom metodom mogu se naći u literaturi na slučajevima $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}$ [88] ili Zn/MgO [89].

3.6.4 JONOIZMENJIVAČKA ADSORPCIJA

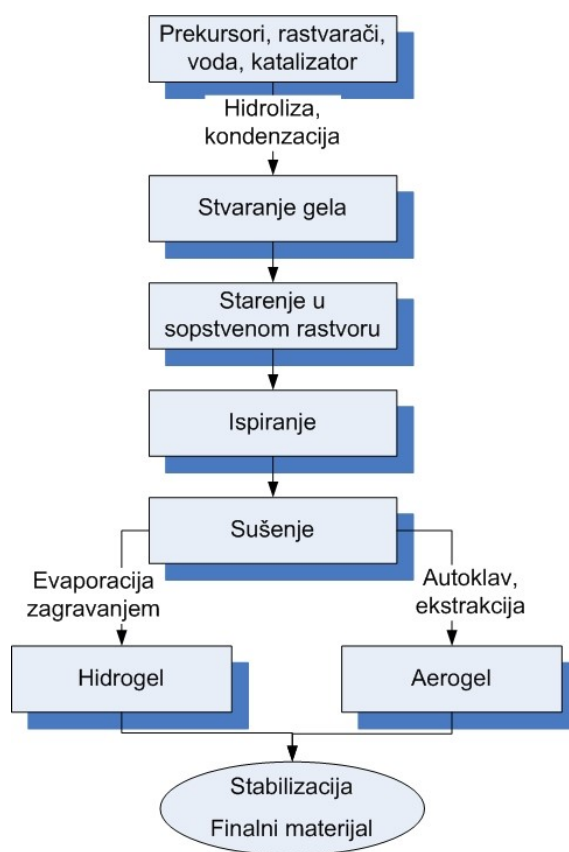
Osnovni princip ove metode je u razmeni jona sa površine nosača katalizatora (takozvani čvrsti elektrolit) sa različitim jonima iz rastvora [90]. Nosač se potapa u dovoljnu količinu jonskog rastvora sa kojim će se obaviti razmena jona. Dovoljna količina rastvora predstavlja zapreminu veću od ukupne zapremine pora nosača. Joni iz rastvora difunduju u pore nosača, dok joni sa površine nosača odlaze u rastvor sve dok se ne uspostavi ravnoteža distribucije jona. Tako dobijeni materijal se suši i na kraju aktivira, najčešće kalcinacijom [77].

Najčešće korišćeni jonoizmenjivači mogu biti prirodni (razne vrste glina, hidrotalciti, zeoliti, itd.), ili metalni oksidi (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , itd.) [77]. Kada se ovi materijali nađu u vodenom rastvoru, njihova površina se polarizuje, tj. stvara se pH zavisno površinsko naelektrisanje, a sa njim i tendencija za adsorpciju katjona ili anjona. Površinsko naelektrisanje, kao što je već rečeno, kontroliše se promenom pH rastvora. Zbog ove karakteristike važno je znati tačku nultog naelektrisanja (*zero point of charge*) materijala, jer pri tom pH površina neće biti naelektrisana [65]. Što se tiče samog dizajna katalizatora, poznavanje tačke nultog naelektrisanja omogućava predviđanje adsorpcionih karakteristika materijala kao funkciju pH rastvora. Na primer, ukoliko se $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ potopi u vodeni rastvor sa pH iznad tačke nultog naelektrisanja, površina će joj biti negativno polarisana i nastojaće da adsorbuje katjone, dok će se suprotno desiti ukoliko je pH rastvora ispod tačke nultog naelektrisanja, tj. površina će biti pozitivno naelektrisana i težeće da adsorbuje anjone [65]. Na osnovu njihove tačke nultog naelektrisanja može se reći da će neki oksidi uglavnom adsorbovati katjone (SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, zeoliti, itd.), drugi anjone (MgO , La_2O_3 , itd.), a neki oba (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , itd.) [65]. Prednost ove metode sinteze može biti mogućnost kontrolisanog nanošenja prekursora na površinu nosača.

Na primeru heterogenih katalizatora baziranih na zeolitu u literaturi se mogu naći praktični primeri sinteze korišćenjem ove metode [91-92].

3.6.5 SOL-GEL METODA

Sol-gel sinteza katalizatora je način pripreme poroznog materijala očvršćavanjem (bez taloženja, kao kod metode precipitacije) iz rastvora. Metod podrazumeva prevođenje jedinjenja u koloidni rastvor koje deluje kao prekursor za dobijanje gelaste strukture u procesu kondenzacije. Metoda se najčešće koristi za dobijanje pravilnih geometrijskih struktura oksida metala, naročito silicijuma i titanijuma. Iz dobijenog gela rastvarač se izdvaja evaporacijom uz pomoć toplote. Proces se odvija prema blok dijagramu prikazanom na slici 3.16 [77].



Slika 3.16 Šematski prikaz sol-gel metode dobijanja katalizatora

U procesu sinteze, jedinjenje prekursor prvo hidrolizuje, a nakon toga se formira jasni koloidni rastvor zbog primarne kondenzacije rastvorenih molekula prekursora. Nastale koloidne čestice u toku procesa geliranja formiraju polimerne lance hemijskim vezivanjem lokalnih reaktivnih grupa na njihovoj površini. Proces geliranja može trajati od nekoliko

minuta po do više desetina sati, a gustina hidrogela je veća sa povećanjem koncentracije soli prekursora u rastvoru. Ovaj proces sprečava srastanje micela i pojavu nepovoljnog procesa flokulacije. Na početak formiranja hidrogela utiču: koncentracija micela, temperatura, jonska jačina rastvora i posebno pH [77]. Porozni čvrsti proizvod dobija se u sledećem koraku koji podrazumeva desolvataciju. Morfološke karakteristike i veličina specifične površine dobijenog materijala zavise od originalne veličine micela i uslova sazrevanja (starenja) i sušenja [77].

Prednost sol-gel metode može biti u fleksibilnosti, jer dozvoljava dobijanje katalizatora različitih željenih konfiguracija (na primer, proizvod može biti određenog željenog oblika ili može biti nanešen na matricu koja je željenog geometrijskog oblika) [77, 79].

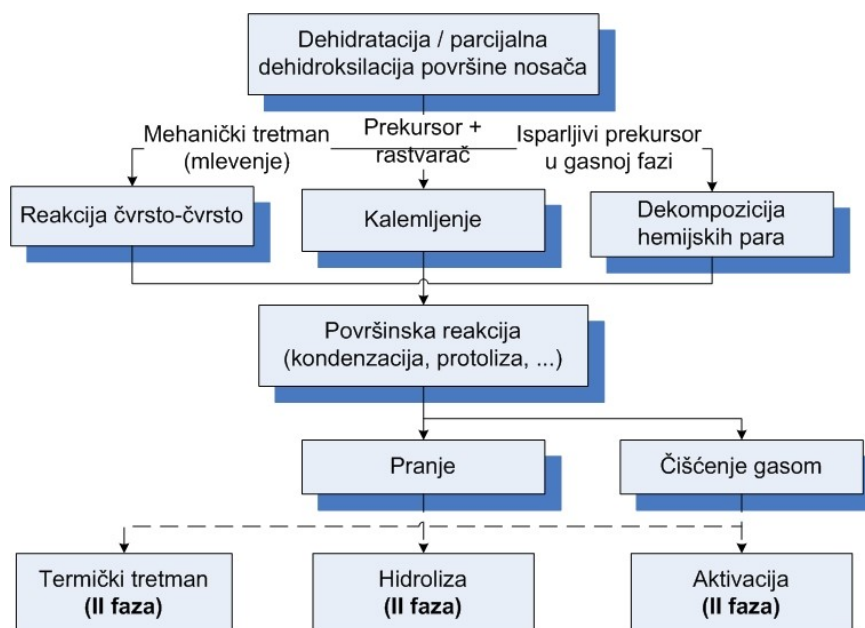
Praktična primena sol-gel metode može se videti na primeru sinteze katalizatora cink stearata imobilisanog na silika gelu [93] i Pd/ γ -Al₂O₃[94].

3.6.6 METODA KALEMLJENJA

Metoda kalemljenja podrazumeva formiranje jakih veza (uglavnom kovalentnih) između nosača i metalnih kompleksa. Nosači su često polimerni materijali zbog velikih mogućnosti oblikovanja njihove strukture, dok su tipični prekursori metalni halidi, alkoksidi, amidi i organo metalna jedinjenja [90]. Generalna šema izvođenja procesa kalemljenja prilikom pripreme heterogenih katalizatora prikazana je na slici 3.17 [90].

Prednosti katalizatora dobijenih ovom metodom su velika disperzija metalnih jona, sprečena velika migracija vrsta na površini, a samim tim i njihova aglomeracija i sinterovanje i mogućnost kontrole nanošenja metala (aktivne faze). Kontrolu nanošenja aktivne faze moguće je vršiti kontrolom procesa dehidroksilacije ili izvođenjem višestrukog kalemljenja.

Praktična primena ove metode može se videti u literaturi na primeru sinteze hibridnih organsko-neorganskih heterogenih katalizatora [95], ili cirkonijum fosfata nanešenog na volframov oksid [96].



Slika 3.17 Šematski prikaz metode kalemljenja u pripremi katalizatora

3.6.7 AKTIVACIJA KATALIZATORA

Generalno, materijal dobijen osnovnom sintezom još uvek nije katalitički aktivan, tj. nije u onoj hemijskoj formi koja omogućava izvođenje katalitičke reakcije. Prekursor katalizatora treba prevesti u katalitički poželjan oblik (redukovani metalni, oksidni ili sulfidni). Prevođenje prekursora u katalitički aktivan oblik predstavlja završnu fazu sunteze katalizatora koja se naziva aktivacija.

Aktivacija katalizatora se može ostvariti: dekompozicijom, desorpcijom isparljivih komponenti, hemijskim vezivanjem za nosač ili hemijskom transformacijom koja dovodi do stvaranja nove, aktivne faze na površini katalizatora (termički tretman u inertnoj, oksidacionoj, redukcionoj, sumpornoj, reakcionoj atmosferi, gde se ti procesi onda nazivaju: kalcinacija, redukcija, sulfidacija, itd.).

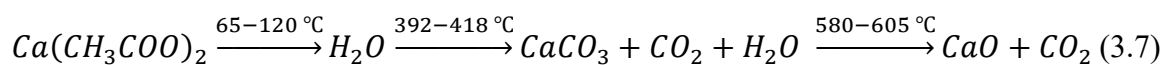
Pod kalcinacijom se podrazumeva zagrevanje bez formiranja tečne faze, a zagrevanje ide na višim temperaturama od onih koje se primenjuju prilikom sušenja [77]. Temperatura kalcinacije je najčešće viša nego i temperatura koja se primenjuje prilikom regeneracije [77], a može se izvoditi u vazduhu, vakuumu ili u nekoj inertnoj atmosferi. Redukcija predstavlja termički tretman za dobijanje metala iz prekursora u atmosferi vodonika (ili razblaženog H_2). Atomski metali kao aktivna jedinjenja dobijena u procesu redukcije najčešće su atmosferski

nestabilni, te je nakon redukcije potrebno katalizatore stabilizovati ili učiniti pasivnim zbog lakše manipulacije katalizatorom [65].

Na način izvođenja aktivacije katalizatora veoma utiču eksperimentalni uslovi, priroda prekursora, disperzija prekursora, priroda nosača, količina nanešenih prekursora i sama interakcija aktivne faze i nosača (na primer, pojava procesa sinterovanja na visokim temperaturama i pri dugim vremenima aktivacije, različiti stepeni redukcije, stabilnost/nestabilnost kristalne faze i drugo). Pri termičkoj aktivaciji, na primer, posebno je potrebno voditi računa o brzini zagrevanja uzorka i dužini zadržavanja na temperaturama na kojima se događa fazna promena ili dekompozicija sastavnih jedinjenja. Previše brzo zagrevanje uzoraka koji sadrže vezanu vodu može dovesti do intenzivnog isparavanja koje napovoljno narušava unutrašnju poroznu strukturu materijala ili može pospešiti migraciju čestica uz stvaranje agregata na ulazima u pore ili uskim grlima, pri čemu se pore blokiraju. Zadržavanje uzoraka na temperaturama fazne promene ili dekompozicije sastavnih jedinjenja dovodi do osiguravanja potpune termičke dekompozicije ili fazne promene, koja se uobičajno želi postići u aktiviranom uzorku.

Aktivacija katalizatora kroz termičku dekompoziciju soli prekursora može se ilustrovati primerima prekursora koji su korišćeni u ovom radu. Od prekursora kalcijum-acetata i nitrata aktivacijom dobija se katalitički aktivan kalcijum-oksidi, a transformacija se dešava prema sledećim obrascima:

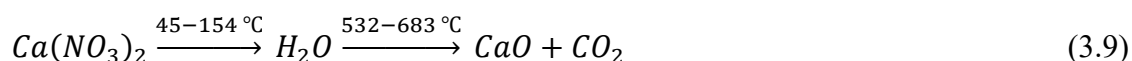
- Kalcijum-acetat
 - inertna reakciona atmosfera (N₂) [97-98]:



- oksidaciona reakciona atmosfera (vazduh, ili mešavina O₂ i N₂) [99-100]:



- kalcijum-nitrat
 - inertna, ili oksidaciona reakciona atmosfera [101-102]:



3.7 DEAKTIVACIJA - REGENERACIJA KATALIZATORA

Aktivnost i selektivnost heterogenih katalizatora može se promeniti u toku njihovog rada. Aktivnost se smanjuje usled hemijskih ili fizičkih razloga ili usled kombinacije oba. Glavni uzroci deaktivacije katalizatora su sledeći [56]:

- a) smanjenje broja aktivnih mesta,
- b) smanjenje kvaliteta aktivnih mesta i
- c) smanjenje dostupnosti aktivnih mesta (posebno u porama katalizatora).

Razlozi koji dovode do smanjenja aktivnosti ili do potpune deaktivacije katalizatora su sledeći [56]:

- a) selektivno trovanje aktivnih mesta,
- b) neselektivno trovanje celokupne površine katalizatora,
- c) aglomerisanje i sinterovanje čestica na površini,
- d) stvaranje nanosa unutar pora, ili zatvaranje ulaza u pore,
- e) luženje aktivne faze i
- f) gubljenje aktivne faze mehaničkom abrazijom.

Trovanje katalizatora može biti privremeno ili trajno. U slučaju privremenog trovanja, adsorpcija vrsta koje truju aktivna mesta nije previše jaka i reverzibilni je proces, tj. katalizatoru se može vratiti originalna katalitička aktivnost regeneracijom. Ukoliko je adsorpcija trujućih vrsta dovoljno jaka da reverzibilan proces nije moguć, trovanje je trajno. Formiranje naslaga na površini i u porama katalizatora smanjuje prečnik pora, a time smanjuje i specifičnu aktivnu površinu, zaklanja aktivna mesta ili čak zatvara ulaz u pore. Naslege najčešće uzrokuju molekuli reaktanata/proizvoda svojim fizičkim ili hemijskim, interakcijama sa površinom katalizatora ili termička degradacija površine katalizatora. Fizički proces termičke degradacije pri visokim temperaturama dovodi do sinterovanja, hemijske transformacije vrsta na površini ili evaporacije. Sinterovanje fenomenološki podseća na kristalizaciju, tj. veće čestice na površini nastavljaju svoj rast na račun manjih. Ukoliko prime dovoljno toplotne energije, čestice na površini imaju mogućnost migriranja, pri čemu nastaje stapanje atoma ili većih struktura. Na primer, hemijska transformacija na visokim temperaturama dovodi do formiranja strukture spinela koji je katalitički neaktivan [10, 103]. Stehiometrijski spinel magnezijum aluminata u reakciji transesterifikacije je gotovo katalitički neaktivan [10], a razlog tome je manja koordinaciona valenca vrsta na površini, što dovodi do

pojave manjeg broja adsorpcionih mesta koja imaju manju baznu jačinu (jedna od ključnih faktora za katalitičku aktivnost u reakciji transesterifikacije)ⁱⁱⁱ [103]. Kod katalizatora sličnim onim korišćenim u ovom radu na temperaturama preko 800 °C javljala se značajna aglomeracija čestica na površini katalizatora. Na još višim temperaturama (900 °C) formiraju se aluminati, koji su potpuno katalitički inertni. Iz literature je poznato da se formiranje kalcijum aluminata može biti uočeno i na dosta nižim temperaturama, čak i na 650 °C [10]. Pri razmatranju termičke degradacije katalizatora mora se obratiti pažnja i na termičku stabilnost nosača. Na primer, podaci o termičkoj stabilnosti nosača γ -Al₂O₃ često su različiti. Tako, u literaturi se još može naći da je γ -Al₂O₃ postojana u temperaturnom intervalu od 350 °C pa do 1.000 °C [104]. Međutim, na temperaturama preko 800 °C (θ - i α -Al₂O₃) termička transformacija može dovesti do formiranja struktura značajno manje specifične površine i čestica većih veličina [60]. Ovakve teksturalne karakteristike posebno su uočljive kod α -Al₂O₃, te su stoga veoma nepovoljne sa katalitičkog stanovišta. Svaki od ovih procesa termičke degradacije trajno smanjuje aktivnost katalizatora jer se aktivne vrste nepovratno gube.

Regeneracija katalizatora podrazumeva njihovu reaktivaciju u slučajevima kada njihova katalitička svojstva nisu trajno izgubljena, za šta se najčešće primenjuju metode iste kao i kod prvobitne aktivacije katalizatora.^{iv}

ⁱⁱⁱ Videti poglavlje 5.1.

^{iv} Deaktivacija i regeneracija heterogenih katalizatora detaljnije je diskutovana kroz primere katalizatora baziranih na kalcijum-oksidu koji katališu reakciju transesterifikacije u poglavljima 5.4 i 5.5.

4 KATALIZATORI U PROIZVODNJI BIODIZELA

4.1 HOMOGENI KATALIZATORI

Homogeni katalizatori se mogu podeliti na kisele i bazne. Proces homogene transesterifikacije, naročito bazne, zahteva veliku čistoću sirovina i ulaganje značajnog napora za separaciju katalizatora, sporednih proizvoda i glavnih proizvoda, nakon završene reakcije. Oba ova razloga povećavaju troškove proizvodnje biodizela korišćenjem homogenih katalizatora.

U današnje vreme industrijska proizvodnja biodizela bazira se na korišćenju homogenih baznih katalizatora, kao što su: hidroksidi i alkoksidi alkalnih metala, kao i natrijum i kalijum karbonati [9]. Kada bi trebalo izdvojiti najčešće korišćen katalizator u baznoj metanolizi, to bi bili natrijum i kalijum hidroksid, oba u koncentraciji od 0,4 % do 2 % u odnosu na masu ulja [105]. Razlozi uobičajenog korišćenja homogenih baznih katalizatora u proizvodnji biodizela su sledeći [9, 106]:

- a) reakcija se odigrava uz korišćenje blagih reakcionih uslova,
- b) postiže se veliki prinos reakcije za kratko vreme,
- c) navedeni katalizatori imaju veliku katalitičku aktivnost i
- d) cena im nije velika i lako su dostupni na tržištu.

Generalno, tipični procesni uslovi za izvođenje homogene bazne transesterifikacije podrazumevaju [105, 107]:

- e) molski odnos alkohola i ulja u opsegu od 3:1 do 9:1 (najčešće je to 6:1),
- f) koncentraciju katalizatora (u odnosu na masu ulja) u opsegu 0,25 % do 2 %,
- g) molski odnos ulja i ko-rastvarača u opsegu od 0,2 do 0,4,
- h) reakcionu temperaturu u opsegu od 20 °C do 75 °C (najčešće je to opseg od 60 °C do 65 °C) i
- i) brzinu mešanja (u šaržnom reaktoru sa mešanjem) od 300 do 1.000 min⁻¹.

Kod izvođenja homogeno katalizovane transesterifikacije posebno je potrebno voditi računa na veliku osetljivost reakcije na čistoću reaktanata, sadržaj SMK u sirovinama i prisustvo vode. Kada sirovine sadrže veće količine SMK i vode, to dovodi do favorizovanja nepoželjne

reakcije saponifikacije, a inhibicije reakcije transesterifikacije, pa se onda dobija manja količina biodizela i značajna količina sapuna [108-109]. Slobodne masne kiseline iz ulja reaguju sa baznim katalizatorom i dobijaju se soli masnih kiselina, tj. sapuni, pri čemu dolazi i do inhibicije separacije biodizela i glicerola, dok je za kasniji postupak prečišćavanja biodizela potrebna veća količina vode [110]. Voda koja, takođe, dovodi do favorizovanja reakcije saponifikacije umesto transesterifikacije, utiče da se bazni katalizator troši na dobijanje sapuna, čime se značajno redukuje efikasnost katalizatora. U takvim slučajevima nastali sapuni uzrokuju povećanje viskoznosti smeše proizvoda reakcije formirajući gelastu strukturu zbog koje je separacija glicerola posebno otežana [110-111]. Prema tome, u cilju uspešnog izvođenja reakcije transesterifikacije, sporedne reakcije saponifikacije i hidrolize moraju biti svedene na minimum.

Alternativni način procesuiranja TAG kod dobijanja biodizela je upotreba kiselih katalizatora. Međutim, ovi katalizatori u praksi nemaju ni približni značaj kao bazni katalizatori. Razlog tome se možda može pronaći u brzini kiselo homogeno katalizovane reakcije koja je oko 4.000 puta sporija nego bazno homogeno katalizovana reakcija [112]. Sumporna, hlorovodonična i sulfonska kiselina najčešće se koriste kao kiseli katalizatori [9, 112]. Problem sa brzinom kiselo homogeno katalizovane reakcije može se rešavati korišćenjem alkohola u velikom višku. Istraživanja su pokazala da transesterifikacija katalizovana Bronstedovom (*Brönsted*) kiselinom zahteva velike koncentracije katalizatora i veliki molski odnos alkohola i ulja da bi se vreme odigravanja reakcije smanjilo [113].

Generalno, tipični procesni uslovi za izvođenje homogene kisele transesterifikacije podrazumevaju [105]:

- a) molski odnos alkohola i ulja u opsegu od 30:1 do 50:1,
- b) količinu katalizatora (molski odnos katalizatora i ulja) od 1:1 do 2:1,
- c) reakcionu temperaturu u opsegu od 50 °C do 150 °C (najčešće 60 °C do 65 °C) i
- d) reakcioni pritisak oko 0,4 MPa.

Prednost homogeno kiselo katalizovane transesterifikacije nad bazno katalizovanom je njena mala osetljivost na prisustvo SMK u sirovinama. Međutim, homogeno kiselo katalizovana transesterifikacije posebno je osetljiva na prisustvo vode. Veoma mala količina vode u reakcionoj smeši od samo 0,1 % utiče na prinos estara prilikom metanolize biljnih ulja, dok koncentracija od 5 % gotovo potpuno inhibira reakciju [114]. Homogena kiselina katalizator ima i druge mane, kao što su: velika korozivnost procesne opreme, teško recikliranje katalizatora,

formiranje sekundarnih proizvoda, potreba za visokim reakcionim temperaturama, dugo vreme reakcije, relativno mala brzina reakcije i slaba aktivnost katalizatora [9, 105, 115].

4.2 HETEROGENI KATALIZATORI

Proces heterogene transesterifikacije omogućava lako izdvajanje i ponovnu upotrebu katalizatora i ne zahteva proces prečišćavanja vodom, dok je prečišćavanja proizvoda reakcije znatno jednostavnije, a pri tome se dobijaju veoma visoki prinosi blizu teorijskih vrednosti [116]. Glicerol se iz reakcije može direktno separisati sa visokim stepenom čistoće (od oko 98 %) i u njemu nema nečistoća poreklom od katalizatora [117]. Međutim, heterogeno katalizovana reakcija zahteva oštrije reakcione uslove (nešto višu temperaturu i pritisak) i aktivnost katalizatora je, generalno, niža nego uobičajeno korišćenih homogenih katalizatora [116]. Dodatno, jedan od glavnih problema heterogene katalize je deaktivacija katalizatora sa vremenom. Deaktivaciju katalizatora mogu usloviti različiti fenomeni, na primer: trovanje katalizatora, promene u strukturi izazvane zagrevanjem (sinterovanje), stvaranje taloga na površini koje blokira aktivne centre i gubici koji nastalu izluživanjem aktivne materije [116]. Problem sa trovanjem katalizatora naročito je vidljiv kada se kao sirovina koristi korišćeno jestivo ulje [118]. Učestaliji i značajniji problem predstavlja izluživanje katalizatora, što ne samo da povećava operacione troškove kao rezultat zamene katalizatora, već dovodi i do kontaminacije proizvoda reakcije.

Generalno, ako bi se sumirale karakteristike heterogenih katalizatora idealan bi trebalo da ima sledeće osobine [116]:

- a) da je katalitički aktivan u reakcijama transesterifikacije i esterifikacije,
- b) da ga ne deaktivira prisustvo vode,
- c) da je stabilan i postojan u vazduhu i reakcionoj smeši,
- d) da se ne izlužuje u reakcionoj smeši,
- e) da je katalitički aktivan i na niskim temperaturama i
- f) da ima veliku selektivnost.

Tabela 4.1 Pregled kiselih i baznih heterogenih katalizatora u procesu transesterifikacije

	Heterogeni katalizator	Referenca
K i s e l i	Nafion-NR50	[120-121]
	Druge jonoizmenjivačke smole	[120, 122]
	Sulfatni cirkonijum ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)	[120-121,123]
	Volframski cirkonijum (WO_3/ZrO_2)	[121]
	Heteropoli kiseline	[124]
	Sulfonska kiselina nanešena na mezoporozni kiseli silikat SBA-15- SO_3H -P123	[125]
	$\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kao čvrsta kiselina	[125]
	VOPO_4	[120-121]
	$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ anhidrid	[26]
	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{WO}_3$	[125]
	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$	[125]
B a z n i	Zeoliti (različite vrste)	[17, 121, 126]
	Dolomiti	[126-128]
	Dvoslojni hidroksidi	[126, 128]
	Metalni katalizatori	[129]
	Mg/Al hidrotalcit	[120, 126]
	KF/Ca-Mg-Al hidrotalcit	[126]
	KF/ Eu_2O_3	[125]
	KOH/ Nd_2O_3	[130]
	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	[131]
	CaTiO_3	[131]
	$\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$	[26]
	MgZnAlO	[29]
	Lantan nanešen na cink oksid ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$)	[26]
	Lantan nanešen na aluminu ($\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)	[26]
	CaO- La_2O_3	[132]
	CaO-CeO ₂	[132]
	KF/ Al_2O_3	[126]
	Na/NaOH/ Al_2O_3	[121, 125]
	CaO/ Al_2O_3	[72, 75]
	CaO nanešen na porozni silikat	[74]
	$\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	[126, 133]
	K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	[134]
	$\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	[125-126]
	KI/ Al_2O_3	[125-126]
	Različite komponente nanešene na aluminu (ostale)	[126, 135-136]
	Aluminati različitih metala	[126, 137-138]
	Mešani oksidi (ostali)	[126, 139]
	KOH impregniran sa MgO	[126, 140-141]
	SnCl_2	[126, 128]
	ZnO/I_2	[125]
	$\text{ZnO}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	[125-126]
	Li-CaO	[26]
LiNO_3/CaO	[13, 126]	
NaNO_3/CaO	[13]	
CaO	[26, 63, 106, 125]	
Kalcijum-etoksid	[142]	
Kalcijum-metoksid	[125, 143-144]	
Kalcijum-digliceroksid	[143, 145]	

Bazno katalizovana alkoholiza se dešava na granicama faza jer su reaktanti nemešljiva jedinjenja, te je stoga potrebno intenzivno mešanje reakcione smeše, da bi se povećala kontaktna površina granica faza između alkohola i ulja i na taj način brzina reakcije. Međufazni kontakt se najčešće povećava mehaničkim mešanjem, što je naročito zastupljeno na industrijskom nivou, dok sve veći broj istraživača u poslednje vreme rešenju ovog problema pristupa koristeći ultrazvučno mešanje [119]. Formiranje, rast i implozivni raspad mikro mehura (process poznat pod nazivom ultrazvučna kavitacija) u masi tečne faze reaktanata tokom ultrazvučno asistiranje alkoholize intenzivira prenos mase između dve faze. Kavitacija izaziva lokalno povećanje temperature na granicama faza i obezbeđuje mehaničku energiju potrebnu za mešanje. Ultrazvučni talasi dovode do dezintegracije kavitacionih mehurića, pri tome narušavajući granicu između faza i dovodeći do emulzifikacije reakcione smeše.

Mnogobrojna kisela i bazna jedinjenja, kao i njihove kombinacije, do sada su istraživana u funkciji optimizacije procesa heterogeno katalizovane transesterifikacije, neka od njih sistematizovana su u tabeli 4.1.

Do danas, izgrađeno je svega nekoliko komercijalnih industrijskih postrojenja koja proizvode biodizel koristeći heterogene katalizatore. Jedno postrojenje u vlasništvu Ahens grupe (*Axens Company*) u Francuskoj koristi katalizator naziva Esterfip-HTM [146-148] i ima godišnji kapacitet od 160.000 t [13]. Drugo postrojenje razvijeno od strane kompanije *Menlo Energy LLC* u SAD-u koristi tehnologiju nazvanu "čista ugljenična tehnologija" (*clean carbon technology – „CCT”[®]*), a katalizator je baziran na komercijalnoj polimernoj smoli Amberlyst BD20 (*Dow Chemical Company*) [149-151].

4.3 ENZIMSKI KATALIZATORI

Poslednjih desetak godina velika pažnja se poklanja istraživanjima i korišćenju lipaza kao biokatalizatora za proizvodnju biodizela [152-154]. Postoje dve glavne kategorije enzimskih biokatalizatora:

- a) vanćelijske lipaze i
- b) unutarćelijske lipaze.

U slučaju vanćelijskih lipaza enzimi se dobijaju iz mase živih mikroorganizama ekstrakcijom, regeneracijom i prečišćavanjem, dok enzimi unutarćelijskih lipaza ostaju unutar ćelija mikroorganizama ili u njihovim ćelijskim zidovima. Glavni mikroorganizmi iz kojih se proizvode vanćelijske lipaze su: *Mucormiehei*, *Rhizopusoryzae*, *Candida antarctica* i *Pseudomonas cepacia* [152, 154-156]. Rastvorne lipaze imaju prednost jednostavnije pripreme i nižih proizvodnih troškova, ali se u mnogim slučajevima one mogu koristiti samo jednom nakon inaktivacije [155].

Napredak imobilizacione tehnologije za njihovu proizvodnju pružio je lipazama mogućnost ponovnog korišćenja, poboljšanje operativne stabilnosti i izvođenje reakcija na nižim temperaturama [154]. Sve ove prednosti dovele su do boljih konverzija i kraćeg trajanja reakcije korišćenjem lipaza dobijenih na ovaj način. Do danas najistraživanije komercijalne imobilisane lipaze su: “Novozym 435” [155, 157], “Lipozyme TL IM” [155, 158], “Lipozyme RM IM” [154, 159] i “Lipase PS-C” [154, 160]. Različite imobilizacione metode mogu se koristiti pri dobijanju lipaza koje se koriste za proizvodnju biodizela: adsorpcija, unakrsno povezivanje, enkapsulacija i kovalentno vezivanje [152].

Glavna mana vanćelijskih enzima je relativno visoka cena usled složene procedure separacije i prečišćavanja prilikom njihovog dobijanja. Nasuprot tome, upotrebom celih ćelija kao biokatalizatora, tj., upotrebom ćelija mikroorganizama koje proizvode unutarćelijske lipaze, prihvatljivi prinosi reakcije se mogu postići uz dosta niže troškove [155].

Pozitivne i negativne strane korišćenja lipaza kao biokatalizatora u proizvodnji biodizela u poređenju sa uobičajenim kiselim i baznim katalizatorima mogu se videti u tabeli 4.2. Generalno, lipaze su katalitički aktivne u blažim reakcionim uslovima i mogu se koristiti u reakcijama sa gotovo svim sirovinama, uključujući i korišćena otpadna ulja i ostale sirovine sa velikim koncentracijama SMK. Osim toga, separacija reakcione smeše nakon završetka reakcije i prečišćavanje biodizela je jednostavnije, čineći te procese ekološkim.

Proces dobijanja biodizela koji koristi enzimske katalizatore još uvek je u fazi intenzivnog razvoja, tako da je komercijalna primena pronađena samo u jednom postrojenju, a razvila ga je kompanija Visel fjuel (*Visel Fuel LLC*) koristeći enzimski katalizator “Novozyme” [161].

Tabela 4.2 Poređenje enzimske tehnologije sa bazno i kiselo homogeno katalizovanom transesterifikacijom [152, 154-155]

Osobina	Transesterifikacija		
	Enzimski kataliza	Bazna homogena kataliza	Kisela homogena kataliza
Sirovina sa SMK	SMK se konvertuju u biodizel	Formiranje sapuna	SMK se konvertuju u biodizel
Prisustvo vode u sirovinama	Nema štetnog dejstva na lipaze	Formiranje sapuna. Hidroliza ulja što dovodi do formiranja još sapuna	Deaktivacija katalizatora
Prinos biodizela	Visok (obično oko 90 %)	Visok (obično > 96 %)	Visok (> 90 %), ali samo za velike molske odnose metanola i ulja, velike količine upotrebljenog katalizatora i visoke reakcione temperature
Brzina reakcije	Mala	Velika	Manja nego kod bazne katalize
Izdvajanje i tretman glicerola	Jednostavno, velika čistoća glicerola	Složeno, glicerol nije velike čistoće	Složeno, glicerol nije velike čistoće
Izdvajanje i ponovno korišćenje katalizatora	Jednostavno, mogućnost ponovnog korišćenja je potvrđena, ali još uvek nije dovoljno istražena	Složeno, potrebna je neutralizacija kiselinama. Prilikom daljeg prečišćavanja dolazi do delimičnog gubitka katalizatora	Složeno, katalizator je veoma teško odvojiti od sporednih proizvoda reakcije, samim tim i gubitak katalizatora je veliki
Energetski troškovi	Mali, uobičajena reakciona temperatura je od 20 °C do 60 °C	Umereni, uobičajena reakciona temperatura je od 60 °C do 80 °C	Veliki, uobičajena reakciona temperatura je > 100 °C
Cena katalizatora	Veoma velika	Mala	Mala, međutim velika je cena procesne opreme zbog postojeće korozije
Uticaj na životnu okolinu	Mali, tretman otpadne vode nije neophodan	Veliki, potreban je tretman otpadne vode	Veliki, potreban je tretman otpadne vode

5 KALCIJUM-OKSID KAO HETEROGENI KATALIZATOR

Ovaj deo posvećen je katalizatorima za dobijanje biodizela u reakciji transesterifikacije koji sadrže CaO. Prvo će biti istaknute najvažnije fizičko-hemijske i morfološke karakteristike katalizatora baziranih na CaO, zatim će biti obrađeni mehanizmi odigravanja reakcije transesterifikacije. Najviše pažnje biće posvećeno praktičnoj primeni katalizatora baziranih na CaO, kroz četiri grupe: čisti CaO, CaO kao nosač katalizatora, CaO nanešen na nosač katalizatora i mešani oksidi sa CaO. Dodatno, diskusiju će obuhvatiti i grupa katalizatora posredno bazirana na CaO. Deo će biti posvećen deaktivaciji katalizatora i njihovom korišćenju u više uzastopnih ciklusa, kao i upotrebi različitih reaktorskih sistema. Na kraju biće reči i o ekološkom aspektu upotrebe katalizatora baziranih na CaO, kao i o budućoj perspektivi njihove upotrebe.

5.1 KARAKTERISTIKE KATALIZATORA BAZIRANIH NA KALCIJUM-OKSIDU

Kalcijum-oksidi se uobičajeno dobijaju termičkom dekompozicijom minerala (krečnjak, kalcit, itd.) ili iz prirodnih bioloških izvora, kao što su: ljuštore morskih i rečnih organizama, ljuske jaja i drugi. Ovaj proces se sastoji u kalcinaciji sirovine koja sadrži CaCO_3 na visokim temperaturama u cilju oslobađanja gasovitog CO_2 i dobijanja CaO. Različite sirovine zahtevaju drugačije temperature kalcinacije pri dobijanju CaO, što se može i vedeti u tabeli 5.1. Eksperimentalni rezultati pokazuju da brzina zagrevanja značajno utiče na temperaturu na kojoj će se dogoditi potpuna dekompozicija prekursora [99]. Inače, CaO u vazduhu nije stabilno jedinjenje jer spontano reagujući sa CO_2 i vlagom formira CaCO_3 i Ca(OH)_2 . Neke fizičke i hemijske karakteristike CaO prikazane su u tabeli 5.2.

Tabela 5.1 Temperatura formiranja CaO u zavisnosti od uslova kalcinacije i prekursora

Prekursor	Uslovi kalcinacije (brzina zagrevanja, atmosfera)	Temperatura formiranja, °C	Reference
Kalcijum-hidroksid	1.5 °C min ⁻¹ , N ₂	420 - 650	[162]
Kalcijum-hidroksid	10 °C min ⁻¹ , 20 zapr. % O ₂ /Ar	432 - 452	[163]
Kalcijum-nitrat	1.5 °C min ⁻¹ , N ₂	600	[162]
Kalcijum-nitrat	10 °C min ⁻¹ , 20 zapr. % O ₂ /Ar	633	[163]
Krečnjak	-	717	[164]
Kalcijum-karbonat	10 °C min ⁻¹ , N ₂	641 or 871 ^a	[165]
Kalcijum-karbonat	Vakuum	661	[166]
Kalcijum-karbonat	1.5 °C min ⁻¹ , N ₂	~ 700	[162]
Kalcijum-karbonat	10 °C min ⁻¹ , 20 zapr. % O ₂ /Ar	785	[163]
Kalcijum-acetat	< 20 °C min ⁻¹ , vazduh	700	[99]
Kalcijum-acetat	20 °C min ⁻¹ , vazduh	765	[99]
Kalcijum-oksalat	10 °C min ⁻¹ , 20 zapr. % O ₂ /Ar	725 - 765	[163]
Kalcit (<i>Iceland spar</i>)	2 °C min ⁻¹ , vazduh	800 - 850	[167]

^a Zavisi od trajanja dekompozicije: 871 °C za 1 h, a 641 °C za 24 h.

Katalitička aktivnost CaO u reakciji transesterifikacije zasniva se na postojanju baznih centara i njihovoj površinskoj disperziji, kojom je definisana njihova dostupnost. U radovima sedemdesetih godina prošlog veka izmerena je baznost CaO (kalcinisan u vazduhu na 500 °C) titracionom metodom od 0,57 mmol g⁻¹ [170]. Kako bazni centri na površini CaO brzo reaguju sa ambijentalnom vlagom i CO₂, bazna jačina u literaturi varira od 9,8 < H₋ < 12,2 (komercijalni neaktivirani CaO) [171], preko 15,0 < H₋ < 18,4 (CaO je verovatno bio u kontaktu sa vazduhom), do H₋ > 26,5 [172]. Tek nedavno je potvrđeno da baznost CaO, kao i njegove ostale teksturalne i strukturne karakteristike, zavise od izabranog prekursora i odabrane aktivacione procedure [163]. Uticaj izbora prekursora na morfologiju CaO prikazan je u tabeli 5.3.

Tabela 5.2 Fizičko-hemijske karakteristike CaO [47]

Karakteristika	Opis
Hemijski naziv	Kalcijum-oksidi
Hemijska formula	CaO
Ostali nazivi	Negašeni kreč, živi kreč, pečeni kreč
Molska masa (g mol ⁻¹)	56,0774
Gustina (g cm ⁻³)	3,34
Miris	Bez mirisa
Tačka topljenja (°C)	2613
Tačka ključanja (°C)	2850
Entalpija formiranja (kJ mol ⁻¹)	635,55
Entalpija hidratacije (kJ mol ⁻¹)	63,18
Rastvorljivost u vodi (mg CaO ml ⁻¹)	1,19 (25 °C), 0,57 (100 °C), egzotermna reakcija
Rastvorljivost u alkoholima	
Metanol (mg CaO ml ⁻¹) ^a	0,1 - 0,2 (25 °C), 0,03 - 0,04 (60 °C), egzotermna reakcija
Glicerol (mg CaO ml ⁻¹) ^b	1,6 (kontakt 0,5 h, 25 °C), 5,7 (kontakt 2 h, 25 °C)
Glicerol + metanol (mg CaO ml ⁻¹) ^a	~ 1 (60 °C)
Rastvorljivost u biodizelu + metanolu + glicerolu (mg CaO ml ⁻¹ alkoholne faze) ^a	0,4 (25 °C), 0,6 (60 °C)

^a [168], ^b [169].

Tabela 5.3 Uticaj prekursora na strukturalne i teksturalne karakteristike CaO [163]

Prekursor	Veleličina kristala, nm	Specifična površina, m ² g ⁻¹	Zapremina pora, ml g ⁻¹	Prečnik pora, nm	Baznost, desorbovan CO ₂ , μmol g ⁻¹
Kalcijum-karbonat	67	26	0.27	41	101
Kalcijum-acetat	37	22	0.18	33	62
Kalcijum-oksalat	47	26	0.24	38	63
Kalcijum-nitrat	116	< 1	-	-	- ^a
Kalcijum-hidroksid (dobijen precipitacijom iz kalcijum-acetata)	60	27	0.16	24	61
Kalcijum-hidroksid (dobijen precipitacijom iz kalcijum-nitrata)	93	7	0.05	33	15
Krečnjak	56	13.2	-	-	270
Dolomit	46	14.6	-	-	221

Svi uzorci su aktivirani pod istim uslovima (*in situ* protok vazduha, 800 °C, 1 h).

^a Adsorbovano ispod mernog opsega CO₂.

Kada se u pripremi katalizatora koristi metoda mokre impregnacije, kao u ovom radu^v, uslov je da prekursori moraju biti veoma dobro rastvorljivi u vodi. Rastvorljivost različitih kalcijumovih soli prikazana je u tabeli 5.4. Pored dobre rastvorljivosti, potrebno je voditi računa i o životnoj okolini, tako što će se koristiti ekološki prihvatljive „zelene“ hemikalije. Uzimajući u obzir ove preduslove, kalcijum-karbonat, kalcijum-oksalat i kalcijum-hidroksid, odbačeni su kao prekursori zbog male rastvorljivosti, dok su kalcijum-hlorid, kalcijum-bromid i kalcijum-permanganat i gasovi koji nastaju prilikom njihove termičke aktivacije, ekološki neprihvatljivi ili opasni. Stoga, kao izbor nameću se „zeleni“ i dobro rastvorljiv kalcijum-acetat i ekološki prihvatljiv i odlično rastvorljiv kalcijum-nitrat.

Tabela 5.4 Rastvorljivost prekursora CaO u vodi [47]

Prekursor	CaCO ₃	Ca(CH ₃ COO) ₂	Ca(CO ₂) ₂	Ca(NO ₃) ₂	Ca(OH) ₂	CaCl ₂	CaBr ₂	Ca(MnO ₄) ₂
Rastvorljivost u vodi (20 °C), g 100 ml ⁻¹ H ₂ O	0,00062	34,7	0,00067	121,2	0,173	74,5	143	338

5.2 REAKCIONI MEHANIZMI TRANSESTERIFIKACIJE SA KALCIJUM-OKSIDOM KAO KATALIZATOROM

Generalni mehanizam reakcije sa heterogenim katalizatorima je principijelno sličan mehanizmu sa homogenim katalizatorima. Važna faza u homogeno bazno katalizovanoj reakciji je nastajanje nukleofilnog alkoksida koji napada elektrofilni deo karbonilne grupe TAG. Kod kiseleo katalizovane reakcije karbonilna grupa TAG biva protonovana, zatim alkohol napada protonovani ugljenik, pri čemu se formira tetraedarno prelazno jedinjenje [26]. Razlaganje TAG zahteva, logično, tri koraka. Prvi korak je stvaranje nestabilnog tetraedarnog prelaznog jedinjenja, drugi je njegovo razlaganje na DAG i estar masne kiseline. Poslednji korak je transfer protona u cilju regeneracije katalizatora. Sukcesivno ponavljanje ova tri koraka je neophodno za dobijanje završnih proizvoda reakcije, glicerola i tri molekula estara masnih kiselina [26].

U heterogenoj katalizi adsorpcija reaktanata i desorpcija proizvoda dešava se na površini čvrstog katalizatora. Dva najčešće korišćena mehanizma predstavljaju osnovu modernih

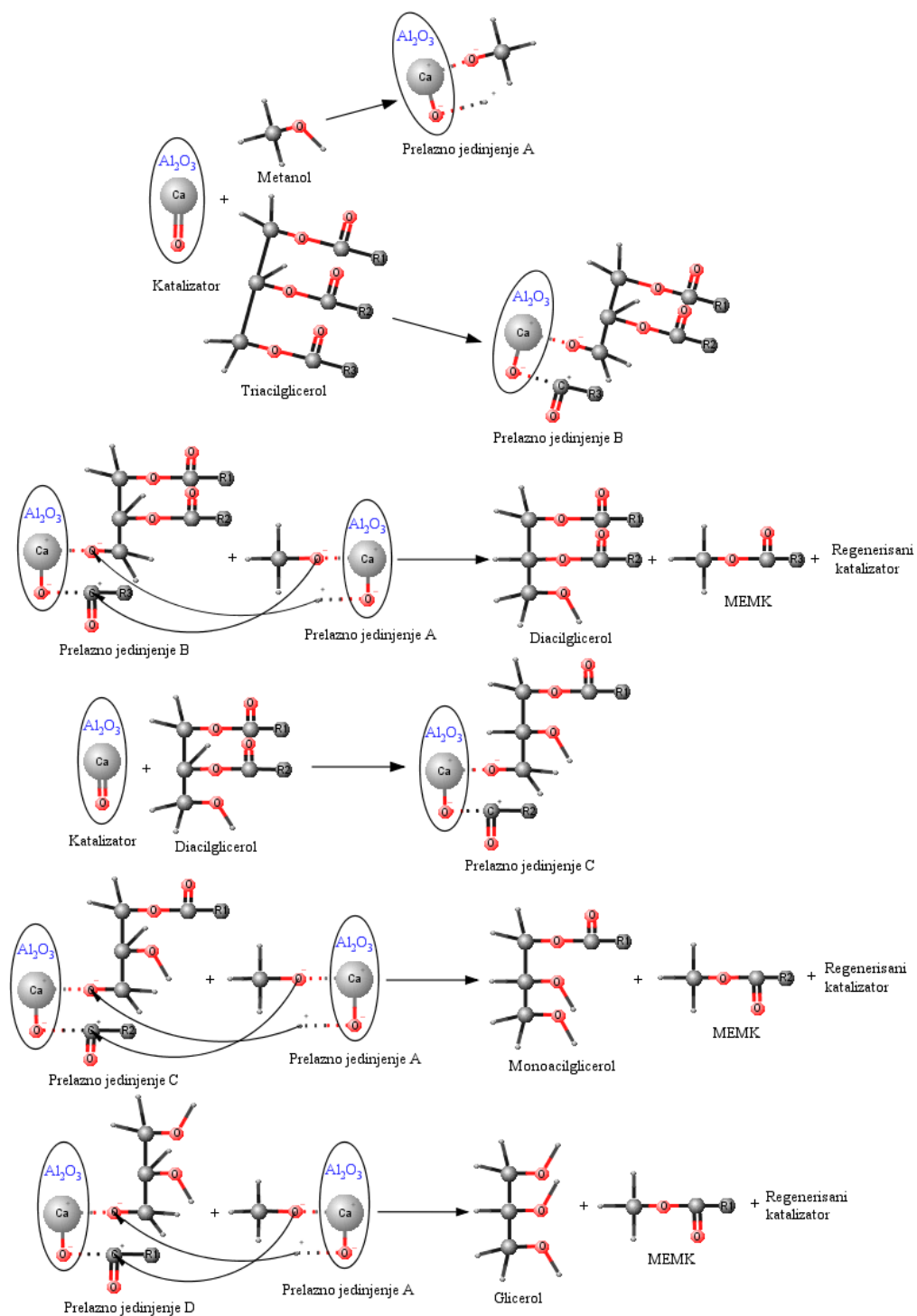
^v Videti poglavlje 6.2.

mehanizama u transesterifikaciji: Eli-Ridelov i Lengmir-Hinšelvud-Hugen-Votsonov. Primeri i praktična primena ovih mehanizama na transesterifikaciju biljnih ulja katalizatorima baziranim na CaO mogu se naći u literaturi, na primer za ER [173] i LHHW [174] mehanizam.

Katalitički efekat CaO pripisuje se O^{2-} jonu prisutnom na njegovoj površini [175]. Prema Luisovoj teoriji kiselina i baza, Ca^{2+} je veoma slaba kiselina, zbog svoje male elektronegativnosti (1,00 prema Paulingovoj skali [47]). Zbog toga, konjugovani O^{2-} ima jako bazna svojstva [176]. Katalitička uloga nastalih baznih centara na površini CaO je da izvuče proton iz organskog molekula, čime se inicira bazno katalizovana reakcija.

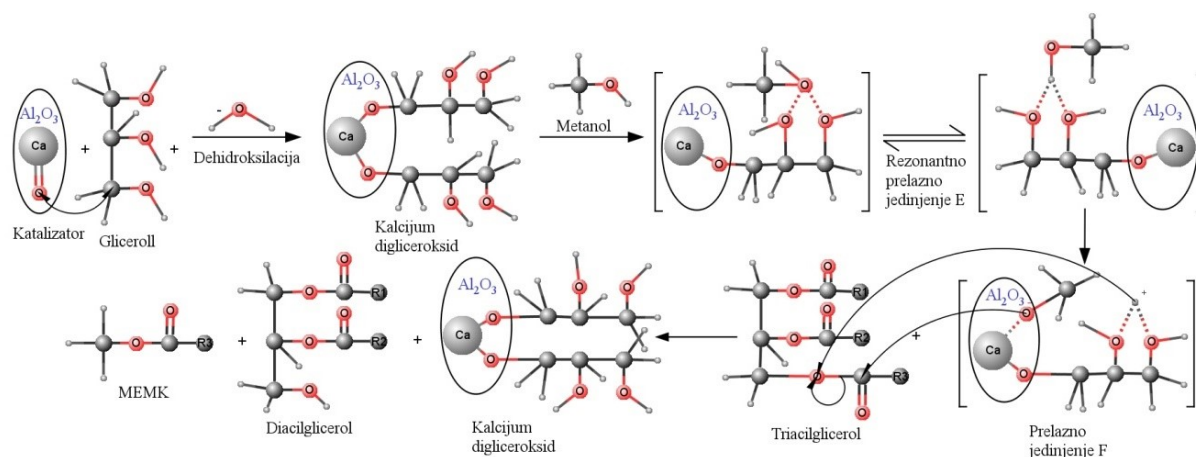
Reakcioni mehanizam transesterifikacije sojinog ulja uz pomoć CaO nanešenog na Al_2O_3 kao katalizatora predložen je od strane Pasupuletiya (*Pasupulety*) i saradnika [72]. Šematski prikaz tog mehanizma dat je na slikama 5.1 i 5.2 Prvi korak uključuje stvaranje dva prelazna jedinjenja, A i B (slika 5.1), prilikom interakcije metanola i CaO. Tom prilikom odvijaju se dve paralelne reakcije: formiranje prelaznog jedinjenja A kojem prethodi vezivanje protona od strane Luisovog baznog centra (O^{2-}) i formiranje prelaznog jedinjenja B koje nastaje u interakciji TAG i ostalih O^{2-} . Kako reakcija teče, ta dva prelazna jedinjenja interaguju dajući DAG i regenerišu katalizator. Dalje, slično kao na početku reakcije, DAG interaguje sa O^{2-} dajući sledeće prelazno jedinjenje oznake C. Ovo prelazno jedinjenje reaguje sa A dajući monoaliglicerol, jedan molekul MEMK i ponovo regeneriše katalizator. Na kraju, MAG reaguje sa O^{2-} stvarajući novo prelazno jedinjenje D, koje zatim reagujući sa prisutnim prelaznim jedinjenjem A stvara jedan molekul MEMK-a, glicerol i ponovo regeneriše katalizator. Sumarno, kao proizvodi dobijeni su tri molekula MEMK, glicerol i katalizator koji ponovo (kao na početku reakcije) ima aktivne bazne centre na svojoj površini.

Pasupuleti predviđa i drugu fazu mehanizma ove reakcije (slika 5.2). U drugoj fazi predviđeno je stvaranje kalcijum-gliceroksida, koji katalitički doprinosi reakciji transesterifikacije. CaO u reakciji dehidroksilacije reaguje sa novo stvorenim glicerolom dajući kalcijum-gliceroksid. Dve susedne OH grupe kalcijum-gliceroksida imaju afinitet za izvlačenje protona iz metanola i građenje intermolekularne vodonične veze, stvarajući prelazna jedinjenja E i F (slika 5.2). Na kraju reakcije, jedinjenje F reaguje sa TAG, da bi se dobili MEMK i regenerisani kalcijum-digliceroksid. Ovaj process je samoinicirajući i samoubrzavajući kako odmiče reakcija.



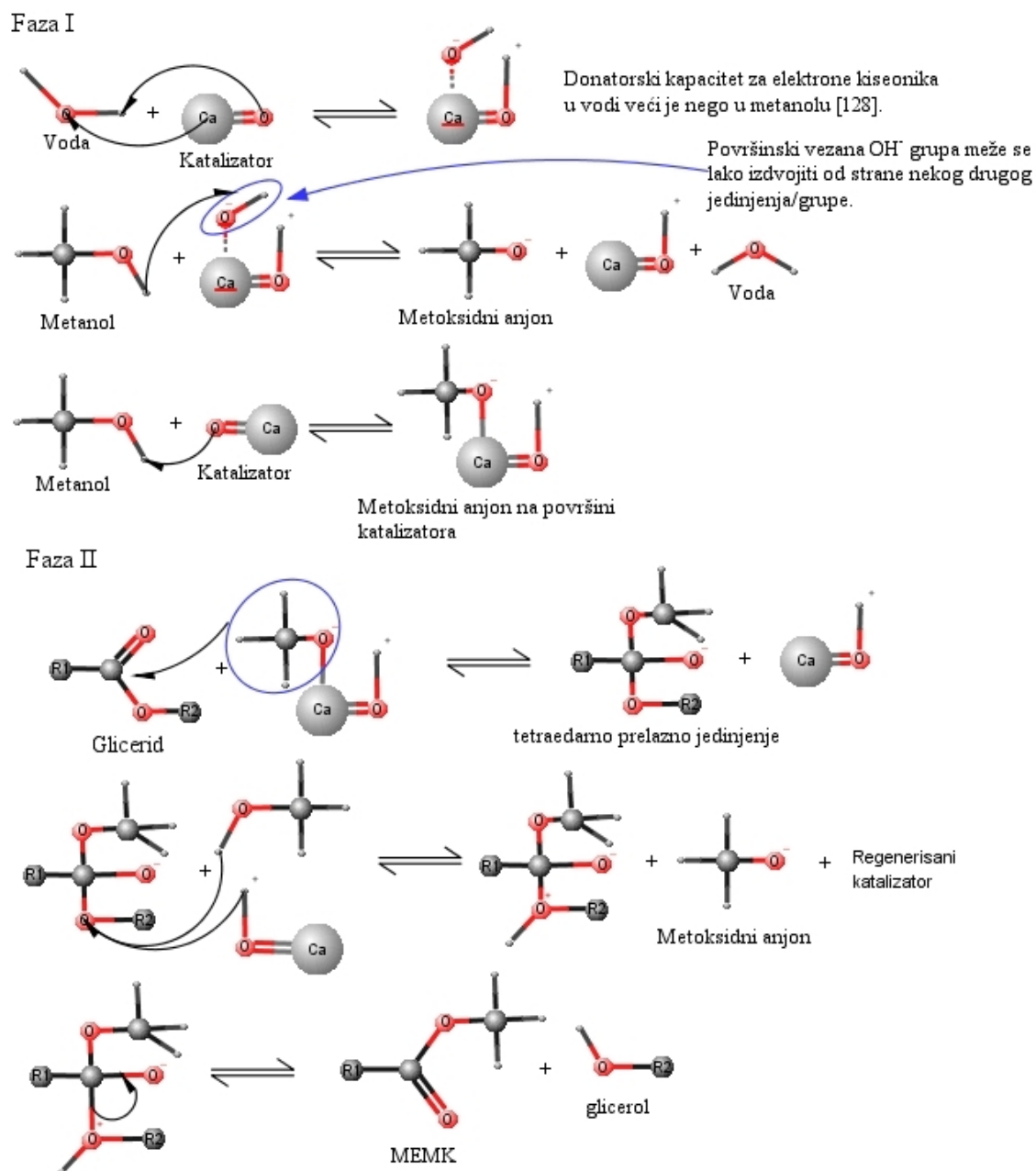
Slika 5.1 Reakcioni mehanizam transesterifikacije uz pomoć katalizatora $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

[72]



Slika 5.2 Mehaniizam formiranja kalcijum-digliceroksida i njegov katalitički efekat u reakciji transesterifikacije uz pomoć katalizatora CaO/Al₂O₃ [72]

Kako je još sedamdesetih godina prošlog veka primećeno, voda može pospešiti aktivnost alkohola u reakcijama gde se alkalni ili zemnoalkalni metali koriste kao heterogeni bazni katalizatori [170, 177]. Povećanje katalitičke aktivnosti vezano je za samu aktivnost baznog OH⁻ jona iz vode. Liu sa saradnicima [178] pronašao je da se katalitička aktivnost CaO u metanolizaciji sojinog ulja povećava sa dodatkom male količine vode u metanol. Mehaniizam ove reakcije predstavljen je na slici 5.3. Prva faza objašnjava nastajanje jako baznog i jako katalitički aktivnog metoksidnog anjona, i to na dva paralelna načina. Prva reakcija je izvlačenje H⁺ iz molekula dodate vode od strane O²⁻ iz CaO i formiranje površinski vezane OH⁻ grupe za katalizator. Površinski vezana OH⁻ grupa za CaO može se lako izdvojiti od strane reaktanata prisutnih u reakciji. Nastali OH⁻ jon, dalje, izvlači H⁺ iz metanola, pri čemu nastaje metoksidni anjon i voda. Paralelno u drugoj reakciji O²⁻ iz CaO može nezavisno da izvuče H⁺ iz metanola, formirajući metoksidni anjon direktno na površini katalizatora. Druga faza objašnjava mehaniizam transesterifikacije acilglicerola u prisustvu metoksidnog anjona. Metoksidni anjon se prvo vezuje za karbonilni ugljenik TAG, formirajući tetraedarno prelazno jedinjenje. Zatim, prelazno jedinjenje reaguje sa ranije nastalim jedinjenjem [CaO-H⁺] uzimajući H⁺ od njega i time regenerišući katalizator. Međutim, tetraedarno prelazno jedinjenje može reagovati i sa prisutnim metanolom, dajući metoksidni jon. Na kraju, razlaganjem nestabilnog tetraedarnog prelaznog jedinjenja dobijaju se MEMK i glicerol, kao završni proizvodi. Sumarno, kao proizvodi dobijaju se MEMK, glicerol, regenerisani katalizator i metoksidni anjon spreman za dalju katalitičku aktivnost.



Slika 5.3 Mehanizam reakcije transesterifikacije uz pomoć CaO u prisustvu male količine vode [178-179]

5.3 OPTIMIZACIJA TRANSESTERIFIKACIJE KATALIZOVANE KATALIZATORIMA BAZIRANIM NA KALCIJUM-OKSIDU

Na prinos biodizela i brzinu transesterifikacije veliki uticaj imaju primenjeni reakcioni uslovi. Poznavanje uticaja reakcionih uslova na prinos biodizela i brzinu reakcije i određivanje njihovih optimalnih vrednosti doprinosi ostvarivanju najviših prinosa, što povećava efikasnost procesa i smanjuje njegove troškove. Za utvrđivanje optimalnih reakcionih uslova i ekonomski najefikasnijih procesnih parametara koriste se statistička i eksperimentalna optimizacija. Literaturni pregled optimalnih reakcionih uslova pri izvođenju reakcije transesterifikacije sa korišćenjem katalizatora baziranim na CaO predstavljen je u tabeli 10.2 u Prilogu A.

Konvencionalni jednoparametarski pristup podrazumeva određivanje optimalnih reakcionih uslova menjanjem istovremeno samo jednog faktora, dok se ostali drže konstantnim. Ovakav pristup je vremenski zahtevan i zanemaruje združene interakcije reakcionih parametara. Međutim, često je u upotrebi za određivanje najvažnijih reakcionih uslova zbog jednostavne implementacije. Nasuprot ovoj metodi, statističke metode, kao na primer, metoda odzivnih površina, pruža mogućnost simultanog određivanja više različitih faktora (i njihovih međusobnih odnosa) koji utiču na prinos biodizela, pri tome generišući empirijski model. Ovaj pristup umanjuje broj eksperimenata potrebnih za optimizaciju dobijanja biodizela. U literaturi se metoda odzivnih površina najčešće kombinuje sa centralnim kompozitnim dizajnom [20, 180-182], Boks-Benkenovim (*Box-Behnken*) faktorijelnim dizajnom [183-184] ili faktorijelnim dizajnom [185]. Korišćenjem metode odzivnih površina razvija se jednačina modela koja koreliše MEMK prinos sa reakcionim uslovima, koja se dalje koristi za izračunavanje optimalnih reakcionih uslova.

Na osnovu literaturnih rezultata optimizacionih istraživanja može se zaključiti da značajan uticaj na sadržaj MEMK imaju: reakciona temperatura, količina katalizatora [180-182] i vreme reakcije [180, 184-185]. Uticaj molskog odnosa alkohola i ulja nije jednoznačno određen. Nekoliko istraživača je zaključilo da molski odnos alkohola i ulja ima beznačajan uticaj na sadržaj MEMK-a bez obzira na sirovinu i katalizator, na primer, palmino ulje (CaO/Al₂O₃) [20], ulje barbadoskog oraha (*Jatropha curcas*) (kalcijum-mangan-oksidi) [182] i svinjsku mast (KOH impregnisan na CaO) [184]. Drugi autori došli su do suprotnog zaključka, kao na primer, u metanolizi sojinog ulja katalizovanog CaO nanešenim na pepeo

[181] i etanolizi ulja semenki pamuka katalizovanoj $\text{CaO-MgO/Al}_2\text{O}_3$ [183]. Generalno, povećanje moljskog odnosa alkohola i ulja, količine katalizatora, reakcione temperature, vremena trajanja reakcije i brzine mešanja do neke granice pozitivno utiče na sadržaj MEMK, da bi dalje povećanje tih parametara dovelo do stagniranja prinosa ili do njegovog opadanja. Sumirajući literaturne navode, najveći prinosi se postižu pri moljskom odnosu alkohola i ulja od 15:1, količini katalizatora do 5% (u odnosu na masu ulja) i temperaturi bliskoj tački ključanja alkohola.

5.4 PRAKTIČNA PRIMENA KATALIZATORA BAZIRANIH NA KALCIJUM-OKSIDU

Oksidi alkalnih metala, kao čvrste baze, često se koriste u reakciji transesterifikacije. Poznato je da se bazna jačina ovih oksida i hidroksida povećava prema sledećem redosledu: $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$, što je potvrđeno CO_2 -TPD analitičkom metodom [186]. Redosled katalitičke aktivnosti njihovih oksida ekvivalentan je njihovoj baznoj jačini [187], s tim što čist MgO ne pokazuje katalitičku aktivnost [188]. Zanimljivo je da je CaO najčešće korišćeni alkalni oksid u reakciji transesterifikacije i pored njegove manje katalitičke aktivnosti u odnosu na SrO i BaO . Razlog tome može se pronaći u velikom luženju barijuma iz BaO u MEMK, dok je SrO potpuno rastvoran u reakcionoj smeši [186]. Na kraju, u prilog upotrebe CaO ide i mala cena, mala rastvorljivost u metanolu, zanemarljiva toksičnost, velika rasprostranjenost sirovina za dobijanja CaO (pogotovu je dobijanje iz otpadnih i prirodnih izvora velika prednost), jednostavno dobijanje, blagi reakcioni uslovi i veliki prinos reakcije.

Imajući na umu njihovu strukturu, katalizatori bazirani na CaO mogu se podeliti u četiri grupe:

- a) čisti CaO ,
- b) jedinjenja nanešena na CaO ,
- c) CaO nanešen na nosač i
- d) mešani oksidi sa CaO .

5.4.1 ČIST KALCIJUM-OKSID KAO KATALIZATOR

Detaljni literaturni pregled korišćenja čistog CaO kao katalizatora u reakciji transesterifikacije, sa kratkim opisom pripreme katalizatora i reakcionim ulovima, prikazan je u tabeli 10.3 u Prilogu A. Čisti CaO pokazuje veliku katalitičku aktivnost na atmosferskom pritisku i temperaturama reakcije koje su blizu temperature ključanja alkohola [168]. Za njegovu katalitičku aktivnost najzaslužniji su jaki bazni centri, u nekim slučajevima i jači od H_2O = 26,5 [178]. Za razliku od mnogih drugih katalizatora, čist CaO se priprema veoma jednostavno. Povećanje njegove katalitičke aktivnosti najčešće se vrši termičkom aktivacijom, tj. kalcinacijom [63], ispiranjem metanolom [106] ili potapanjem u rastvoru amonijum karbonata (i kasnijom kalcinacijom) [172]. Katalitička aktivnost čistog CaO zavisi, ne samo od temperature kalcinacije, već i od upotrebljenih prekursora prilikom sinteze. Katalitički testovi pri korišćenju različitih soli prekursora pokazali su [162-163] da katalizator dobijen iz kalcijum-nitrata tetrahidrata ima najmanji prinos (skoro da je neaktivan), dok katalizatori dobijeni iz kalcijum-acetata monohidrata, kalcijum-karbonata, kalcijum-hidroksida i kalcijum-oksalata monohidrata pokazuju značajno veći prinos.

Manipulacija sa čistim CaO trebalo bi da bude pažljiva jer se njegovi aktivni centri mogu lako zatrovati adsorpcijom vlage i CO₂ iz vazduha [63]. Potrebno je napomenuti da je izloženost CO₂ opasnije, tj. brže se izražava negativan efekat nego u slučaju vlage. Dobra stvar je postojanje mogućnosti regeneracije zatrovanog katalizatora uz pomoć visoke temperature, najčešće preko 700 °C [63]. Iako je evidentno da je CaO potrebna termička aktivacija pre upotrebe, među istraživačima ne postoji jedinstveni stav koja je optimalna temperatura za to. Često je temperatura kalcinacije viša od 700 °C. Međutim, različiti pristupi izvođenju kalcinacije uslovljavaju i različite potrebne temperature. Na primer, aktivacija komercijalnog CaO podrazumeva zagrevanje u vakuumu u trajanju od 10 h na 500 °C i zatim tretman metanolom u ultrazvučnom kupatilu [189]. Na ovaj način pripremljen katalizator pokazao je veliku katalitičku aktivnost pri umerenim reakcionim uslovima. Na drugoj strani, katalizatori termički aktivirani u struji Ar u toku 2 h na 350 °C, 515 °C i 600 °C, pokazali su manju katalitičku aktivnost pri istim reakcionim uslovima. Pored termičke aktivacije CaO se može aktivirati i metanolom (u trajanju 1,5 h na sobnoj temperaturi) [106]. Metanolom aktivirani katalizator za 3 h trajanja reakcije na 60 °C ostvario je prinos od 90 %, dok je neaktivirani katalizator pri istim reakcionim uslovima postigao značajno manji prinos (5 %). Katalitička aktivnost na ovaj način aktiviranog katalizatora može se objasniti formiranjem kalcijum-

metoksida koji je katalitički veoma aktivan u početnoj fazi reakcije, dok se u toku reakcije formira kalcijum-digliceroksid, koji u toj fazi postaje glavna katalitička vrsta [106].^{vi} Još jedan efikasan metod za aktivaciju CaO je njegovo potapanje u rastvor amonijum karbonata i kasnija kalcinacija na 800 °C [172]. Dobijeni katalizator, označen kao super bazni (bazna jačina $H_+ > 26,5$), ostvario je konverziju ulja barbadoskog oraha (visok sadržaj SMK) od 93 % pri umerenim reakcionim uslovima.

Dodavanje male količine vode može imati pozitivan efekat na prinos reakcije metanolize kada je katalizator čisti CaO. Metanoliza rafinisanog sojinog ulja, uz dodatak malo vode, dala je prinos veći od 95 %, dok je proces bez vode imao prinos od 80 % [178]. Međutim, dodavanje veće količine vode (> 2,8 % od mase metanola) favorizuje reakciju hidrolize MEMK, pri čemu se dobijaju SMK koje reaguju sa katalizatorom (bazom) dajući sapune. Mana CaO je što nije u mogućnosti da uspešno katalizuje reakciju kada sirovine sadrže veliku količinu SMK, kao na primer, jeftina otpadna ulja, ulja od nejestivih biljaka ili otpadne životinjske masnoće. Sa ovakvim sirovinama, aktivna katalitička mesta CaO bivaju inaktivirana [190-191]. Rešenje ovog problema ogleda se u primeni dvostepenog procesa, od kojih je prvi kiselo katalizovana esterifikacija, a drugi CaO katalizovana transesterifikacija [128, 190, 192].

Nano kristalni CaO pokazao se kao efikasan katalizator zbog svoje velike specifične površine kristala malih veličina i malog broja defekata u kristalnoj rešetci. U poređenju sa amorfnim CaO koji nije imao nikakav pretretman, nano kristalni CaO na sobnoj temperaturi bio je višestruko aktivniji, tačnije za 12 h izvođenja reakcije aktivnost amorfne CaO bila je beznačajna [193]. Poboljšanje katalitičkih karakteristika CaO može se dobiti i kontrolisanim rastom nano CaO kroz određene geometrijske oblike. Liu i Žang (*Liu, Zhang*) [194] su uspeli da dobiju CaO jedinstvene morfologije sa katalitički aktivnim O^{2-} dominantno postavljenim na optimalnim pozicijama. Ovakav katalizator geometrijskog oblika cveta dobijen je korišćenjem kontrolisanog hidrotermalnog rasta kristala. Još jedna jednostavna i fleksibilna metoda pripreme CaO može dovesti do sinteze katalizatora sa većom specifičnom površinom i količinom aktivnih baznih centara, a zasniva se na hidrataciji i dehidrataciji kalcinisanog prirodnog kalcita [171]. U odnosu na CaO dobijen na uobičajen način, dekompozicijom kalcita u reakciji metanolize palminog ulja prinos MEMK je bio respektabilno veći (93,9 % kod CaO dobijenog hidratacijom-dehidratacijom u odnosu na 75,5 % kod CaO dobijenog samo kalcifikacijom kalcita).

^{vi} Videti poglavlje 5.2.

Nov pristup u upotrebi CaO kao heterogenog katalizatora za proizvodnju biodizela demonstrirao je Kalero (*Calero*) sa saradnicima, koji su reakciju vodili tako da se iz jednog molekula TAG dobiju jedan molekul MAG i dva molekula MEMK, pri čemu nije dobijan glicerol kao nusproizvod [195]. Ovakvo gorivo katagorisao je kao novu vrstu biogoriva (Ekodizel) sa poboljšanim sledećim karakteristikama u odnosu na standardni biodizel: tačkom stinjavanja, filtrabilnošću goriva na niskim temperaturama, viskoznošću u podmazivošću. Postigao je selektivnost od 98 % i konverziju suncokretovog ulja od 100 % u toku 1 h pri umerenim reakcionim uslovima. Pored veoma visokog prinosa, katalizator je uspešno korišćen i u 20 ponovljenih ciklusa bez ikakve regeneracije između njih. Kao dodatak, male količine vode (0,3 % u odnosu na ulje) umešavane su u metanol radi aktivacije aktivnih baznih centara na površini CaO.

5.4.2 KALCIJUM-OKSID KAO PODRŠKA DRUGIM KATALITIČKI AKTIVNIM VRSTAMA

Mnogi pokušaji su učinjeni na poboljšanju aktivnosti CaO kroz povećanje broja i jačine baznih centara. To se ogledalo u nanošenju katalitički aktivnih jedinjenja na CaO, koji je u tom slučaju imao dvostruku ulogu, nosača i aktivne komponente. Kao materijali za poboljšanje aktivnosti korišćena su jedinjenja sa alkalnim metalima i organska jedinjenja. Sistematični pregled literature u kojoj su upotrebljavani katalizatori sa jedinjenjima nanešenim na CaO, sa kratkim objašnjenjem pripreme katalizatora i optimalnih reakcionih uslova, prikazan je u tabeli 10.4 u Prilogu A.

Analizom literaturne navode uviđa se jaka korelacija između bazne jačine i aktivnosti katalizatora kod kojih su alkalni metali nanešeni na CaO, kao na primer: LiNO_3/CaO , NaNO_3/CaO i KNO_3/CaO . Svi ovi katalizatori (5 % nanešenog alkalnog metala) dobijeni su metodom mokre impregnacije, a aktivacija je izvršena kalcinacijom [13]. Korišćeni u reakciji transesterifikacije ulja uljane repice za 3 h postigli su konverziju veću od 99 %. Razmatrajući iste katalizatore, samo sada sa koncentracijom alkalnih metala od 1,25 % i bez završne kalcinacije, najveći prinos za 8 h pokazao je Li/CaO (94,9 %) [71]. Prisustvo SMK utiče umereno na performanse ovih katalizatora, jer se pri porastu koncentracije SMK od 0,48 % do 5,75 %, prinos smanjuje sa 94,9 % na 90,3 %. Razmatrajući i druge katalizatore dobijene nanošenjem alkalnih metala na CaO, Li/CaO pokazuje najbolje katalitičke performanse pri umerenim reakcionim uslovima [186]. Dalje, može se uporediti uticaj termičke aktivacije na

aktivnost Li/CaO. Alonso (*Alonso*) sa saradnicima [70] je, istražujući kalcinirani Li/CaO, zaključio da je najveća aktivnost katalizatora pri koncentracijama Li većim od 3,6 %, naročito u početnim fazama reakcije. Dok je u drugoj studiji [69], gde je korišćen nekalcinirani Li/CaO, optimalna koncentracija Li iznosila 1,23 %, pri čemu je veća koncentracija Li dovela do dramatičnog opadanja katalitičke aktivnosti. Optimalna temperatura kalcinacije katalizatora ove grupe je od 500 °C do 700 °C, ali se katalitička aktivnost ne povećava značajno sa povećanjem temperature iznad 500 °C [70]. Dok je čisti MgO katalitički neaktivan, MgO nanešen na CaO metodom koprecipitacije postaje aktivan i za 3 h transesterifikacije etil butirata dostiže konverziju od 60 % [196]. U ovom slučaju, najaktivnim se pokazao MgO/CaO sa najmanjim molskim odnosom metanola i ulja od 3:1 (istraživano je do molskog odnosa 15:1).

Kalijum i cink nanešeni na CaO uspešno su katalizovali metanolizu različitih nejestivih i otpadnih sirovina sa velikim sadržajem SMK i to bez ikakvog pretretmana [197-198]. Pri pripremi oba katalizatora korišćena je jednostavna metoda mokre impregnacije nakon koje je sprovedena kalcinacija. Optimalne količine nanešenih metala bile su: 3,5 % K i 1,5 % Zn. Oba katalizatora izvršila su potpunu konverziju korišćenih ulja, samo za različita vremena trajanja reakcije zavisno od količine prisutnih SMK. Na osnovu toga može se reći da K/CaO i Zn/CaO pokazuju veliku toleranciju prema SMK i vodi prisutnim u sirovinama. Ispitujući uticaj različitih prelaznih metala (koncentracija metala od 1,5 %) na katalitičku aktivnost kalciniranih katalizatora Kumar i saradnici [198] poredali su ih prema katalitičkoj aktivnosti:

Co/CaO < čist CaO < Cu/CaO < Mn/CaO < Fe/CaO (svi sa prinosom ≤ 20 %) < Cd/CaO < Ni/CaO (prinos od 80 %) < Zn/CaO (prinos od 98 %).

U katalitičkom tretmanu sirovina koje imaju velike količine SMK i katalizator KF/CaO pokazao se kao uspešan. U katalizi reakcije sa uljem semenki kineskog masnog drveta (*Triadica sebifera*), koje sadrži čak 40-70 % SMK, KF/CaO katalizator sa 25 % KF ostvario je prinos pri umerenim reakcionim uslovima za 2,5 h preko 96 % [76]. Pored toga, ovaj katalizator je bio aktivan i stabilan u 16 uzastopnih ciklusa, bez značajnog pada aktivnosti (poslednji ciklus imao je prinos od 91 %). Imajući u vidu količinu SMK prisutnih u sirovini ovi rezultati su impresivni.

Jedan od najnovijih načina za pospešivanje katalitičke aktivnosti CaO je nanošenje organskih materijala na njega. Primer za to je nanošenje bromooktana na površinu CaO [199]. Katalizator je pripremljen na veoma jednostavan način, CaO je potopljen u rastvor

bromooktana i heksana u kojem je proveo 24 h, nakon čega je sušen u vakuumu. Katalizator sa 1 mg/g bromooktana pokazao je najveću aktivnost značajno veću nego čist komercijalni CaO (konverzija od preko 99 % za 3 h u odnosu na 35,4 % kod čistog CaO). Na taj način modifikovani CaO pokazao se i kao katalizator otporan na prisustvo vode. Prinos je bio veći od 90 % i pri količini prisutne vode od 5 %. Objašnjenje ovog neobičnog ponašanja može biti u hidrofobnosti alkil grupa bromooktana koje sprečavaju kontakt molekula vode sa baznim aktivnim centrima na površini CaO.

5.4.3 KALCIJUM-OKSID NANEŠEN NA NOSAČ

Katalitička aktivnost CaO može se pospešiti njegovim nanošenjem na različite nosače. Najčešći nosači su različiti metalni oksidi, među njima posebno Al_2O_3 i SiO_2 . Uobičajeni načini pripreme ovih katalizatora podrazumevaju nanošenje soli prekursora na nosač nekom od metoda: precipitacijom, koprecipitacijom ili (mokrom) impregnacijom. Nakon toga, uzorci se moraju termički aktivirati, da bi se dobio CaO nanešen na nosač. Generalno mišljenje je da nanešeni CaO pokazuje bolje katalitičke osobine od čistog CaO zbog hemijske veze CaO–nosač i bolje disperzije aktivnih baznih centara. Stvorena hemijska veza CaO–nosač doprinosi stabilnosti katalizatora, imajući u vidu posebno luženje kalcijuma i prisustvo vode i SMK u sirovinama. Interakcija nosač–CaO može uticati na aktivnost i preko promene koordinacije Ca^{2+} and O^{2-} na površini katalizatora, čime se može menjati broj i jačina aktivnih baznih centara. Na količinu površinskog kiseonika utiče i temperatura kalcinacije. Literaturni pregled korišćenih katalizatora iz ove grupe prikazan je u tabeli 10.5 u Prilogu A.

Stvarajući interakciju između dva metalna oksida, Ksie (*Xie*) i saradnici [200] naneli su CaO na kiseli nosač (SnO_2) i time doprineli povećanju stabilnosti katalizatora. Pokazali su da sa porastom koncentracije nanešenog CaO raste i konverzija MEMK sve do 6 %, nakon čega konverzija opada. Optimalni katalizator bio je kalcinisan na 700 °C, a postignuti prinos je bio oko 90 %. Kalcinacija na temperaturama preko 700 °C dovođila je do smanjenja katalitičke aktivnosti najverovatnije zbog sinterovanja finih kristala i stvaranja klastera čestica [200]. U ovom radu je pokazano da temperatura kalcinacije ima veći uticaj na katalitičku aktivnost katalizatora nego dužina procesa kalcinacije. Povećanje temperature kalcinacije pokazuje mnogo veći uticaj na brzinu disocijacije CO_2 u poređenju sa dužinom izvođenja [201]. Kako disocijacija CO_2 ima pravac od unutrašnjosti ka površini čestice, tanak CO_2 film se formira na

površini katalizatora, što ima za rezultat rekarbonaciju CaO. Pojava ponovnog formiranja CaCO₃ na površini katalizatora negativno utiče na njegovu katalitičko delovanje.

Često korišćena metoda za sintezu ove grupe katalizatora je mokra impregnacija, a kao soli prekursori korišćeni su kalcijum-nitrat [10, 72] i kalcijum-acetat [20, 75]. Koncentracija nanešenog CaO na nosačima sa ovim prekursorima bila je: 20 % [72], 35,5 % [20, 75] i > 50 % [10]. Istraživači su u ovim studijama pronašli da se optimalna temperatura kalcinacije kreće od 450 °C do 718 °C, zavisno od korišćene soli prekursora. Pri tome, za manje od 5 h postignut je prinos veći od 90 % kod svih katalizatora. Istražujući uticaj nosača na prinos, između nosača MgO, SiO₂, Al₂O₃ i zeolita HY, najaktivnijim se pokazao CaO/Al₂O₃ katalizator [19]. Zanimljivo je da čak i mala promena temperature kalcinacije CaO/Al₂O₃ može imati veliki uticaj na prinos estara. Na primer, katalizator kalcinisan na 718 °C [19] ima značajno manju katalitičku aktivnost nego katalizator kalcinisan na 700 °C [75]. Kako je pokazano promena temperature kalcinacije od samo 18 °C dovodi do pada prinosa reakcije sa 94,5 % na 36 %, pri komparativnim reakcionim uslovima. Velika razlika u ponašanju dva CaO/Al₂O₃ katalizatora može se objasniti različitom količinom upotrebljenog katalizatora (2 % i 5 %) i kalcinacijom u različitim atmosferama (inertna i oksidaciona atmosfera).

U poslednje vreme više istraživačkih grupa fokusiralo se na nanošenje CaO na nosače od mezoporoznog SiO₂ [74, 202]. Mezoporozni silicijumski nosači nisu bili komercijalni već su sintetisani u toku istraživanja korišćenjem hidrotermalnog tretmana od polaznog kopolimera (*Pluronic 123*), a onda je impregnacionom metodom kalcijum-acetat nanošen na dobijeni nosač. Na kraju, material je termički aktiviran u adekvatnom temperaturnom režimu. Zanimljiv katalizator dobijen je nanošenjem CaO na magnetna (α -Fe) reciklirana šuplja vlakna [203]. Ovakav katalizator sa magnetnim karakteristikama pokazao je veliku mehaničku i hemijsku stabilnost i omogućavao je jednostavnu separaciju proizvoda reakcije. Katalizator je dobijen metodom termičke dekompozicije organskog gela, nakon čega je žaren u redukcionoj atmosferi na 1.000 °C. Optimalna koncentracija aktivne vrste (CaO) je pri molskom odnosu Ca²⁺:Fe³⁺ = 1:2. Stabilnost katalizatora može se posmatrati kroz održavanje katalitičke aktivnosti u 20 ponovljenih ciklusa, samo uz ispiranje katalizatora između ciklusa. Prednost ovog katalizatora je kratko reakciono vreme do postizanja velikog prinosa pri umerenim reakcionim uslovima (prinos od 95 % za 2 h).

5.4.4 KALCIJUM-OKSID U MEŠANIM OKSIDIMA

Čest je slučaj da mešani oksidi pokazuju veću alkalnost nego pojedinačno oksidi koji ih sačinjavaju. Zbog ove osobine mešani oksidi koji sadrže CaO često se upotrebljavaju kao katalizatori u reakciji transesterifikacije. Literaturni pregled mešanih oksida koji sadrže CaO koji se koriste kao katalizatori pri dobijanju biodizela dat je u tabeli 10.6 u Prilogu A. Pored sastava mešanih oksida dat je i kratak postupak njihove sinteze i optimalnih reakcionih uslova u kojima se reakcija odvijala.

Mnogi autori su pokušavali da poboljšaju katalitičke karakteristike CaO mešanjem sa oksidima iz grupe lantanida: La [86-87] i Ce [204-205]. Pored veće bazne jačine, ovi katalizatori su se pokazali otporniji na prisustvo vode i SMK, tako da bi mogli biti korišćeni u metanolizi nerafinisanih ili otpadnih sirovina. Sintetišući $\text{CaO}\cdot\text{La}_2\text{O}_3$ Tufik-Jap (*Taufiq-Yap*) i saradnici [86] i Jan (*Yan*) i saradnici [87] dobili su katalizatore koji su u reakciji metanolize sojinog ulja za samo 1 h postizali prinose od 95 %. Koristeći $\text{CaO}\cdot\text{La}_2\text{O}_3$ dobili su sličan prinos kao pri homogenoj metanolizi (NaOH) pod sličnim uslovima (58-65 °C, količina katalizatora 4 - 5 % u odnosu na ulje i molski odnos metanola i ulja od 20 - 24:1, 1 h) [87]. Prisustvo vode u reakcionoj smeši nije predstavljalo problem ovom katalizatoru, dok su SMK u sirovinama imale mali negativan uticaj. Reakcija je bila tek neznatno sporija u prisustvu čak 10 % vode, dok je kritična količina SMK bila 3,6 %, iznad koje nije bilo moguće ostvariti kompletnu konverziju. U jednoj drugoj studiji, sa istim katalizatorom i uljem barbadoskog oraha sa velikom količinom SMK (6,8 %) postignut je prinos od 87 % za 6 h [86], a da pri tome nije uočeno luženje kalcijuma. Korišćenjem različitih metoda (koprecipitacija [205] i mokra impregnacija [204]) sintetisani su stabilni mešani oksidi Ce i Ca. Optimalni molski odnos Ce:Ca u ovim katalizatorima značajno se razlikovao (1 i 0,15, redom), a uzrok tome je korišćenje različitih sirovina sa malim količina SMK. Veliku aktivnost i stabilnost katalizatori su pokazali u obe studije: prinos preko 90 % i postojanost u više uzastopnih ciklusa.

Neki tranzicioni metali (Zr [84-85], Zn [82-83, 206-207] i Mn [26, 82]), tj. njihovi oksidi, zaokupljaju pažnju mnogih istraživača. Bazni ZnO poseduje slabi hidrogenacioni karakter, čime poboljšava aktivnost CaO, posebno kada sirovine imaju veće količine SMK. Mešani oksid $\text{CaO}\cdot\text{ZnO}$ može biti sintetisan koprecipitacijom, ili mehanohemijski, i kao takav stabilizuje luženje CaO kroz jaku interakciju CaO sa slabo rastvornim ZnO [207]. Pri istim reakcionim uslovima, $\text{CaO}\cdot\text{ZnO}$ pokazuje veću katalitičku aktivnost nego čisti ZnO: prinos od 97,5 % prema 80 %. Pravilan izbor precipitanta u procesu koprecipitacije bitno utiče na

katalitičku aktivnost $\text{CaO}\cdot\text{ZnO}$. Na primer, katalizator pripremljen sa Na_2CO_3 kao precipitantom pokazao je bolju katalitičku aktivnost nego kada je precipitant bio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ili kada je korišćena hidrolizovana urea (prinos 93,5 %, 73,9 % i 27,6 %, redom) [83]. Međutim, $\text{CaO}\cdot\text{ZnO}$ nije se dobro pokazao prilikom korišćenja u ponovljenim ciklusima bez pretretmana, najverovatnije zbog depozicije naslaga organskih molekula na površini katalizatora koji su blokirali aktivne centre. Kada je pretretman primenjivan (ispiranje metanolom i kalcinacija) katalizatoru je vraćana prvobitna katalitička aktivnost. Prilikom poređenja katalitičke aktivnosti mešanih oksida Ca sa Zn i Mg u reakciji metanolize sirovina sa velikim sadržajem SMK (barbadoski orah), CaMgO pokazao je nešto veću aktivnost (prinos u oba slučaja bio je veći od 80 %) [82]. Mešani oksid Ca i Mg bio je malo aktivniji, najverovatnije zbog veće ukupne baznosti i bolje površinske distribucije aktivnih baznih centara. U poređenju sada sa čistim CaO , ovi mešani oksidi pokazuju manju katalitičku aktivnost, ali bolju mogućnost ponovnog korišćenja u sukcesivnim ciklusima.

Često su u upotrebi mešani oksidi dobijeni iz prirodnih izvora, kao na primer: dolomita, hidrotalcita i materijala sličnih njemu. Katalizator dobijen iz dolomita (sastava: 16,6 % CaO , 31,2 % MgO , 298 ppm Fe_2O_3 i 198 ppm SrO) kalcinisan na 800 °C pokazao je veliku aktivnost [201]. Pri metanolizi ulja semenki palme za 2 h dobijen je prinos od 98 %, ali je primećeno relativno veliko luženje katalizatora (110 ppm Ca + Mg) stabilnost katalizatora u 7 ponovljenih ciklusa. Više istraživača je materijale tipa hidrotalcita označilo kao dobre prekursore za dobijanje uspešnih heterogenih katalizatora [14, 80, 139, 208]. Termička dekompozicija je bila način da se od ovih prekursora dobiju oksidi sa velikom specifičnom površinom i jakim Luisovim baznim centrima. Optimalna temperatura kalcinacije bila je u opsegu od 600 °C do 800 °C [14, 80, 208]. Na ovaj način dobijeni katalizatori sa različitim molskim odnosima Ca i Al, pri umerenim reakcionim uslovima (molski odnos metanola i ulja $\leq 15:1$, količina katalizatora ≤ 6 % i temperatura ≤ 65 °C) postizali su prinose veće od 90 % [14, 80, 208].

Katalitička aktivnost mešanog oksida $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ može se poboljšati sa KF [209]. Dodavanjem KF mešanom oksidu Ca i Mg dobijen je katalizator koji je pokazao dosta bolju katalitičku aktivnost pri istim uslovima metanolize nego čist mešani oksid: prinos od 97,9 % prema 63,6 %. Bolja katalitička aktivnost može se objasniti stvaranjem aktivnih KCaF_3 kristalnih ravni koje povećavaju otpor katalizatora prema saponifikaciji [76]. Naime, elektronegativnost fluora je veća nego kiseonika, tako da je Ca^{2+} iz KCaF_3 molekula jača Luisova kiselina sa izraženijim privlačenjem CH_3O^- , dok je F^- jača Luisova baza sa izraženijim privlačenjem H^+ .

Ova pojava omogućava lakšu konverziju metanola u CH_3O^- , kada je kao aktivna vrsta prisutan KCaF_3 , nego kada je prisutan samo CaO .

5.4.5 OSTALI KATALIZATORI BAZIRANI NA KALCIJUMU

Iako u ovom delu neće biti predstavljeni katalizatori koji eksplicitno sadrže CaO , njihova povezanost sa CaO je nedvosmislena. Mišljenje je istraživača da CaO u kontaktu sa metanolom i glicerolom tokom reakcije transesterifikacije gradi kalcijum-metoksid, kalcijum-digliceroksid i kalcijum-glicerolat, koji preuzimaju ulogu katalitički aktivnih jedinjenja u reakciji. Mehanizam nastajanja i katalitičkog delovanja kalcijum-digliceroksida pri proizvodnji biodizela prikazan je na slici 5.2, a kalcijum-metoksida na slici 5.3, u okviru poglavlja 5.2. Imajući u vidu ova saznanja istraživači su u poslednje vreme počeli intenzivno da istražuju upotrebu kalcijum-metoksida [143-144, 210-211], kalcijum-gliceroksida [15, 143, 212-214] i kalcijum-glicerolata [212] u reakciji transesterifikacije. Literaturni pregled reakcionih uslova i kratak opis sinteze ove grupe katalizatora prikazan je u tabeli 10.7 u Prilogu A.

Rezultati katalitičke aktivnosti kalcijum-metoksida predstavljeni u literaturi su kontradiktorni. Metanolizom sojinog ulja u prisustvu kalcijum-metoksida dobijenog potapanjem CaO u refluksni metanol ostvaren je prinos od samo 25 % za 1 h [143], dok je komercijalni kalcijum-metoksid potpomognut ultrazvučnim mešanjem postigao prinos od 90 % za 1,5 h [144]. U ovim primerima razlika u katalitičkoj aktivnosti može biti posledica pozitivnog efekta ultrazvučne kavitacije na proces prenosa mase. U jednoj drugoj studiji, katalizator dobijen direktnom reakcijom između kalcijuma i metanola pokazao je veliku baznost i veliku katalitičku aktivnost: za 2 h i uz blage reakcione uslove postignut je prinos od 98 % [210]. Još jedan dobar rezultat sa komercijalnim kalcijum-metoksidom postignut je u reakciji metanolize tributirina [211]. Na osnovu ovih studija moguće je izneti zaključak da katalitička aktivnost kalcijum-metoksida može zavisiti od načina njegove pripreme, vrste upotrebljene sirovine i reakcionih uslova.

Kalcijum-digliceroksid je nešto manje aktivan u reakciji transesterifikacije u poređenju sa čistim CaO [143]. Njegova manja katalitička aktivnost može se povezati sa stvaranjem jednog prelaznog jedinjenja, $\text{CH}_3\text{O}-\text{Ca}-\text{O}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5$ (u daljem tekstu oznake Ca-X), koji je mešavina kalcijum-digliceroksida i metanola i koje ima manju baznu jačinu od čistog CaO

[213]. Pri istim reakcionim uslovima, Ca-X i kalcijum-digliceroksid postigli su prinose od 89 % i 83 %, redom za 2 h [213]. Kalcijum-digliceroksid je katalitički aktivniji ako se prilikom njegove sinteze koristi termički aktiviran CaO umesto neaktiviranog CaO. Neaktivirani CaO kontaminiran je vodom i CO₂ iz vazduha što dovodi do njegove nepotpune konverzije u kalcijum-digliceroksid [212]. Aktivnost kalcijum-digliceroksida nanešenog na neutralni Al₂O₃ skoro je identičan aktivnosti CaO (20 %) nanešenog na isti Al₂O₃ [72].

Čist kalcijum-glicerolat je manje katalitički aktivan nego kalcijum-digliceroksid zbog manje baznosti, bazne jačine i manje specifične površine [212]. Prilikom transesterifikacije suncokretovog ulja kalcijum-glicerolat postigao je konverziju od skoro 95 % za 8 h, dok je kalcijum-digliceroksid za kraće vreme (6 h) postigao skoro potpunu konverziju. Jedna, možda od najvažnijih osobina kalcijum-glicerolata je njegova otpornost na trovanje ambijentalnim CO₂ i vodom [212].

5.5 LUŽENJE KALCIJUM-OKSIDA

Luženje aktivne katalitičke vrste u reakcionom medijumu je jedan od najvažnijih problema u razvoju i primeni procesa sa upotrebom heterogenih katalizatora. Nivo luženja katalizatora je recipročno povezan sa mogućnošću katalizatora za ponovnu upotrebu. Generalno, CaO je malo rastvorljiv u metanolu. Na primer, u metanolu se rastvara 0,04 mg ml⁻¹, dok se u smešama biodizel-glicerol-metanola (zapreminski odnos 50:18:72, na 60 °C) rastvara 0,6 mg ml⁻¹, a u smeši glicerol-metanol još više - 1 mg ml⁻¹ [168]. Veće količine izlužene materije se javljaju u prisustvu glicerola, jer dolazi do formiranja kalcijum-digliceroksida, koji je rastvornija supstanca od samog CaO. Josuk (*Yoosuk*) i saradnici [171] pronašli su da je luženje čistog CaO u biodizelu jednako 0,456 mg/ml, dok je količina CaO u smeši glicerol-metanol više od dva puta veća. Verziu (*Verziu*) i saradnici [189] ustanovili su luženje mikrokristalnog CaO u drugom ciklusu od 325 ppm Ca²⁺, s tim što je rastvaranje kalcijuma raslo u trećem ciklusu (825 ppm Ca²⁺). Povećanje količine izluženog kalcijuma dovedeno je u direktnu vezu sa smanjenjem konverzije i prinosa, ali je napomenuto još da uticaj ima i blokiranje aktivnih baznih centara od strane organskih molekula. Granados (*Granados*) i saradnici [168] objavili su da izluženi kalcijum ne doprinosi odigravanju homogene katalitičke reakcije.

Rešenje za problem luženja CaO u reakcionom medijumu može biti u vezivanju aktivne faze, tj. CaO, za neki nosač [125, 208] ili vezivanju sa još nekim oksidom u mešoviti oksid [207]. Nanošenjem CaO na γ -Al₂O₃, Zabeti (*Zabeti*) saradnici [75] utvrdili su luženje od 31 ppm. Koristeći skoro identičan katalizator, Pasupuleti (*Pasupulety*) i saradnici [72] dobili su skoro zanemarljivo luženje kalcijuma u reakcionom medijumu. Kampos-Molina (*Kampos-Molina*) i saradnici [208], na primer, koristeći mešavinu CaO i majenita (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) u metanolizi suncokretovog ulja nisu zapazili ni najmanju količinu izluženog kalcijuma. Potvrda da mešani oksidi stabilišu katalizator vidi se iz podatka za luženje mešanog oksida CaO·ZnO [207] i čistog CaO [168], gde je luženje čistog CaO skoro 11 puta veće (96 mg l⁻¹, naspram 8,9 mg l⁻¹). Još jedan mešani oksid, CaO·La₂O₃, pokazao je zanemarljivo luženje u reakcionom medijumu, 1,5 ppm u svakom od tri ponovljena ciklusa [82]. Blago opadanje aktivnosti katalizatora u ovoj studiji pripisano je taloženju organskih molekula preko aktivnih baznih centara na njegovoj površini.

5.6 EKOLOŠKI ASPEKTI UPOTREBE KATALIZATORA BAZIRANIH NA KALCIJUM-OKSIDU

Pored toga što se heterogena transesterifikacija smatra ekološki prihvatljivijim postupkom u odnosu na homogeno katalizovanu, različite vrste otpadnih materija generišu se njenim sprovođenjem. Otpadne materije iz procesa dobijanja biodizela uz pomoć heterogenih katalizatora mogu se svrstati u dve grupe [215]:

- a) otpadne materije nastale separacijom i prečišćavanjem proizvoda reakcije i
- b) otpadne materije nastale prilikom regeneracije katalizatora.

U prvu grupu otpadnih materijala ubrajaju se iskorišćeni katalizatori, otpadna voda, istrošene materije za suvo ispiranje (adsorpcioni materijali, jonoizmenjivačke smole), keramičke membrane, nerastvorne materije nastale taloženjem ili jonskom izmenom i tečne materije dobijene iz procesa kompleksacije kalcijumovih jona sa EDTA. Prilikom regeneracije katalizatora mogu nastati sledeće otpadne materije: organski rastvarači, alkoholi i otpadna voda.

Neke od otpadnih materija generisanih prilikom proizvodnje biodizela još nisu dobile adekvatnu pažnju istraživača, kao što je slučaj sa tretmanom istrošenih katalizatora i otpadne

vode nastale prilikom procesa ispiranja sirovog biodizela. Jedno od rešenja može biti u što dužem korišćenju katalizatora, na primer, sukcesivnom regeneracijom, koja bi mu vraćala aktivnost. Takođe, količina upotrebljenog katalizatora može biti smanjena adekvatnom sintezom koja bi unapredila njegovu stabilnost i time omogućila duži životni vek. Materijali za suvo ispiranje sirovog biodizela nakon upotrebe lako se izdvajaju (filtracijom ako su suspendovani), a istrošeni materijal može biti odložen na deponije, čak postoje naznake i njegove dalje upotrebne vrednosti [216]. Neke istrošene jonoizmenjivačke smole nakon više ciklusa regeneracije mogu se vratiti proizvođačima na primarnu jonsku regeneraciju [217]. Pri korišćenju membranskih procesa za prečišćavanje sirovog biodizela dolazi do začepljenja membrana koje se mogu čistiti ispiranjem sa odgovarajućim rastvaračima [218]. Talog koji se formira od kalcijuma pri prečišćavanju sirovog biodizela taloženjem u reakciji kalcijumovih jona i taložnog jedinjenja (limunska kiselina) ili jedinjenja za jonsku izmenu (Na_2CO_3) uklanja se postupkom filtracije. Nastali kalcijum-citrat može biti dalje sirovina za proizvodnju limunske kiseline i CaSO_4 , dok se nastali CaCO_3 može koristiti u građevinskoj industriji. Prilikom kompleksiranja kalcijumovih jona uz pomoć EDTA nastaje Ca-EDTA kompleks koji može poslužiti kao đubrivo. U slučajevima kada je regeneracija katalizatora moguća ispiranjem organskim rastvaračima koriste se: heksan, aceton, metanol ili petrol etar [217]. Ove rastvarače za ispiranje moguće je regenerisati procesom isparavanja ili destilacije, s tim da se prvo izdvoji heterogeni katalizator.

5.7 REAKTORI U TRENUTNOJ UPOTREBI

U najvećem broju istraživanja alkoholize sa korišćenjem katalizatora baziranih na CaO koriste se šaržni reaktori sa mešanjem. Šaržni prosci su jednostavniji, ali zatevaju reaktore većih zapremina, što povećava investicione troškove za kapitalnu opremu. Kontinualni procesi, pored manjih kapitalnih i operativnih troškova, omogućavaju uniformniji kvalitet biodizela. Najčešće korišćeni kontinualni reaktori u procesu homogeno katalizovane transesterifikacije su:

- a) reaktor sa pakovanim nepokretnim slojem (*fixed packet-bed reactor*) [122, 219-221],
- b) reaktor sa suspendovanim katalizatorom u tečnoj fazi (*slurry reactor*) [222],
- c) reaktor tipa skrubera sa mlaznicama za raspršavanje odozgo (*spray tower reactor*) [222],

- d) reaktor sa pokretnim slojem katalizatora (*trickle-bed reactor*) [223],
- e) reaktor sa pakovanim slojem katalizatora i membranom (*packed-bed membrane reactor*) [224] i
- f) nishodni cevni reaktor (*down-stream packed-bed reactor*) [225].

Različiti katalizatori su korišćeni u reaktorima sa pakovanim slojem: $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ [219], aktivirani krečnjak [226], kalcinirani negašeni kreč [221], porozni ZrO_2 , TiO_2 i Al_2O_3 [220], anjonske jonoizmenjivačke smole [227-228] i katjonske jonoizmenjivačke smole [122, 229]. Prednosti ove vrste reaktora su fleksibilnost u radu i jednostavno upravljanje, prolongirano korišćenje katalizatora i jednostavno razdvajanje proizvoda reakcije od katalizatora. Korišćenjem aktiviranog krečnjaka ($\text{Ca}:\text{Mg}:\text{Al} = 4:3:1$) u reaktoru sa pakovanim slojem dobijeni su dobri prinosi sa različitim sirovinama (beljeno deodorisano palmino ulje, jestivo palmino oleinsko ulje, otpadno kuhinjsko ulje) i alkoholima (metanol i etanol) [226]. Aktivirani negašeni kreč je u cevnom reaktoru sa pakovanim slojem pri umerenim reakcionim uslovima (molski odnos metanola i ulja od 13,75:1, 60 °C i vreme zadržavanja 2 h) postigao je konverziju od preko 98 % pri neprekidnom radu reaktora od 30 h [221].

Transesterifikacija u reaktoru sa pakovanim slojem najčešće se odigrava relativno malom brzinom zbog difuzionih ograničenja trofaznog sistema. Da bi se postigli veliki prinosi reakcija se odvija pri većim molskim odnosima metanola i ulja (8:1 - 30:1), na višim temperaturama (60 - 350 °C) i sa dužim vremenima zadržavanja (do 4 h). Zbog toga je pokušano sa njegovom modifikacijom, kako bi se pospešio prenos mase. Primer je reaktor sa rotirajućim pakovanim slojevima katalizatora. Katalizator $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaO}$ je peletiziran i njime su napunjene perforirane kolone koje su rotirale u okviru većeg cevnog reaktora kroz koji su proticali reaktanti [230]. Kružno kretanje katalizatora u rektoru umanjilo je otpore prenosu mase, tako što je granična oblast između faza imala manju debljinu. U takvom sistemu pri molskom odnosu metanola i ulja od 20:1, temperaturi od 60 °C, vremenu zadržavanja od 123 min i brzini rotacije od 200 min^{-1} postignut je prinos od oko 97 %. Zbog istog efekta konstruisan je rotirajući reaktor sa pakovanim slojem, gde je za povećanje efikasnosti mešanja zaslužna velika centrifugalna sila [231]. Ovakvi reaktori omogućavaju velike prinose MEMK uz kraće vreme zadržavanja i manji molski odnos metanola i ulja, a samim tim i veće proizvodne kapacitete.

Reaktori sa pokretnim slojem katalizatora mogu da budu korisni pri proizvodnji biodizela jer ispareni metanol i proizvodi reakcije, tj. MEMK i glicerol, bivaju kontinualno odvođeni i

separisani bez potrebe uvođenja dodatnog uređaja za separaciju. Upotrebom ovakvog suprotnostrujnog reaktora pri metanolizi suncokretovog ulja korišćenjem čistih CaO čestica (prečnika 1-2 mm) i reakcione temperature od 100 °C postignut je veliki prinos (98 %) [232]. Dodatno, u ovakvom reaktorskom sistemu prisustvo vode od 1 % u reakcionoj smeši nije uticalo na prinos reakcije i katalitičku aktivnost katalizatora, jer pri reakcionoj temperaturi od 100 °C voda isparavanjem izlazi iz reaktora pre nego što uspe da deluje negativno na katalizator. Klasični i modifikovani reaktor sa pokretnim slojem korišćen je prilikom metanolize ulja uljane repice uz korišćenje mešavine oksida Ca i Al ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ i CaO) [223]. Modifikovani reaktor dizajniran je razdvajanjem sloja katalizatora u tri korpe od čelične žice, čime je postignuta redistribucija reaktantske faze između sekcija i bolji kontakt sa površinom katalizatora. Ovakav dizajn smanjio je zapreminu sloja katalizatora u reaktoru za 35 % u odnosu na klasičan reaktor sa pokretnim slojem. Uprkos manjem sloju katalizatora, pri istim reakcionim uslovima modifikovani reaktor pokazao je bolji prinos u odnosu na klasičan: 94,5 % prema 80 %.

U cilju smanjenja operativnih troškova proizvodnje biodizela razvijen je trostepeni sistem cevni reaktor sa pakovanim slojem i suprotnostrujnim tokom [223]. Suprotnostrujni tok metanola i ulja na temperaturi od 81,5 °C stvarao je preduslov za bolji međufazni kontakt, jer je kontaktna površina gas-tečno veća od kontaktne površine tečno-tečno. Proces je dizajniran tako da je na dnu svake kolone separisan glicerol, a na kraju postrojenja, uz pomoć rektifikacione kolone, izdvajan je metanol, koji je ponovo vraćan u sistem. Korišćenjem jeftinog i jednostavno sintetisanog CaO/KF katalizatora izvršena je metanoliza ulja uljane repice sa velikim prinosom od 93,7 % koji je održavan u trajanju od 114 h.

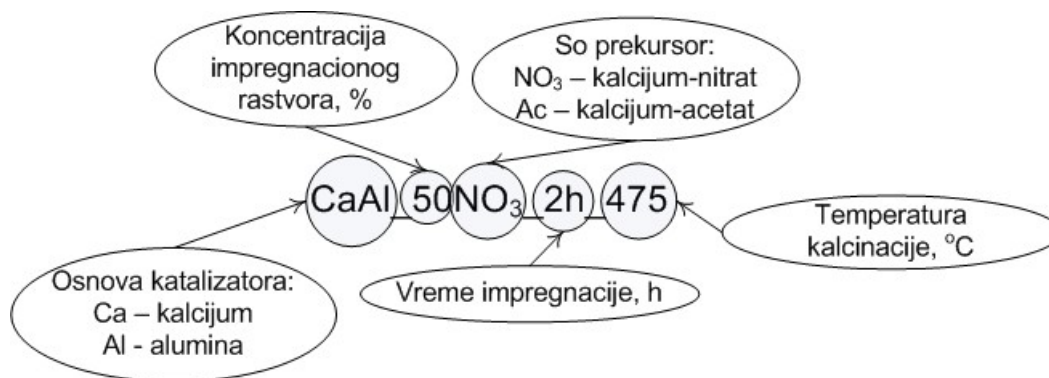
Zanimljiv kontinualni proces dizajniran je korišćenjem membranskog reaktora sa pakovanim slojem [224]. Cevna membrana od $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ služila je i kao reaktor i kao separator. Kroz membranu mogu proći MEMK, metanol i glicerol, ali ne i TAG. Kao katalizator za reakciju metanolize palminog ulja poslužio je KOH nanešen na aktivirani ugljenik (iz ljuski palminih koštica). Najveći prinos od 94 % dobijen je pri temperaturi reakcije od 70 °C i veoma malom vremenu zadržavanja od oko 3,5 min. Kako autori tvrde, ovim reaktorom dobijen je biodizel velikog kvaliteta bez potrebe za procesom daljeg prečišćavanja i pranja.

6 EKSPERIMENTALNI DEO

6.1 MATERIJALI

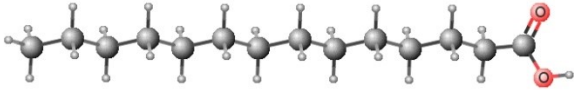
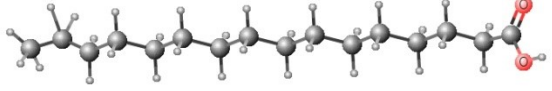
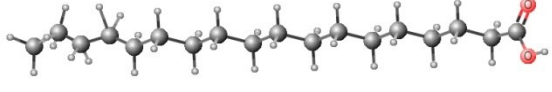
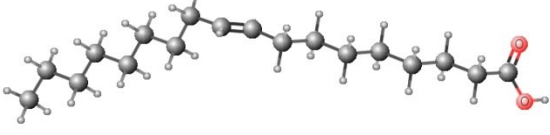
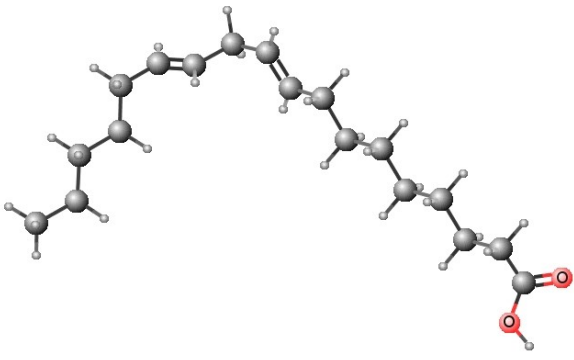
Sve laboratorijske hemikalije korišćene u ovom radu bile su *p.a.* (*pro analysi*) čistoće nabavljene od domaćih i stranih kompanija (Zorka-farma i Centrohem, Srbija; *Sigma-Aldrich Co*, *Merck & Co*, SAD; *Alfa Aesar*, VB). Hemikalije korišćene prilikom HPLC analize (metanol, *n*-heksan i 2-propanol) bile su HPLC čistoće. Prilikom kalibrisanja analitičke opreme korišćeni su originalni standardi predviđeni za opsege merenja u kojima su se analizirani uzorci nalazili. Pri sintezi katalizatora korišćena je ultra-čista dejonizovana voda ($0.056 \mu\text{S cm}^{-1}$). Kao nosač katalizatora upotrebljena je komercijalna sferna anhidrovana neutralna γ -alumina kompanije Ron-Pulen (*Rhone-Poulenc*, Francuska). U reakciji metanolize korišćeno je komercijalno jestivo ulje „Vital“ (Vital, Srbija). Fizičke karakteristike i hemijski sastav korišćenog ulja mogu se videti u tabeli 6.1 [234].

Nazivi dobijenih katalizatora imaju oznake koje predstavljaju fizičko-hemijske karakteristike njihove pripreme. Na jednom primeru, na slici 6.1, prikazano je objašnjenje oznaka u imenu katalizatora, dok su imena svih sintetisanih katalizatora prikazana u tabeli 6.2.



Slika 6.1 Objašnjenje oznaka u imenu katalizatora

Tabela 6.1 Sastav i fizičke karakteristike jestivog suncokretovog ulja kompanije “Vital” korišćenog kao sirovina u ovom radu [234]

Sastav masnih kiselina:	Mas. %	Konformaciona formula
Miristinska kiselina, C 14:0	0,08	
Palmitinska kiselina, C 16:0	8,03	
Stearinska kiselina, C 18:0	3,26	
Oleinska kiselina, C 18:1 (<i>cis</i> 9)	29,27	
Linolna kiselina, C 18:2 (<i>cis</i> 9, 12)	59,32	

Karakteristika	Jedinica	Vrednost
Kiselinski broj	mg KOH g ⁻¹	0,09
Saponifikacioni broj	mg KOH g ⁻¹	190
Jodni broj	mg KOH g ⁻¹	129
Relativna gustina	g l ⁻¹ (20 °C)	921
Molska masa ^{vii}	g mol ⁻¹	875,28
Vlaga i isparljive supstance	%	0,07

^{vii} Videti Prilog B.

Tabela 6.2 Oznake svih katalizatora i temperature kalcinacije

So prekursor	Oznaka katalizatora	Temperatura kalcinacije, °C
Ca(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	CaAl_25Ac_2h_500	500
	CaAl_25Ac_2h_550	550
	CaAl_25Ac_2h_600	600
	CaAl_25Ac_2h_650	650
	CaAl_25Ac_2h_700	700
	CaAl_25Ac_2h_750	750
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	CaAl_50NO ₃ _2h_425	425
	CaAl_50NO ₃ _2h_450	450
	CaAl_50NO ₃ _2h_475	475
	CaAl_50NO ₃ _2h_500	500

6.2 PRIPREMA KATALIZATORA

Katalizator je pripremljen iz vodenog rastvora kalcijum-acetata monohidrata ili kalcijum-nitrata heksahidrata i γ -Al₂O₃, korišćenjem modifikovane metode mokre impregnacije. Pre korišćenja, nosač γ -Al₂O₃ je sušen na 120 °C u toku 24 h, a nakon toga je čuvan u eksikatoru.

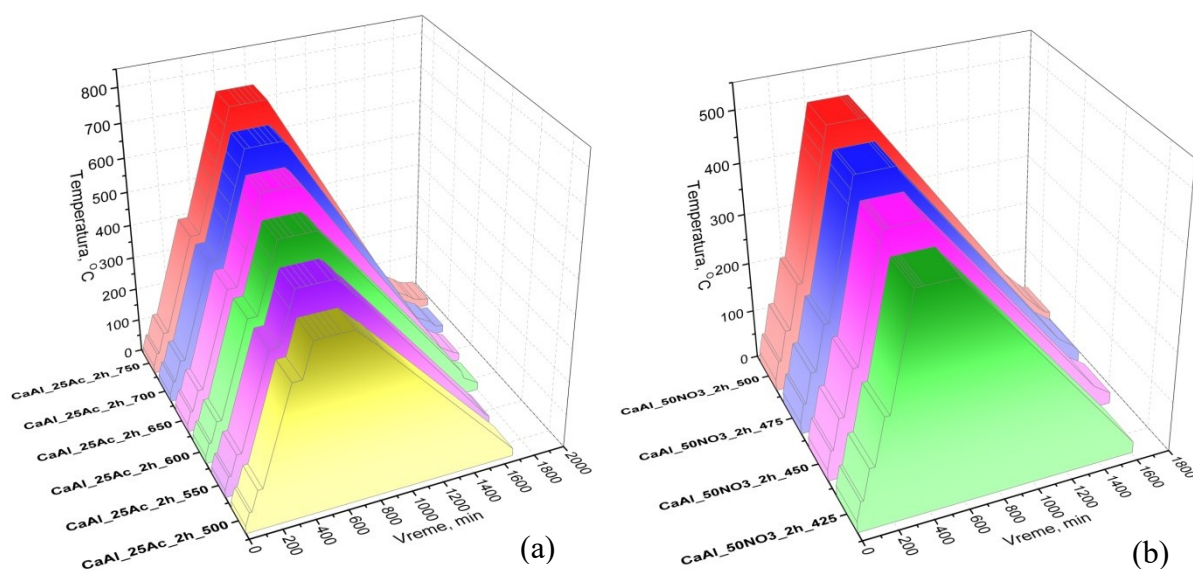
Vodeni rastvori prekursora su napravljeni tako da budu zasićeni rastvori na sobnoj temperaturi. Vodeni rastvor kalcijum-acetata monohidrata imao je koncentraciju od 25 %, a vodeni rastvor kalcijum-nitrata heksahidrata koncentraciju od 50 %. Pre dodavanja soli prekursora, u 50 ml ultra-čiste vode dodato je 8 g nosača γ -Al₂O₃. Nakon dodavanja nosača i soli u odgovarajućem iznosu, dobijena suspenzija je periodično mešana u trajanju od 2 h. Nakon adsorpcije soli prekursora na površini nosača u trajanju od 2 h, višak vode je dekantovan, a čvrsti ostatak je sušen u toku noći na temperaturi od 120 °C. Na taj način dobijeni prekursor katalizatora čuvan je u eksikatoru do termičke aktivacije.

Prilikom određivanja optimalne koncentracije impregnacionih rastvora, pravljene su vodene rastvori soli prekursora u opsegu od 5 % pa do granice rastvorljivosti date soli na sobnoj temperaturi (tabela 5.4). Imajući u vidu rastvorljivost korišćenih soli na sobnoj temperaturi, prilikom impregnacije kalcijum-acetata na γ -Al₂O₃ eksperimenti su rađeni sa vodenim rastvorima koncentracija (mas. %): 5, 10, 15, 20, 25 i 30, dok su pri impregnaciji kalcijum-

nitrate na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eksperimenti rađeni sa vodenim rastvorima koncentracija (mas. %): 5, 10, 15, 20, 25 i 50.

Nakon odabira optimalne koncentracije impregnacionog rastvora za oba prekursora, određivano je vreme impregnacije za koje se dobija maksimalni prinos impregnisanih soli. Rastvori soli optimalne koncentracije impregnisani su u trajanju od: 1, 2, 3, 4 i 5 h. Impregnacija od 5 h sprovedena je samo u eksperimentima sa kalcijum-acetatom. Pri tome, meren je prinos soli prekursora na nosaču.

Termička aktivacija, tj. kalcinacija, sprovedena je u inertnoj atmosferi (N_2 , protok 10 l h^{-1}) sa posebnom pažnjom da uzorci prilikom manipulacije pre i nakon kalcinacije ne dođu u kontakt sa vazduhom. Kalcinacija suvog prekursora katalizatora izvođena je u pogodnom temperaturnom režimu sa završnom temperaturom u opsegu od $425 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ i $500 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$ za kalcijum-nitrat heksahidrat i kalcijum-acetat monohidrat, redom. Na završnoj temperaturi kalcinacije svi uzorci su proveli po 4 h. Brzina zagrevanja je bila $1,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, dok je hlađenje bilo prirodno. Pogodni temperaturni režimi kalcinacije odabrani su na osnovu analize literaturnih podataka.^{viii} Temperaturni profili kalcinacije katalizatora dobijenih iz soli kalcijum-acetata i kalcijum-nitrata prikazani su na slici 6.2, a završne temperature kalcinacije uzoraka dobijenih iz obe soli prikazane su u tabeli 6.2.



Slika 6.2 Temperaturni režimi kalcinacije katalizatora dobijenih iz soli: (a) kalcijum-acetata i (b) kalcijum-nitrata

^{viii} Videti poglavlja 3.6.7 i 3.7.

Temperaturni profil sadržao je 4 rampe, tj. područija, gde se dostignuta zadata temperatura zadržavala određeno vreme. Mesta programiranih rampi i vremena zadržavanja na njima prikazani su u tabeli 6.3.

Tabela 6.3 Programirane rampe i vremena zadržavanja uzoraka kalciniranih iz prekursora kalcijum-acetata i kalcijum-nitrata

Prekursor kalcijum-acetat		Prekursor kalcijum-nitrat	
Mesto rampe, °C	Vreme zadržavanja, min	Temperatura rampe, °C	Vreme zadržavanja, min
60	15	60	15
120	30	120	30
400	60	210	30
500 - 750 *	240	425 - 500 *	240

*Svaki uzorak je imao drugačiju završnu temperature.

Kalcinacija uzoraka je obavljena u kvarcnom reaktoru sa izvodima za protok inertnog gasa. Peć za zagrevanje bila je cevna uspravna (*Carbolite Furnaces* CTF 12/75) sa jednom uniformnom zonom i maksimalnom temperaturom zagrevanja od 1.200 °C. Temperatura peći je kontrolisana i upravljana korišćenjem programabilnog temperaturnog kontrolera Euroterm (*Eurotherm 818P*) sa mogućnošću podešavanja do 8 različitih rampi i 8 zadržavanja na određenim temperaturama.

Sigurnosti radi, kalcinirani uzorci preračivani su iz reaktora u bočice za čuvanje dok je još kroz reaktor proticao N₂. Dodatno, proces preračivanja odvijao se u staklenom zvonu u kojem se nalazio plemeniti gas Ar, kojim su i punjene bočice za čuvanje pre zatvaranja. Bočice za čuvanje aktiviranog katalizatora imale su šlifovane čepove dodatno osigurane parafilm trakama. Napunjene bočice smeštane su u eksikator punjen kalijum hidroksidom, kao dodatnim vidom zaštite.

6.3 ŠARŽNI PROCES METANOLIZE

6.3.1 OPIS APARATURE I POSTUPKA METANOLIZE

Reakcija metanolize izvedena je u troglom staklenom balonu, zapremine 250 ml. Na jedno grlo balona je uspravno nastavljen refluksni kondenzator, dok su kroz drugo grlo uzimani uzorci reakcione smeše za analizu. Mešanje reakcione smeše vršeno je magnetnom mešalicom brzinom 900 min^{-1} . Reakcioni balon je bio postavljen u staklenu komoru napunjenu vodom kroz koju je, pomoću centrifugalne pumpe, cirkulisala voda iz termostiranog kupatila. Svi eksperimenti su izvedeni na temperaturi reakcije od $60 \text{ }^\circ\text{C}$ i atmosferskom pritisku. Izgled aparature za primenjeni šaržni postupak metanolize prikazan je na slici 6.3.



Slika 6.3 Fotografija korišćene aparature za šaržni proces

Postupak izvođenja reakcije metanolize u šaržnim uslovima tekao je na sledeći način. Potrebne količine metanola, koje su zavisile od početnog molskog odnosa metanol:ulje i količine korišćenog katalizatora dodavane su u trogri balon. Balon je postavljen u staklenu komoru sa vodom, pa je smeša metanola i katalizatora, uz mešanje, termostatirana na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ u toku 30 minuta. Odmerena potrebna masa suncokretovog ulja termostatirana je zasebno na istoj temperaturi, a zatim je ulje dodavano smeši metanola i katalizatora, pošto je prethodno

zaustavljena megnetna mešalica. Vreme trajanja reakcije mereno je štopericom od trenutka ponovnog uključivanja magnetne mešalice.

Uzorci reakcione smeše za dalju analizu uzorkovani su automatskom mikropipetom (1 ml) na sat vremena, a reakcija je najduže trajala oko 8,5 h. Nakon uzorkovanja, zbog zaustavljanja reakcije u uzetom uzorku, uzorci su potapani u ledenu vodu i odmah centrifugirani (*Sigma Laborcentrifugen 2-6E*, Nemačka) 10 min na 3.500 min^{-1} . Metodom tankoslojne hromatografije preliminarno je određivan kvalitativni sastav uljano-estarskog sloja, a metodom tečne hromatografije kvantitativni sastav uljano-estarskog sloja.

6.3.2 IZBOR NAJAKTIVNIJEG KATALIZATORA

Najaktivniji katalizator za metanolizu jestivog suncokretovog ulja odabran je izvođenjem serije eksperimenata u šaržnim uslovima sa svim katalizatorima. Da bi rezultati bili uporedivi svi eksperimenti su rađeni pri istim reakcionim uslovima. Procedura izvođenja eksperimenata opisana je u prethodnom poglavlju, a reakcioni uslovu su prikazani u tabeli 6.4. Svi eksperimenti su rađeni dva puta zbog provere reproduktivnosti rezultata.

Tabela 6.4 Eksperimentalni reakcioni uslovi pri odabiru najaktivnijeg katalizatora

Koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje), %	Molski odnos metanola i ulja	Temperatura reakcije, °C	Brzina mešanja, min^{-1}	Vreme reakcije, h
0,51	9:1	60	900	5

6.3.3 OPTIMIZACIJA REAKCIONIH USLOVA

U optimizaciji procesa metanolize suncokretovog ulja katalizovane $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u šaržnom reaktoru sa mešanjem primenjen je centralno kompozitni rotabilni plan sa tri faktora u kombinaciji sa metodom površine odziva. Jezgro plana čini model prvog reda (2^3 tačkaka), koji je proširen tačkama simetrično raspoređenim oko centra plana (6) i tačkama u centru plana (6), tako da ovaj eksperimentalni plan uključuje 20 eksperimenata. U ovim i svim daljim eksperimentima korišćen je najaktivniji katalizator (CaAl_50NO₃_2h_475).

Tabela 6.5 Procesni faktori

Oznaka faktora	Naziv faktora	Jedinica	Nivo				
			-1,68	-1	0	1	1,68
A	Molski odnos metanola i ulja	-	7:1	9:1	12:1	15:1	17:1
B	Koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje)	%	0,164	0,3	0,5	0,7	0,836
C	Vreme reakcije	h	1,64	3	5	7	8,36

Tabela 6.6 Matrica eksperimenata za centralno kompozitni rotatibilni plan sa tri faktora

Redni broj eksperimenta	Kodirane vrednosti faktora			Nekodirane vrednosti faktora		
	A	B	C	A	B	C
1	-1	-1	-1	9	0,3	3
2	1	-1	-1	15	0,3	3
3	-1	1	-1	9	0,7	3
4	1	1	-1	15	0,7	3
5	-1	-1	1	9	0,3	7
6	1	-1	1	15	0,3	7
7	-1	1	1	9	0,7	7
8	1	1	1	15	0,7	7
9	-1,68	0	0	7	0,5	5
10	1,68	0	0	17	0,5	5
11	0	-1,68	0	12	0,164	5
12	0	1,68	0	12	0,836	5
13	0	0	-1,68	12	0,5	1,64
14	0	0	1,68	12	0,5	8,36
15	0	0	0	12	0,5	5
16	0	0	0	12	0,5	5
17	0	0	0	12	0,5	5
18	0	0	0	12	0,5	5
19	0	0	0	12	0,5	5
20	0	0	0	12	0,5	5

Značajnost uticaja reakcionih faktora: molski odnos metanola i ulja, količina katalizatora i vreme reakcije na sadržaj MEMK procenjivan je pomoću ANOVA [235]. U izradi ove

statističke analize korišćen je računarski program *Design-Expert 7.0.0*. Njegovim korišćenjem izvedene su višestruke regresije koje pokazuju zavisnost sadržaja MEMK od odabranih faktora i njihovih međusobnih interakcija.

Reakcioni uslovi i njihovi nivoi prikazani su u tabeli 6.5, dok je matrica eksperimenata centralno kompozitnog rotatibilnog plana sa tri faktora prikazana u tabeli 6.6.

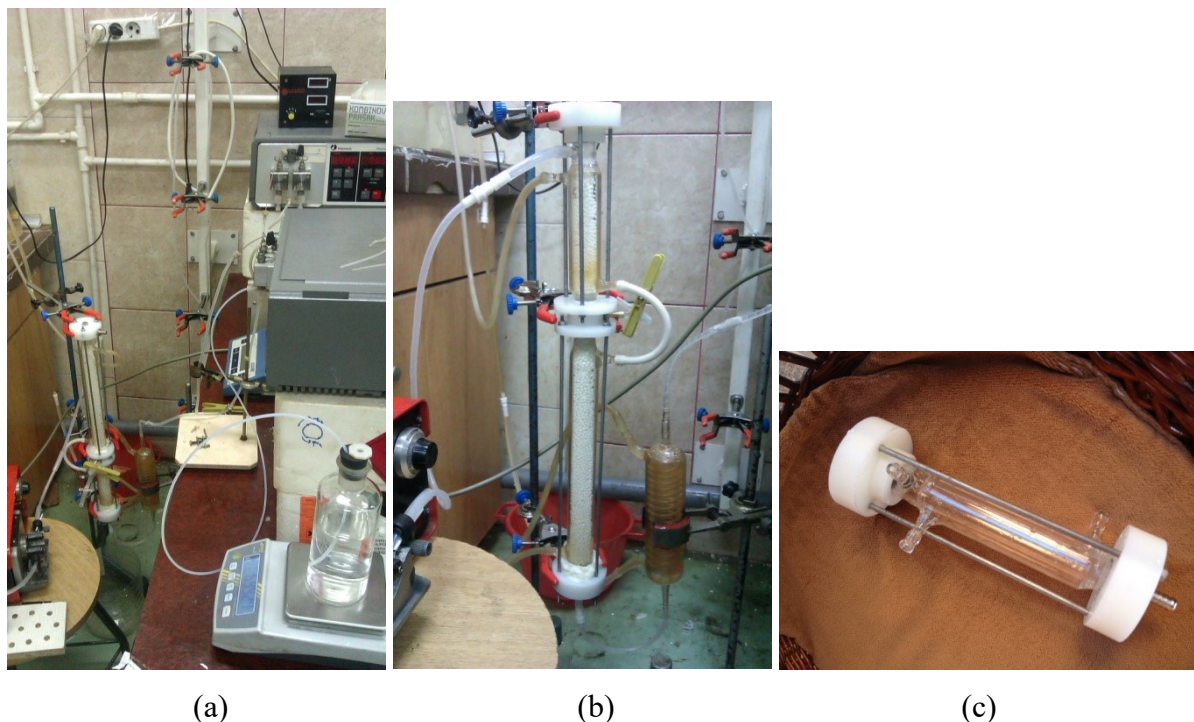
6.4 KONTINUALNI PROCES METANOLIZE

6.4.1 OPIS APARATURE I POSTUPKA METANOLIZE

Eksperimentalna ispitivanja kontinualnog procesa metanolize suncokretovog ulja izvedena su u protočnom reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora koji se može videti na slici 6.4. Protočni reaktor se sastojao iz 2 segmenta, koji su mogli da funkcionišu i nezavisno. Oba segmenta su imala duple zidove zbog regulacije temperature reakcione smeše. Manji segment je bio zapremine 35,85 ml ($\varnothing = 17$ mm, $h = 158$ mm), dok je veći bio 68,06 ml ($\varnothing = 17$ mm, $h = 300$ mm). Ceo sistem za kontinualnu metanolizu sastojao se od:

- a) rezervoara za suncokretovo ulje,
- b) rezervoara za metanol,
- c) tehničkih vaga,
- d) pumpi za transport reaktanata,
- e) pumpe za transport reakcione smeše iz kolone,
- f) staklene cevi za uvođenje i termostatiranje reaktanata,
- g) reaktora sa nepokretnim slojem katalizatora i
- h) gravitacionog separatora.

Reakciona smeša u reaktoru termostatirana je vodom koja je proticala kroz omotač reaktora pomoću centrifugalne pumpe (*Echeim*, Nemačka) iz termostatiranog kupatila. Suncokretovo ulje transportovano je u reaktor pomoću peristaltičke (*LKB Bromma 12000 Varioperpex*), a metanol pomoću klipne (*Pharmacia LKB HPLC Pump 2248*) pumpe. Reakciona smeša je sa vrha reaktora odvođena u separator pomoću peristaltičke pumpe (*Verder*, Mađarska).



Slika 6.4 Fotografije: (a) korišćene aparature za kontinualni proces, (b) izgled reaktora sa pakovanim slojem i (c) manji protočni reaktor

Reaktor je pažljivom manipulacijom napunjen katalizatorom i odmah metanolom, zbog što kraćeg kontakta katalizatora sa vazduhom. Nakon toga termostatiran je na temperaturi od 60 °C u trajanju od 60 min. Pre uvođenja u reaktor metanol je dispergovan u struji suncokretovog ulja radi što boljeg umešavanja. Reaktanti su uvođeni na dnu reaktora, tako da je reakciona smeša strujala kroz reaktor odozdo naviše. U toku reakcije uzimani su uzorci reakcione smeše (1 ml) za dalju analizu u određenim vremenskim trenucima. Uzeti uzorci su centrifugirani 10 minuta na 3.500 min^{-1} (*Sigma Laborcentrifugen 2-6E*, Nemačka) zbog razdvajanja uljano-estarskog sloja od alkoholnog. Kvantitativni sastav uljano-metil estarskog sloja određivan je metodom tečne hromatografije.

6.4.2 KATALITIČKI TESTOVI

U eksperimentima koji su imali za cilj optimizaciju reakcionih uslova kontinualnog procesa metanolize suncokretovog ulja ispitivani su promena sastava reakcione smeše sa visinom sloja katalizatora, uticaj vremena zadržavanja i uticaj molskog odnosa metanola i ulja na sadržaj MEMK, uticaj eksterne difuzije i trajnost katalizatora. Manji reaktor je punjen katalizatorom do visine sloja od 120 mm, a veći reaktor do visine od 270 mm. Redosled

reaktora je tokom izvođenja eksperimenata menjan da bi se dobili slojevi katalizatora različite visine. U svim ovim eksperimentima korišćen je najaktivniji katalizator CaAl₅NO₃_2h_475. Eksperimentalni uslovi prilikom analize uticaja molskog odnosa metanola i ulja i vremena zadržavanja reakcione smeše na sadržaj MEMK prikazani su u tabeli 6.7. Eksperimentalni uslovi prilikom analize masenog bilansa kontinualnog postupka metanolize suncokretovog ulja uz pomoć CaO/ γ -Al₂O₃ katalizatora prikazani su u tabeli 6.8. Eksperimentalni uslovi analize uticaja eksterne difuzije, tj. uticaja prenosa mase tečno-čvrsto, na sadržaj MEMK prikazani su u tabeli 6.9. Eksperimentalni uslovi analize trajnosti katalizatora prikazani su u tabeli 6.10.

Tabela 6.7 Eksperimentalni uslovi prilikom katalitičkih testova u kontinualnom reaktoru

Visina sloja katalizatora, mm	Molski odnos metanola i u ulja	Temperatura reakcije, °C	Vreme zadržavanja, h
			1
120	6:1	60	1,5
270	12:1		2
390	18:1		4,2
			6

Tabela 6.8 Eksperimentalni uslovi prilikom analize masenog bilansa u kontinualnom reaktoru

Molski odnos metanola i ulja	Temperatura reakcije, °C	Vreme zadržavanja, h	Zapreminski protok reakcione smeše, ml min ⁻¹
6:1	60	4,2	0,12

Tabela 6.9 Eksperimentalni uslovi prilikom analize uticaja eksterne difuzije u kontinualnom reaktoru

Zapreminski protok reakcione smeše, ml min ⁻¹	Molski odnos metanola i ulja	Temperatura reakcije, °C	Vreme zadržavanja, h
0,06	18:1	60	4,2
0,12			
0,18			

Tabela 6.10 Eksperimentalni uslovi prilikom analize životnog veka katalizatora u kontinualnom reaktoru

Vreme trajanja procesa, h	Molski odnos metanola i ulja	Temperatura reakcije, °C	Vreme zadržavanja, h	Zapreminski protok reakcione smeše, ml min ⁻¹
36	6:1	60	4,2	0,07

6.5 ANALITIČKE METODE

6.5.1 KARAKTERIZACIJA KATALIZATORA

Fizičke i hemijske karakteristike sintetisanih katalizatora istraživane su korišćenjem sledećih metoda instrumentalne analize:

- rendgenska difrakcija praha (*X-ray powder diffraction* – XRPD) [236-237];
- indukovana kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry* - ICP-OES) [238];
- skenirajući elektronski mikroskop sa emisijom polja (*field emission scanning electron microscope* - FESEM) [239];
- infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom (*attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy* - ATR-FTIR) [240];
- živina porozimetrija (*Hg-porosimetry*) [241];
- N₂ adsorpciono-desorpciona izoterma Brauner-Emet-Telerovom metodom (*N₂ adsorption-desorption isotherms using Brunauer-Emmett-Teller method* - BET)
- određivanje baznosti Hametovim indikatorima (*Hammett indicators*) [242-243],
- gravimetrijsko određivanje Ca²⁺.

6.5.2 RENDGENSKA DIFRAKCIJA PRAHA - XRPD

Određivanje kristalne i molekulske strukture materijala, tj. identifikacija jedinjenja i faza, vršena je rendgenskom strukturnom analizom difrakcijom praha. XRPD difraktogrami snimani su na sobnoj temperaturi na automatskom difraktometru (*Philips PW-1710 automated diffractometer*) korišćenjem Cu-K α zračenja (talasne dužine, $\lambda = 1,54178$ nm) pri 40 kV naponu i 30 mA jačine struje. Difrakcioni podaci su prikupljeni u opsegu 2θ ugla od 3° pa do 60° sa korakom od $0,03^\circ$ i vremenom zadržavanja od 1 s po koraku za sve uzorke materijala, sem γ -Al $_2$ O $_3$. Alumina je snimana u opsegu 2θ ugla od 20° pa do 80° sa korakom od $0,03^\circ$ i vremenom zadržavanja od 1 s po koraku. Identifikacija struktura i faza, urađena je upoređivanjem sa bazama podataka koje sakuplja Internacionalni centar za difrakcione podatke (*The International Centre for Diffraction Data – ICDD*, ranije oznake JCPDS) [244].

6.5.3 INDUKOVANA KUPLOVANA PLAZMA SA OPTIČKOM EMISIONOM SPEKTROMETRIJOM – ICP-OES

Hemijska analiza, tj. identifikacija sastavnih hemijskih elemenata, aktiviranog katalizatora pre i nakon reakcije izvedena je na aksijalnom Termoovom optičkom emisionom spektrometru koji koristi za pobudu indukovanu kuplovanu plazmu (*axial Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP, Thermo Fisher Scientific*) i ima koncentrični raspršivač. Pre analize uzorci su mineralizovani metodom mikrotalasne mokre digestije u zatvorenom sistemu (*Advanced Microwave Digestion System, ETHOS 1, Milestone*). Uzorci su zakišeljani smešom sledećih kiselina: HCl, HNO $_3$, H $_3$ PO $_4$ i HF. Pri izvođenju mikrotalasne digestije upotrebljen je sledeći temperaturni profil: uzorci su zagrevani do temperature od 220°C u roku od 10 min, zatim su narednih 20 min zadržavani na toj temperaturi, da bi se na kraju 60 min hladili do sobne temperature. Za merenje na ICP-OES uređaju korišćeni su sledeći kalibracioni standardi: *Silicon, plasma standard solution, Specpure[®]*, Si 1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$ i *Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure[®]*, oba od proizvođača *Alfa Aesar GmbH & Co KG*, Nemačka.

6.5.4 SKENIRAJUĆI ELEKTRONSKI MIKROSKOP SA EMISIJOM POLJA - FESEM

Karakterizacija topografije površine materijala vršena je skenirajućem elektronskom mikroskopom. FESEM fotografije dobijene su korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa (*Tescan MIRA3 XMU*, *Tescan Orsay Holding*, Češka) sa naponom ubrzavanja jona od 10 kV. Izorci za analizu su smeštani u aluminijumsku komoru i presvlačeni su filmom od Au i Pt.

6.5.5 INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA SA FURIJEVOM TRANSFORMACIJOM I PRIGUŠENOM TOTALNOM REFLEKSIJOM – ATR-FTIR

Spektroskopsko merenje u infracrvenom delu spektra u cilju identifikacije grupa jedinjenja i veza na površini katalizatora izvršeno je korišćenjem ATR-FTIR uređaja (*Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR Smart iTR*, *Thermo Fisher Scientific*). Korišćenjem ove analitičke tehnike uzorci ne zahtevaju nikakvu posebnu pripremu osim sprašivanja. Kao ATR Kristal korišćen je dijamant sa DTGS KBr detektorom i spliterom od kalijum bromida. Merni opseg uređaja bio je od 525 cm^{-1} do 4.000 cm^{-1} sa rezolucijom snimanja od 2 cm^{-1} i 64 tačke skeniranja.

6.5.6 ŽIVINA POROZIMETRIJA

Određivanje više kvalitativnih aspekata porozne prirode materijala, kao što su srednji prečnik pora, distribucija veličina pora, ukupna zapremina pora, diferencijalna zapremina pora, procentualno izražena poroznost materijala, ukupna površina materijala, nasipna i apsolutna gustina materijala rađena je na porozimetrima *Carlo Erba Strumentazione 2000 porosimeter with Macropores unit 120* i *Mercury Porosimeter PASCAL 140 i 440 series*, *Thermo Fisher Scientific*. Merni opseg Karlo Erba 2000 porozimetra je 3,7 nm do 7,5 μm , a radni pritisak od 0 kPa do 2.000 kPa. Merni opseg Paskal 140 porozimetra je od 3,8 μm do 116 μm , a radni pritisak od 0 kPa do 400 kPa, dok je merni opseg Paskal 440 porozimetra od 3,6 nm do 15 μm , a radni pritisak je od 0 kPa do 4.000 kPa. Kako su analize rađene na sobnoj temperaturi usvojeno je da je kontaktni ugao žive 140° , a površinski napon 480 mN m^{-1} . Vakumiranje uzoraka pre utiskivanja žive trajalo je 1 h. Pri radu sa Karlo Erba 2000 porozimetrom korak

promene pritiska bio je 1 kPa u 3 s, dok je Paskal 440 porozimetar imao korak 1 kPa u 5 s. Maksimalni pritisak korišćen u toku utiskivanja žive u uzorke u Paskal 440 porozimetru je bio 3.000 kPa.

6.5.7 ODREĐIVANJE MORFOLOGIJE PORA POMOĆU SORPCIJE GASA (N₂)

U cilju determinacije površine materijala i opisa njegove porozne strukture određene su adsorpcione izoterme azota na veoma niskim temperaturama pomoću sorptomata (*Thermo Scientific Sorptomatic 1990, Thermo Fisher Scientific Inc.*, Italija). Softver uređaja koristi B.E.T., Dubinin i Raduskevič (*Dubinin & Raduskevitch*), Lipens i de Bur (*Lippens and de Boer*) i Singovu (*Sing*) metodu za izračunavanje specifične površine uzorka, a B.J.H. i Dolimor i Hil (*Dollimore & Heal*) za izračunavanje distribucije veličina pora, dok zapreminu pora računa prema Gurvičevoj (*Gurvich*) metodi. Rezolucija merenja temperature je > 0,01 °C, dok je rezolucija merenja pritiska zasićenja 0,013 kPa. Priprema uzorka je obuhvatila sušenje u vakuumu (maksimalni vakum 0,6 Pa) 1 h na 90 °C i 16 h na 110 °C. Inicijalni radni pritisak iznosio je 40 kPa, maksimalni adsorpcioni je bio 113,3 kPa, a krajnji desorpcioni 21 kPa. Temperatura adsorpcionog gasa (N₂) iznosila je -169 °C.

6.5.8 ODREĐIVANJE BAZNOSTI HAMETOVIM INDIKATORIMA

Bazna jačina i baznost katalizatora određivana je volumetrijskom titracijom korišćenjem Hametovih (*Louis Plack Hammett*) indikatora, s tim da je korišćena nešto izmenjena metoda Ksia (*Xie*) i saradnika [245]. U sud za titraciju stavlja se 0,1 g sprasenog uzorka i 4 ml metanola, čemu je dodato 0,5 ml odabranog indikatora. Suspenzija je ostavljena 2 h da se uravnoteži nakon čega je titrisana rastvorom 2 mmol benzojeve kiseline u etanolu. Baznost uzoraka je preračunavana na osnovu potrošene zapremine titranta za neutralizaciju suspenzije uzorka i metanola.

Korišćeni Hametovi indikatori sa odgovarajućim baznim jačinama [106]:

- a) neutralno crveno H₊ = 6,8;
- b) fenol ftalein H₊ = 9,3;
- c) timol ftalein H₊ = 9,9;
- d) timol ljubičasto H₊ = 11,0 i

e) 2,4-dinitro anilin $H_{\text{r}} = 15,0$.

6.5.9 GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE CA^{2+}

Za određivanje masenog udela aktivnog jedinjenja u aktiviranim katalizatorima korišćena je jednostavna metoda gravimetrije [246]. Gravimetrijska analiza svakog uzorka rađena je najmanje dva puta.

6.6 ANALIZA PROIZVODA REAKCIJE

Odigravanje reakcije metanolize praćeno je kvalitativnom i kvantitativnom promenom sastava reakcione smeše u ekvidistantnim vremenskim razmacima u toku reakcije metodama tankoslojne i tečne hromatografije. Za kvalitativnu analizu primenjena je metoda tankoslojne hromatografije (TLC), a za kvantitativnu analizu metoda tečne hromatografije velikih performansi.

6.6.1 TANKOSLOJNA HROMATOGRAFIJA (TLC)

Opis TLC metode dat je u doktorskoj disertaciji Miladinović [221]. 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 μ l) u količini od 3 μ l po uzorku. Hromatogram je razvijan smešom *n*-heksan-etil acetat-sirćetna kiselina (90:10:1, v/v/v), a zatim sušen na vazduhu. Da bi komponente bile uočljive, TLC ploče su naparavane isparenjima joda.

6.6.2 TEČNA HROMATOGRAFIJA VISOKIH PERFORMANSI (HPLC)

Opis metode tečne hromatografije dat je u radu Stamenković i saradnici [247]. Korišćen je hromatograf *Agilent 1100 Series*, *Agilent Technologies* opremljen degaserom, binarnom pumpom, termostatom kolonom i UV/VIS detektorom. Uzorci proizvoda reakcije

rastvarani su u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) u odnosu 1:200. Rastvarači i uzorci filtrirani su kroz Milipore filter od 0,45 μm . Zapremina injektiranog uzorka bila je 20 μl . Razdvajanje je izvršeno na koloni *Zorbax Eclipse XDB-C18* (4,6 x 150 mm, 5 μm) sa protokom binarne smeše mobilne faze: metanol (rastvarač A) i smeša 2-propanol/*n*-heksan (rastvarač B) od 1 ml min⁻¹, sa linearnim gradijentom od 100 % A do 40 % A + 60 % B za 15 min. Temperatura kolone bila je 40 °C. Komponente su detektovane na 205 nm.

Sadržaj acilglicerola i metil estara (u %) u analiziranim smešama 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 izračunate su pomoću kalibracionih krivih koje daju zavisnost mase analita (tri-, di- i monooleata i metil oleata) od površine pikova hromatograma. Kalibracione krive pripremljene su korišćenjem standardnih smeša MEMK (po 20 % metil estara palmitinske, stearinske, oleinske, linoleinske i linolne kiseline) i standardnih acil glicerola (triolein, diolein i monoolein), svi od proizvođača *Sigma-Aldrich Co* (SAD).

7 REZULTATI I DISKUSIJA

7.1 OPTIMIZACIJA POSTUPKA PRIPREME KATALIZATORA

U ispitivanja postupka sinteze metodom mokre impregnacije i aktivacije katalizatora bile su uključene dve soli $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Između više potencijalno upotrebljivih soli^{ix} odabrane su ove dve jer su jedine zadovoljavale neophodne kriterijume: veliku rastvorljivost u vodi i netoksičnost, odnosno ekološku prihvatljivost. Optimizacija sinteze obuhvatila je ispitivanje uticaja koncentracije impregnacionog rastvora u opsegu od 5 do 50 % i vremena impregnacije u opsegu od 1 h do 25 h na masu impregnisane soli na alumini. Optimizacija aktivacije katalizatora uključila je, za izabrani temperaturni režim zagrevanja^x, ispitivanje uticaja završne temperature kalcinacije (opseg od 425 °C do 750 °C) na njegovu aktivnost u reakciji metanolize suncokretovog ulja.

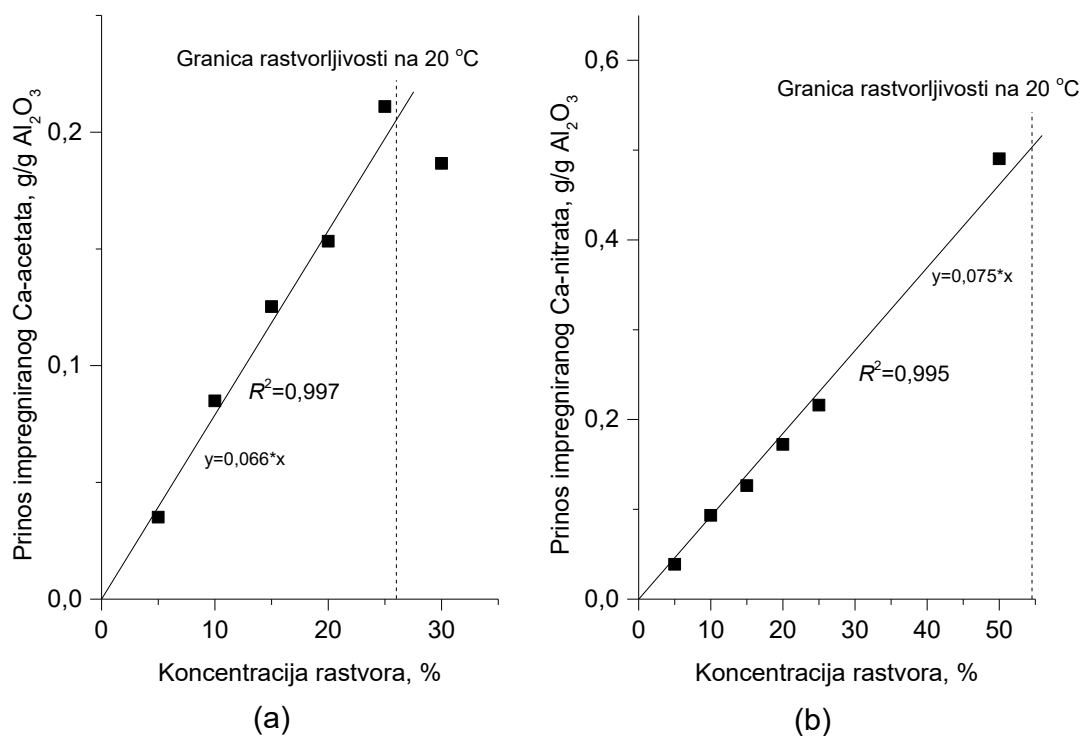
7.1.1 IZBOR KONCENTRACIJE IMPREGNACIONOG RASTVORA

U cilju utvrđivanja izbora pogodnije soli prekursora i maksimalne količine adsorbovane soli prekursora na nosaču tokom impregnacije izvedeni su eksperimenti sa različitim koncentracijama impregnacionog rastvora. Prinos impregnisane soli prakursora ispitivan je u opsegu koncentracije vodenog rastvora od 5 % pa do granice rastvorljivosti date soli na sobnoj temperaturi, a rezultati eksperimenata su prikazani na slici 7.1. Pravljenje presićenog rastvora sa stanovišta metode mokre impregnacije nema smisla, dok bi pri koncentraciji rastvora manjoj od 5 % prinos impregnisane soli bio neprihvatljivo mali.

Analizom slike na kojima je predstavljen prinos impregnisanih soli prekursora na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zapaža se kod obe soli linearni porast mase impregnisane soli sa rastom koncentracije rastvora. Kvalitet linearne regresije prinosa impregnisane soli i rasta koncentracije rastvora za impregnaciju sagledava se veoma visokim iznosom koeficijenta determinacije (R^2), koji iznosi 0,997 i 0,995 u slučaju impregnisane acetatne i nitratne soli, redom.

^{ix} Videti poglavlje 5.1.

^x Videti poglavlje 6.2.



Slika 7.1 Prinosi impregnisanih: (a) kalcijum-acetata, (b) kalcijum nitrata, na nosaču sa promenom koncentracije rastvora soli

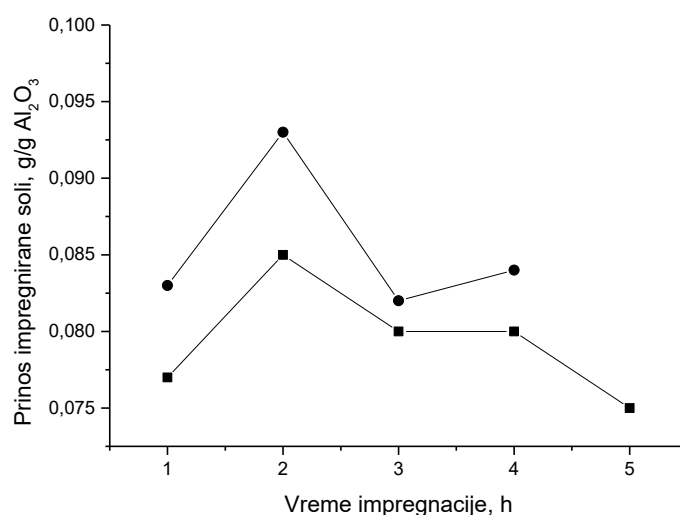
Sa slike 7.1 može se videti da jedino prinos impregnisanog kalcijum-acetata iz rastvora koncentracije 30 mas. % vidno odstupa od linearne regresije. Razlog tome je presićenje impregnacionog rastvora. Kako je reakcija rastvaranja kalcijum-acetata veoma endotermna, dodatno snižavanje temperature rastvora nastalo dodavanjem viška soli uslovalo je još manju rastvorljivost, a samim tim i dobijanje manjeg prinosa nego kada je korišćen impregnacioni rastvor koncentracije 25 %, koji je malo ispod granice rastvorljivosti.

Zbog najvećeg dobijenog prinosa za dalju sintezu katalizatora odabrana je metoda impregnacije sa koncentracijama rastvora bliskim granicama rastvorljivosti datih soli, i to: za kalcijum-acetat 25 %, a za kalcijum-nitrat 50 %.

7.1.2 IZBOR VREMENA IMPREGNACIJE

Nakon optimizacije koncentracije impregnacionog rastvora pristupilo se optimizaciji vremena impregnacije u cilju dobijanja maksimalnog prinosa impregnisane soli. Kod prekursora kalcijum-nitrata sa povećanjem vremena impregnacije sa 1 h na 2 h masa adsorbovanog kalcijum-nitrata se povećava (slika 7.2). Međutim, nakon 2 h prinos impregnisane soli

značajno opada. Nakon 3 h, prinos impregnirane soli je na nivou kao kod impregnacije od 1 h, a u četvrtom času neznatno raste. Eksperimenti sa upotrebom kalcijum-acetata pokazali su veoma slično ponašanje, kao što se može videti na slici 7.2. U drugom času impregnacije postiže se maksimalni prinos nanešene soli prekursora, a nakon toga prinos stagnira ili opada. U slučaju kalcijum-acetata, eksperimenti su urađeni i sa vremenom impregnacije od 5 h, gde je dobijeni prinos bio, čak, ukupno najmanji. Kako se sa slike 7.2 vidi maksimum prinosa za obe soli postignut je nakon impregnacije od 2 h. Očigledno je da je adsorpciono/desorpciona ravnoteža soli prekursora postignuta nakon 2 h, a da se pri daljem povećanju vremena kontakta adsorbenta i adsorbata ravnoteža pomera ka desorpciji, čime se dobijaju manji prinosi nanešenih soli na nosaču. Prema tome, potvrđeno je da optimalno vreme impregnacije kalcijum-nitrata i kalcijum-acetata kao prekursora katalizatora na neutralnom nosaču $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ iznosi 2 h. U svim daljim eksperimentima korišćeno je ovo vreme impregnacije.



Slika 7.2 Zavisnost mase impregniranih soli od vremena impregnacije (■ – 25 % kalcijum-acetat, ● – 50 % kalcijum-nitrat)

7.2 MORFOLOŠKE I FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE SVEŽEG KATALIZATORA

Karakterizacija dobijenih katalizatora urađena je kroz ispitivanje morfologije površine, hemijskog sastava i fizičkih karakteristika. Usled razlike u sintezi, katalizatori su prilikom karakterizacije podeljeni u dve grupe: katalizatori dobijeni iz prekursora kalcijum-acetata i

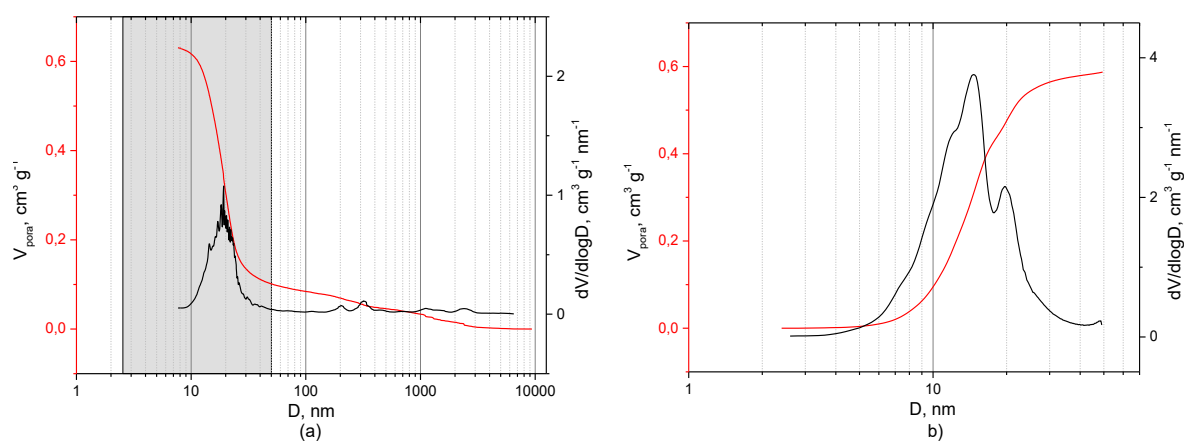
prekursora kalcijum-nitrata. Takođe, urađena je karakterizacija samog nosača katalizatora, jer njegove morfološke i fizičke karakteristike utiču na kvalitet dobijenog katalizatora.

7.2.1 MORFOLOŠKE I FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE NOSAČA KATALIZATORA $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

7.2.1.1 MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Detaljne morfološke karakteristike $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dobijene korišćenjem različitih analitičkih tehnika opisane su u tabeli 7.1.

Na osnovu distribucije veličina pora, koja se može videti na slici 7.3 (a), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je mezoporozni materijal. Većina pora nalazi se u intervalu prečnika od 5 do 30 nm. Rezultati preciznije analize distribucije veličina pora u mezoporoznom delu, urađene B.J.H. metodom, dati su na slici 7.3 (b). U mezoporoznom delu srednji prečnik pora je 14,5 nm, dok ukupno srednji prečnik pora iznosi 18,1 nm. Metodom Hg porozimetrije određena je ukupna poroznost nosača od 70 %, ukupna specifična površina nosača od $> 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, kao i zapremina pora $> 0,6 \text{ ml g}^{-1}$. Udeo specifične površine mezopora, rađene α_s -kriva metodom, iznosi oko 60 % od ukupne površine nosača. Zastupljenost mikropora u korišćenom nosaču veoma mala ($< 10 \%$ ukupne zapremine pora), kao što je utvrđeno metodom Dubinina i Radoskeviča.



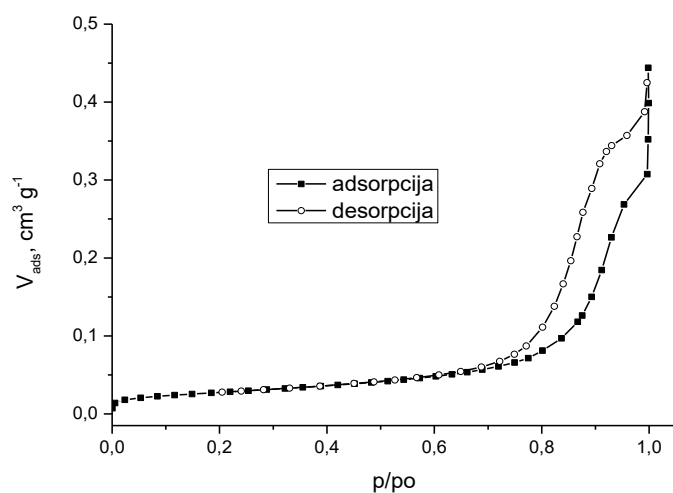
Slika 7.3 Distribucija veličina pora nosača katalizatora $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) metodom Hg-porozimetrije i (b) distribucija mezopora, B.J.H. metodom

Tabela 7.1 Morfološke karakteristike nosača katalizatora γ -Al₂O₃

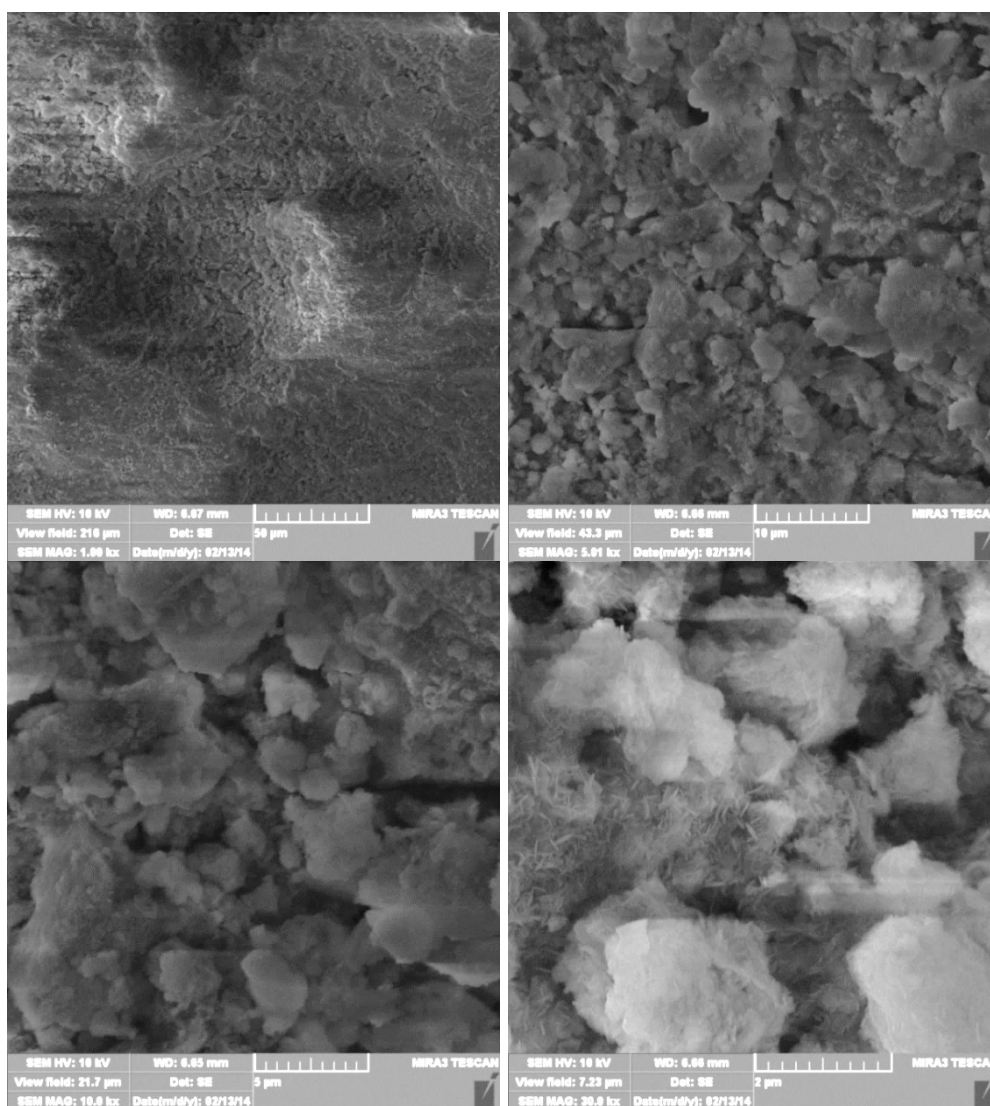
Karakteristika	Vrednost	Metoda
Sferni oblik (prečnik, mm)	1 - 3	
Ukupna specifična površina, m ² g ⁻¹	122,4	Hg porozimetrija
Ukupna specifična površina, m ² g ⁻¹	112,0	Dolimore i Hil
Ukupna specifična površina, m ² g ⁻¹	109,7	α_s -kriva (Sing)
Ukupna specifična površina, m ² g ⁻¹	96,7	t-kriva (Lipens i de Bur)
Ukupna specifična površina, m ² g ⁻¹	100,0	B.E.T.
Ukupna specifična površina, m ² g ⁻¹	173,5	B.J.H.
Ukupna specifična površina (Kaganer), m ² g ⁻¹	106,9	Dubinin i Radoskevič
Ukupna zapremina pora, ml g ⁻¹	0,631	Hg porozimetrija
Ukupna zapremina pora (Gurvič, p/p ⁰ = 0,999), ml g ⁻¹	0,682	N ₂ adsorpciona izoterma
Ukupna zapremina pora, ml g ⁻¹	0,587	B.J.H.
Ukupna zapremina pora, ml g ⁻¹	0,417	Dolimore i Hil
Srednji prečnik pora, nm	18,1	Hg porozimetrija
Srednji prečnik pore, nm	20,17	Dolimore i Hil
Srednji prečnik pora, nm	14,55	B.J.H.
Ukupna poroznost, %	70	Hg porozimetrija
Mezopore		
Površina mezopora, m ² g ⁻¹	57,7	t-kriva (Lipens i de Bur)
Površina mezopora, m ² g ⁻¹	63,5	α_s -kriva (Sing)
Mikropore		
Zapremina mikropora, ml g ⁻¹	0,038	Dubinin i Radoskevič
Zapremina mikropora, ml g ⁻¹	0,297	t-kriva (Lipens i de Bur)
Zapremina mikropora, ml g ⁻¹	0,297	α_s -kriva (Sing)

Analizom fizisorpcione izoterme (slika 7.4) i njene adsorpciono-desorpcione krive može se identifikovati priroda adsorpcionog mehanizma i morfologija pora. Prema tipu izoterme, korišćena γ -Al₂O₃ pripada IV kategoriji, karakterističnoj za mezoporozne materijale.^{xi} Karakteristika ovog tipa izoterme je pojava histerezisa koji je vezan za kapilarnu kondenzaciju u porama materijala. Dokaz postojanja kapilarne kondenzacije je nagli rast zapremine pora u drugom delu izoterme. Izgled histerezisa γ -Al₂O₃ pripada tipu H1, koji je karakterističan za mezoporozne materijale sa relativno uskom distribucijom veličine mezopora. Ovakav tip histerezisa daju materijali sa valjkastim porama različitih prečnika koje nemaju značajnih suženja na krajevima ili uska grla.

^{xi} Videti poglavlje 3.3.



Slika 7.4 Adsorpciono/desorpciona N₂ izoterma nosača katalizatora γ -Al₂O₃



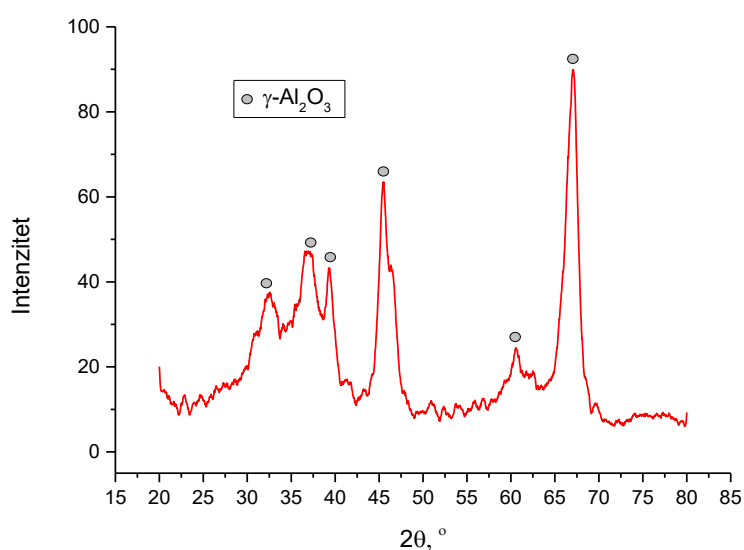
Slika 7.5 FESEM mikrograf površine nosača katalizatora γ -Al₂O₃

Morfologija površine γ - Al_2O_3 najbolje je vidljiva na FESEM mikrografima predstavljenim na slici 7.5, na kojoj uvećanje snimanja ide od 1.000 do 30.000. Vidljivo je da je površina γ - Al_2O_3 sačinjena od štapićastih kristala nepravilnog usmerenja uz značajno prisustvo relativno većih nasumično raspoređenih aglomerisanih čestica. Prosečna dužina štapićastih kristala je oko 200 nm, a širina oko 40 nm, dok su aglomerisane čestice različitih veličina.

7.2.1.2 FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE γ - Al_2O_3

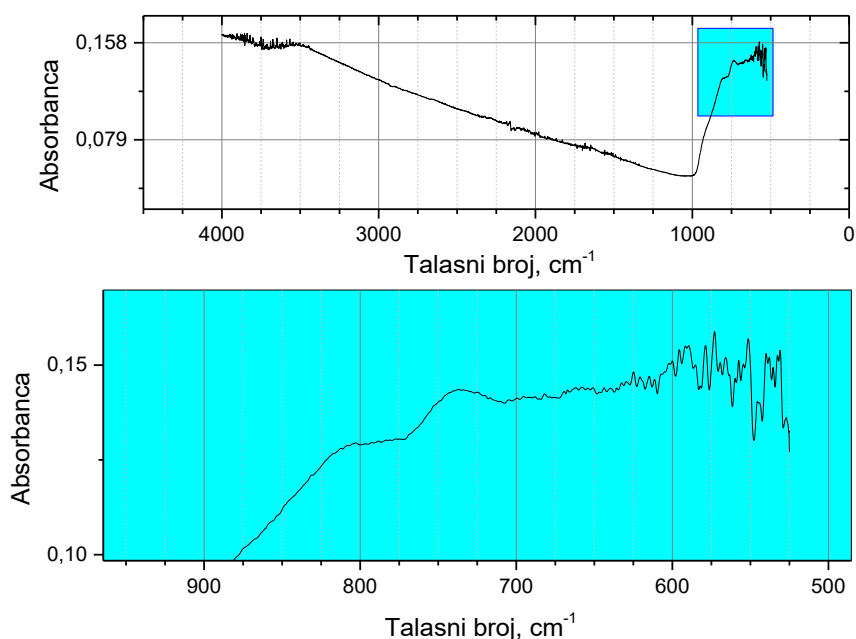
Neutralna kiselinsko/bazna reakcija nosača katalizatora γ - Al_2O_3 potvrđena je korišćenjem Hametovih indikatora. Pri dodatku fenol ftaleina ($H_- = 9,3$) rastvor γ - Al_2O_3 nije menjao boju, dok je dodatkom neutralno crvenog indikatora ($H_- = 6,7$) rastvor promenio boju. Time se može potvrditi neutralna reakcija γ - Al_2O_3 , jer se nalazi u opsegu bazne jačine $6,7 < H_- < 9,3$.

Difraktogram γ - Al_2O_3 , dobijen XRPD tehnikom, prikazan na slici 7.6, pokazuje tipične 2θ refleksije za jedinjenje γ - Al_2O_3 na 66,7, 45,7, 37,6, 31,9, 60,6 (JCPDS 50-0741) i 39,3 (JCPDS 29-63). Na difraktogramu se, pored fino diferenciranih refleksija jedinjenja γ - Al_2O_3 , ne opažaju druge jasno vidljive refleksije, što potvrđuje čistoću ovog materijala. Na nižim 2θ uglovima uočavaju se nešto širi pikovi nego na ostalim uglovima, što je potvrda postojanja aglomeracija čestica na površini materijala, koje su već viđene na FESEM mikrogramima. Oštri pikovi, koji dominiraju na difraktogramu, predstavljaju izraženu kristalnu morfologiju γ - Al_2O_3 .



Slika 7.6 XRPD difraktogram nosača katalizatora γ - Al_2O_3

Vibracioni spektar γ -Al₂O₃ snimljen ATR FTIR metodom predstavljen je na slici 7.7. Iako je γ -Al₂O₃ sušena na 120 °C u toku cele noći i čuvana u eksikatoru, FTIR spektar pokazuje širokopoljansku talasnu traku oko 3.500 cm⁻¹ [248], koja se vezuje za vibracije istežanja i savijanja molekula vode. Slab intenzitet ove spektralne linije ukazuje na prisustvo veoma malih količina vode. Prisustvo vode u sušenom uzorku je moguće jer je tokom izvođenja ove analize uzorak kratko vreme bio izložen vazduhu, što je moglo da dovede do adsorpcije određene količine vlage. Najvažnije vibracije čvrstih materijala smeštene su u regionu niskih frekvenci IR spektra (talasni broj > 1.200 cm⁻¹) [61], pogotovu u delu daleke IR oblasti (> 400 cm⁻¹). ATR FTIR tehnika nema mogućnost snimanja u oblasti ispod 500 cm⁻¹, što može da utiče na kvalitet interpretacije vibracionih spektara. Zbog boljeg uvida, na slici 7.7 posebno je uvećan deo u intervalu talasnog broja od 1.000 cm⁻¹ do 500 cm⁻¹. Generalno, pikovi od 1.000 cm⁻¹ do 500 cm⁻¹ pripadaju različitim vibracijama, savijanjima ili istežanjima veza ili molekula γ -Al₂O₃ [249]. Šira spektralna linija oko 750 cm⁻¹ karakteristična je za istežanje Al-O veze, dok mnoštvo pikova u oblasti 650 - 500 cm⁻¹ mogu da se povežu sa simetričnim vibracijama istežanja AlO₆ [61, 248]. Izgled IR spektra kao „rame“ u oblasti oko 800 cm⁻¹ može se vezati za vibracije istežanja AlO₄ [61]. U ostatku IR spektra nema jasno diferenciranih pikova.



Slika 7.7 Vibracioni spektar (ATR FTIR) nosača katalizatora γ -Al₂O₃

7.2.2 MORFOLOŠKE I FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE KATALIZATORA DOBIJENIH IZ ACETATNE SOLI KAO PREKURSORA

Ovu grupu katalizatora (tabela 6.2) čine uzorci dobijeni metodom izmenjene mokre impregnacije uz kasniju aktivaciju korišćenjem jednobraznog temperaturnog profila, samo sa različitom završna temperature kalcinacije. Temperatura kalcinacije se kretala u opsegu od 500 °C pa do 750 °C, a označena je poslednjim brojem u oznaci katalizatora.

7.2.2.1 MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE KATALIZATORA DOBIJENIH IZ ACETATNE SOLI KAO PREKURSORA

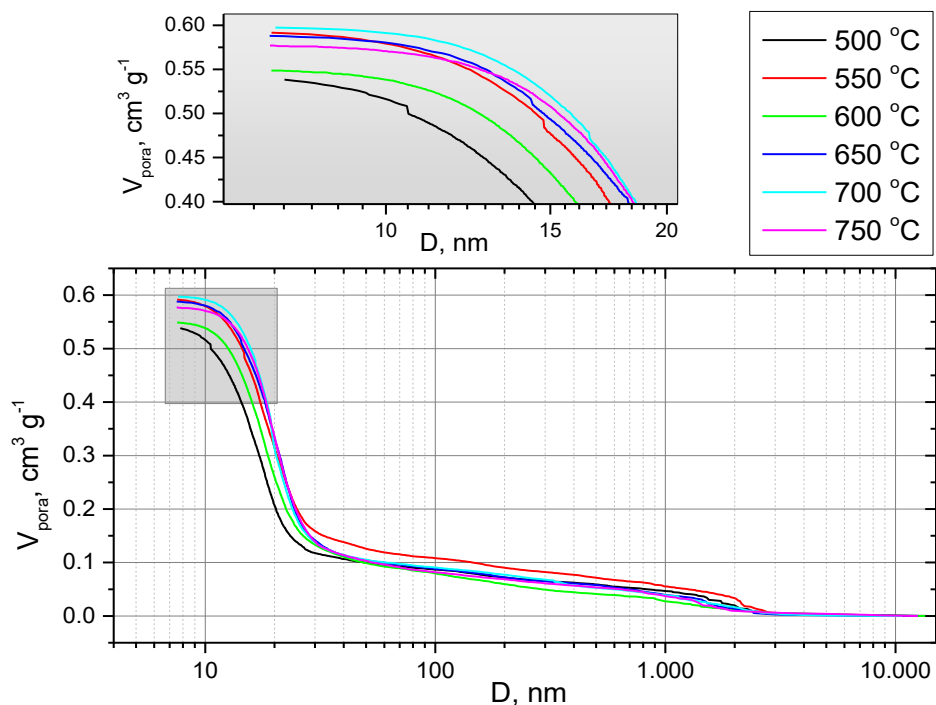
Nanošenjem CaO na nosač γ -Al₂O₃ promeniće se teksturalne karakteristike materijala u odnosu na čist nosač. Kao što je prikazano u tabeli 7.2 došlo je do smanjenja specifične površine, ukupne zapremine pora i ukupne poroznosti. Svi uzorci su impregnisani jednakim količinama kalcijum acetata, međutim, među njihovim morfološkim karakteristikama postoje razlike u zavisnosti od primenjene temperature kalcinacije. Pri promeni temperature od 500 °C do 750 °C, sa korakom od 50 °C, nisu se dogodile značajne promene u morfološkim karakteristikama materijala, i ne postoji potpuna pravilnost u smanjenju ili povećanju pojedinih morfoloških karakteristika. Ukupno gledano, specifična površina se smanjila za 10 %, ukupna zapremina pora se povećala za 11 %, a ukupna poroznost se povećala za 9 %. Većina ovih promena dogodila se pri prelazu temperature kalcinacije od 500 °C do 550 °C.

Tabela 7.2 Morfološke karakteristike katalizatora nastalih iz acetatne soli kao prekursora dobijene Hg-porozimetrijom

Oznaka uzorka	V _{pora} ^a , ml g ⁻¹	S _{Hg} ^b , m ² g ⁻¹	D _{av} ^c , nm	P ^d , %
CaAl_25Ac_2h_500	0,538	112,64	16	61,37
CaAl_25Ac_2h_550	0,592	107,09	16	66,84
CaAl_25Ac_2h_600	0,549	105,18	16	64,18
CaAl_25Ac_2h_650	0,588	105,94	20	66,55
CaAl_25Ac_2h_700	0,597	107,11	20	66,89
CaAl_25Ac_2h_750	0,577	101,24	20	66,93
γ -Al ₂ O ₃	0,631	122,35	18	70,04

^a Kumulativna zapremina pora, ^b ukupna površina, ^c srednji prečnik pora, ^d ukupna poroznost.

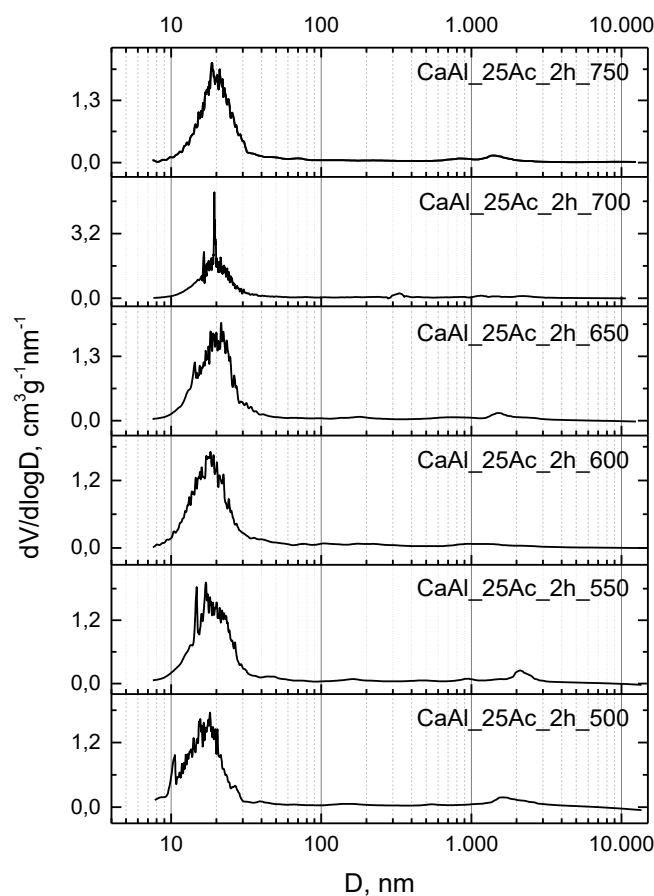
Povećanje temperature kalcinacije dovodi do povećanja kumulativne zapremine pora (slika 7.8), a samo uzorak aktiviran na najvećoj temperaturi (750 °C) ima manju zapreminu nego uzorak aktiviran na manjoj temperaturi (700 °C).



Slika 7.8 Uticaj temperature kalcinacije na kumulativnu zapreminu pora katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora

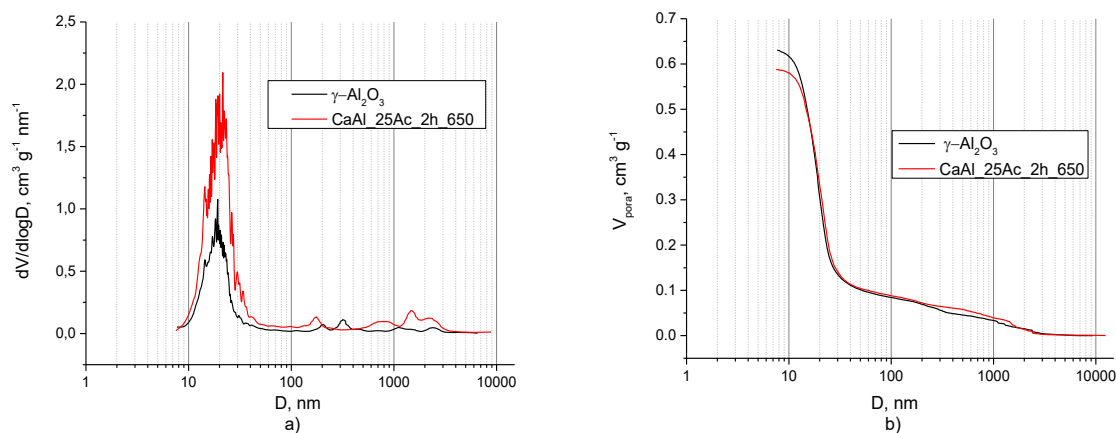
Raspodela veličine pora je, takođe, veoma slična kod svih uzoraka (slika 7.9). Najveći deo pora svih katalizatora nalazi se u opsegu prečnika od 10 do 30 nm, što ove katalizatore kategoriše kao mezoporozne. Raspodela veličina pora ove uzorke svrstava u materijale morfološki pogodne za učestvovanje u reakciji alkoholize.^{xii} Udeo pora prečnika većih od 80 nm zanemarljiv je kod svih uzoraka.

^{xii} Videti poglavlje 3.5.



Slika 7.9 Raspodela veličine pora katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora

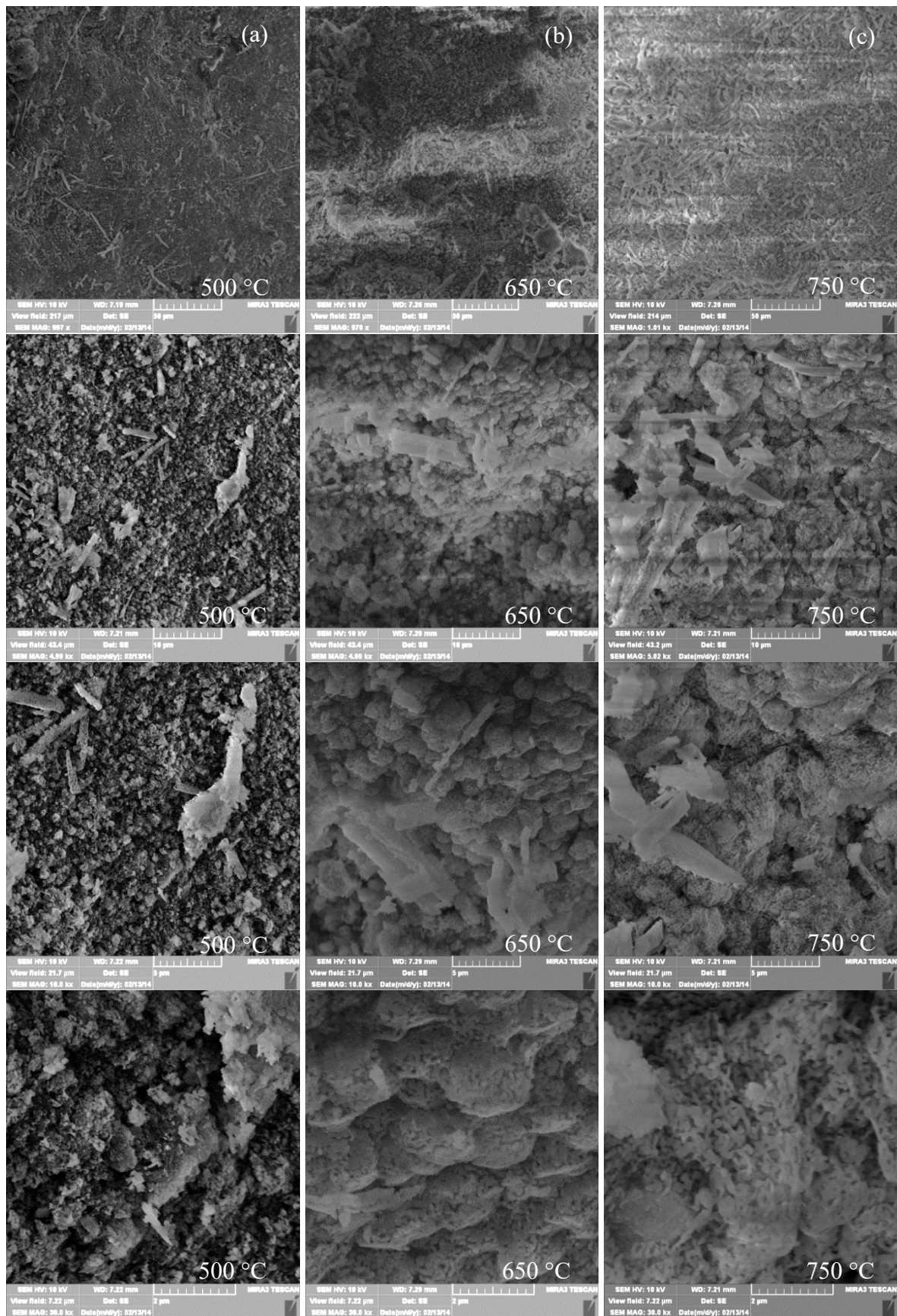
U odnosu na sam nosač svi uzorci aktiviranih katalizatora, što je bilo čekivano, imaju manju kumulativnu zapreminu pora, manju specifičnu površinu i manju poroznost. Poređenje ovih morfoloških karakteristika nosača i jednog od katalizatora (CaAl_25Ac_2h_650) prikazano je na slici 7.10. Nanošenjem CaO na nosač došlo je do smanjenja broja pora skoro svih veličina, posebno manjih od 25 nm (slika 7.10 (a)). Poroznost i kumulativna zapremina pora (slika 7.10 (b)) smanjene su u malom iznosu, 5 % i 6,8 %, redom.



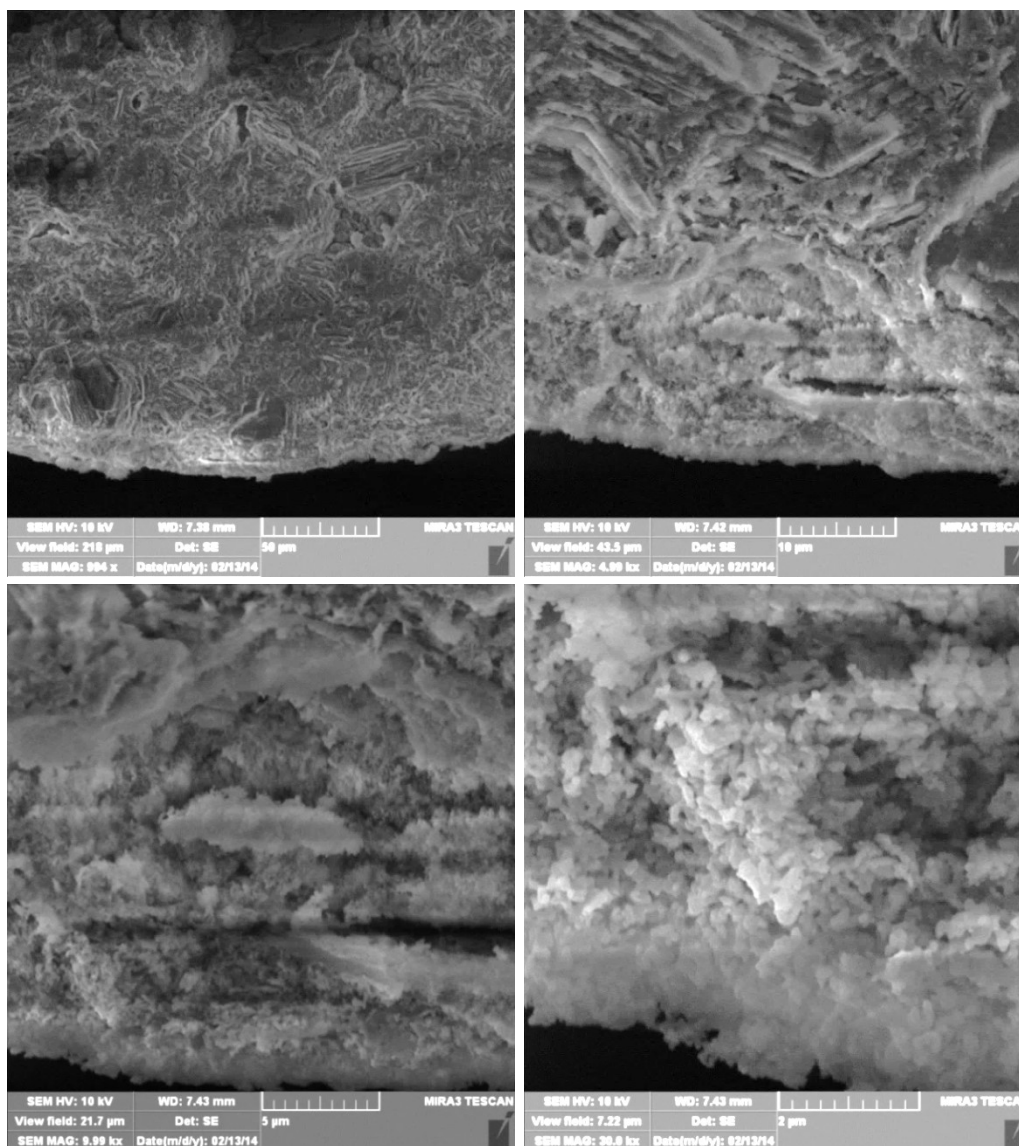
Slika 7.10 Poređenje raspodele veličina pora (a) i kumulativne zapremine (b) katalizatora CaAl_25Ac_2h_650 i nosača γ -Al₂O₃

FESEM mikrografi katalizatora CaAl_25Ac_2h_500, CaAl_25Ac_2h_650 i CaAl_25Ac_2h_750 predstavljeni su na slici 7.11 sa uvećanjima od 1.000 puta do 30.000 puta. Nanošenjem CaO na nosač i termičkom aktivacijom gubi se njegova kristalna struktura, a površina katalizatora dobija amorfnu grozdastu strukturu, kao i u slučaju katalizatora dobijenih iz prekursora nitrata. Sporadični veći štapićasti kristali prisutni su uglavnom na površini katalizatora kalcinisanog na najnižoj temperaturi. Sa povećanjem temperature kalcinacije čestice zrnastog oblika na površini katalizatora bivaju sve veće: na 500 °C prosečna dužina čestica je manja od 100 nm, na 650 °C je oko 300 nm, dok je na 750 °C dužina čestica veća od 500 nm. Takođe, sa porastom temperature dolazi do pojava klastera čestica i aglomeracije: na 500 °C vidljiv je tek po neki klaster nepravilnog oblika, koji na malim uvećanjima podseća na izgled kristala, na 650 °C celokupna površina katalizatora pokrivena je loptastim klasterima čestica prosečnog prečnika oko 1.600 nm, dok se na 750 °C loptasti klasteri gube usled masivne aglomeracije. Na osnovu poređenja sa površinom nosača, površina ove grupe katalizatora izgleda u najvećoj meri prekrivena nanešenim jedinjenjima.

FESEM mikrograf poprečnog preseka kuglice katalizatora CaAl_25Ac_2h_650, gde se vidi i ivica kuglice, data je na slici 7.12. Morfologija na ivici katalizatora i u njegovoj unutrašnjosti je slična, s'tim da je na ivici naizgled nešto veće gustine čestica. Taj površinski sloj je prosečne debljine oko 1,2 μ m. Ovakva morfologija je posledica nanošenja veće količine CaO na površini i neposredno uz površinu, nego dublje u unutrašnjost nosača. Zanimljivo je da se ni u unutrašnjosti katalizatora ne uočava kristalna struktura karakteristična za nosač, što znači da se CaO impregnirao i duboko u unutrašnjost nosača.



Slika 7.11 FESEM mikrograf površine katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora na temperaturi kalcinacije: (a) 500 °C, (b) 650 °C, (c) 750 °C



Slika 7.12 FESEM mikrograf površine poprečnog preseka kuglice katalizatora
CaAl_25Ac_2h_650

7.2.2.2 FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE KATALIZATORA DOBIJENIH IZ ACETATNE SOLI KAO PREKURSORA

Elementarni sastav katalizatora određen je ICP-OES analitičkom metodom. U tabeli 7.3 prikazan je prosečan hemijski sastav katalizatora CaAl_25Ac_2h_650 dobijenog iz acetatne soli kao prekursora.

Tabela 7.3 Prosečan hemijski sastav katalizatora CaAl_25Ac_2h_650 dobijenog iz acetatne soli kao prekursora

Hemijski element, %	Ca	Al	Si	Fe	Na	O*
	4,1	49,4	0,46	0,017	0,004	46
Oksid, %	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	
	5,7	93,3	0,98	0,025	0,006	

*O = 100 - Σelement_x (x = Ca, Al, Si, Fe and Na).

Prikaz prosečnih količina aktivnog jedinjenja u katalizatorima dobijenim iz acetatne soli kao prekursora korišćenjem metode gravimetrije dat je u tabeli 7.4. Vrednosti koncentracija CaO su preračunate na osnovu analitički dobijenih koncentracija Ca²⁺.

Tabela 7.4 Prosečna koncentracija aktivnog jedinjenja u katalizatorima dobijenim iz acetatne soli kao prekursora

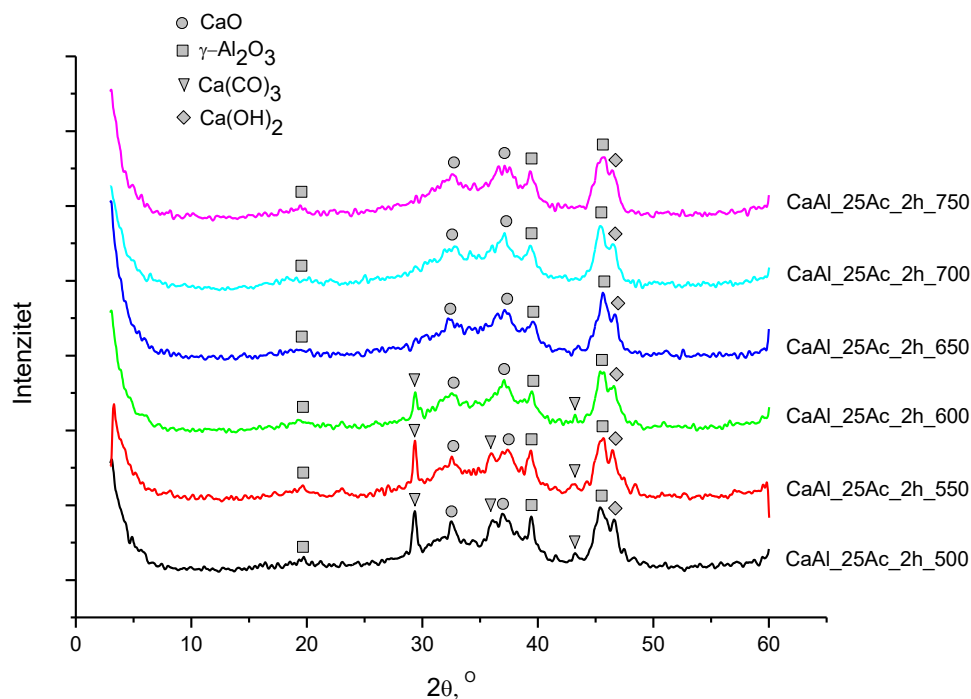
Oznaka katalizatora	Ca ²⁺ , %	CaO*, %
CaAl_25Ac_2h_500	3,0	4,2
CaAl_25Ac_2h_550	3,2	4,4
CaAl_25Ac_2h_600	2,9	4,1
CaAl_25Ac_2h_650	3,0	4,2
CaAl_25Ac_2h_700	3,9	5,5
CaAl_25Ac_2h_750	3,8	5,3

*Računska vrednost.

XRPD difraktogrami katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora aktivirani na različitim temperaturama kalcinacije prikazani su na slici 7.13. Kao što se može očekivati, karakteristične refleksije koje potiču od γ -Al₂O₃ prisutne su kod svih uzoraka katalizatora, a posebno uočljive refleksije su na 2 θ od 45,7°, 19,4° (JCPDS 50-0741) i 39,3° (JCPDS 29-63). Veoma difuzna refleksija na 19,4°, vidljiva kod svih uzoraka katalizatora, posledica je amorfne morfologije površine katalizatora, što je već uočeno na FESEM mikrofografima. Prisustvo kalcijum-acetata nije vidljivo na difraktogramima, čak ni na najnižim temperaturama kalcinacije. Kao što se može videti na slici 7.13, karakteristični pikovi kalcijum-acetata u oblasti 2 θ od 5° do 25° [97] i posebno intenzivni u regionu 2 θ od 5° do 10° [97] nisu uočljivi. Ovo zapažanje govori da je sav kalcijum-acetat impregnisan na nosač termički razložen na CaO i Ca(CO)₃, čak i na najnižim temperaturama kalcinacije. Prisustvo CaO potvrđeno je

na difraktogramima svih katalizatora na 2θ uglovima od $32,3^\circ$ i $37,4^\circ$ (JCPDS 82-1690). Za obe refleksije, naročito na $37,4^\circ$, širenje pikova sa povećanjem temperature kalcinacije je evidentno. Ovo zapažanje je u skladu sa već primećenim intenziviranjem aglomeracije čestica na površini katalizatora sa povećanjem temperature kalcinacije. Kalcijum-karbonat, proizvod nepotpunog termičkog razlaganja kalcijum-acetata, identifikovan je u uzorcima na karakterističnim refleksijama 2θ od $29,5^\circ$, $36,1^\circ$ i $43,3^\circ$ (JCPDS 50-0741), pri čemu je prva posebno intenzivna i oštra. Oštri pikovi CaCO_3 ukazuju, verovatno, da najveći deo kristalne faze na površini katalizatora predstavlja upravo kalcijum-karbonatnu kristalnu fazu (mikrografi na slici 7.11). Sa povećanjem temperature kalcinacije intenzitet karakterističnih pikova CaCO_3 se smanjuje i oni postepeno iščezavaju na višim temperaturama. Tako su na 500°C i 550°C vidljiva sva tri pika. Na 600°C pik na $36,1^\circ$ se gubi, dok intenzivan i oštar pik na $29,5^\circ$ značajno gubi na intenzitetu. Na temperaturama kalcinacije katalizatora preko 600°C identifikacija refleksija koje potiču od CaCO_3 više nije moguća. Ovakvo ponašanje se može objasniti trostepenom termalnom dekompozicijom kalcijum-acetata u inertnoj atmosferi.^{xiii} Prvi korak je gubitak vezane vode, sledeći je dekompozicija kalcijum-acetata na CaCO_3 i CO_2 i poslednji je dekompozicija generisanog CaCO_3 na CaO i CO_2 . Na osnovu ove analize jasno je da se potpuna termička dekompozicija kalcijum acetata (u drugom koraku i CaCO_3) vezanih za $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dešava na temperaturama višim od 600°C . Potrebno je napomenuti da se mala količina CaCO_3 ili Ca(OH)_2 može naći na površini katalizatora i usled izloženosti uzoraka vazduhu tokom samog merenja. Pojava refleksije na uglu 2θ od $47,2^\circ$ (JCPDS 87-0673) u svim uzorcima, karakteristične za Ca(OH)_2 , posledica je adsorpcije određene male količine vlage iz vazduha tokom samog merenja.

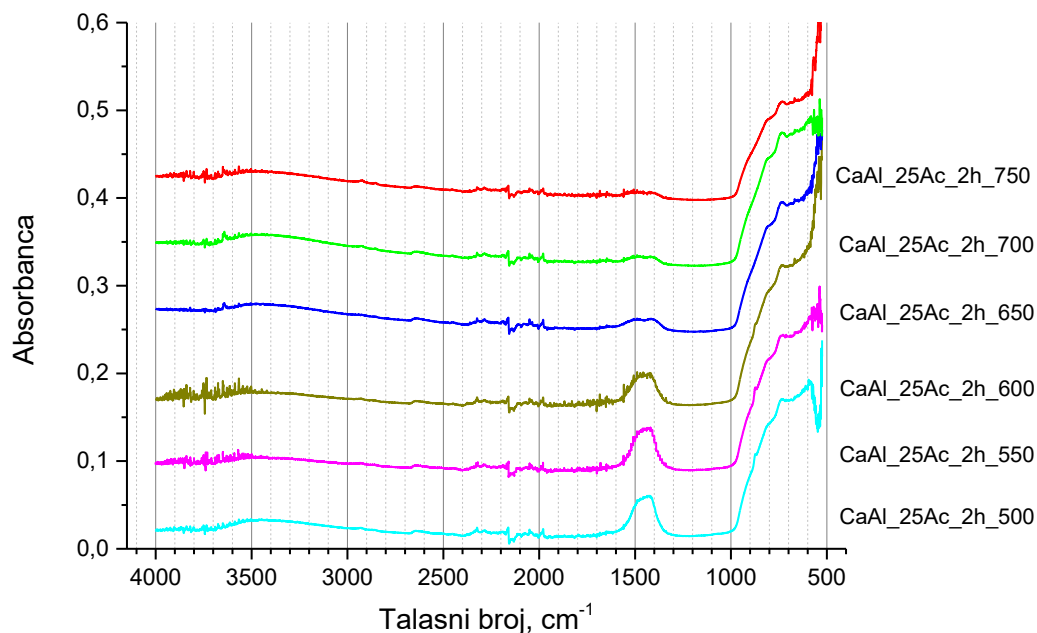
^{xiii} Videti poglavlje 3.3.



Slika 7.13 XRPD difraktogram katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora

Serijski široki i oštri intenzivni pikovi koji pripadaju različitim vibracijama, savijanjima, ili istezanjima veza ili molekula $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dominiraju u oblasti IR vibracionog spektra od 1.000 cm^{-1} do 500 cm^{-1} (slika 7.14) [249]. Dve spektralne linije karakteristične za Al-O vezu na $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ naročiti su diferencirane u ovoj spektralnoj oblasti [61, 248]. Spektralne linije veoma slabog intenziteta sa veoma razvučenim pikom između 3.600 cm^{-1} i 3.100 cm^{-1} , prisutne kod svih uzoraka katalizatora, rezultat su prisustva male količine vlage fizisorbovane tokom samog merenja [248]. Karakteristične IR spektralne linije koje potiču od CaO smeštene su u dalekom IR opsegu ($\sim 400\text{ cm}^{-1}$ i 290 cm^{-1}) [250], s tim što postoji i jedna spektralna linija slabijeg intenziteta između 560 cm^{-1} i 500 cm^{-1} [251]. Merni opseg korišćenog ATR FTIR uređaja ne pokriva daleki IR region, dok spektralne linije većeg talasnog broja od 500 cm^{-1} mogu biti zaklonjene dominantnim absorpcijama povezanim sa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ipak, na početku merenog apsorpcionog opsega, oko 525 cm^{-1} , primećena je intenzivna linija kojoj se povećava intenzitet kako se smanjuje talasni broj i to kod svih uzoraka katalizatora. Ova spektralna linija može se povezati sa CaO prisutnim u svim uzorcima katalizatora, što je već potvrđeno XRPD analizom. Veoma intenzivan spektralni dublet centriran oko 1.450 cm^{-1} karakterističan je za prisustvo CaCO_3 , koji se javlja usled glavne asimetrične vibracije CO_3 grupe (1.460 cm^{-1}) [252]. Intenzitet ove spektralne linije smanjuje se sa povećanjem temperature kalcinacije, pa se iznad $600\text{ }^\circ\text{C}$ više ne može detektovati, potvrđujući već XRPD

analizom zapažen fenomen dekompozicije CaCO_3 na toj temperaturi. Kao što je očekivano, IR spektralne linije karakteristične za prekursor ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ na 1.540 cm^{-1} , 945 cm^{-1} , $\sim 672\text{ cm}^{-1}$ i 659 cm^{-1} [97]), nisu uočene ni na najnižoj temperaturi kalcinacije ($500\text{ }^\circ\text{C}$).



Slika 7.14 Vibracioni spektar (ATR FTIR) katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora

Bazna jačina katalizatora, kao jedna od najvažnijih osobina heterogenih katalizatora u reakciji alkoholize, određivana je korišćenjem Hametovih indikatora: neutralno crveno ($H_- = 6,7$), fenol ftalein ($H_- = 9,3$), timol ftalein ($H_- = 9,9$) i timol ljubičasto ($H_- = 11,0$). Rezultati ove karakterizacije katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora prikazani su u tabeli 7.5. Bazna jačina svih uzoraka kalciniranih na temperaturama od $500\text{ }^\circ\text{C}$ do $750\text{ }^\circ\text{C}$ pripada istom opsegu, $9,3 < H_- < 9,9$, te se ovi katalizatori mogu okarakterisati kao materijali sa srednjom jačinom baznih centara. Baznost uzoraka raste sa porastom temperature kalcinacije do $700\text{ }^\circ\text{C}$, na kojoj se dostiže maksimalna vrednost i prema jediničnoj masi katalizatora i prema jediničnoj površini. Baznost katalizatora dobijenih kalcinacijom na temperaturama iznad $700\text{ }^\circ\text{C}$ se smanjuje, što je u skladu sa rezultatima FESEM analize (slika 7.11) i primećenim sinterovanjem čestica na površini katalizatora. Pojavom većih čestica na površini katalizatora pri kalcinaciji na $750\text{ }^\circ\text{C}$ broj baznih katalitički aktivnih mesta se smanjuje i pored nesmanjene koncentracije CaO (slika 7.13). Na osnovu karakterizacije Hametovim indikatorima može se zaključiti da katalizator kalcinisan na $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{700}$)

pokazuje najveću jačinu baznih centara od svih katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora. Baznost katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora menja se na sledeći način:

$$\text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{500} < \text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{550} < \text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{600} < \text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{750} < \text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{650} < \text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{700}.$$

Tabela 7.5 Bazna jačina (H_{b}) i baznost katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora

Oznaka uzorka	Bazna jačina (H_{b})	Baznost	
		mmol g ⁻¹	mmol m ⁻² ($\cdot 10^3$)
CaAl ₂₅ Ac _{2h} ₅₀₀	9,3 < H_{b} < 9,9	0,036	0,32
CaAl ₂₅ Ac _{2h} ₅₅₀	9,3 < H_{b} < 9,9	0,102	0,95
CaAl ₂₅ Ac _{2h} ₆₀₀	9,3 < H_{b} < 9,9	0,120	1,14
CaAl ₂₅ Ac _{2h} ₆₅₀	9,3 < H_{b} < 9,9	0,157	1,48
CaAl ₂₅ Ac _{2h} ₇₀₀	9,3 < H_{b} < 9,9	0,298	2,78
CaAl ₂₅ Ac _{2h} ₇₅₀	9,3 < H_{b} < 9,9	0,228	2,25

7.2.3 MORFOLOŠKE I FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE KATALIZATORA DOBIJENIH IZ NITRATNE SOLI KAO PREKURSORA

Katalizatori u ovoj grupi (tabela 6.2) dobijeni metodom izmenjene mokre impregnacije termički su aktivirani na različitim završnim temperaturama od 425 °C pa do 500 °C. Posledednjim brojem u oznaci katalizatora naznačena je ta završna temperatura kalcinacije.

7.2.3.1 MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE KATALIZATORA DOBIJENIH IZ NITRATNE SOLI KAO PREKURSORA

Očekuje se da će se, nanošenjem CaO na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, vrednosti morfoloških karakteristika (zapremina pora, ukupna površina, poroznost, itd.) dobijenog katalizatora smanjiti u odnosu na čist nosač. Rezultati Hg-porozimetrije, prikazani u tabeli 7.6, potvrđuju ovu pretpostavku. Iako dobijeni impregnacijom jednakih masa kalcijum-nitrata, uzorci kalcinirani na različitim temperaturama pokazali su drugačije morfološke karakteristike.

Tabela 7.6 Morfološke karakteristike katalizatora nastalih iz nitratne soli kao prekursora dobijene Hg-porozimetrijom

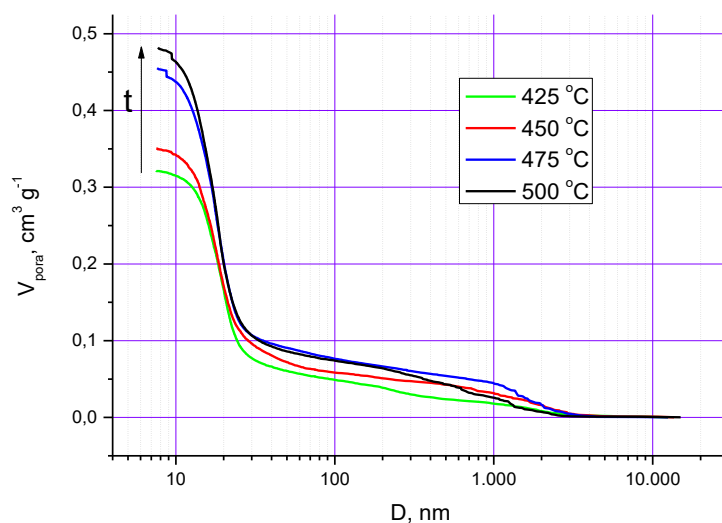
Oznaka uzorka	$V_{\text{pora}}^a, \text{cm}^{-3} \text{g}^{-1}$	$S_{\text{Hg}}^b, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{av}}^c, \text{nm}$	$P^d, \%$
CaAl_50NO ₃ _2h_425	0,322	59,41	20	49,84
CaAl_50NO ₃ _2h_450	0,350	64,82	20	53,24
CaAl_50NO ₃ _2h_475	0,455	89,39	20	58,71
CaAl_50NO ₃ _2h_500	0,482	97,22	16	62,66
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	631,04	122,35	18	70,04

^a Kumulativna zapremina pora, ^b ukupna površina, ^c srednji prečnik pora, ^d ukupna poroznost.

Uticaj temperature kalcinacije na kumulativnu zapreminu pora, prikazan na slici 7.16, pokazuje da se ona povećava sa povećanjem temperature kalcinacije. Na primer, uzorak kalcinisan na najnižoj temperaturi (425 °C) ima zapreminu pora skoro dva puta manju nego nosač. Ukupna površina katalizatora, takođe, prati trend uočen kod zapremine pora. Povećanje temperature kalcinacije dovodi do povećanja ukupne površine katalizatora, pri čemu je površina katalizatora kalcinisanog na najnižoj temperaturi dva puta manja nego čiste $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Poroznost katalizatora najmanja je kod uzorka kalcinisanog na najnižoj temperaturi i iznosi oko 50 %. Sa porastom temperature uzorci katalizatora su sve porozniji, tako da uzorak kalcinisan na 500 °C ima poroznost od 62,7 %, što je i dalje manje od poroznosti nosača (70 %).

Raspodela veličine pora katalizatora naizgled je veoma slična kod svih uzoraka ove grupe, kao što se može videti na slici 7.16. Najveći deo pora svih uzoraka se nalazi u opsegu veličine od 8 nm do 30 nm, čime se može zaključiti da su dobijeni katalizatori iz ove grupe mezoporozni, što je i preduslov dobrog heterogenog katalizatora za reakciju alkoholize. Na osnovu raspodele veličine pora i veličine najvećeg molekula učesnika reakcije (TAG, ~ 3 nm)^{xiv} može se reći da katalizatori ove grupe imaju pore pogodne veličine, jer je prečnik pora za red veličine veći od molekula TAG.

^{xiv} Videti poglavlje 3.6.

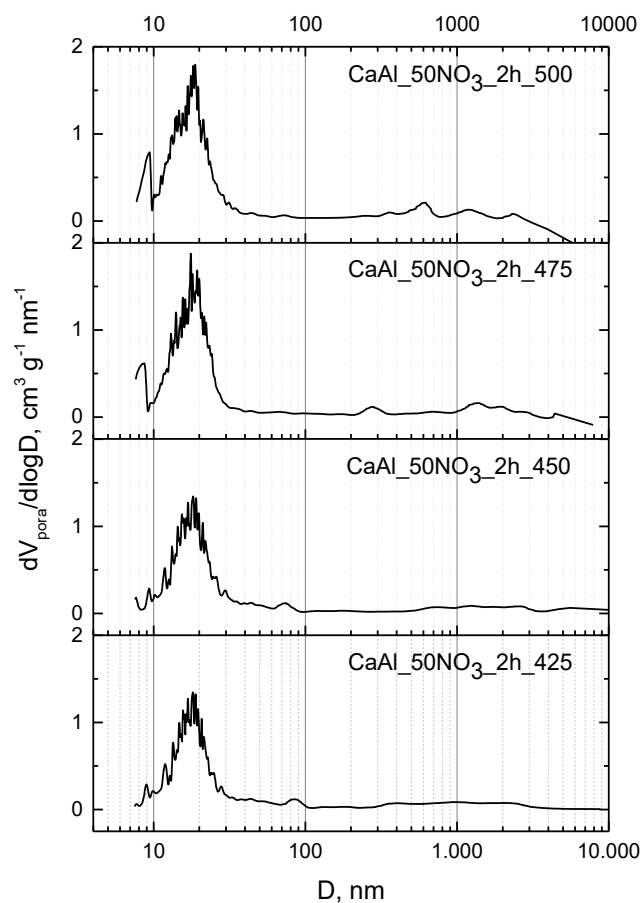


Slika 7.15 Uticaj temperature kalcinacije na kumulativnu zapreminu pora katalizatora dobijenih iz nitrata soli kao prekursora

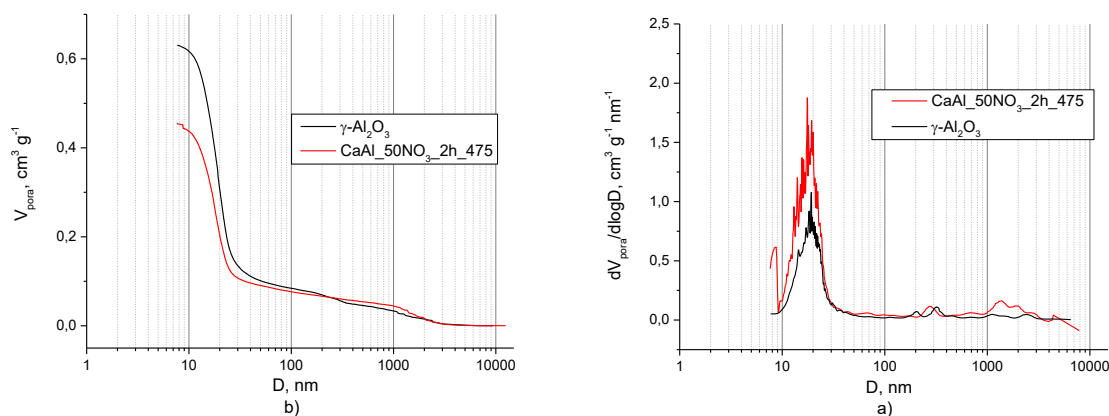
Očekuje se da će se, nakon impregnacije i kalcinacije, srednji prečnik pora uzoraka povećati u odnosu na pore nosača (tabela 7.6). Kalcijum-oksidi je nanet na nosač u monomolekulskom ili višemolekulskom sloju i začepio je najuže delove pora ili njihove krajeve koji su uži od ulaza. Na taj način smanjena je površina materijala, a povećan je prosečni prečnik pora. To očekivanje je potvrđeno pošto je srednji prečnik pora svih uzoraka 20 nm, nasuprot 18 nm, koliko iznosi srednji prečnik pora γ -Al₂O₃. Jedino odstupanje je uočeno kod uzorka kalcinisanog na 500 °C, čiji je srednji prečnik pora 16 nm. Premda su sve ostale morfološke karakteristike ovog katalizatora u skladu sa teorijski pretpostavljenim, može se zaključiti da je vrednost srednje veličine pora koja odstupa od pravilnosti posledica nesavršenosti analitičke metode ili softvera koji obrađuje merene rezultate.

Da bi se lakše sagledali rezultati analize morfologije površine katalizatora, na slici 7.17 su uporedno prikazane raspodele veličine pora i kumulativne zapremine pora jednog od aktiviranih katalizatora ove grupe (CaAl₅₀NO₃_2h_475) i nosača. Evidentno je da je nanošenjem CaO došlo do smanjenja broja pora skoro svih veličina, posebno manjih od 25 nm, što je imalo za rezultat manje površine katalizatora i ukupne zapremine pora.

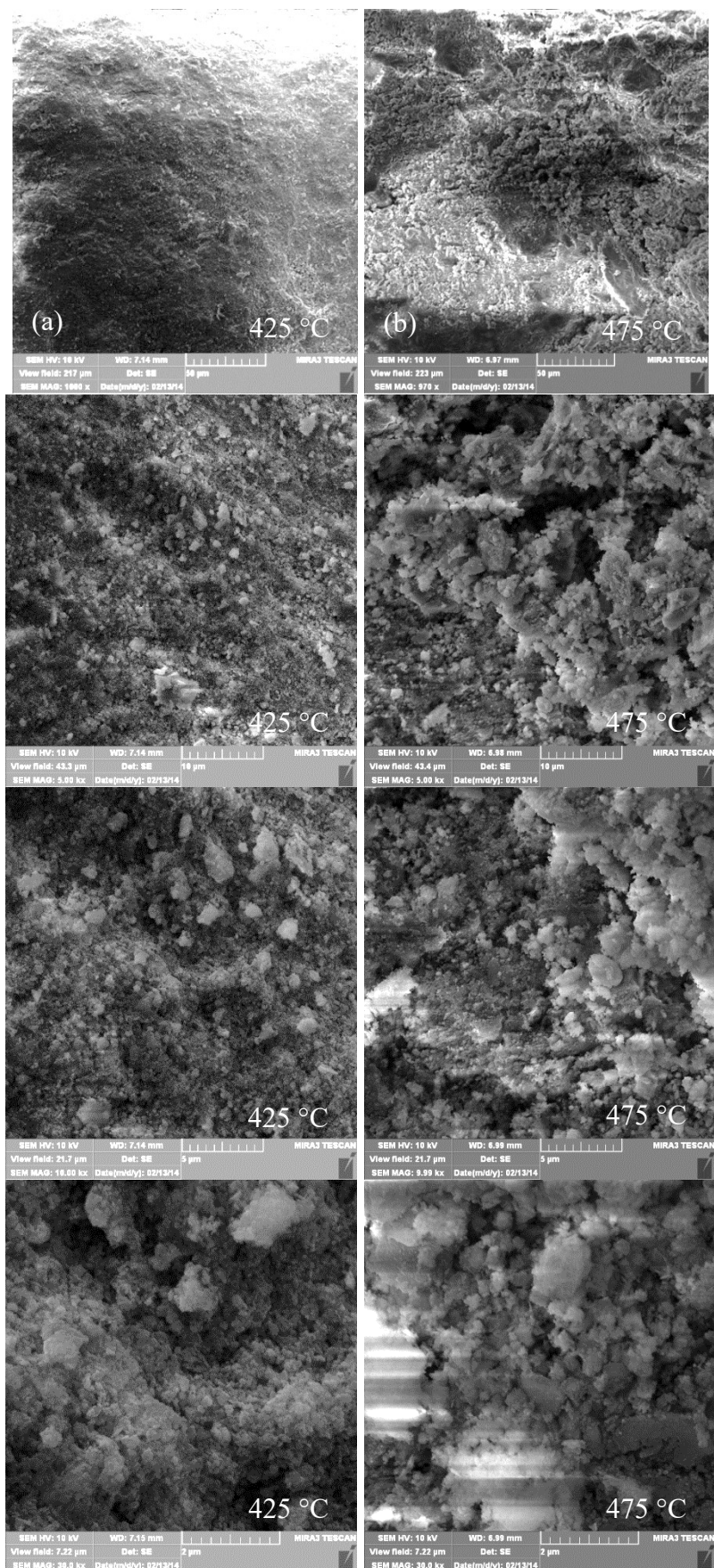
Upoređujući rezultate Hg-porozimetrije obe grupe katalizatora može se reći da temperatura termičke aktivacije ima veći uticaj na morfološke karakteristike katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora nego iz acetatne soli.



Slika 7.16 Poređenje raspodele veličine pora katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora

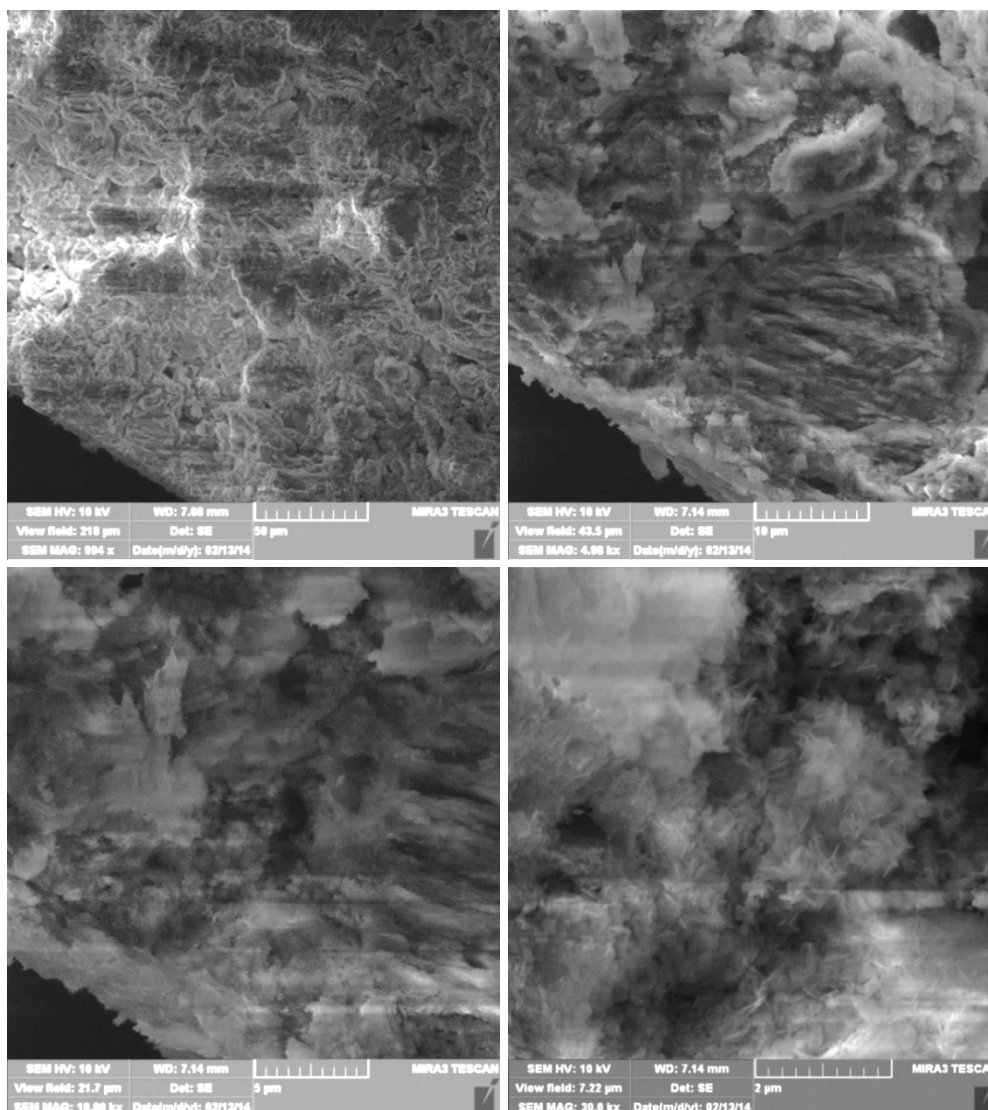


Slika 7.17 Poređenje raspodele veličina pora (a) i kumulativne zapremine (b) katalizatora CaAl_50NO₃_2h_475 i nosača γ -Al₂O₃



Slika 7.18 FESEM mikrograf površine katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora na temperaturi kalcinacije: (a) 425 °C i (b) 475 °C

FESEM mikrografi katalizatora CaAl₅₀NO₃_2h_425 i CaAl₅₀NO₃_2h_475 predstavljeni su na slici 7.18 sa uvećanjima od 1.000 puta do 30.000 puta. Termičkom aktivacijom, površina katalizatora dobila je amorfnu grozdastu strukturu, za razliku od kristalne strukture nosača. Sa povećanjem temperature kalcinacije čestice na površini katalizatora se uvećavaju i pojavljuju se veći klasteri. Na 425 °C čestice su prečnika od 100 nm do 400 nm, sa vidljivim tek po kojim klasterom, dok na 475 °C prečnik čestica je u opsegu od 300 nm do 500 nm, s tim da su broj i veličina klastera veći.



Slika 7.19 FESEM mikrograf površine poprečnog preseka kuglice katalizatora CaAl₅₀NO₃_2h_475

FESEM mikrograf poprečnog preseka kuglice katalizatora CaAl₅₀NO₃_2h_475, gde se vidi i ivica kuglice, predstavljen je na slici 7.19. Na površini kuglice uočava se drugačija morfologija u odnosu na unutrašnjost, koja je, najverovatnije, nastala kao višemolekulski sloj

CaO nanešen na površinu nosača. Jasna granica faza, tj. visina sloja nanešenog CaO, uočljiva je na debljini od 1,5 μm do 3 μm od površine kuglice. To govori da se većina nanešenog CaO nalazi na površini nosača. Međutim, CaO se nalazi, verovatno, i u unutrašnjosti kuglice katalizatora. Unutrašnjost kuglice katalizatora morfološki slično izgleda kao i površina samog nosača. U unutrašnjosti kuglice katalizatora vidljive su i kristalne štapičaste strukture nasumično orijentisane, što bi moglo biti posledica prisutnog kristalnog CaO, uz napomenu da je količina nanešenog CaO manja nego na površini nosača.

7.2.3.2 FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE KATALIZATORA DOBIJENIH IZ NITRATNE SOLI KAO PREKURSORA

Prosečan hemijski sastav katalizatora CaAl_50NO₃_2h_650 dobijenog iz nitratne soli kao prekursora prikazan je u tabeli 7.7. Katalizatori iz ove grupe imaju oko dva puta veću koncentraciju Ca²⁺ u odnosu na katalizatore dobijene iz acetatne soli kao prekursora, a time i oko dva puta veću koncentraciju katalitički aktivnog jedinjenja po jedinici površine katalizatora. Ovakav rezultat se mogao i očekivati, jer je pri sintezi ove grupe katalizatora impregnacioni rastvor bio dva puta koncentrovaniji. Prosečne vrednosti koncentracija Ca²⁺ u uzorcima katalizatora dobijenim iz nitratne soli kao prekursora predstavljeni su u tabeli 7.8.

Tabela 7.7 Prosečan hemijski sastav katalizatora CaAl_50NO₃_2h_650 dobijenog iz nitratne soli kao prekursora

Oznaka katalizatora	Hemijski element, %						Oksid, %				
	Ca	Al	Si	Fe	Na	O*	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
CaAl_50NO ₃ _2h_475	9,8	45,5	0,16	0,014	0,003	44,5	13,7	85,9	0,34	0,02	0,004

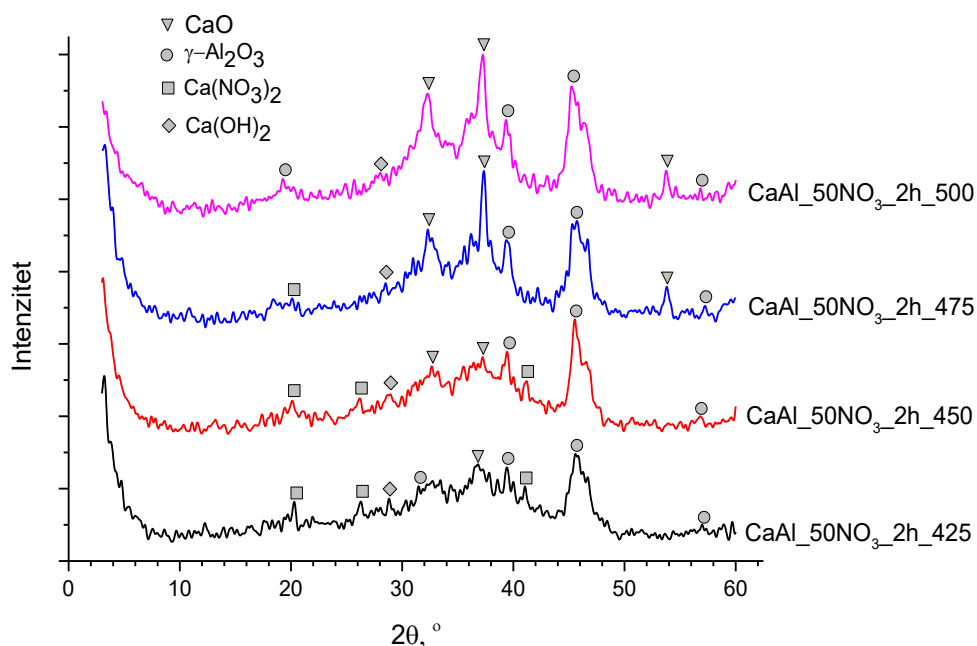
*O = 100 - Σ element_x (x = Ca, Al, Si, Fe and Na).

Tabela 7.8 Prosečna koncentracija aktivnog jedinjenja u katalizatorima dobijenim iz nitratne soli kao prekursora

Oznaka katalizatora	Ca ²⁺ , %	CaO*, %
CaAl_50NO ₃ _2h_425	7,3	10,2
CaAl_50NO ₃ _2h_450	7,8	10,9
CaAl_50NO ₃ _2h_475	7,2	10,1
CaAl_50NO ₃ _2h_500	6,9	9,6

*Računske vrednosti.

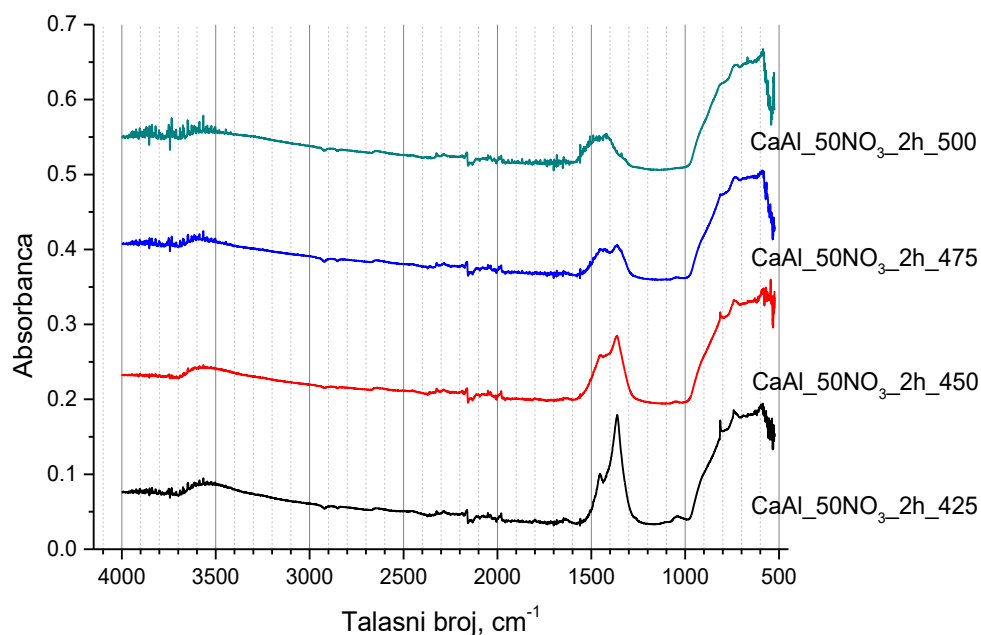
Difraktogrami katalizatora kalciniranih na različitim temperaturama prikazani su na slici 7.20. Očekivano, kao i kod prethodne grupe katalizatora, karakteristične refleksije koje potiču od γ - Al_2O_3 prisutne su kod svih uzoraka, a posebno uočljive refleksije su na 2θ od $45,7^\circ$ (JCPDS 50-0741), $39,3^\circ$ (JCPDS 29-63) i manjeg intenziteta na $56,8^\circ$ (JCPDS 50-0741). Kod katalizatora $\text{CaAl}_5\text{NO}_3_2\text{h}_425$ prisutna je veoma difuziona refleksija između 2θ od $31 - 32^\circ$, koja se može pripisati γ - Al_2O_3 (2θ na $31,9^\circ$, JCPDS 50-0741). Ovakva refleksija nije prisutna u ostalim uzorcima kalciniranim na višim temperaturama, jer u njima počinje da dominira CaO nastao termičkom dekompozicijom sa svojom bliskom refleksijom (2θ na $32,3^\circ$, JCPDS 82-1690). Ova refleksija poreklom od CaO je intenzivnija u uzorcima kalciniranim na višim temperaturama. Refleksija vezana za γ - Al_2O_3 uočava se i u uzorku oznake $\text{CaAl}_5\text{NO}_3_2\text{h}_500$ na 2θ od $19,4^\circ$ (JCPDS 50-0741). Objašnjenje pojave ove refleksije γ - Al_2O_3 samo u uzorku kalcinisanom na najvišoj temperaturi može se potražiti u činjenici da se ta refleksija poklapa sa refleksijom vezanom za $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (2θ na $20,25^\circ$, JCPDS 07-0204), koja je dominantnija u uzorcima kalciniranim na nižim temperaturama. Prisustvo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ vidljivo je ne samo po refleksiji na $20,25^\circ$ nego i po refleksijama na $26,2^\circ$ i $41,1^\circ$ (JCPDS 07-0204). Na temperaturama kalcinacije 425°C i 450°C prisutne su sve tri refleksije koje potiču od $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Na temperaturi 475°C refleksije na $26,2^\circ$ i $41,1^\circ$ se gube, dok je poreklo veoma razvučene refleksije oko 20° nejasno, odnosno moglo bi biti uzrokovano γ - Al_2O_3 , čija je refleksija na 500°C ($19,4^\circ$) u toj oblasti jasno diferencirana. Na temperaturi od 500°C nijedna refleksija koja može voditi poreklo od soli prekursora nije vidljiva. Iz ovoga može se zaključiti da se potpuna dekompozicija $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u inertnoj atmosferi (N_2) dogodila u temperaturnom intervalu od 475°C do 500°C . Na difraktogramima svih uzoraka vidljiva je refleksija 2θ na $28,7^\circ$ koja potiče od kristalnog $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nastalog kao posledica adsorpcije male količine vlage iz vazduha tokom samog merenja. Prisustvo katalitički aktivnog CaO potvrđeno je na difraktogramima svih katalizatora na 2θ uglu od $37,4^\circ$ (JCPDS 82-1690). U početku razvučena i sa malim intenzitetom, ova refleksija na temperaturama iznad 475°C postaje veoma intenzivna (najintenzivnija na svim difraktogramima) i sa ostrim pikom. Na temperaturama iznad 425°C identifikuje se refleksija vezana za CaO na 2θ od $32,3^\circ$, koja je na najnižoj temperaturi kalcinacije nije mogla biti uočena zbog difuzione refleksije γ - Al_2O_3 ($2\theta = 31,9^\circ$). Od razvučene refleksije na 450°C ova linija postaje veoma intenzivna i sa ostrim pikom na temperaturama 475°C i 500°C . CaO je identifikovan i refleksijom srednjeg intenziteta sa ostrim pikom na 2θ uglu od $53,98^\circ$. Ova refleksija prisutna je samo na temperaturama preko 475°C .



Slika 7.20 XRPD difraktogram katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora

Vibracioni ATR FTIR spektar katalizatora dobijenih iz nitratne soli, koji je prikazan na slici 7.21, pokazuje prepletanje spektralnih linijama nastalih od γ - Al_2O_3 , CaO i CaCO_3 . Time je otežana identifikacija molekulskih grupa ili samih molekula koji interaguju sa IR zračenjem u ovom opsegu, jer spektralne linije često mogu biti „zamaskirane“. Spektralne linije vezane za γ - Al_2O_3 , koje je većinsko jedinjenje u sastavu katalizatora, najverovatnije dominiraju u oblasti $500 - 1.000 \text{ cm}^{-1}$ [249]. U svim uzorcima katalizatora dve spektralne linije karakteristične za Al-O vezu na $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ naročito su uočljive u ovoj spektralnoj oblasti [61, 248]. Veoma razvučene slabe spektralne linije u oblasti između 3.300 cm^{-1} i 3.700 cm^{-1} , prisutne u svim uzorcima, nastale su istežanjem O-H veze [252]. One pokazuju prisustvo male količine vode u uzorcima, najverovatnije nastale adsorpcijom vlage iz vazduha tokom izvođenja samog merenja. Spektralna linija slabog intenziteta sa oštrim vrhom na 813 cm^{-1} vidljiva je na temperaturi kalcinacije od $425 \text{ }^\circ\text{C}$, a vezna je za simetrične vibracije NO_3^- [253]. Kako temperatura raste, ova spektralna linija gubi na intenzitetu, a na $475 \text{ }^\circ\text{C}$ već je gotovo neprimetna. U spektralnom opsegu od 1.250 cm^{-1} do 1.550 cm^{-1} na temperaturama kalcinacije $425 \text{ }^\circ\text{C}$ i $450 \text{ }^\circ\text{C}$ uočljivi su veoma intenzivni dubleti sa oštrim vrhovima, dok je posebno intenzivan pik na 1.360 cm^{-1} . Taj pik, ali i mogući pikovi na 1.420 cm^{-1} , 1.455 cm^{-1} i 1.470 cm^{-1} , koji bi svojim preklapanjem mogli da daju vidljivi dublet, pripadaju simetričnim vibracijama NO_3^- [253]. Intenzitet tog dubleta opada sa povećanjem temperature. Već na $450 \text{ }^\circ\text{C}$ intenzitet je značajno manji, dok je na $475 \text{ }^\circ\text{C}$ jedva primetan. Na najvišoj temperaturi

kalcinacije (500 °C), umesto dubleta sa oštrim vrhovima, prisutna je samo raširena spektralna linija slabog intenziteta. Kako se temperatura kalcinacije povećava, zapaža se i lagano pomeranje ovog dubleta ka većim talasnim brojevima. Na najvišoj temperaturi, ova spektralna linija kreće od 1.300 cm^{-1} a završava se na 1.600 cm^{-1} . Ovo pomeranje može biti posledica uticaja razvučene spektralne linije karakteristične za prisustvo CaCO_3 (glavne asimetrične vibracije CO_3 grupe, na 1.460 cm^{-1}) [252]). Na nižim temperaturama, spektralne linije koje vode poreklo od CaCO_3 zaklonjene su dominantnim linijama nastalim od $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, te je stoga zbirna spektralna linija pomerena malo udesno ka manjim talasnim brojevima. Pojava male količine CaCO_3 u uzorcima katalizatora moguća je usled adsorpcije CO_2 iz vazduha tokom samog merenja i njegove reakcije sa CaO na površini katalizatora. Kao što je već potvrđeno XRPD analizom, potpuna termička dekompozicija $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ desila se na temperaturi većoj od 475 °C. Detekcija CaO je veoma otežana, jer glavne IR spektralne linije koje potiču od CaO smeštene su u dalekom IR opsegu ($\sim 400\text{ cm}^{-1}$ i 290 cm^{-1}) [250], a slabije spektralne linije između 500 cm^{-1} i 560 cm^{-1} [251] zaklonjene su dominantnim linijama $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Slika 7.21 Vibracioni spektar (ATR FTIR) katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora

Rezultati ispitivanja bazne jačine i baznosti katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora prikazani su u tabeli 7.9. Katalizator kalcinisan na temperaturi od 425 °C jedini ima manju baznu jačinu, opseg $9,3 < H_- < 9,9$. Svi ostali katalizatori kalcinisani na višim

temperaturama pripadaju višem opsegu $11,0 < H_ < 15,0$, što ih svrstava u grupu materijala sa jakim baznim centrima. Međutim, iako katalizatori kalcinirani na temperaturi većoj od $425\text{ }^\circ\text{C}$ pripadaju istoj baznoj jačini njihova baznost se dosta razlikuje. Katalizator najveće baznosti CaAl_2O_7 , bazniji je od katalizatora CaAl_2O_7 oko četiri puta. I pored XRPD-om identifikovane ekvivalentne količine CaO (slika 7.20) katalizator kalcinisan na $500\text{ }^\circ\text{C}$ pokazuje manju baznost nego katalizator kalcinisan na $475\text{ }^\circ\text{C}$. Razlog tome je prisustvo većih aglomerata čestica na površini katalizatora na većoj temperaturi (slika 7.18), što dovodi do manje dostupnosti aktivnih baznih centara, a samim tim i manje ukupne baznosti materijala. Najmanju baznost, logično, ima katalizator koji pripada nižem opsegu bazne jačine, a njegova baznost u odnosu na najbazniji uzorak (CaAl_2O_7) manja je više od petnaest puta. Baznost katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora menja se na sledeći način:

$\text{CaAl}_2\text{O}_7 < \text{CaAl}_2\text{O}_7 < \text{CaAl}_2\text{O}_7 < \text{CaAl}_2\text{O}_7$.

Tabela 7.9 Bazna jačina ($H_$) i baznost katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora

Oznaka uzorka	Bazna jačina ($H_$)	Baznost	
		mmol g^{-1}	$\text{mmol m}^{-2} (\cdot 10^3)$
CaAl_2O_7	$9,3 < H_ < 9,9$	0,383	6,4
CaAl_2O_7	$11,0 < H_ < 15,0$	3,485	53,8
CaAl_2O_7	$11,0 < H_ < 15,0$	9,087	101,7
CaAl_2O_7	$11,0 < H_ < 15,0$	2,623	26,9

7.3 ŠARŽNA METANOLIZA

Ispitivanja metanolize suncokretovog ulja u prisustvu čvrstog katalizatora $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u šaržnom reaktoru obuhvatila su dve serije eksperimenata, i to:

- izbor soli prekursora za sintezu CaO između kalcijum nitrata i kalcijum acetata i izbor temperaturnog režima kalcinacije katalizatora $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i
- optimizacija reakcionih uslova metanolize suncokretovog ulja u prisustvu najaktivnijeg katalizatora $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7.3.1 IZBOR SOLI PREKURSORA ZA SINTEZU CAO I TEMPERATURE KALCINACIJE

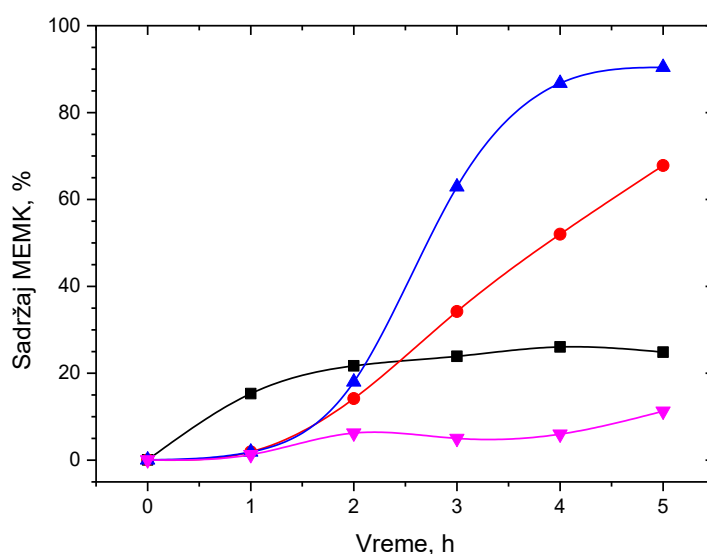
Izbor soli prekursora za sintezu CaO i temperaturnog režima kalcinacije izvršen je na osnovu koncentracije MEMK u uljano-estarskoj fazi koji je postignut u reakciji metanolize suncokretovog ulja u prisustvu katalizatora CaO/ γ -Al₂O₃ (0,51 % CaO računato na ulje) pri molskom odnosu metanola i ulja 9:1 i na temperaturi 60 °C uz intenzivno mešanje (900 min⁻¹). Uticaj temperature kalcinacije katalizatora dobijenih iz prekursora nitrata i acetata na sadržaj MEMK prikazan je na slikama 7.22 i 7.23, redom. Generalno, nezavisno od vrste soli prekursora, sa povećanjem temperature kalcinacije aktivnost katalizatora se povećava, dostiže maksimum, a zatim opada. Optimalna temperatura kalcinacije pri kojoj se dobija najaktivniji katalizator zavisi od soli prekursora.

Slika 7.22 jasno pokazuje da je trend uticaja temperature kalcinacije na aktivnost katalizatora dobijenih iz prekursora nitrata sledeći: 500 °C < 425 °C < 450 °C < 475 °C. Pri tome, svi katalizatori, sem CaAl_50NO₃_2h_450, dostigli su ravnotežu za 5 h reakcije. Pretpostavka je da bi i katalizator CaAl_50NO₃_2h_450 dostigao veći ravnotežni sadržaj MEMK u estarskoj fazi, samo za duže trajanje reakcije nego što je 5 h. Najaktivnini među njima, CaAl_50NO₃_2h_475, postigao je sadržaj MEMK od 90,5 % za 5 h, dok je ravnotežu dostigao nakon oko 4,5 h. Sledeći po aktivnosti je katalizator CaAl_50NO₃_2h_450, sa postignutim sadržajem MEMK od 67,8 % za 5 h. Preostala dva katalizatora imaju malu aktivnost u katalizi reakcije metanolize, a postignut sadržaj MEMK nakon 5 h trajanja reakcije iznosi 25 % u prisustvu CaAl_50NO₃_2h_425 i 11,3 % u slučaju katalize CaAl_50NO₃_2h_500.

Promena aktivnosti katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora sa promenom temperature termičke aktivacije u saglasnosti je sa detaljnom morfološkom i fizičko-hemijskom analizom datom u prethodnom poglavlju.^{xv} Dodatno pitanje koje se nameće je zašto je aktivnost katalizatora kalcinisanog na 500 °C manja od aktivnosti katalizatora kalciniranih na nižim temperaturama. Drugim rečima, zašto on nije najaktivniji, kada je najporozniji od svih uzoraka, ima najveću specifičnu površinu i poseduje najveću ili skoro najveću količinu katalitički aktivne vrste. Odgovor za njegovu malu aktivnost leži u nepovoljnoj morfologiji površine, pošto veća temperatura favorizuje stvaranje većih čestica na

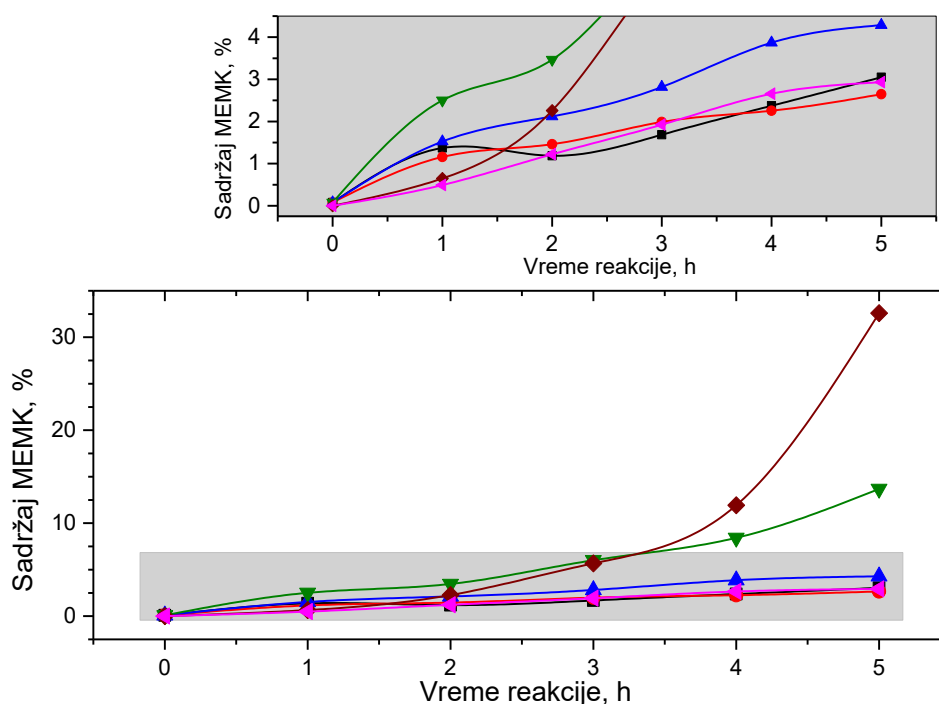
^{xv} Videti poglavlje 7.2.2.

površini i značajnu pojavu aglomeracije. Na primer, sa povećanjem temperature kalcinacije za 50 °C (sa 425 °C na 475 °C) veličina čestica na površini katalizatora je udvostručena, uz pojavu značajne grozdaste aglomeracije. Posledica aglomeracije, samim tim i nepovoljnog geometrijskog položaja katalitički aktivne vrste, ogleda se u značajno smanjenoj baznosti uzorka kalcinisanog na 500 °C, u odnosu na uzorak kalcinisan na 475 °C. Najbazniji katalizator (CaAl_50NO₃_2h_475) pokazao se i kao katalitički najaktivniji. Njegova baznost po jedinici površine je oko 2 puta veća nego katalizatora kalcinisanog na prvoj nižoj temperaturi (450 °C), a oko 4 puta u odnosu na baznost katalizatora kalcinisanog na nešto višoj temperaturi (500 °C). Uzimajući sve ovo u obzir, normalno je bilo da će najaktivniji katalizator biti onaj kalcinisan na 475 °C, što je eksperimentalno potvrđeno. Katalizator CaAl_50NO₃_2h_475 poseduje najveću količinu katalitički aktivnog CaO, najveću baznost i povoljnu morfološku strukturu (oblik i prečnik pora i dovoljnu razvijenost površine). Uz to, na toj temperaturi došlo je do potpune dekompozicije prekursora katalitički aktivne vrste. Na kraju, na ovoj temperaturi se ne formiraju katalitički neaktivni aluminati i ne dešava se sinterovanje čestica.



Slika 7.22 Uticaj temperature kalcinacije na sadržaj MEMK kod katalizatora dobijenih iz prekursora nitrata (0,51 % CaO računato na ulje, molski odnos metanola i ulja 9:1, temperatura 60 °C i brzina mešanja 900 min⁻¹): ■ - CaAl_50NO₃_2h_425, ● - CaAl_50NO₃_2h_450, ▲ - CaAl_50NO₃_2h_475 i ▼ - CaAl_50NO₃_2h_500

Sličan uticaj temperature kalcinacije na sadržaj MEMK primetio je Benjapornkulapong (*Benjapornkulaphong*) sa saradnicima [10], koristeći gotovo identičan katalizator (praškasti $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dobijen metodom impregnacije iz prekursora $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Najveći sadržaj MEMK pokazao je katalizator kalcinisan na $450\text{ }^\circ\text{C}$, nakon čega je aktivnost katalizatora značajno opala (94% na $450\text{ }^\circ\text{C}$ i 21% na $550\text{ }^\circ\text{C}$). Smanjenje sadržaja MEMK sa uzorcima kalcinisanim na temperaturama većim od $450\text{ }^\circ\text{C}$ objašnjeno je pojavom kalcijum-aluminata, koji je katalitički neaktivan, i aglomeracijom čestica.



Slika 7.23 Uticaj temperature kalcinacije na sadržaj MEMK kod katalizatora dobijenih iz prekursora acetata ($0,51\%$ CaO računato na ulje, molski odnos metanola i ulja $9:1$, temperatura $60\text{ }^\circ\text{C}$ i brzina mešanja 900 min^{-1}): ■ - $\text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{500}$, ● - $\text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{550}$, ▲ - $\text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{600}$, ▼ - $\text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{650}$, ◆ - $\text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{700}$ i ◀ - $\text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{750}$)

Na osnovu postignute koncentracije MEMK u uljano-estarskoj fazi reakcione smeše posle reakcije od 5 h može se zaključiti da temperatura kalcinacije katalizatora dobijenih iz prekursora acetata utiče na njihovu aktivnost na sledeći način: $500\text{ }^\circ\text{C} \approx 550\text{ }^\circ\text{C} \approx 750\text{ }^\circ\text{C} \leq 600\text{ }^\circ\text{C} < 650\text{ }^\circ\text{C} < 700\text{ }^\circ\text{C}$. Sa slike 7.23 je očigledno da u reakciji metanolize katalizovanoj katalizatorima dobijenim iz acetata nije postignuta ravnoteža reakcije za 5 h . Osim toga, sadržaj MEMK je značajno manji u pređenju sa ostvarenim sadržajem MEMK u slučaju katalize najaktivnijim katalizatorom dobijenim iz nitrata. Nakon 5 h reakcije ostvareni sadržaj

MEMK u prisustvu najaktivnijeg katalizatora dobijenog iz prekursora acetata, CaAl₂₅Ac_{2h}₇₀₀, iznosio je 32,6 %. Sledeći katalizator po aktivnosti je CaAl₂₅Ac_{2h}₆₅₀, a ostvareni sadržaj MEMK u reakciji je 13,7 %. Katalitička aktivnost ostalih katalizatora je mala (sadržaj MEMK nakon 5 h trajanja reakcije metanolize je ≤ 4 %).

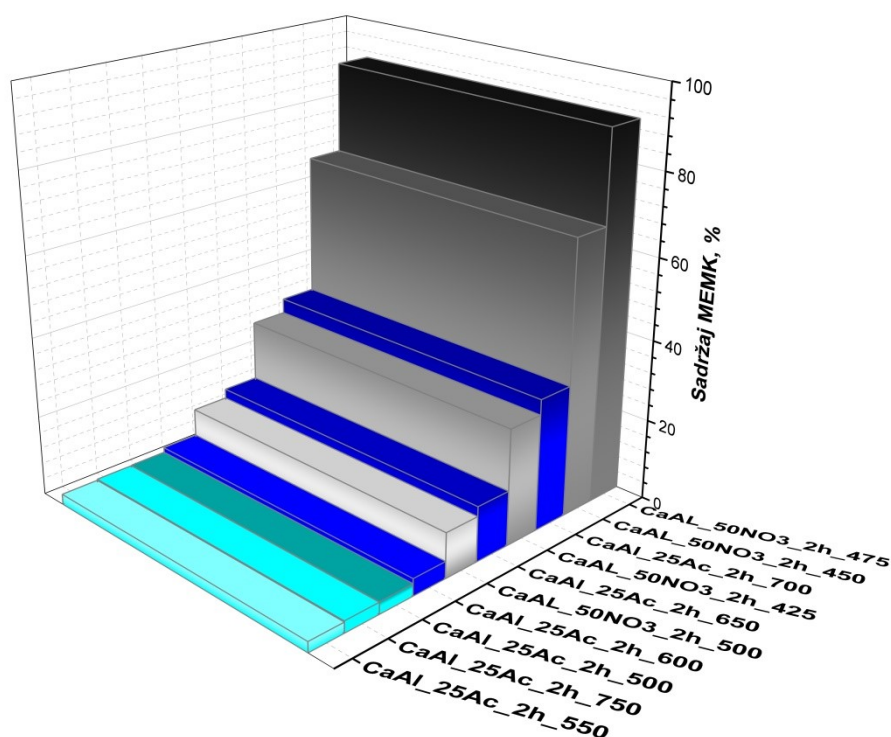
Detaljna analiza morfoloških i fizičko-hemijskih promena na katalizatorima dobijenim iz acetatne soli kao prekursora sa promenom temperature termičke aktivacije data je u prethodnom poglavlju.^{xvi} Kao katalitički najaktivniji pokazao se katalizator CaAl₂₅Ac_{2h}₇₀₀, ujedno on je i najbazniji. Zanimljiva je veoma mala katalitička aktivnost katalizatora kalcinisanog na 750 °C (za 5 h postignut je sadržaj MEMK od samo 3 %) pored velike količine nanešenog CaO i baznosti bliske najaktivnijem katalizatoru. Razlog ovome su veoma nepovoljne teksturalne karakteristike površine koja se ogledaju u intenzivnom sinterovanju čestica, čime katalitički aktivne vrste, iako prisutne unutar katalizatora, bivaju zaklonjene. Uzimajući sve ovo u obzir, normalno je bilo da će najaktivniji katalizator iz ove grupe biti onaj kalcinisan na 700 °C, što je eksperimentalno potvrđeno. Katalizator CaAl₂₅Ac_{2h}₇₀₀ poseduje najveću količinu katalitički aktivnog CaO, najveću baznost i povoljnu morfološku strukturu (oblik i prečnik pora, najveću ukupnu zapreminu pora uz dovoljnu razvijenost površine). Dodatno, temperatura od 700 °C nije previše visoka da bi se formirali katalitički neaktivni aluminati ili da bi se dogodilo značajnije sinterovanje čestica.

Sinterovanje čestica na površini sličnog katalizatora (Pt-CaO/γ-Al₂O₃) opazio je i Ju (Yu) sa saradnicima [136]. Temperaturna granica početka sinterovanja bila je 700 °C, gde je ono posebno intenzivno na temperaturama između 800 - 900 °C. Očigledna veza sinterovanja i katalitičke aktivnosti u skladu je sa zapažanjima iznetim u ovom radu, čak se i temperaturna granica početka sinterovanja poklapa. Što se tiče same aktivnosti katalizatora, Zabeti sa saradnicima [75], koristeći statističke metode optimalnog planiranja eksperimenta i identičan katalizator (samo u praškastom fizičkom obliku), dobio je optimalnu temperaturu kalcinacije od 718 °C, što je temperatura bliska onoj dobijenoj u ovom radu.

Komparativni prikaz aktivnosti svih katalizatora u petom satu reakcije prikazan je na slici 7.24. Generalno, katalizatori dobijeni iz nitrata kao prekursora pokazali su veću katalitičku aktivnost. Katalitička aktivnost katalizatora dobijenih iz acetata kao prekursora je manja i pored toga što imaju prosečno veću kumulativnu zapreminu i specifičnu površinu i što se na temperaturama preko 600 °C celokupna količina soli prekursora termički razlaže do CaO.

^{xvi} Videti poglavlje 7.2.2.

Njihov najveći nedostatak je nepovoljna geometrija, tj. nedostupnost nanešenog katalitički aktivnog CaO, usled više temperature termičke aktivacije. Nedovoljna promocija aktivnih centara na površini dovela je do njihove smanjene baznosti, a samim tim i manje katalitičke aktivnosti. Na primer, najaktivniji katalizatori dobijeni iz prekursora acetata pripadaju istom opsegu bazne jačine kao i najmanje aktivan katalizator dobijen iz prekursora nitrata ($9,3 < H_ < 9,9$). Najaktivniji katalizator dobijen iz prekursora nitrata ima baznost, čak, oko 36 puta veću nego najaktivniji katalizator dobijen iz acetata ($101,7 \text{ mmol m}^{-2}$ prema $2,8 \text{ mmol m}^{-2}$, redom).



Slika 7.24 Poređenje aktivnosti svih katalizatora nakon 5. h reakcije metanolize suncokretovog ulja (plavom bojom su predstavljeni katalizatori dobijeni iz prekursora acetata, a sivom iz nitrata)

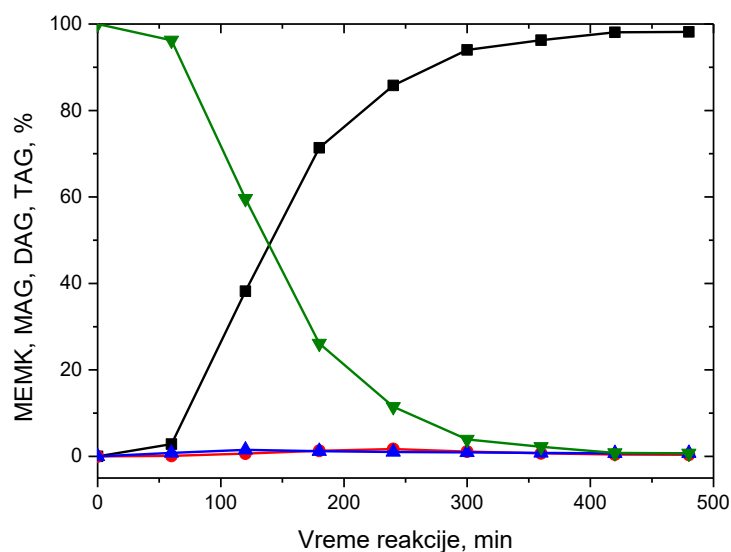
Zbog pokazane najveće katalitičke aktivnosti u svim daljim istraživanjima metanolize suncokretovog ulja u prisustvu katalizatora $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ korišćen je katalizator oznake $\text{CaAl}_{50}\text{NO}_3_{2\text{h}}_{475}$.

7.3.2 OPTIMIZACIJA REAKCIONIH USLOVA METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA

U cilju izbora optimalnog molskog odnosa metanola i ulja, početne količine katalizatora i vremena trajanja reakcije, metanoliza suncokretovog ulja u prisustvu najaktivnijeg katalizatora CaO/ γ -Al₂O₃ (CaAl_50NO₃_2h_475) izvođena je u šaržnom reaktoru na 60 °C i pri brzini mešanja 900 min⁻¹ u skladu sa CCD RSM. Molski odnos metanola i ulja je variran u opsegu 7:1 do 17:1, a koncentracija CaO u katalizatoru u opsegu 0,164 do 0,836 % (u odnosu na ulje), dok je vreme reakcije bilo od 1,64 do 8,36 h (tabela 6.5).

7.3.2.1 ANALIZA TOKA METANOLIZE SUNCOKRETOVOG ULJA U PRISUSTVU CaO/ γ -Al₂O₃

Radi ilustracije, slika 7.25 prikazuje tipičnu promenu sastava reakcione smeše u toku reakcije metanolize suncokretovog ulja u prisustvu katalizatora CaAl_50NO₃_2h_475, koja je izvedena pri sledećim reakcionim uslovima: koncentracija CaO (u odnosu na ulje) 0,51 %, molski odnos methanola i ulja 12:1, temperature 60 °C i brzina mešanja 900 min⁻¹. Pri identičnim eksperimentalnim uslovima, γ -Al₂O₃ ne pokazuje katalitičku aktivnost u reakciji metanolize suncokretovog ulja. Na početku reakcije brzina sinteze MEMK je mala, nakon čega se naglo povećava, između četvrtog i petog časa se smanjuje i na kraju se uspostavlja ravnoteža, kada je sadržaj MEMK konstantan. Ekvivalentno nastanku MEMK, sadržaj TAG se smanjuje, najpre sporo, a zatim značajno brže, da bi na kraju bila dostignuta ravnoteža. Sadržaj međuproizvoda, MAG i DAG, u svakom trenutku reakcije je mali (ne prelazi 1,5 %). Zavisnost sadržaja MEMK od vremena reakcije ima sigmoidalni izgled, što ukazuje da je limitirajuća faza reakcije prenos mase TAG u početnom period reakcije [68, 206, 214]. Ograničenja u prenosu mase javljaju se kao posledica male raspoložive aktivne specifične površine katalizatora u trofaznom sistemu (čvrsta faza - katalizator i dve nemešljive tečne faze - TAG i metanol) u početnim stupnjevima reakcije [66]. Ova ograničenja u prenosu mase zavise od stvaranja emulzije metanola u ulju i sinteze MEMK koji, delujući kao kosolvent, povećavaju mešljivost ulja i metanola [254]. Oba faktora povećavaju međufaznu površinu tečnost-tečnost, a time i učestalost prolaskačestica katalizatora kroz nju, što povećava raspoloživu aktivnu površinu katalizatora [255], a time i brzinu prenosa mase TAG i brzinu reakcije metanolize [254]. U tom stupnju reakcije, kada prenos mase TAG prestaje da biva limitirajući faktor, hemijska reakcija počinje da kontroliše ukupnu brzinu reakcije.



Slika 7.25 Promena sastava reakcione smeše sa napredovanjem reakcije metanolize suncokretovog ulja katalizovane CaAl₅₀NO₃2h₄₇₅ (koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje) - 0,51 %, molski odnos metanola i ulja - 12:1, 60 °C, 900 min⁻¹; ■ – MEMK, ▲ - MAG, ● - DAG, ▼ - TAG)

7.3.2.2 ANOVA U OPTIMIZACIJI REAKCIONIH USLOVA

Metanoliza suncokretovog ulja upotrebom katalizatora CaO/ γ -Al₂O₃ (CaAl₅₀NO₃2h₄₇₅) u šaržnom reaktoru sa mešanjem optimizovana je primenom centralnog kompozitnog rotabilnog plana sa tri faktora u kombinaciji sa metodom odzivne površine. Faktori i primenjeni nivoi prikazani su u tabeli 6.5, a eksperimentalno određeni sadržaji MEMK za usvojenu matricu eksperimenata prikazani su u tabeli 7.10.

Kvalitet dobijenog statističkog modela, kao statističke značajnosti ispitivanih faktora i njihovih međusobnih interakcija, kao i odstupanja od modela procenjivan je metodom ANOVA. Pri statističkoj proceni značajnosti faktora i njihovih interakcija na sadržaj MEMK korišćene su vrednosti Fišerovog kriterijuma (F -vrednost, *Ronald Fisher*) i odstupanja od modela (p -vrednost). Prema teoriji, veća F -vrednost podrazumeva veću značajnost tog faktora. Vrednosti p manje od 0,05 ukazuju na značajne faktore i njihove interakcije pri nivou poverenja od 95 %. Prema rezultatima statističke analize eksperimentalnih rezultata (tabela 7.11) može se zaključiti da kodirani faktori, molski odnos metanola i ulja (A), interakcija molskog odnosa i koncentracije katalizatora (CaO) (AB) i kvadrat molskog odnosa metanola i

ulja (A^2) imaju zanemarljiv statistički značaj na sadržaj MEMK. Najveći uticaj na sadržaj MEMK ima vreme reakcije, što je vidljivo prema najvećoj F -vrednosti, dok je malo manji uticaj koncentracije aktivne vrste (CaO) u katalizatoru. Od kvadratnih individualnih faktora, kvadrat koncentracije aktivne vrste u katalizatoru ima najveći uticaj na sadržaj MEMK, a ukupno gledano njegovo mesto je treće po uticaju. Četvrti po uticaju je faktor kvadrata vremena reakcije (C^2), dok su uticaji ostalih faktora manji.

Tabela 7.10 Sadržaji MEMK u eksperimentima izvedenim prema matrici RSM CCD

Redni broj	Kodirani faktor			Nekodirani faktor			Sadržaj MEMK, %		MRPD, %
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	Aktuelni	Model ^a	
1	-1	-1	-1	9	0,3	3	20,3	18,9	6,9
2	1	-1	-1	15	0,3	3	4,1	4,0	3,0
3	-1	1	-1	9	0,7	3	78,0	79,6	2,1
4	1	1	-1	15	0,7	3	59,0	64,7	9,7
5	-1	-1	1	9	0,3	7	75,3	74,9	0,6
6	1	-1	1	15	0,3	7	94,0	87,3	7,1
7	-1	1	1	9	0,7	7	98,1	93,2	5,0
8	1	1	1	15	0,7	7	98,9	105,6	6,7
9	-1,68	0	0	7	0,5	5	91,8	94,9	3,4
10	1,68	0	0	17	0,5	5	96,1	92,8	3,4
11	0	-1,68	0	12	0,164	5	9,0	14,2	57,8
12	0	1,68	0	12	0,836	5	86,0	80,7	6,2
13	0	0	-1,68	12	0,5	1,64	24,2	20,8	14,1
14	0	0	1,68	12	0,5	8,36	99,0	102,3	3,3
15	0	0	0	12	0,5	5	98,5	93,9	4,7
16	0	0	0	12	0,5	5	96,2	93,9	2,4
17	0	0	0	12	0,5	5	89,9	93,9	4,4
18	0	0	0	12	0,5	5	98,1	93,9	4,3
19	0	0	0	12	0,5	5	96,5	93,9	2,7
20	0	0	0	12	0,5	5	84,0	93,9	11,8

^a Za izračunavanje korišćena je redukovana regresiona jednačina

Kada se sagledava ceo model F -vrednost iznosi 61,75, a p -vrednost je manja od 0,0001, što ovaj model kvalifikuje kao statistički značajan u okviru nivoa poverenja od 95 %. To bi značilo da je veoma mala verovatnoća da šum može uticati na iznos modelovane varijanse. Da

bi se procenilo koliko na grešku predviđanja dobijenog modela utiče nedostatak odabranog fitovanja podataka, treba analizirati vrednost odstupanja od modela. F -vrednost odstupanja od modela iznosi 1,19, dok p -vrednost iznosi 0,427, što znači da odstupanje od modela nije statistički značajno u odnosu na čistu grešku modela, tj. ukazuje da model zadovoljavajuće fituje eksperimentalne podatke.

Tabela 7.11 Rezultati ANOVA analize

Izvor promene	Suma kvadrata	Stepeni slobode	Srednja kvadratna vrednost	F -vrednost	p -vrednost
Model	20.052,06	9	2.228,01	61,75	< 0,0001
A (molski odnos)	5,23	1	5,23	0,14	0,712
B (koncentracija katalizatora (CaO))	5.332,37	1	5.332,37	147,79	< 0,0001
C (vreme reakcije)	8.009,88	1	8.009,88	222,01	< 0,0001
AB	53,46	1	53,46	1,48	0,252
AC	374,28	1	374,28	10,37	0,0092
BC	899,73	1	899,73	24,94	0,0005
A^2	$1,052 \cdot e^{-4}$	1	$1,052 \cdot e^{-4}$	0,000006	0,999
B^2	3.885,45	1	3.885,45	107,69	< 0,0001
C^2	1.883,74	1	1.883,74	52,21	< 0,0001
Čista greška	164,85	5	32,97		
Odstupanje od modela	195,94	5	39,19	1,19	0,427
Ukupna korekcija	20.412,85	19			

* Tamna polja označavaju statistički beznačajne faktore ($p < 0,05$).

Koeficijent determinacije i korigovani koeficijent determinacije (\bar{R}_{adj}^2) iskazuju meru kvaliteta korelisanih podataka. Vrednosti bliske jedinici, kao što je slučaj u ovom modelu (tabela 7.12), znače da je odstupanje predviđenih podataka od eksperimentalno dobijenih veoma malo. Regresioni model predviđa 98,2 % varijacija u sadržaju MEMK, dok je samo 1,8 % ovih varijacija uslovljeno ostalim nekontrolisanim faktorima. Veliki prediktivni kapacitet modela izražen je preko predviđenog koeficijenta determinacije (R_{pred}^2), vrednosti koja je, takođe, bliska jedinici (0,91). Upoređujući opseg predviđenih vrednosti u eksperimentalnim tačkama sa prosečnom greškom predviđanja dobija se još jedan parametar

ocene kvaliteta modela. Vrednost adekvatne preciznosti modela iznosi 22,7, što je znatno veće od kritične vrednosti (4), zbog čega je model dobar za predviđanje u odabranom prostoru. Pošto je vrednost koeficijenta varijacije (8,02 %) manja od 10 %, model se smatra reproduktivnim [256].

Tabela 7.12 Ostali statistički pokazatelji kvaliteta modela

Standardno odstupanje	6,01	Koeficijent determinacije, R^2	0,982
Koeficijent varijacije, %	8,0	Prilagođeni koeficijent determinacije, \bar{R}_{adj}^2	0,966
Adekvatna preciznost	22,7	Predviđeni koeficijent determinacije, R_{pred}^2	0,913

7.3.2.3 MODELOVANJE PROCESA PRIMENOM VIŠESTRUKA REGRESIJE

Analiza eksperimentalno dobijenih vrednosti sadržaja MEMK urađena je primenom modela višestruke regresije koji odgovara polinomnoj jednačini drugog reda:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (7.1)$$

gde je: y - odgovor ili odziv (zavisna promenljiva, tj. sadržaj MEMK), b_0 - koeficijent regresije, b_{ii} - linearni i kvadratni koeficijenti regresije, b_{ijk} - koeficijent dvoparametarske i troparametarske interakcije ($i, j, k = 1, 2, 3$), a x_i - faktori (nezavisne promenljive, tj. molski odnos metanola i ulja A , koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na masu ulja) B i vreme reakcije C , redom).

Broj stepeni slobode ovog modela iznosi 9, što i određuje broj članova regresione jednačine. Međutim, izbacivši statistički neznačajne faktore i uvrštavanjem člana b_1x_1 zbog hijerarhije modela, broj stepeni slobode svodi se na 7. Na osnovu ANOVA analize iz modela su izbačeni sledeći članovi: $b_{12}x_1x_2$, $b_{11}x_1^2$ i $b_{123}x_1x_2x_3$. Modifikovani oblik regresione jednačine korišćen za ispitivanje uticaja procesnih faktora i njihovih interakcija u ovom radu dat je jednačinom:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (7.2)$$

Parametri ovog modela drugog reda određeni su višestrukom nelinearnom regresijom korišćenjem kodiranih i nekodiranih faktora i dobijenog eksperimentalnog sadržaja MEMK. Redukovana jednačina modela sa kodiranim faktorima data je sledećim izrazom:

$$MEMK = 93,87 - 0,62 \cdot A + 19,76 \cdot B + 24,22 \cdot C + 6,84 \cdot A \cdot C - 10,61 \cdot B \cdot C - 16,42 \cdot B^2 - 11,43 \cdot C^2 \quad (7.3)$$

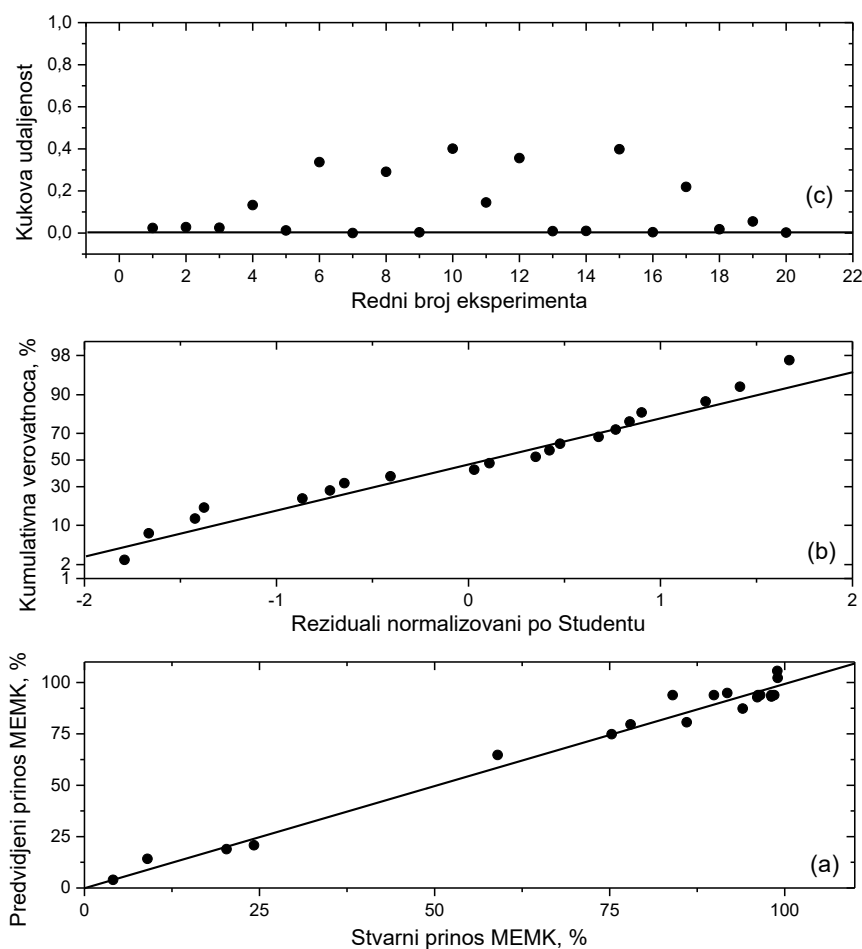
Redukovana jednačina modela sa aktuelnim faktorima prikazana je sledećim izrazom:

$$MEMK = -185,56 - 5,91 \cdot A + 641,87 \cdot B + 40,27 \cdot C + 1,14 \cdot A \cdot C - 26,51 \cdot B \cdot C - 410,50 \cdot B^2 - 2,86 \cdot C^2 \quad (7.4)$$

Statistički pokazatelji kvaliteta redukovano modela su: $R^2 = 0,98$, $\bar{R}_{adj}^2 = 0,97$, $R_{pred}^2 = 0,93$, koeficijent varijacije 7,8 % i adekvatna preciznost 27,4. Važno je napomenuti da je dobijeni model validan samo u razmatranom opsegu eksperimentalnih uslova. Prema modelu (jednačina 7.3), koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje) u katalizatoru, vreme reakcije i međusobna interakcija molskog odnosa metanola i ulja i vremena reakcije imaju pozitivan uticaj na sadržaj MEMK. Dok, ostali članovi modela, molski odnos metanola i ulja, međusobna interakcija koncentracije aktivne vrste u katalizatoru i vreme reakcije i kvadratni članovi koncentracije i vremena reakcije imaju negativan uticaj na sadržaj MEMK.

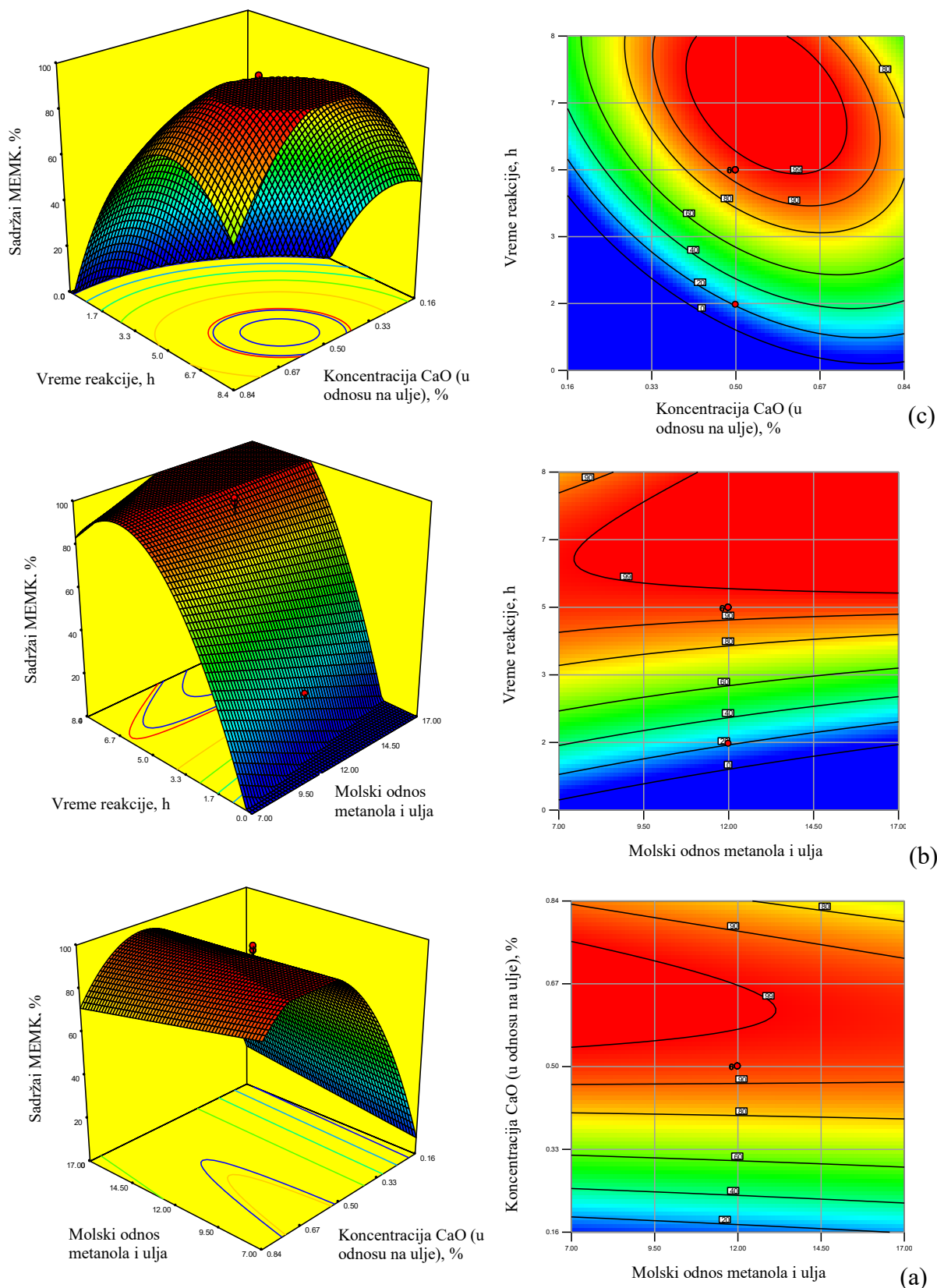
Za ocenu adekvatnosti modela polinoma drugog reda za sadržaj MEMK iskorišćeni su dijagnostički grafici prikazani na slici 7.26. Grafički prikaz statističke analize poređenja stvarnih vrednosti sadržaja MEMK i vrednosti dobijenih primenom redukovano regresionog modela dat je na slici 7.26 (a). Odstupanje proračunatih vrednosti po modelu i eksperimentalnih vrednosti sadržaja MEMK, na osnovu 20 podataka, iznosi $\pm 8,0$ %. Adekvatnost modela se može ispitati i analizom normalnosti raspodele ostataka (slika 7.26 (b)). Ostaci, koji su normalizovani po Studentu u odnosu na standardna odstupanja, fitovani su funkcijom normalne raspodele. Kao što se sa slike 7.26 (b) vidi kumulativna verovatnoća normalizovanih ostataka je blizu prave linije i ravnomerno raspoređena oko nje, što ukazuje da su rezultati ANOVA validni, jer ne postoji problem normalnosti raspodele ostataka. Podaci za Kukovu udaljenost (*Dennis Cook*) nalaze se ispod granične vrednosti od 0,8, odnosno sve vrednosti su smeštene u intervalu od 0 do 0,4 (slika 7.26 (c)), tako da nema netipičnih vrednosti („autlajera“) u setu eksperimentalnih podataka za sadržaj MEMK. Ovo ukazuje na adekvatnost modela, jer nijedna tačka modela ne mora biti dodatno proveravana, a odabrane

eksperimentalne tačke adekvatno opisuju sve regione u odabranim eksperimentalnim granicama.



Slika 7.26 Statistička analiza: (a) poređenje stvarnih i predviđenih sadržaja MEMK, (b) ocena normalne raspodele ostataka i (c) Kukova udaljenost

Slika 7.27 (a), (b) i (c) prikazuje površine odziva i konture sadržaja MEMK u funkciji od početnog molskog odnosa metanola i ulja, vremena reakcije i koncentracije katalizatora (CaO u odnosu na masu ulja) pri konstatnim sledećim procesnim faktorima: vreme reakcije 5 h, koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje) 0,5 % i molski odnos metanola i ulja 12:1. Pored slikovite simulacije kretanja sadržaja MEMK od različitih procesnih faktora, ovi grafici omogućavaju i određivanje optimalnih reakcionih uslova pri kojima se postiže maksimalni sadržaj MEMK. Konturni, dvodimenzioni dijagrami daju uvid u međusobne interakcije između posmatranih promenljivih i omogućavaju određivanje njihovih interakcija i optimalnog nivoa.



Slika 7.27 Odzivna površina i kontura sadržaja MEMK dobijena korišćenjem RSM CCD ($\text{CaAl}_2\text{O}_7/\text{NO}_3^-$, 2h, 475, 60 °C, 900 min^{-1} , (a) vreme reakcije - 5 h, (b) koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje) - 0,5 %, (c) molski odnos metanola i ulja - 12:1)

RSM analizom zaključuje se da molski odnos metanola i ulja ima veoma mali uticaj na sadržaj MEMK, dok je uticaj vremena reakcije i koncentracije aktivne vrste u katalizatoru mnogostruko značajnije. Ovi rezultati generalno su u saglasnosti sa literaturnim rezultatima u kojima su korišćeni komparativni katalizatori ^{xvii}. Sagledavajući uticaj vremena reakcije i koncentracije aktivne vrste katalizatora primetno je povećanje sadržaja MEMK sa povećanjem njihovih vrednosti sve do nekog nivoa, nakon čega sadržaj MEMK ostaje nepromenjen ili se smanjuje.

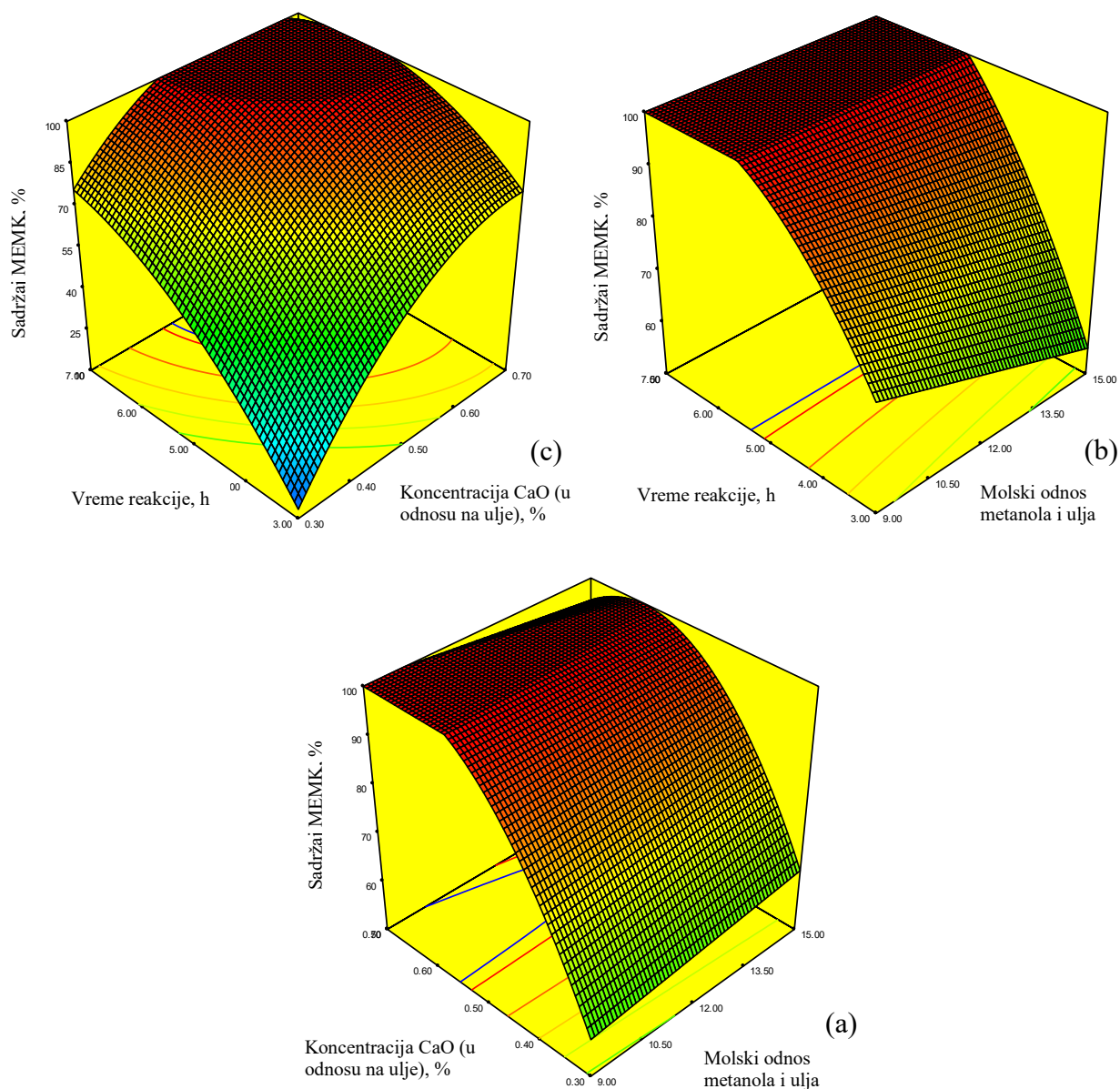
Pri konstantnom vremenu reakcije (5 h) (slika 7.27 (a)) maksimalni sadržaj MEMK se dobija pri molskom odnosu metanola i ulja manjem od 13,15:1 i koncentraciji katalizatora (CaO) u opsegu 0,54 - 0,75 %. Sa porastom koncentracije katalizatora (CaO) do oko 0,62 %, pri konstantnom vremenu reakcije, sadržaj MEMK se brzo povećava gde je prisutan poluelipsasti plato, koji sa daljim povećanjem koncentracije vodi smanjenju sadržaja MEMK. U ovom slučaju evidentno je da je uticaj molskog odnosa metanola i ulja na sadržaj MEMK mali jer maksimalna vrednost sadržaja ni za jedan molski odnos ne pada ispod 96,5 %.

Pri konstantnoj koncentraciji katalizatora (0,5 % CaO u odnosu na ulje) (slika 7.27 (b)) maksimalni sadržaji MEMK dobijaju se gotovo pri svim analiziranim molskim odnosima metanola i ulja, a za vremena reakcije veća od 5,36 h. Samo za najniže molske odnose metanola i ulja maksimalni sadržaji MEMK se ne dostižu ni za maksimalno istraživano vreme reakcije od 8,36 h. Pri tim najnižim molskim odnosima uočljivo je dostizanje lokalnog maksimalnog sadržaja MEMK (za 6,3 h). Mali uticaj molskog odnosa metanola i ulja na sadržaj MEMK očigledan je jer ni za jednu njegovu vrednost sadržaj ne pada ispod 98 %.

Pri konstantnom molskom odnosu metanola i ulja (12:1) (slika 7.27 (c)) maksimalni sadržaji MEMK (≥ 99 %) postižu se sa koncentracijama katalizatora (CaO) u opsegu 0,40 - 0,72 %, dok je minimalno vreme reakcije 4,91 h. Sa porastom vremena reakcije sadržaj MEMK neprekidno raste do dostizanja maksimalne vrednosti pri kojoj se uočava elipsasti plato maksimalne vrednosti sadržaja MEMK. Porast količine aktivne vrste katalizatora ima u početku pozitivan efekat na sadržaj MEMK, nakon koncentracije veće od 0,4 % prisutan je, već pomenuti, elipsasti plato maksimalnog sadržaja MEMK, a pri većim koncentracijama aktivne vrste katalizatora od 0,72 % sadržaj MEMK opada gotovo jednakom brzinom kojom je i rastao u prvom delu. Ovakav odziv posledica je negativnog uticaja interakcije vremena

^{xvii} Videti poglavlje 5.3.

reakcije i koncentracije katalizatora (CaO) na sadržaj MEMK (jednačine 7.3 i 7.4), koji pod određenim uslovima dovodi do njegovog smanjenja.



Slika 7.28 Odzivna površina sadržaja MEMK dobijena korišćenjem RSM CCD za optimalne reakcione uslove ((a) vreme reakcije - 5,3 h, (b) koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje) - 0,52 %, (c) molski odnos metanola i ulja - 11,44:1) i katalizator $\text{CaAl}_5\text{NO}_3_2\text{h}_475, 60\text{ }^\circ\text{C}, 900\text{ min}^{-1}$.

Opadanje sadržaja MEMK sa povećanjem vremena reakcije, nakon dostizanja ravnotežnog stanja, može se dovesti u vezu sa odigravanjem povratne reakcije [221]. Ovakav uticaj koncentracije katalizatora primetili su i drugi istraživači prilikom ispitivanja reakcije metanolize u prisustvu sličnih katalizatora [10, 72]. Objašnjenje se može potražiti u povećanju otpora prenosa mase trofaznog sistema (dve nemešljive tečnosti i čvrst katalizator) [72]. Viša

koncentracija katalizatora može dovesti do povećanja viskoznosti reakcione smeše, što za posledicu ima povećanje otpora prenosu mase. Sa druge strane, pri malim koncentracijama katalizatora brzina reakcije je mala, pa time i sadržaj MEMK. Ovim se može objasniti pojava platoa maksimalnog sadržaja otprilike na sredini intervala korišćene koncentracije aktivne vrste katalizatora (slika 7.27 (c)).

Prema modelu (jednačine 7.3 i 7.4), optimalni uslovi šaržne metanolize jestivog suncokretovog ulja katalizovane $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ su: molski odnos metanola i ulja 11,44:1, koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje) 0,52 % i vreme reakcije 5,3 h (za temperaturu reakcije 60 °C, mešanje 900 min⁻¹ i katalizator CaAl_50NO₃_2h_475). Pri ovim reakcionim uslovima postiže se najveći sadržaj MEMK od 99 %. Na slici 7.28 prikazana je površina odziva sadržaja MEMK pri optimalnim uslovima izvođenja reakcije. Slika 7.28 (a) prikazuje površinu odziva sadržaja MEMK pri optimalnom vremenu izvođenja reakcije (5,3 h). Slika 7.28 (b) prikazuje površinu odziva pri optimalnoj koncentraciji katalizatora (0,52 % CaO u odnosu na ulje), dok je površina odziva sadržaja MEMK pri optimalnom molskom odnosu metanola i ulja (11,44:1) prikazana na slici 7.28 (c).

7.3.3 KINETIČKA ISPITIVANJA I MODELOVANJE ŠARŽNE METANOLIZE

Za opisivanje kinetike reakcije metanolize biljnih ulja u prisustvu katalizatora baziranih na CaO korišćeni su različiti kinetički modeli [257]. Neki autori smatraju da se red reakcije menja od nultog do prvog reda sa napredovanjem reakcije zbog promene mehanizma reakcije [66]. Promena mehanizma je objašnjena poboljšanjem mešljivosti reaktanata sa povećanjem koncentracije novonastalih estara, čime se smanjuju otpori međufaznom prenosu mase i ubrzava se reakcija. Autori se slažu da je kontrola reakcije uslovljena masenoprenosnim ograničenjima i hemijskom reakcijom [257], zbog čega se često kinetički model deli na dva regiona, što usložnjava analizu.

Cilj modelovanja kinetike u ovom radu je bio upotreba što jednostavnijeg modela kojim bi se opisala kinetika reakcije metanolize sa zadovoljavajućom tačnošću. Najnovija istraživanja potvrđuju da jednostavni modeli koji uključuju promenljivi reakcioni mehanizam i otpor prenosu mase TAG daju odlične rezultate [66, 206, 254-258].

Modelovanje kinetike reakcije metanolize suncokretovog ulja u prisustvu $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kao katalizatora u šaržnom reaktoru sa mešanjem urađeno je korišćenjem modela koji je

predložila Miladinović sa saradnicima [66, 258]. Opravdanost za primenu ovog modela jeste dobro slaganje eksperimentalnih podataka i izračunatih vrednosti promene koncentracije TAG i MEMK u toku reakcije metanolize. Pomenuti kinetički model testiran je za još neke katalizatora bazirane na CaO, i u svim slučajevima dao je veoma dobre rezultate [254]. Detaljna teorijska razmatranja ovog kinetičkog modela data su u radovima [66, 221].

Usvojeni model se predstavlja sledećom diferencijalnom jednačinom:

$$\frac{dX_{TAG}}{dt} = k_{app} \cdot \frac{(1-X_{TAG}) \cdot (C_{MEMK}^0 + 3 \cdot C_{TAG}^0 \cdot X_{TAG})}{K + C_{TAG}^0 \cdot (1-X_{TAG})} \quad (7.5)$$

gde su: X_{TAG} – stepen konverzije TAG, k_{app} – prividna konstanta ukupne brzine reakcije, C_{MEMK}^0 – hipotetička početna koncentracija MEMK koja odgovara početnoj dostupnoj aktivnoj površini katalizatora, C_{TAG}^0 - početna koncentracija TAG i K – parameter modela kojim se definiše afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora. Model je razvijen uz uvažavanje sledećih pretpostavki [66, 221]:

- a) Idealno mešanje reakcione smeše.
- b) Zanemarljiv uticaj homogene katalize. Reakcija se odigrava između metoksidnih jona, koji su adsorbovani na aktivnim mestima na površini čestica katalizatora i molekula acilglicerola, koji se nalaze u tečnoj reakcionoj smeši blizu aktivnih mesta katalizatora.
- c) Prenos mase i adsorpcija metanola na površini katalizatora ne limitira ukupnu brzinu reakcije.
- d) Promena sadržaja MEMK sa napredovanjem reakcije ima sigmoidalni izgled, što je karakteristika reakcija sa promenljivim mehanizmom, autokatalitičkih i reakcija u kojima je prenos mase limitirajući stupanj.
- e) Na ukupni prenos mase najveći uticaj ima ograničenje prenosa mase TAG, gde je brzina reakcije u početnom periodu nultog reda, a sa napredovanjem reakcije koncentracija TAG se smanjuje i reakcija je prvog reda.
- f) Unutrašnja difuzija katalizatora ne limitira proces, jer je material mezoporozan sa prosečnim prečnikom pora reda veličine većim od najvećeg molekula u reakcionoj smeši.^{xviii}
- g) Brzina desorpcije i prenosa mase proizvoda sa površine katalizatora na limitira ukupnu brzinu procesa.

^{xviii} Videti poglavlje 3.6.

- h) Koncentracija katalizatora je konstantna. Slobodne masne kiseline nisu prisutne u jestivom suncokretovom ulju, tako da se proces njihove neutralizacije kao sporedni proces metanolize ne razmatra. Reakcija se tako vodi da procesa saponifikacije nema, te se on zanemaruje.

Kinetički parametri (k_{app} , C_{MEMK}^0 i K) usvojenog modela (jednačina 7.5) su određivani nelinearnom regresijom primenom računarskih programa *Origin* i *Polymath*. Optimalne vrednosti parametara izračunate su minimiziranjem funkcije cilja pomoću Levenberg-Marquardovog algoritma (*Levenberg-Marquardt*).

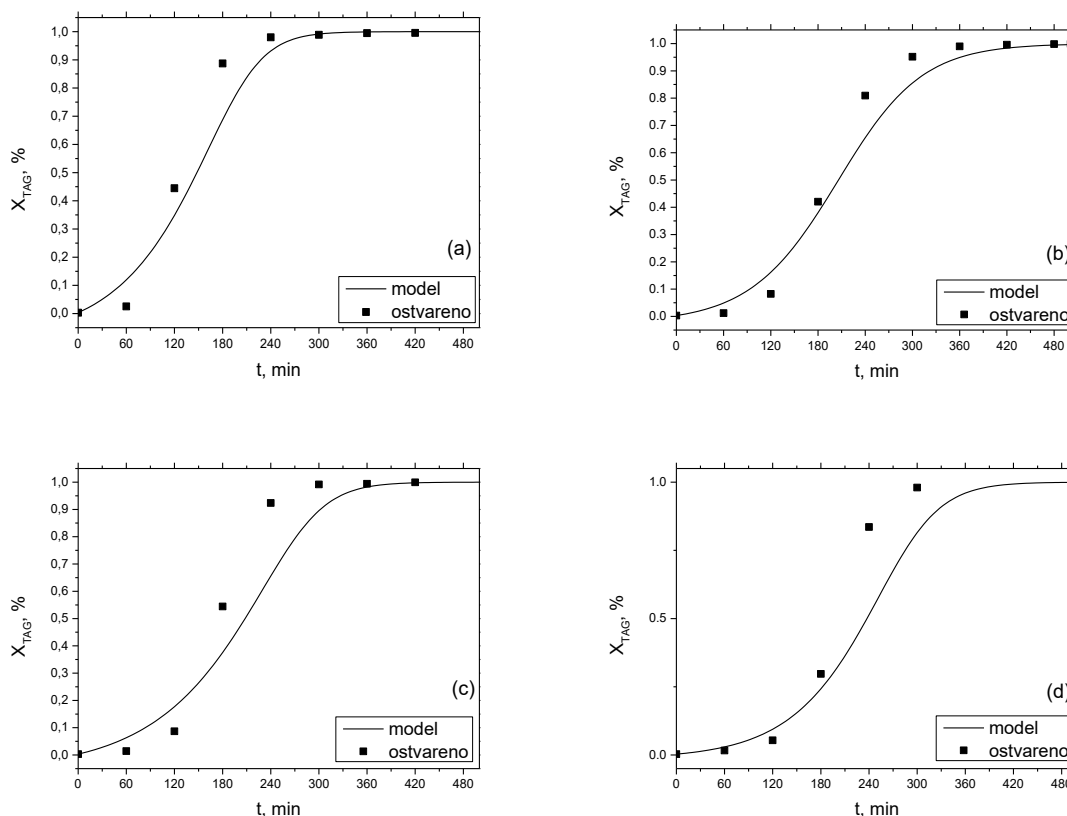
Vrednosti kinetičkih parametara reakcije metanolize izvedene u šaržnim uslovima prikazani su u tabeli 7.13. Na prvi pogled ne uočava se pravilnost promene vrednosti kinetičkih parametara sa promenom molskog odnosa metanola i ulja i koncentracije katalizatora. Vrednosti prividne konstante brzine reakcije su približno jednake za sve slučajeve, što nije iznenađenje ako se znaju rezultati prethodno urađene optimizacije primenom CCD u kombinaciji sa RSM.^{xix} Statistička analiza je pokazala da na brzinu reakcije i konverziju MEMK najmanji uticaj ima molski odnos metanola i ulja, te su stoga mala variranja k_{app} sa promenom molskog odnosa očekivana. Hipotetička početna koncentracija MEMK veća je u slučajevima kada je veća koncentracija katalizatora. Ta pojava se može objasniti većom dostupnom katalitičkom površinom usled veće koncentracije katalizatora. Ovakvo ponašanje parametra C_{MEMK}^0 primećeno je i u slučaju drugih kalcijumovih jedinjenja (čist CaO, negašeni kreč, Ca(OH)₂ i mešoviti oksid CaO·ZnO) [254]. Parametar modela koji odražava meru afiniteta TAG prema aktivnim centrima katalizatora najveći je pri molskom odnosu 12:1. Veći afinitet sirovine u reakciji transesterifikacije prema aktivnim centrima katalizatora na kojima se odigrava katalitička reakcija znači veću ukupnu brzinu reakcije. Statistička analiza pokazala je da je optimalni molski odnos metanola i ulja za ove reakcione uslove 11,44:1, što je najbliže vrednosti 12:1, a optimalna količina katalizatora je 0,52 %. Sve ovo govori da je od svih analiziranih molskih odnosa i koncentracija katalizatora (tabela 7.13) najveća brzina reakcije za molski odnos 12:1 i količinu 0,5 %, što je podržano najvećom vrednošću kinetičkog parametra K .

^{xix} Videti poglavlje 7.3.2.

Tabela 7.13 Vrednosti kinetičkih parametara (k_{app} , C_{MEMK}^0 , K) šaržnog procesa (60 °C, 900 min⁻¹)

Molski odnos metanola i ulja	Koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje), %	k_{app} , min ⁻¹	C_{MEMK}^0 , mol dm ⁻³	K , mol dm ⁻³
9:1	0,7	0,010	0,219	0,517
12:1	0,5	0,098	0,049	7,656
15:1	0,7	0,010	0,111	0,368
17:1	0,5	0,018	0,025	0,665

Provera kvaliteta usvojenog kinetičkog modela izvršena je poređenjem izračunatih i ostvarenih vrednosti stepena konverzije TAG (slika 7.29). Koeficijent determinacije, kao pokazatelj reprezentativnosti regresije, u svim slučajevima je veći od 0,94. Ovako visoka vrednost koeficijenta determinacije pokazuje da su ostvarene vrednosti stepena konverzije TAG dobro determinisane usvojenim kinetičkim modelom.



Slika 7.29 Poređenje stepena konverzije TAG izračunatih primenom kinetičkog modela sa eksperimentalno dobijenim podacima (šaržni proces; molski odnos metanola i ulja i koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje), redom: 6:1, 0,7 % (a), 12:1, 0,5 % (b), 15:1, 0,7 % (c) i 17:1, 0,5 % (d))

7.4 KONTINUALNA METANOLIZA

Istraživanja u kontinualnom cevnom reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora obuhvatila su sledeće analize:

- a) uticaja eksterne difuzije na reakciju,
- b) uticaja molskog odnosa metanola i ulja i vremena zadržavanja reakcione smeše na sadržaj MEMK,
- c) masenog bilansa za reaktor i
- d) trajnosti katalizatora.

7.4.1 UTICAJ EKSTERNE DIFUZIJE

U laboratorijskim protočnim cevnim reaktorima sa pakovanim slojem zbog malog odnosa prečnika i visine sloja, često se javljaju problemi ograničenja izazvanih otporom difuziji u šupljinama sloja čestica (tzv. eksterna difuzija). Klipno proticanje reakcione smeše kod ovog tipa reaktora veoma je važno sa stanovišta objašnjenja reakcionih kinetičkih parametra. Stoga postoji niz praktičnih kriterijuma jednostavnih za proveru, čije zadovoljenje dozvoljava zanemarivanje gradijenata (koncentracije, brzine ili temperature) u radialnom pravcu [259]. Kriterijumi za usvajanje idealnog klipnog proticanja tečnih reaktanata kroz cevni reaktor sa nepokretnim slojem punjenja su sledeći [259]:

- a) prečnik reaktora mora biti bar 10 puta veći od prečnika katalizatora i
- b) visina reaktora mora biti bar 100 puta veća od prečnika katalizatora.

Kod međufaznih sistema tečno-čvrsto temperaturni gradijent veoma retko je limitirajući faktor, tako da on nije bio ni razmatran [259]. Znajući dimenzije reaktora i katalizatora u ovom radu,^{xx} zadovoljenost uslova za klipno strujanje reakcione smeše je na granici. Da bi se isključila i eksterna difuzija kao limitirajući faktor, urađen je dijagnostički test kojim se proverava da li je konverzija u reaktoru pri bilo kojoj zapreminskoj brzini ($S=1/\tau$) nezavisna od linearne brzine kroz sloj katalizatora [259]. Test se izvodi konsektivnim povećavanjem protoka reakcione smeše i zapremine sloja katalizatora, dok je relativna masa katalizatora, tj. Vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru održavana konstantnom. Ukoliko ne postoji

^{xx} Videti poglavlja 6.1 i 6.4.1.

značajna eksterna difuzija, pri ovakvoj promeni reakcionih uslova konverzija reaktanata je konstantna.

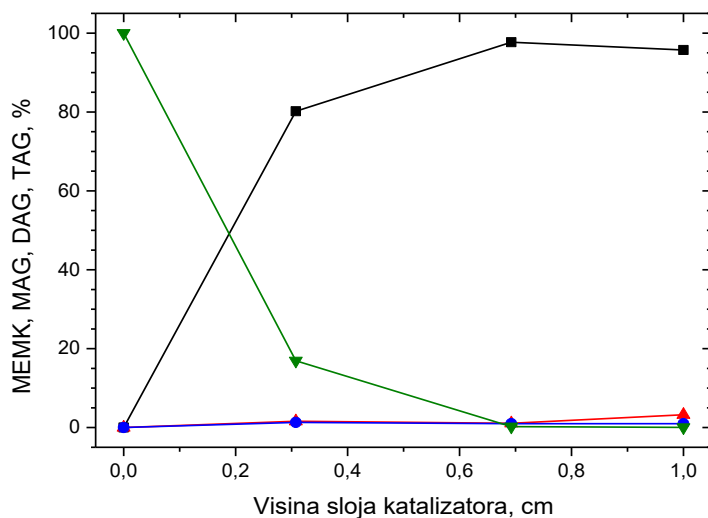
Uticaj eksterne difuzije na sadržaj MEMK u reakcionoj smeši koja izlazi iz reaktora različite debljine sloja čestica katalizatora i različitim protocima reakcione smeše, ali pri istom vremenu zadržavanja 4,2 h, što odgovara konstantnoj specifičnoj zapreminskoj brzini (LSHV - *liquid hourly space velocity*) $0,24 \text{ h}^{-1}$ ^{xxi}, istraživana je na temperaturi 60 °C i molskom odnosu metanola i ulja od 18:1. Pri protocima reakcione smeše od 0,05, 0,11 i 0,16 ml min⁻¹ postignuti su sadržaji MEMK u izlaznoj reakcionoj smeši od 98,16 %, 97,93 % i 97,30 %, redom (srednja vrednost $97,80 \pm 0,45$ %). Na osnovu ovog rezultata može se zaključiti da eksterna difuzija nije limitirajući faktor za reakciju metanolize suncokretovog ulja katalizatorom CaO/ γ -Al₂O₃ u primenjenom kontinualnom reaktorskom sistemu.

7.4.2 UTICAJ MOLSKOG ODNOSA METANOLA I ULJA I VREMENA ZADRŽAVANJA REAKCIONE SMEŠE NA SADRŽAJ MEMK

7.4.2.1 ANALIZA SASTAVA REAKCIONE SMEŠE PO VISINI PROTOČNOG REAKTORA

Promena sastava reakcione smeše pri reakciji metanolize suncokretovog ulja po visini protočnog cevnog reaktora sa nepokretnim slojem katalizatora CaAl₅₀NO_{3_2h_475} prikazana je na slici 7.30. Sadržaj MEMK od ulaza u reaktor se povećava, da bi u poslednjoj trećini visine reaktora reakcioni sistem ušao u ravnotežu, gde je sadržaj MEMK nešto veći od 98 %. Ova vrednost je veća od prosečnog sadržaja MEMK ostvarenog u šaržnom reaktoru (93,5 %). Pri tome, sadržaji međuproizvoda, MAG i DAG, ne prelaze 1,3 % ni na jednom mestu u reaktoru, dok je ravnotežna koncentracija TAG gotovo zanemarljiva (0,03 %). Profil promene sastava reakcione smeše kontinualnog procesa izgleda slično profilu kod šaržnog procesa. Razlika u odnosu na šaržni proces je u kraćem delu u kojem maseno-prenosna ograničenja limitiraju brzinu reakcije (početni spori deo reakcije). U kontinualnom procesu hemijska reakcija brže počinje da kontroliše brzinu reakciju, uz izraženiji autokatalitički efekat novonastajućih MEMK, tako da je promena mehanizma kontrole reakcije brža uz veći nagib „S-krive”.

^{xxi} Usvojena poroznost slobodno nasutog sloja katalizatora je $\varepsilon = 0,45$ (vrednost između poroznosti sloja uniformnih svera i grumenja). [286-288]

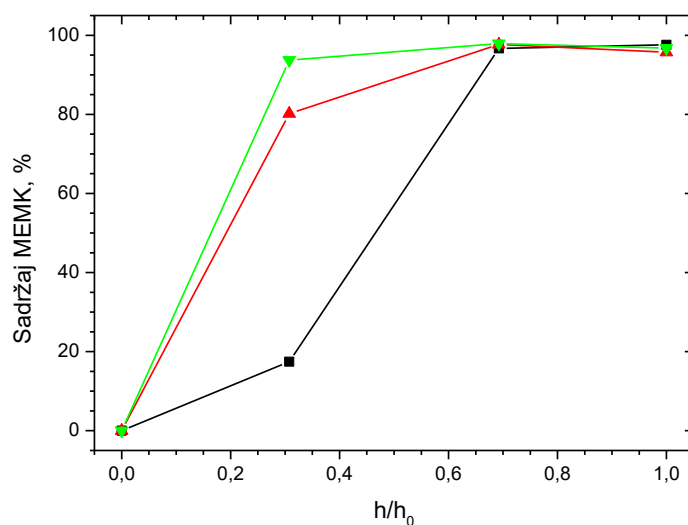


Slika 7.30 Promena sastava reakcione smeše sa visinom nasutog nepokretnog sloja katalizatora CaAl₅₀_NO₃_2h_475 (molski odnos metanola i ulja - 12:1, h₀ - 39 cm, 60 °C, τ - 6 h, LHSV - 0,17 h⁻¹; ■ – MEMK, ▲ - MAG, ● - DAG, ▼ - TAG)

7.4.2.2 UTICAJ MOLSKOG ODNOSA METANOLA I ULJA NA SADRŽAJ MEMK

Promena sadržaja MEMK sa visinom nepokretnog sloja katalizatora, pri različitim molskim odnosima metanola i ulja, a pri konstantnom vremenu zadržavanja reakcione smeše u reaktoru ($\tau = 6$ h), tj. konstantnom LHSV = 0,17 h⁻¹, prikazana je na slici 7.31.

Veći molski odnos metanola i ulja ubrzava reakciju u prvoj trećini sloja katalizatora, tako da se u reakcionom sistemu sa najvećim molskim odnosom (18:1) ravnoteža reakcije dostiže već na oko 1/3 visine sloja. U reakcionim sistemima sa manjim molskim odnosima (12:1 i 6:1) ravnoteža reakcije se dostiže sporije, na oko 2/3 visine sloja katalizatora. Bez obzira na bržu konverziju TAG u početku reakcije pri većim molskim odnosima metanola i ulja svi sistemi su dostigli gotovo identičan maksimalni sadržaj MEMK (> 97 %) na visini oko 2/3 sloja katalizatora. Iako interni difuzioni otpori prenosu mase ne bi trebalo da limitiraju proces (mezoporozni katalizator, cilindričnih pora bez uskih grla i raspodele pora sa srednjim prečnikom reda veličine većim od najvećeg molekula reakcione smeše), čini se da pri malom molskom odnosu (6:1) u početnim fazama reakcije oni više utiču na brzinu reakcije nego kod većih molskih odnosa. Veće količine metanola mogu smanjiti viskozitet reakcione smeše i time olakšati difuziju u porama katalizatora.



Slika 7.31 Uticaj molskog odnosa metanola i ulja na sadržaj MEMK u protočnom reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora (■ - 6:1, ▲ - 12:1, ▼ - 18:1; τ - 6 h, LHSV - $0,17 \text{ h}^{-1}$, h_0 - 39 cm,)

Ovakav uticaj molskog odnosa na brzinu reakcije i dostizanje ravnoteže saglasan je šaržnom procesu, gde su ravnoteža i maksimalni sadržaj dostignuti između 4 – 5 h za bilo koji molski odnos metanola i ulja.

Pri istim reakcionim uslovima i u prisustvu negašenog kreča kao katalizatora Miladinović [221] je za najmanji korišćeni specifični maseni protok dobila identičan uticaj promene molskog odnosa metanola i ulja na brzinu reakcije i sadržaj MEMK. Saglasan uticaj molskog odnosa na konverziju dobio je i Liu (*Liu*) sa saradnicima [229]. Maksimalni sadržaj ($\sim 95 \%$) za 4 h reakcije dobijen je za molske odnose veće od 6:1. Pri molskom odnosu 6:1 postignut je nešto manji sadržaj MEMK (93 %), dok je pri steheometrijskom molskom odnosu metanola i ulja postignut najmanji sadržaj MEMK (79 %). Do povećanja brzine konverzije sa porastom molskog odnosa metanola i ulja došlo je i u drugim protočnim reaktorskim sistemima sa pakovanim slojem katalizatora [260-261]. Objašnjenje za to autori su pronašli u smanjenju viskoznosti ulja sa povećanjem količine metanola, čime se smanjuju međufazni otpori prenosu mase.

7.4.2.3 ODREĐIVANJE OPTIMALNOG VREMENA ZADRŽAVANJA REAKCIONE SMEŠE

U protočnom reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora visine 12 cm, pri molskom odnosu metanola i ulja od 6:1 i sa različitim LHSV ($0,9 \text{ h}^{-1}$, $0,6 \text{ h}^{-1}$ i $0,45 \text{ h}^{-1}$), postignut sadržaj MEMK u svim eksperimentima bio je nezadovoljavajući, manji od 13 %. Zaključak je bio da se mora smanjiti specifična zapreminska brzina reakcione smeše da bi se postigao zadovoljavajući sadržaj MEMK. U istim eksperimentalnim uslovima, samo pri manjoj LHSV ($0,17 \text{ h}^{-1}$) postignuti su sadržaji MEMK u iznosu od 17,5 %, 96,7 % i 97,6 % (pri visini sloja katalizatora od 12 cm, 27 cm i 39 cm, redom). Kako je primenom LHSV od $0,17 \text{ h}^{-1}$ dobijen veoma visok sadržaj MEMK, u sledećem eksperimentu specifična zapreminska brzina je malo povećana. Pri LHSV od $0,24 \text{ h}^{-1}$ i visini sloja katalizatora od 18 cm ostvaren je visok sadržaj MEMK (98,7 %).

Na osnovu ovog poslednjeg rezultata, odgovarajuće vreme zadržavanja reakcione smeše od 4,2 h usvojeno je kao optimalno za reakciju metanolize suncokretovog ulja u protočnom reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7.4.3 KINETIČKA ISPITIVANJA I MODELOVANJE KONTINUALNE METANOLIZE

Imajući u vidu klipno strujanje reakcione smeše kroz protočni reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora i nepostojanje otpora internoj difuziji, za modelovanje kinetike reakcije primenjen je isti model kao i za izvođenje reakcije u šaržnim uslovima:

$$\frac{dX_{TAG}}{d\tau} = k_{app} \cdot \frac{(1-X_{TAG}) \cdot (C_{MEMK}^0 + 3 \cdot C_{TAG}^0 \cdot X_{TAG})}{K + C_{TAG}^0 \cdot (1-X_{TAG})} \quad (7.6)$$

gde je τ – vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru. Jasno je da pretpostavke korišćene u analizi šaržnog procesa važe i za kontinualni proces. Rešavanje jednačine 7.6 i određivanje parametara modela rađeno je istim postupkom koji je korišćen kod modelovanja reakcije metanolize u šaržnim uslovima. Opravdanost za korišćenje istog kinetičkog modela i u šaržnim i u kontinualnim uslovima nalazi se u radovima koje je predstavila Miladinović sa saradnicima, gde se i za šaržni i za kontinualni reaktor koristi isti model (jednačine 7.5 i 7.6, redom) [66, 258].

Tabela 7.14 prikazuje računski određene vrednosti kinetičkih parametara reakcije metanolize u kontinualnim uslovima. Parametar modela kojim se definiše afinitet TAG prema aktivnim centrima katalizatora je konstantan je nezavisno od promene molskog odnosa metanola i ulja. Konstantna vrednost ovog parametra nije iznenađenje jer on najviše zavisi od vrste katalizatora i njegove koncentracije, a u ovim istraživanjima korišćen je istovetan katalizator jednake koncentracije. Prividna konstanta brzine ukupne reakcije raste kako se povećava molski odnos metanola i ulja. Veća količina metanola ubrzava reakciju u početnim delovima sloja katalizatora, tako što doprinosi efikasnijem i frekventnijem nastajanju metoksidnog jona na površini katalizatora, koji je inicijator reakcije metanolize. Ispitivanje uticaja molskog odnosa na sadržaj i brzinu reakcije to i potvrđuje, jer je u donjem delu sloja katalizatora reakcija najbrža pri najvećem molskom odnosu.^{xxii} Na drugoj strani, hipotetička početna koncentracija MEMK koja odgovara početnog dostupnoj aktivnoj površini katalizatora opada sa porastom molskog odnosa metanola i ulja. Uticaj reakcionih uslova na C_{MEMK}^0 parametar nije još uvek jednoznačno objašnjen, što je zaključeno i od strane drugih autora [254]. Primenom negašenog kreča kao katalizatora u skoro identičnim eksperimentalnim uslovima, promena molskog odnosa metanola i ulja ima isti efekat na promenu parametra K i k_{app} , dok parametar C_{MEMK}^0 , suprotno ovom rezultatu, raste sa povećanjem molskog odnosa [221].

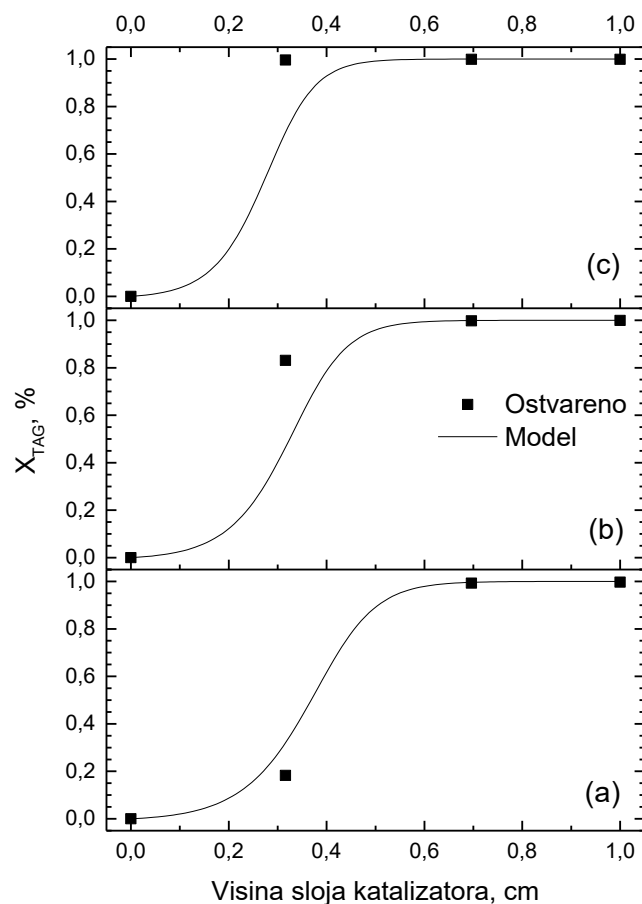
Tabela 7.14 Računske vrednosti kinetičkih parametara (k_{app} , C_{MEMK}^0 , K) kontinualnog procesa (60 °C, LHSV - 0,17 h⁻¹)

Molski odnos metanola i ulja	k_{app} , min ⁻¹	C_{MEMK}^0 , mol dm ⁻³	K , mol dm ⁻³
6:1	0,046	0,021	2
12:1	0,072	0,017	2
18:1	0,114	0,015	2

Provera kvaliteta usvojenog kinetičkog modela izvršena je poređenjem izračunatih i ostvarenih vrednosti stepena konverzije TAG (slika 7.32). Povezanost nelinearne korelacije kinetičkog modela sa ostvarenim eksperimentalnim rezultatima u kontinualnom reaktoru u svim slučajevima može se označiti kao veoma jaka. Koeficijent determinacije u slučajevima molskih odnosa metanola i ulja 6:1 (slika 7.32 (a)), 18:1 (slika 7.32 (b)) i 12:1 (slika 7.32 (c)) ima vrednost 0,99, 0,90 i 0,86, redom. Dobijanjem ovako visokih vrednosti koeficijenata determinacije za sve ispitivane slučajeve može se zaključiti da usvojeni kinetički model dobro opisuje promenu sastava reakcione smeše u reakciji metanolize suncokretovog ulja u

^{xxii} Videti poglavlje 7.4.2.

kontinualnom reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Bolja determinisanost eksperimentalnih rezultata kinetičkim modelom ostvarena je u slučaju izvođenja reakcije u šaržnim uslovima (srednje vrednosti R^2 su 0,96 i 0,92, redom).



Slika 7.32 Poređenje stepena konverzije TAG izračunatih primenom kinetičkog modela sa eksperimentalno dobijenim podacima (kontinualni proces, h_0 - 39 cm, LHSV - $0,17 \text{ h}^{-1}$, molski odnos metanola i ulja: 6:1 (a), 12:1 (b) i 18:1 (c))

7.4.4 MASENI BILANS

Maseni bilans reakcije metanolize suncokretovog ulja u protočnom reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora određivan je za sledeće eksperimentalne uslove: $60 \text{ }^\circ\text{C}$, visina sloja katalizatora 27 cm, vreme zadržavanja reakcione smeše 4,2 h (LHSV = $0,24 \text{ h}^{-1}$), zapreminski protok reakcione smeše $0,11 \text{ ml/min}$ i molski odnos metanola i ulja 6:1. Teorijski očekivane količine proizvoda reakcije izračunate su na osnovu ravnotežnih reakcionih molskih odnosa

(slika 2.1). Prosečne molske mase suncokretovog ulja i MEMK izračunate su prema jednačini 10.1 iz Prilog B. Maseni bilans za gore navedene reakcione uslove prikazan je u tabeli 7.15. Ovim eksperimentom je dobijen visok prinos estarske faze (92,5 %) sa visokim sadržajem MEMK (98,6 %). Ostvareni prinosu MEMK i glicerola u odnosu na teorijski su 90,6 % i 82,4 %, redom.

Tabela 7.15 Maseni bilans (molski odnos metanola i ulja - 6:1, 60 °C, v_{rs} - 0,12 ml min⁻¹, τ - 4,2 h, LHSV - 0,24 h⁻¹)

Masa, g	Eksperiment			Teorijski očekivan prinos, g	Prinos u odnosu na teorijski, %
	Ulaz, g	Izlaz, g	Prinos, %		
Suncokretovo ulje	10,46	0,138	-	-	-
Metanol	2,42	1,36	-	-	-
MEMK	-	9,68	92,54	10,69	90,6
Glicerol	-	0,91	8,70	1,10	82,4

Slične performance (prinos MEMK od 100 %, čistoće 98,9%) pokazao je i negašeni kreć prilikom metanolize suncokretovog ulja u protočnom reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora [262]. U metanolizi suncokretovog ulja katalizovanoj komercijalnim CaO u šaržnom reaktoru sa mešanjem (60 °C, molski odnos metanola i ulja 6:1, 2,5 % CaO u odnosu na ulje) ostvaren je prinos od 93 %, uz sadržaj MEMK od 97,3 % [263].

7.5 MORFOLOŠKE I FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERISTIKE KATALIZATORA NAKON REAKCIJE

Nakon sprovedene šaržne reakcije metanolize suncokretovog ulja, uzorci katalizatora su odvojeni od reakcione smeše ceđenjem, isprani metanolom i bez daljeg tretmana sprovedena je morfološka i fizičko-hemijska analiza uzoraka.

Rezultati Hg-porozimetrije analiziranih katalizatora nakon reakcije prikazani su u tabeli 7.16. Sve morfološke karakteristike korišćenih katalizatora (kumulativna zapremina pora, ukupna površina, prosečni prečnik pora i ukupna poroznost) značajno su manje nego kod svežih katalizatora (tabele 7.2 i 7.6). Relativne razlike morfoloških karakteristika svežih i korišćenih

katalizatora značajno variraju od uzorka do uzorka, a kod nekih katalizatora mogu da budu i značajne (CaAl_25Ac_2h_650 i CaAl_50NO₃_2h_500). Nakon korišćenja, ukupna površina najaktivnijeg katalizatora (CaAl_50NO₃_2h_475) smanjena je za preko 40 %, srednji prečnik pora za 20 %, a ukupna poroznost za preko 36 %.

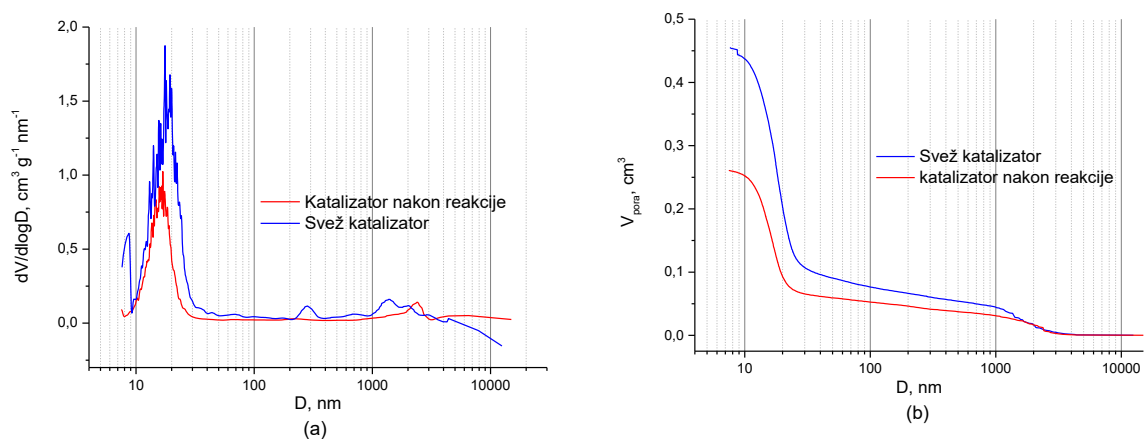
Tabela 7.16 Morfološke karakteristike katalizatora nakon reakcije dobijene Hg-porozimetrijom

Oznaka uzorka	V _{kum} , cm ⁻³ /g	Raz. *, %	S _{Hg} , m ² /g	Raz. *, %	D _{av} , nm	Raz. *, %	P, %	Raz. *, %
CaAl_25Ac_2h_500	0,326	49,5	67,3	40,3	14	12,5	44,0	28,3
CaAl_25Ac_2h_550	0,226	61,9	34,4	68,0	8	60,0	32,5	52,3
CaAl_25Ac_2h_600	0,354	37,6	69,7	38,2	20	25,0	52,4	19,7
CaAl_25Ac_2h_650	0,65	89,0	7,2	93,2	156	680	11,7	83,4
CaAl_50NO ₃ _2h_425	0,267	16,9	46,8	21,2	16	20,0	39,3	21,1
CaAl_50NO ₃ _2h_450	0,337	3,8	55,6	14,2	20	0,0	46,8	12,1
CaAl_50NO ₃ _2h_475	0,261	20,6	53,0	40,7	16	20,0	37,4	36,3
CaAl_50NO ₃ _2h_500	0,124	74,2	22,1	77,3	8	50,0	19,9	68,2

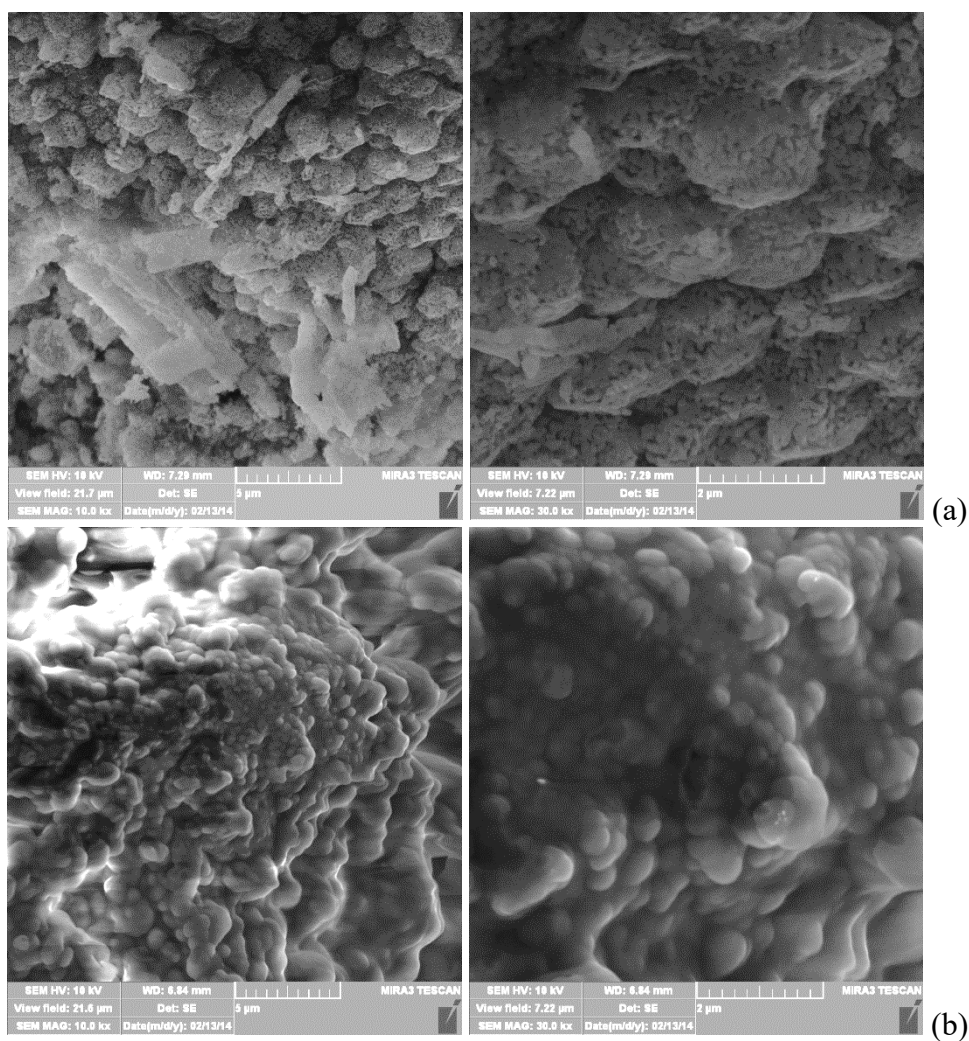
* Razlika u odnosu na svež katalizator

Očigledna promena morfologije površine katalizatora korišćenog u reakciji vidljiva je i na slici 7.33 na primeru najaktivnijeg katalizatora. Pomeranje raspodele veličine pora ka manjim prečnicima pora, smanjenje broja pora određenog prečnika i očigledno značajno smanjenje ukupne zapremine pora posledica je taloženja organskih molekula iz reakcione smeše u porama katalizatora tokom reakcije. Zanimljivo je da je promena morfologije površine katalizatora intenzivnija u slučaju katalizatora pre i nakon reakcije, nego u slučaju čistog nosača γ -Al₂O₃ i svežeg aktiviranog katalizatora.^{xxiii}

^{xxiii} Videti sliku 7.17.



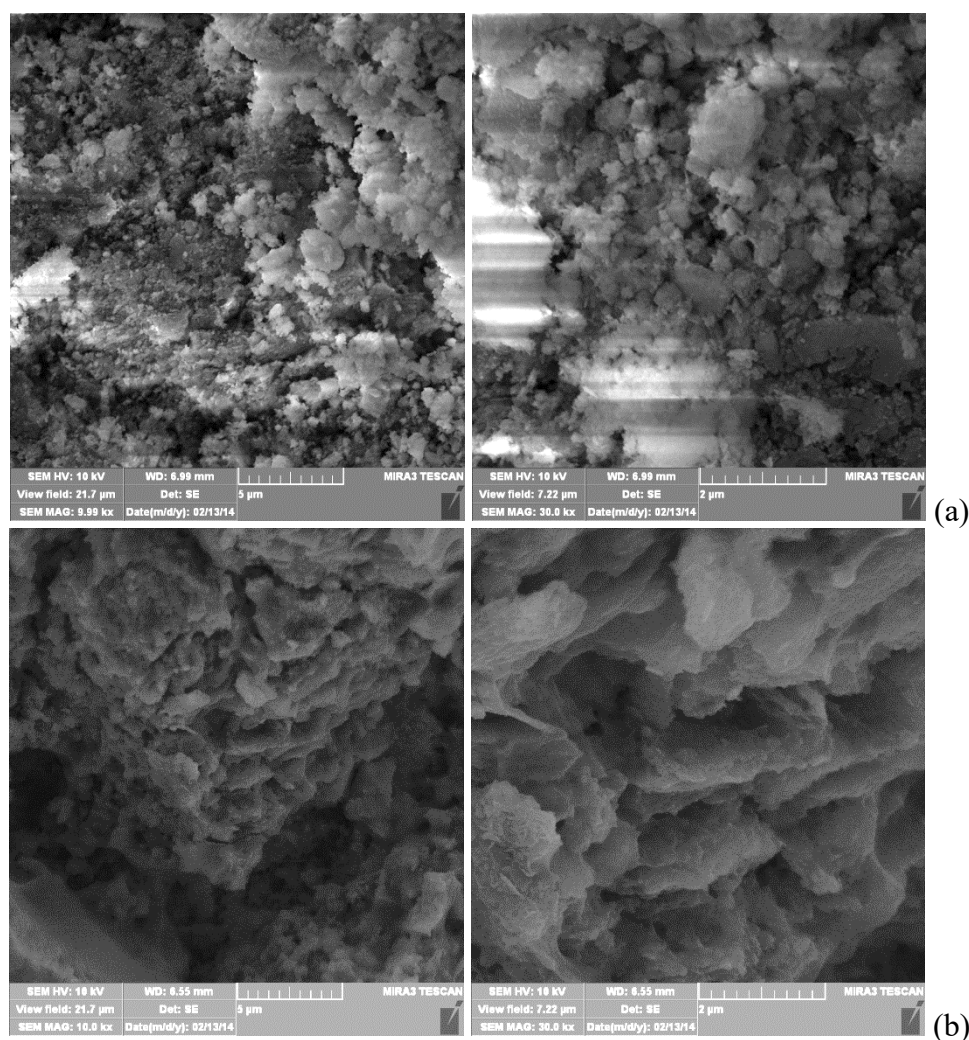
Slika 7.33 Poređenje raspodele veličina pora (a) i kumulativne zapremine (b) katalizatora $\text{CaAl}_{50}\text{NO}_3_{2\text{h}}_{475}$ pre i nakon reakcije



Slika 7.34 FESEM mikrograf površine katalizatora $\text{CaAl}_{25}\text{Ac}_{2\text{h}}_{650}$: (a) pre i (b) nakon reakcije

Slike sa elektronskog mikroskopa (slike 7.34 i 7.35) potvrđuju zaključke donešene posle analize uzoraka Hg-porozimetrijom. Na katalizatorima, bez obzira na vrstu prekursora, nakon reakcije vidljiva je gotovo potpuna pokrivenost površine organskim molekulima iz reakcione smeše. Sveži katalizatori su imali jasno uočljive čestice i klastere čestica na površini,^{xxiv} dok površina nakon reakcije izgleda uglačano. Stepennanošenja organskih molekula je toliki da površine katalizatora nakon reakcije izgledaju gotovo neprepoznatljivo.

Na osnovu snimljenih FESEM mikrografa čini se da je nanošenje organskih molekula iz reakcione smeše u toku reakcije intenzivnije kod katalizatora dobijenih iz acetatnog prekursora (slika 7.34), jer njihova površina izgleda više glatka nego katalizatora dobijenih iz nitratnog prekursora (slika 7.35).



Slika 7.35 FESEM mikrograf površine katalizatora CaAl₂O₄/50NO₃/2h/475: (a) pre i (b) nakon reakcije

^{xxiv} Videti poglavlja 7.2.2.1 i 7.2.3.1.

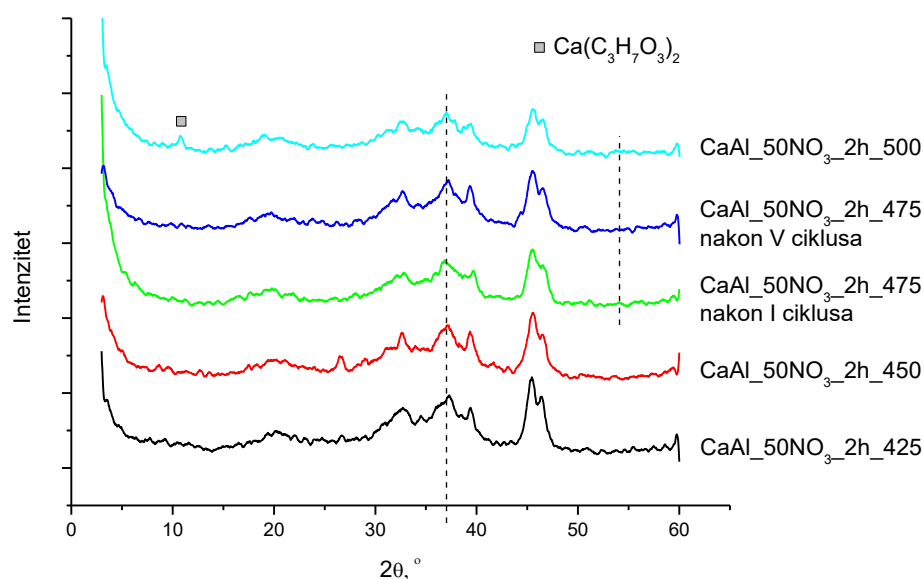
Tokom izvođenja reakcije u šaržnom reaktoru sa mešanjem, već u početku reakcije je zabeleženo erodiranje kuglica katalizatora magnetnom mešalicom. Nakon svake reakcije na dnu reaktora ostajala je izvesna količina suspendovanih čestica koja je mehaničkom erozijom skinuta sa površine katalizatora. Gubici nanešenog CaO na površinu nosača usled erozije potvrđeni su ICP-OES analizom koncentracije Ca²⁺ pre i nakon izvršene reakcije. Tabela 7.17 prikazuje rezultate analize promene koncentracije Ca²⁺ u svežem katalizatoru i korišćenom katalizatoru. Step en erozije katalizatora u šaržnom reaktoru sa mešanjem slikovito se može prikazati na primeru najaktivnijeg katalizatora (CaAl_50NO₃_2h_475), gde se nakon prvog reakcionog ciklusa gubi 43 % nanešenog CaO, a nakon petog sukcesivnog reakcionog ciklusa još 27 %. Ukupno gledano, nakon pet sukcesivnih reakcionih ciklusa ostalo je samo 30 % od početne koncentracije nanešenog CaO.

Tabela 7.17 Koncentracija katalitički aktivne vrste (CaO) katalizatora pre i nakon reakcije

Oznaka katalizatora	Svež katalizator		Nakon I ciklusa		Nakon V ciklusa	
	Ca ²⁺ , %	CaO, %	Ca ²⁺ , %	CaO, %	Ca ²⁺ , %	CaO, %
CaAl_25Ac_2h_500	4,3	6,0	3,1	4,4	-	-
CaAl_25Ac_2h_650	4,1	5,7	2,5	3,5	-	-
CaAl_50NO ₃ _2h_450	9,1	12,7	3,0	4,2		
CaAl_50NO ₃ _2h_475	9,8	13,7	5,6	7,8	2,9	4,1

XRPD difraktogrami katalizatora nakon reakcije metanolize suncokretovog ulja prikazani su na slici 7.36. Kao što se može videti, difraktogrami katalizatora nakon reakcije veoma su slični difraktogramima svežih katalizatora.^{xxv} Jedine uočljive promene nakon reakcije su pojava pika na $2\theta = 10,8^\circ$ kod katalizatora CaAl_50NO₃_2h_500 i blago smanjenje intenziteta pika na $2\theta = 32,3^\circ$ kod svih katalizatora, dok se pik na $2\theta = 54^\circ$ kod katalizatora CaAl_50NO₃_2h_475 i CaAl_50NO₃_2h_500 u potpunosti gubi. Pojava pika na $2\theta = 10,8^\circ$ samo kod jednog katalizatora nakon reakcije je čudna, pogotovu jer je on u oblasti refleksija na kojima se identifikuje kalcijum-digliceroksid ($2\theta = 10^\circ$ i 8° , ICDD 00-019-0198). Smanjenje intenziteta ($2\theta = 32,3^\circ$) i isčezavanje ($2\theta = 54^\circ$) pikova karakterističnih za CaO ne iznenađuje, jer je već ICP-OES analizom utvrđeno da se usled mehaničke erozije koncentracija CaO u uzorcima smanjuje.

^{xxv} Videti poglavlje 7.2.3.2.



Slika 7.36 XRPD difraktogram katalizatora nakon reakcije

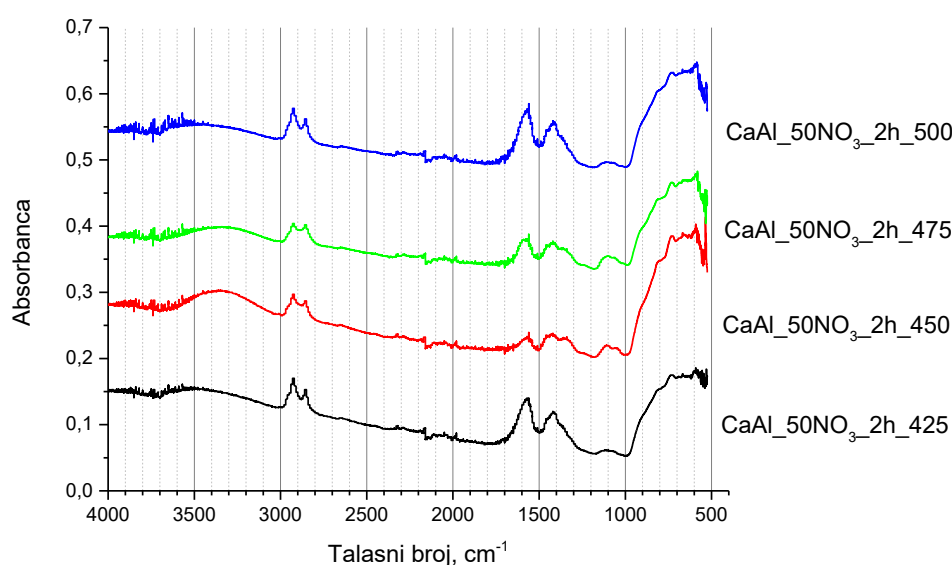
XRPD difraktogrami katalizatora nakon reakcije metanolize suncokretovog ulja prikazani su na slici 7.36. Kao što se može videti, difraktogrami katalizatora nakon reakcije veoma su slični difraktogramima svežih katalizatora.^{xxvi} Jedine uočljive promene nakon reakcije su pojava pika na $2\theta = 10,8^\circ$ kod katalizatora CaAl_50NO₃_2h_500 i blago smanjenje intenziteta pika na $2\theta = 32,3^\circ$ kod svih katalizatora, dok se pik na $2\theta = 54^\circ$ kod katalizatora CaAl_50NO₃_2h_475 i CaAl_50NO₃_2h_500 u potpunosti gubi. Pojava pika na $2\theta = 10,8^\circ$ samo kod jednog katalizatora nakon reakcije je čudna, pogotovu jer je on u oblasti refleksija na kojima se identifikuje kalcijum-digliceroksid ($2\theta = 10^\circ$ i 8° , ICDD 00-019-0198). Smanjenje intenziteta ($2\theta = 32,3^\circ$) i isčezavanje ($2\theta = 54^\circ$) pikova karakterističnih za CaO ne iznenađuje, jer je već ICP-OES analizom utvrđeno da se usled mehaničke erozije koncentracija CaO u uzorcima smanjuje.

Prisustvo molekula MEMK na površini i unutar iskorišćenog katalizatora je potvrđeno ATR FTIR analizom (slike 7.37 i 7.38). Kod svih uzoraka korišćenih katalizatora vidljive su sledeće spektralne linije karakteristične za jedinjenja MEMK [264]:

- a) spektralne linije između $1.100 - 1.170 \text{ cm}^{-1}$ odgovaraju vibracijama C-CH₂-O grupe, asimetričnom istezanju C-O-C veze i istezanju C-C veze;

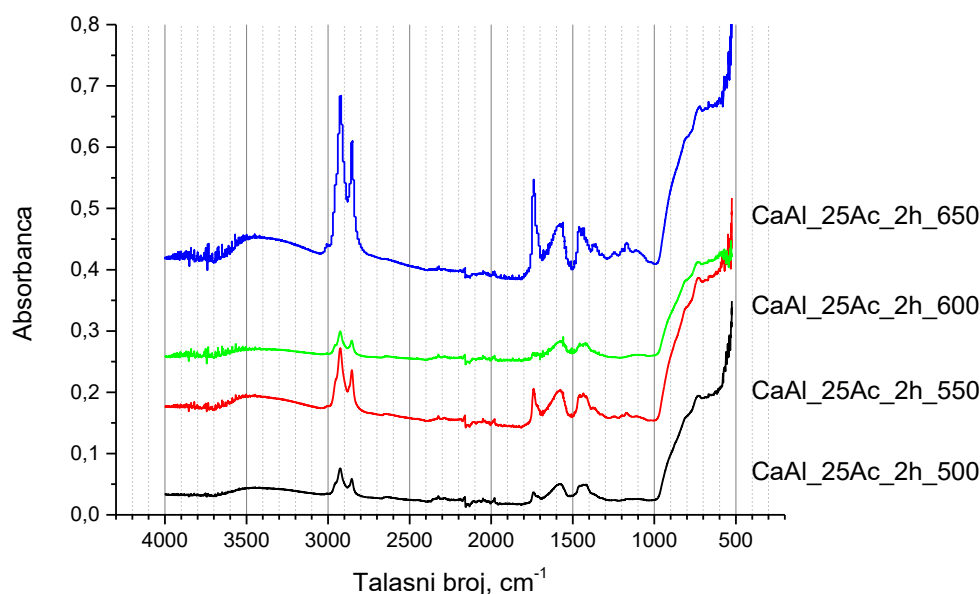
^{xxvi} Videti poglavlje 7.2.3.2.

- b) više linija između $1.000 - 1.300 \text{ cm}^{-1}$ potiču od asimetričnih vibracija C-C(=O)-O i O-C-C veze (u ovom slučaju intenzitet im je mali i spojene su zajedno sa spektralnim linijama pod (a) u kolenast izgled);
- c) intenzivna linija oko 1.425 cm^{-1} potiče od asimetričnog istezanja C-H veze i asimetričnog savijanja te funkcionalne grupe;
- d) najintenzivnija spektralna linija, posebno karakteristična za estre, nalazi se na 1.740 cm^{-1} i pripada C=O vibracijama (vidljiva kod katalizatora dobijenih iz acetatnog prekursora) i
- e) intenzivan dublet na 2.850 cm^{-1} i 2.920 cm^{-1} pripada C-H vibracijama metilenske grupe i istezanjima i sabijanjima metil grupe.



Slika 7.37 Vibracioni spektar (ATR FTIR) katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora nakon reakcije

Široka kolenasta linija oko 3.460 cm^{-1} u nekim uzorcima katalizatora (CaAl_50NO₃_2h_450, CaAl_50NO₃_2h_475, CaAl_25Ac_2h_550 i CaAl_25Ac_2h_650) može se pripisati vibracijama vodonične veze hidroksilne grupe (O-H istezanje), tj. glicerolu [265]. Pojava ove spektralne linije samo u nekim uzorcima može da predstavlja zaostali glicerol usled nedovoljnog ispiranja tih uzoraka metanolom nakon reakcije.



Slika 7.38 Vibracioni spektar (ATR FTIR) katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora nakon reakcije

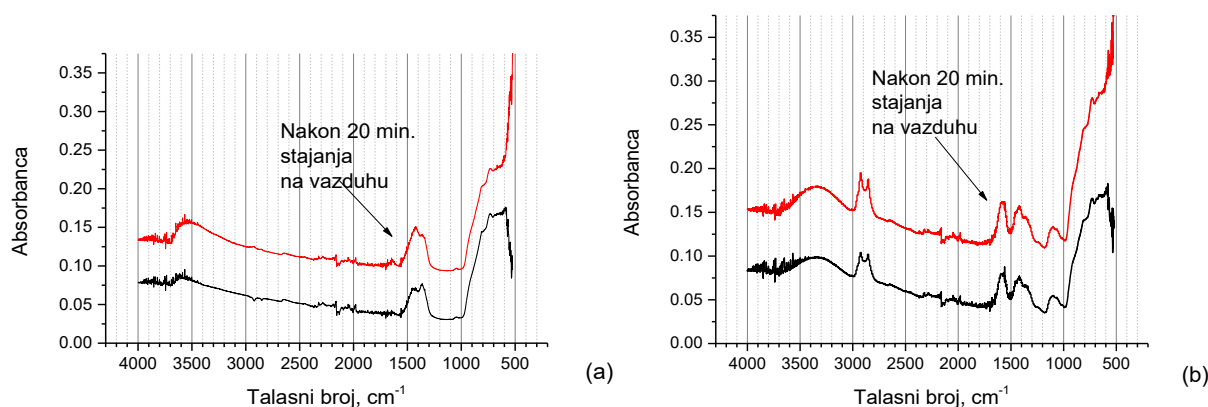
Veći intenzitet spektralnih linija karakterističnih za MEMK, posebno pojava karakteristične linije na 1.740 cm^{-1} kod katalizatora dobijenih iz acetatne soli kao prekursora, sugerira da je na njihovoj površini nataloženo više organskih molekula, nego kod katalizatora dobijenih iz nitratne soli kao prekursora. Ovaj zaključak je u skladu sa rezultatima elektronske mikroskopije.

7.6 STABILNOST KATALIZATORA

Stabilnost heterogenog katalizatora korišćenog u procesu metanolize suncokretovog ulja izučavana je kroz ispitivanje aktivnosti katalizatora u uzastopnim reakcijama u šaržnom reaktoru sa mešanjem i kroz merenje vremena održavanja velike aktivnosti u protočnom reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora. Uz ispitivanje trajnosti katalizatora u šaržnim i kontinualnim reakcionim uslovima ispitivano je i luženje aktivne vrste katalizatora (CaO) u reakcionoj smeši, kao i stabilnost katalizatora na vazduhu.

U literaturi često pominjani problem katalizatora baziranih na CaO je adsorpcija vlage i CO₂ iz vazduha. Praktično, adsorpcijom tih jedinjenja na površini katalizatora katalitički aktivna

mesta bivaju zatrovana, a katalizator delimično ili potpuno deaktiviran. Da bi se ovaj fenomen analizirao, svež i korišćen katalizator (CaAl_50NO₃_2h_475) su ostavljeni na vazduhu u periodu od 20 min, a nakon toga su analizirani ATR FTIR metodom u cilju identifikacije adsorbovanih jedinjenja. Promene na svežem i korišćenom katalizatoru nakon 20 min kontakta sa vazduhom prikazane su na slici 7.39. Vibracioni ATR FTIR spektri katalizatora koji su bili u kontaktu sa vazduhom 20 min veoma su slični spektrima katalizatora koji to nisu. Jedina razlika nakon boravka na vazduhu je u pojavi intenzivnije linije u oblasti 3.100-3.700 cm⁻¹, koja se povezuje sa istežanjem O-H veze molekula vode i kod svežeg katalizatora pojava nove spektralne linije veoma slabog intenziteta na 1.640 cm⁻¹ [266], koja se može pripisati istežanju O-H veze, ali i isteženju bikarbonata (O-C=O) [267]. Pojava jedne više spektralne linije adsorbovanih jedinjenja iz vazduha kod svežeg katalizatora ne čudi, jer je korišćen katalizator delimično zaštićen taloženjem organskih molekula iz reakcione smeše na njegovoj površini. Zanimljivo je da u vibracionim spektrima katalizatora koji su bili u kontaktu sa vazduhom nisu prisutne najintenzivnije linije koje potiču od CO₂ (1.360 - 1.560 cm⁻¹ i ~ 2.900 cm⁻¹ [267]).



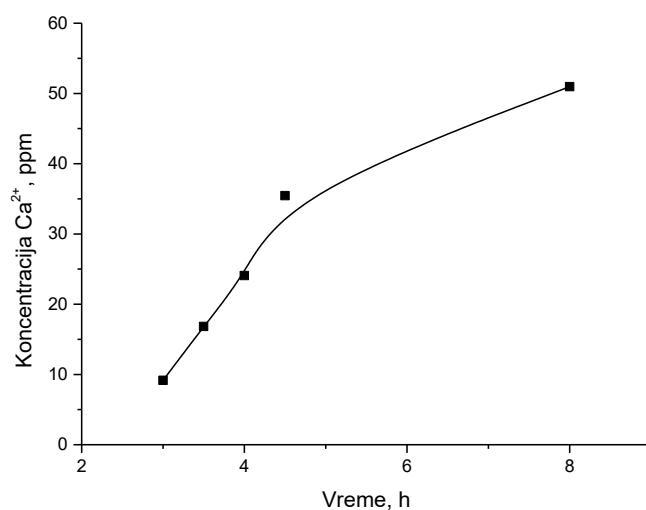
Slika 7.39 Promene na katalizatoru (CaAl_50NO₃_2h_475) prilikom stajanja na vazduhu (20 min): (a) svež i (b) korišćeni katalizator

Iako se u literaturi često potencira veći deaktivacioni uticaj CO₂ nego H₂O, na osnovu analize vibracionih spektara katalizatora u ovom radu to se ne može zaključiti. Generalno, za 20 min kontakta sa vazduhom CaO/ γ -Al₂O₃ katalizator nije adsorbovao značajnu količina H₂O, pogotovu ne CO₂.

7.6.1 LUŽENJE KATALIZATORA

Luženje katalitički aktivne vrste u reakcionu smešu je jedan od najvažnijih problema u heterogenoj katalizi, jer nepovratno smanjuje mogućnost za ponovnu i dugotrajnu upotrebu heterogenog katalizatora. Osim toga izlužena jedinjenja onečišćavaju dobijene proizvode te je potrebno primenjivati različite metode prečišćavanja da bi se postigla propisana čistoća. Podaci o rastvaranju CaO u metanolu, glicerolu, biodizelu, ili u njihovim smešama, u literaturi često su kontradiktorni,^{xxvii} a razlog za to bi trebalo potražiti u specifičnostima svakog ispitivanog reakcionog sistema ponaosob.

U ovom radu ispitivano je luženje Ca^{2+} sa površine katalizatora CaAl₅₀NO₃_2h_475 u reakcionu smešu u kontinualnom reaktoru i sledećim reakcionim uslovima: 60 °C, molski odnos metanola i ulja 6:1, visina sloja katalizatora 12 cm i vreme zadržavanja reakcione smeše 1 h (LHSV = 0,9 h⁻¹). Kao što je prikazano na slici 7.40, koncentracija izluženog Ca^{2+} u biodizelu raste sa vremenom, od 9,2 ppm nakon 3 h reakcije do 50,9 ppm nakon 8 h reakcije. Luženje Ca^{2+} se usporava kako dužina procesa odmiče, što je i očekivano usled smanjivanja gradijenta koncentracije.



Slika 7.40 Luženje Ca^{2+} sa vremenom u kontinualnom procesu (LHSV = 0,9 h⁻¹)

Dobijeni iznosi izluženog Ca^{2+} u ovom radu su u saglasnosti sa literaturnim rezultatima za katalizatore bazirane na CaO. Međutim, za različite procesne uslove u literaturi prisutni su

^{xxvii} Videti poglavlje 5.5.

podaci i za značajno veće koncentracije Ca^{2+} u reakcionoj smeši.^{xxviii} Luženje Ca^{2+} u biodizelu zavisi od različitih procesnih parametara. U literaturi ima primera da ono zavisi od vrste TAG koji se koristi u metanolizi [268] i vremena trajanja reakcije [169]. Naravno, verovatno najvažniji faktor je forma Ca^{2+} u katalizatoru. Koncentracija Ca^{2+} u reakcionoj smešimetanolize palminog ulja nakon 5 h trajanja reakcije katalizovane $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ iznosila je 31 ppm [75]. U protočnom reaktoru sa pakovanim slojem negašenog kreča i sa korišćenjem suncokretovog ulja kao sirovine dobijen je sirovi biodizel sa sadržajem Ca^{2+} od 38 ppm [221]. U šaržnom sistemu mehanohemijski dobijeni mešani oksid $\text{CaO}\cdot\text{ZnO}$ izlužio je za 2 h u metanolu 62 ppm Ca^{2+} [206], dok je pri istim uslovima ali ispitivanjem čistog CaO koncentracija rastvorenog Ca^{2+} iznosila 91 ppm [206]. Pri tome treba imati u vidu da se Ca^{2+} više rastvara u reakcionoj smeši (metanol + glicerol + biodizel) nego samo u metanolu [168].

Pri reakcionim uslovima izvedenim u ovom radu u kontinualnom procesu ni jedan uzorak biodizela nije imao koncentraciju Ca^{2+} ispod granice propisane zakonom od 5 ppm.^{xxix} Da bi dobijeni biodizel bio komercijalno prihvatljiv, morao bi se prečistiti. Najnovija istraživanja pokazuju da jednostavno ispiranje vodom u cilju uklanjanja izluženog Ca^{2+} nije najbolje rešenje [269]. Uspešno uklanjanje može se postići korišćenjem jonoizmenjivačkih smola, membranskom ekstrakcijom, suvim ispiranjem sa sirćetnom kiselinom ili ispiranjem ključalom smešom metanola i natrijum-karbonata, a onda vodom [257].

7.6.2 ISPITIVANJE TRAJNOSTI KATALIZATORA

Trajnost katalizatora se ogleda kroz održavanje velike katalitičke aktivnosti u što dužem vremenskom periodu rada. U ovom radu trajnost je ispitivana i u šaržnim i u kontinualnim reakcionim uslovima.

U šaržnom reaktoru trajnost katalizatora CaAl_2O_7 ispitivana je u pet sukcesivnih ciklusa pri sledećim reakcionim uslovima: koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje) - 0,51 %, molski odnos metanola i ulja 12:1, 60 °C i 900 min⁻¹. Potrebno je naglasiti da katalizator između ponovljenih ciklusa nije imao nikakav tretman, osim kratkog ispiranja metanolom. Promena aktivnosti katalizatora u sukcesivnim ciklusima u šaržnom reaktoru sa mešanjem predstavljena je na slici 7.41. Visoka aktivnost katalizatora održava se samo u prva

^{xxviii} Videti poglavlje 5.5.

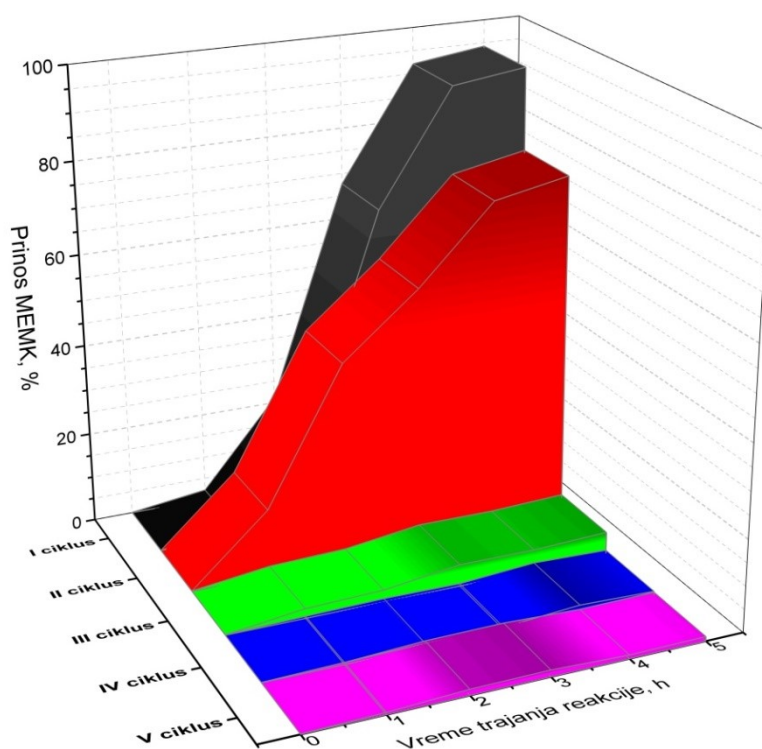
^{xxix} Videti tabelu 10.1 u Prilog A.

dva ciklusa. Sadržaj MEMK nakon 5 h u ta dva ciklusa je bio 94,3 % i 76,4 %, redom. Nakon toga, u trećem ciklusu posle 5 h reakcije sadržaj MEMK pada na oko 5 %, da bi u četvrtom i petom ciklusu sadržaj MEMK bio zanemarljiv.

Oštar pad aktivnosti katalizatora nakon samo dva sukcesivna reakciona ciklusa u šaržnom reaktoru posledica je dva paralelna fenomena:

- a) mehaničke erozije od strane magnetne mešalice, pri čemu se nepovratno gubi deo katalizatora i
- b) blokiranja katalitički aktivnih centara na površini katalizatora taloženjem organskih molekula iz reakcione smeše.

Veliki problem mehaničke stabilnosti katalizatora primećen je i kod komparativnog K/Al_2O_3 katalizatora u šaržnom reaktoru sa mešanjem (320 min^{-1}) [270]. Kuglice ovog katalizatora (3-5 mm), dobijenog metodom mokre impregnacije (kalcinisan u vazduhu u toku 4 h na temperaturi od $475 \text{ }^\circ\text{C}$), pokazale su se mehanički veoma nestabilne, tj. došlo je do njihovog skoro potpunog sprašivanja.

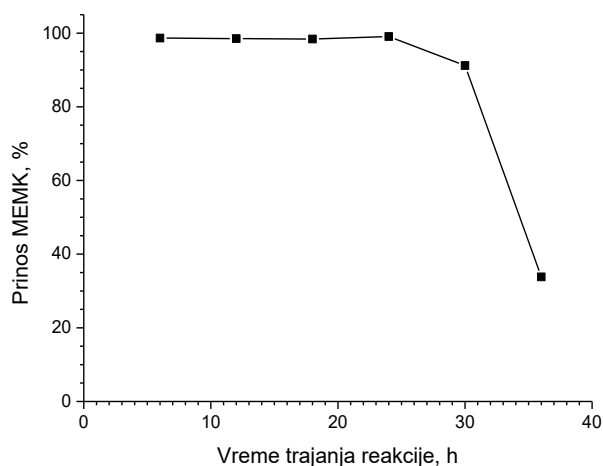


Slika 7.41 Trajnost katalizatora u šaržnom procesu (pet ponovljenih ciklusa, bez tretmana)

Analitički dokazano značajno taloženje organskih molekula MEMK iz reakcione smeše na površini katalizatora uticalo je na smanjivanje ukupne specifične površine katalizatora, kroz smanjivanje prečnika pora i njihovo potpuno začepljavanje. Sa druge strane, nataloženi organski molekuli blokirali su katalitički aktivna mesta na površini katalizatora. Ovaj efekat, zajedno sa mehaničkom erozijom katalizatora, gde je on u prvom ciklusu izgubio 43 % CaO, a do petog sukcesivnog ciklusa 70 %, uticao je na dramatični pad aktivnosti već nakon drugog sukcesivnog ciklusa. Gubitak CaO kroz luženje je zanemarljiv, jer se tokom jednog reakcionog ciklusa tim putem izgubi manje od 0,03 % CaO.

Efekti koji utiču na smanjenje aktivnosti katalizatora mogu se smanjiti ili eliminisati regeneracijom katalizatora nakon svakog ciklusa (termički, ispiranje polarnim metanolom nije uklonilo MEMK molekule sa površine) ili izborom drugačijeg reaktora u kojem bi bilo manje mehaničko trenje.

Trajnost katalizatora ispitivana je i u kontinualnim uslovima u cevnom reaktoru sa pakovanim nepokretnim slojem katalizatora. Reakcioni uslovi su bili sledeći: 60 °C, molski odnos metanola i ulja 6:1, vreme zadržavanja reakcione smeše 4,2 h, visina nepokretnog sloja katalizatora 18 cm i zapreminski protok reakcione smeše 0,07 ml min⁻¹. Rezultati analize trajnosti katalizatora u ovim reakcionim uslovima prikazani su na slici 7.42. Kako je i očekivano, katalizator je pokazao veću trajnost u kontinualnom reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora nego u šaržnom reaktoru sa mešanjem, jer u nepokretnom sloju katalizatora nije dolazilo do mehaničke erozije. Velika aktivnost (sadržaj MEMK > 91,5 %) održavana je tokom 30 h kontinualne reakcije, a u prvih 24 h sadržaj je bio veći od 98,4 %. Nakon 30 h aktivnost pada, da bi posle 36 h iznosila 34 %. Pad aktivnosti katalizatora prouzrokovan je taloženjem organskih molekula na površinu katalizatora, čime su zaklonjena katalitički aktivnih mesta.



Slika 7.42 Trajnost katalizatora u kontinualnom reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora (60 °C, molski odnos metanola i ulja - 6:1, τ - 4,2 h, LHSV - 0,24 h⁻¹ i v_{rs} - 0,07 ml min⁻¹)

U veoma sličnim reakcionim uslovima, prilikom korišćenja suncokretovog ulja i čestica negašenog kreča kao nepokretnog sloja katalizatora, dobijena je velika aktivnost u trajanju od 8 h do 30 h, u zavisnosti od veličine čestica (1 - 2 mm i 2 - 3,15 mm, redom) [221]. Razlog za deaktivaciju katalizatora bilo je začepljenje sloja usled aglomeracije čestica, što je dovelo do zastoja u proticanju reakcione smeše. Heterogeni katalizator na bazi kalcijuma ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$) u istom reaktoru održao je veliku aktivnost, takođe, u toku 30 h [260]. Međutim, nakon svakih 6 h reakcije katalizator je detaljno ispiran izopropanolom i vraćan u reaktor. U katalizi metanolize korišćenog jestivog palminog ulja, CaO nanešen na aktivirani ugljenik održao je aktivnost veću od 70 % u toku 32 h, ali je i on na svakih 8 h reakcije „regenerisan“ sušenjem.

8 ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je dobijanje dostupnog, jeftinog i jednostavnog za sintezu katalizatora koji će biti korišćen u heterogenoj metanolizi biljnih ulja radi proizvodnje biodizela. Dodatno, akcenat je stavljen na optimizaciju reakcionih uslova šaržnog i, za industrijsku upotrebu pogodnijeg, kontinualnog postupka. Odabran je katalizator na bazi CaO jer poseduje veliku baznu jačinu i vrlo malu rastvorljivost u metanolu, kao sirovina je jeftin, lako dostupan i nema veliki negativni uticaj na životnu okolinu.

Metanoliza jestivog suncokretovog ulja katalizovana mezoporoznim $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorom istraživana je u šaržnim i kontinualnim uslovima. Eksperimenti su izvođeni pri blagim reakcionim uslovima ($60\text{ }^\circ\text{C}$, 900 min^{-1} , LHSV od $0,9\text{ h}^{-1}$ do $0,17\text{ h}^{-1}$, koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na masu ulja) od $0,164\%$ do $0,836\%$ i molski odnos metanola i ulja od 6:1 do 18:1). Optimizacijom sinteze katalizatora ispitivan je uticaj različitih soli prekursora ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), promene vremena impregnacije (1 – 5 h) i promene temperature termičke aktivacije ($425 - 750\text{ }^\circ\text{C}$) na katalitičke performanse materijala.

Sumirano, optimalan heterogeni katalizator za dobijanje biodizela u procesu metanolize jestivog suncokretovog ulja sintetisan je nešto izmenjenom metodom mokre impregnacije, iz 50% rastvora kalcijum-nitrata kao prekursora (trajanje impregnacije od 2 h), uz termičku aktivaciju u inertoj sredini na $475\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 4 h. Aktivirani heterogeni katalizator, CaO nanešen na neutralnu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kao nosač, oblika je kuglice prečnika 1-3 mm. Najaktivniji katalizator je imao povoljne morfološke karakteristike (dovoljno razvijenu površinu sa cilindričnim porama bez uskih grla, sa gotovo svim porama raspoređenim u mezoporoznom delu, prečnika većeg za red veličine od najvećeg molekula reakcione smeše), potpuno razloženu so prekursor na katalitički aktivan CaO i najveću baznost.

Za tako dobijeni katalizator određeni su optimalni reakcioni uslovi u šaržnom reaktoru sa mešanjem, korišćenjem dobijenog modela u okviru sprovedene statističke metode primenom plana CCD u kombinaciji sa RSM: vreme reakcije 5,3 h, koncentracija katalizatora (CaO u odnosu na ulje) $0,52\%$, molski odnos metanola i ulja 11,44:1, temperatura reakcije $60\text{ }^\circ\text{C}$, atmosferski pritisak i brzina mešanja 900 min^{-1} , uz postizanje sadržaja MEMK od 99% . ANOVA analizom zaključeno je da je predloženi model (polinom drugog reda) statistički

značajan i adekvatan. Značajan statistički uticaj na sadržaj MEMK imaju vreme reakcije i koncentracija katalizatora, dok neznačajan uticaj ima promena molskog odnosa metanola i ulja. Eksperimentalno (6 h, 60 °C, 900 min⁻¹, molski odnos metanola i ulja 9:1 i koncentracije katalizatora (CaO) 0,51 %) ovaj katalizator je dostigao ravnotežni sadržaj MEMK od 97,1 % (> 90 % nakon 4,5 h trajanja reakcije).

Proticanje reakcione smeše kroz protočni cevni reaktor (d = 17 mm, h = 458 mm) sa nepokretnim slojem katalizatora može se smatrati klipnim, što je potvrđeno odsustvom eksternih difuzionih ograničenja, dok povoljne morfološke karakteristike katalizatora dozvoljavaju zanemarivanje internih difuzionih ograničenja. U protočnom reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora za sledeće reakcione uslove: 60 °C, molski odnos metanola i ulja 6:1, zapreminski protok reakcione smeše 0,07 ml min⁻¹ i vreme zadržavanja reakcione smeše 4,2 h (LHSV = 0,24 h⁻¹), postignut je veoma visok sadržaj MEMK od 98,7 % (prinos 92,5 %).

Kinetičkim ispitivanjima zaključeno je da je profil promene sastava MEMK i TAG sličan i u šaržnim i u kontinualnim uslovima i da odgovara reakcijama sa promenljivim mehanizmom i autokatalitičkim reakcijama. Promenljivi mehanizam reakcije podrazumeva da u početku ukupnom brzinom reakcije upravljaju maseno-prenosna ograničenja, da bi sa razvojem reakcije, hemijska reakcija na površini katalizatora postala limitirajući stupanj. Autokatalitički efekat se ogleda u smanjivanju otpora prenosu mase kroz dve nemešljive tečne faze (TAG i metanol) sa stvaranjem MEMK, čime se povećava dostupnost katalitički aktivnih centara reaktantima. Ovi mehanizmi odigavanja reakcije utiču da promena sadržaja MEMK sa vremenom reakcije bude sigmoidalnog oblika. Veći molski odnos metanola i ulja u protočnom reaktoru sa pakovanim slojem katalizatora ubrzava konverziju reaktanata u početnom periodu reakcije.

Katalizator dobijen iz nitratne soli kao prekursora u šaržnom procesu održao je visoku aktivnost u dva ponovljena ciklusa bez regeneracije, dok je u kontinualnom procesu visoku aktivnost održavao neprekidno u trajanju od 30 h. Katalizatori dobijeni iz acetatne soli pokazali su dosta manju aktivnost i veću mehaničku nestabilnost. Njihova manja aktivnost u odnosu na katalizatore dobijene iz nitratne soli dovodi se u vezu sa manjom baznošću i većom količinom i bržim taloženjem organskih molekula na površini katalizatora u toku reakcije. Manja baznost posledica je nedovoljne promocije aktivnih centara na površini usled nepovoljne geometrije na koju su uticale više temperature termičke aktivacije. Nataloženi

organski molekuli iz reakcione smeše zaklanjali su katalitički aktivne centre smanjujući na taj način aktivnost katalizatora. Generalno, smanjenje aktivnosti posledica je mehaničke erozije i blokiranja katalitički aktivnih centara na površini katalizatora taloženjem organskih molekula iz reakcione smeše. Neuporedivo bolja trajnost katalizatora postignuta je u kontinualnom procesu zbog odsustva mehaničke erozije. Smanjenje aktivnosti katalizatora zbog luženja Ca^{2+} je zanemarljivo. Samo luženje Ca^{2+} u reakcionu smešu tokom kontinualnog procesa (9 ppm za 3 h, 50 ppm za 8 h) veće je od EU standarda za biodizel (5 ppm), te je potrebno prečišćavanje dobijenog goriva. Kratkotrajno izlaganje katalizatora vazduhu (20 min) nije pokazalo značajnu adsorpciju atmosferskog CO_2 i H_2O , koji dovode do njegovog trovanja.

Uprkos mnogim izazovima koji traže rešenje i optimizaciju, broj i raznolikost istraživanja katalizatora baziranih na CaO, kao i rezultati predstavljeni u ovom radu, dokazuju da on ima obećavajući potencijal kao heterogeni katalizator u proizvodnji biodizela i na industrijskom nivou.

9 LITERATURA

1. Marinković D, Milanović P, Popović Z, Jelić M, Nešić G. Procena emisije izduvnih gasova motornih vozila u Srbiji u periodu 2001-2020. XIII Yucorr - Međunarodna konferencija "Razmena iskustava na području korozije, zaštite materijala i životne sredine"; 2011; Tara. 411-418.
2. Marinković D, Popović Z, Stanković M, Nikolić-Paunić D. Procena emisije CO₂ iz drumskog saobraćaja u Republici Srbiji. SYM-OP-IS 2013 - XL Simpozijum o operacionim istraživanjima; 2013; Zlatibor. 775-780.
3. Council of the EU. Presidency Conclusion 7778/1/06 REV 10. Brussels; 2006.
4. EC. Renewable Energy Directive 2009/28/EC. Brussels; 2009.
5. EC. Directive 2003/30/EC. Brussels; 2003.
6. EC. Directive 2001/80/EC. Brussels; 2001.
7. U.S. Energy Information Administration. International Energy Statistics - Renewables - Biofuels Production. 2015.
<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=79&pid=79&aid=1>
8. Marinković D, Milanović P, Popović Z, Nikolić-Paunić D, Nešić G. Budućnost alternativnih goriva u transportnom sektoru u Srbiji. CHYMICUS IV - Četvrti međunarodni kongres o pravno-ekonomskim i ekološkim aspektima sistema upravljanja zaštitom životne sredine u hemijskoj, petrohemijskoj i naftnoj industriji; 2012; Tara. 221-229.
9. Knothe G, Van Gerpen J, Krahl J. The Biodiesel Handbook - Second Edition. Urbana, Illinois: AOCS Press; 2010.
10. 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. 2009; 145: 468-474.
11. Isahak WNRW, Ismail M, Jahim JM, Salimon J, Yarmo MA. Characterisation and performance of three promising heterogeneous catalysts in transesterification of palm oil. Chemical Papers. 2012; 66(3): 178-197.
12. Jimenez-Lopez A, Jimenez-Morales I, Santamaria-Gonzalez J, Maireles-Torres P. Biodiesel production from sunflower oil by tungsten oxide supported on zirconium doped MCM-41 silica. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2011; 335: 205-209.
13. MacLeod CS, Harvey AP, Lee AF, 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. 2008; 135: 63-70.
14. Meng YL, Wang BY, Li SF, Tian SJ, Zhang MH. Effect of calcination temperature on the activity of solid Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst for biodiesel production. Bioresource Technology. 2013; 128: 305-309.

15. Pasupulety N, Gunda K, Liu Y, Rempel GL, Ng FTT. Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2013; 452: 189-202.
16. Sagiroglu A, Isbilir SS, Ozcan HM, Paluzar H, Toprakkiran NM. Comparison of biodiesel productivities of different vegetable oils by acidic catalysts. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 2011; 17(1): 53-58.
17. Suppes GJ, Dasari MA, Doskocil EJ, Mankidy PJ, Goff MJ. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2004; 257(2): 213-223.
18. 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*. 2013; 104: 698-703.
19. Yan S, Lu H, Liang B. Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production. *Energy and Fuels*. 2008; 22: 646-651.
20. Zabeti M, Daud WMAW, Aroua MK. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study. *Fuel Processing Technology*. 2010; 91: 243-248.
21. Martinez G, Sanchez N, Encinar JM, Gonzalez JF. Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution. *Biomass and Bioenergy*. 2014; 63: 22-32.
22. Banković-Ilić IB, Stamenković OS, Veljković VB. Biodiesel production from non-edible plant oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012; 16: 3621-3647.
23. Ashraf AM, Masjuki HH, Kalam MA, Rizwanul Fattah IM, S. I, Shahir SA, et al. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. *Energy Conversion and Management*. 2014; 80: 202-228.
24. Chang F, Hanna MA, Zhang DJ, Li H, Zhou Q, Song BA, et al. Production of biodiesel from non-edible herbaceous vegetable oil: *Xanthium sibiricum Patr.* *Bioresource Technology*. 2013; 140: 435-438.
25. Atabani AE, Silltonga AS, Ong HC, Mahlia TMI, Masjuki HH, Badruddin IA, et al. 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*. 2013; 18: 211-245.
26. Endalew AK, Kiros Y, Zanzi R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). *Energy*. 2011; 36: 2693-2700.
27. Yang R, Su M, Li M, Zhang J, Hao X, Zhang H. One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation. *Bioresource Technology*. 2010; 101: 5903-5909.
28. 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*. 2013; 103: 398-407.
29. Olutoye MA, Hameed BH. Synthesis of fatty acid methyl ester from crude jatropha (*Jatropha curcas Linnaeus*) oil using aluminium oxide modified Mg-Zn heterogeneous

- catalyst. *Bioresource Technology*. 2011; 102: 6392-6398.
30. Banković-Ilić IB, Stojković IJ, Stamenković OS, Veljković VB, Hung YT. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014; 32: 238-254.
 31. Goodrum JW, Geller DP, Adams TT. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil. *Biomass Bioenergy*. 2003; 24: 249-256.
 32. Saraf S, Thomas B. Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality. *Process Safety and Environmental Protection*. 2007; 85: 360-364.
 33. Demirbas A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*. 2009; 50(4): 923-927.
 34. Issariyakul T, Kulkarni MG, Meher LC, Dalai AK, Bakhshi NN. Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chemical Engineering Journal*. 2008; 140: 77-85.
 35. Patil P, Deng S, Rhodes JI, Lammers PJ. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes. *Fuel*. 2010; 89(2): 360-364.
 36. Yaakob Z, Mohamad M, Alherbawi M, Alam Z, Sopian K. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013; 18: 184-193.
 37. Stamenković OS, Rajković K, Veličković AV, Milić PS, Veljković VB. Optimization of base-catalyzed ethanolysis of sunflower oil by regression and artificial neural network models. *Fuel Processing Technology*. 2013; 114: 101-108.
 38. Zabeti M, Daud WMAW, Aroua MK. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*. 2009; 90: 770-777.
 39. Tasić MB, Stamenković OS, Veljković VB. Cost analysis of simulated base-catalyzed biodiesel production processes. *Energy Conversion and Management*. 2014; 84: 405-413.
 40. Standard SRPS EN 14214:2012. Institut za standardizaciju Srbije. Republika Srbija. 2015. http://www.iss.rs/rs/standard/?natstandard_document_id=43595
 41. Dumesic JA, Huber GW, Boudart M. Principles of Heterogeneous Catalysis. In Ertl G, Knozinger H, Schuth F, Weitkamp J, editors. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2nd Ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2008. 1-15.
 42. Rothenberg G. The basics of Catalysis. In *Catalysts: Concepts and Green Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008. 39-75.
 43. Atkins P, de Paula J. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. 2nd ed. New York: W. H. Freeman and Company; 2006.
 44. Christman K. Thermodynamics and Kinetics of Adsorption. 2012. IMPRS-Lecture Series 2012: "Experimental and Theoretical Methods in Surface Science".
 45. Maldonado FJ. Heterogeneous catalysis (I). *Advanced Catalysis and Organometallic Chemistry, Intensive Programs (IP), Lifelong Learning Program Erasmus*. 2009.
 46. Smith DW. Ionic Hydration Enthalpies. *Journal of Chemical Education*. 1977; 54(9): 540-542.
 47. Lide DR, editor. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. Boca Raton, FL: CRC Press; 2005.

48. Dean JA. Lange's Handbook of Chemistry. 15th ed. New York, USA: McGraw-Hill Inc.; 1999.
49. Ross JRH. Heterogeneous Catalysis. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier B. V.; 2012.
50. Glišić SB. Katalizovana i nekatalizovana metanoliza triglicerida: kinetika reakcije i simulacija procesa. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd. 2009.
51. Sing KSW. The use of gas adsorption for the characterization of porous solids. *Colloids and Surfaces*. 1989; 38: 113-124.
52. Naumov S. Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials. Doctoral dissertation. Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig, Leipzig. 2009.
53. Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*. 1998; 41: 207-219.
54. Ionization Energies (eV) of Atoms and Ions. University of Michigan, Ann Arbor, USA. 2015. <https://dept.astro.lsa.umich.edu/~cowley/ionen.htm>
55. Taylor HS. A theory of the catalytic surface. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1925; 108(745): 105-111.
56. Boudart M. Principles of Heterogeneous Catalysis. In Ertl G, Knozinger H, Weitkamp J, editors. *Handbook of heterogeneous Catalysis: VCH Verlagsgesellschaft mbH*; 1997. 1-49.
57. Balandin AA. The multiplet theory of catalysis. Structural factors in catalysis. *Russian Chemical Reviews*. 1962; 31(11): 589-614.
58. Twigg MV, Spencer MS. Dennis Dowden and the development of catalytic science. *Johnson Matthey Technology Review*. 2014; 58(3): 142-155.
59. Rozita Y, Brydson R, Scott A. An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles. In *Journal of Physics: Conference Series*; 2010: IOP Publishing. p. 012096.
60. Souza Santos P, Souza Santos H, Toledo SP. Standard transition aluminas. *Electron microscopy studies. Materials Research*. 2000; 3(4): 104-114.
61. Morterra C, Magnacca G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catalysis Today*. 1996; 27: 497-532.
62. Misono M. Heterogeneous catalysis of mixed oxides perovskite and heteropoly catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2013; 176: 1-181.
63. Granados ML, Poves MDZ, Alonso DM, Mariscal R, Galisteo FC, Moreno-Tost R, et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007; 73: 317-326.
64. Acres GJK, Bird AJ, Jenkins JW, King F. The design and preparation of supported catalysts. In Kembal C, Dowden DA, editors. *Catalysis: Volume 4.: Royal Society of Chemistry, London*; 1981. 1-30.
65. Pinna F. Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*. 1998; 41: 129-137.
66. Miladinović MR, Krstić JB, Tasić MB, Stamenković OS, Veljković VB. A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis. *Chemical Engineering Research and*

- Design. 2014; 92: 1740-1752.
67. Stamenković OS, Todorović ZB, Lazić ML, Veljković VB, Skala DU. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. *Bioresource Technology*. 2008; 99: 1131-1140.
 68. Veljković VB, Stamenković OS, Todorović ZB, Lazić ML, Skala DU. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. *Fuel*. 2009; 88: 1554-1562.
 69. Watkins RS, Lee AF, Wilson K. Li-CaO catalyzed triglyceride transesterification for biodiesel application. *Green Chemistry*. 2004; 6: 335-340.
 70. Alonso DM, Mariscal R, Granados ML, Maireles-Tores P. Biodiesel preparation using Li/CaO catalysts: Activation process and homogeneous contribution. *Catalysis Today*. 2009; 143: 167-171.
 71. Meher LC, Kulkarni MG, Dalai AK, Naik SN. Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2006; 108: 389-397.
 72. Pasupulety N, Gunda K, Liu Y, Rempel GL, Ng FTT. Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2013; 452: 189-202.
 73. Ho WWS, Ng HK, Gan S, Tan SH. Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxide as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil. *Energy Conversion and Management*. 2014; 88: 1167-1178.
 74. Albuquerque MCG, Jimenez-Urbistondo I, Santamaria-Gonzalez J, Merida-Robles JM, Moreno-Tost R, Rodriguez-Castellon E, et al. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*. 2008; 334: 35-43.
 75. Zabeti M, Daud WMAW, Aroua MK. Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology. *Applied Catalysis A: General*. 2009; 366: 154-159.
 76. Wen L, Wang Y, Lu D, Hu S, Han H. Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil. *Fuel*. 2010; 89: 2267-2271.
 77. Campanati M, Fornasari G, Vaccari A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*. 2003; 77: 299.
 78. Deutchmann O, Knozinger H, Kochloefel K, Turek T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 2. Development and Types of Solid Catalysts. In Pelc H, editor. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012. 483-541.
 79. Perego C, Villa P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*. 1997; 34: 281-305.
 80. Sankaranarayanan S, Antonyra CA, Kannan S. Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalysts. *Bioresource Technology*. 2012; 109: 57-62.
 81. Albuquerque MCG, Santamaria-Gonzalez J, Merida-Robles JM, Moreno-Tost R, Rodriguez-Castellon E, Jimenez-Lopez A, et al. MgM (M = Al and Ca) oxides as basic

- catalysts in transesterification processe. *Applied Catalysis A: General*. 2008; 347: 162-168.
82. Taufiq-Yap YH, Lee HV, Hussein MZ, Yunus R. Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. *Biomass and Bioenergy*. 2011; 35: 827-834.
83. Ngamcharussrivichai C, Totarat P, Bunyakia K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. *Applied Catalysis A: General*. 2008; 341: 77-85.
84. Amani H, Ahmad Z, Hameed BH. Synthesis of fatty acid methyl esters via the methanolysis of palm oil over $\text{Ca}_{3.5x}\text{Zr}_{0.5y}\text{Al}_x\text{O}_3$ mixed oxide catalyst. *Renewable Energy*. 2014; 66: 680-685.
85. Dehkordi AM, Ghasemi M. Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts. *Fuel Processing Technology*. 2012; 97: 45-51.
86. Taufiq-Yap YH, Teo SH, Rashid U, Islam A, Hussien MZ, Lee KT. Transesterification of *Jatropha curcas* crude oil to biodiesel on calcium lanthanum mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. *Energy Conversion and Management*. 2014; 88: 1290-1296.
87. Yan S, Kim M, Salley SO, Simon Ng KY. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. *Applied Catalysis A: General*. 2009; 360: 163-170.
88. Imtiaz A, Farrukh MA, Khaleeq-ur-rahman M, Adnan R. Micelle-assisted synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ nanocatalyst: Optical properties and their applications in photodegradation of 2,4,6-trinitrophenol. *The ScientificWorld Journal*. 2013; Article ID 641420: 1-11.
89. Ali S, Farrukh MA, Khaleeq-ur-Rahman M. Photodegradation of 2,4,6-trinitrophenol catalyzed by Zn/MgO nanoparticles prepared under aqueous-organic medium. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2013; 30(11): 2100-2107.
90. Kohler K. Preparation of Supported Catalysts. Lecture Series "Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research". Fritz Haber Institute, TU Berlin & HU Berlin. 2006.
91. Yashima T, Sato K, Hayasaka T, Hara N. Alkylation on synthetic zeolites: III. Alkylation of toluene with methanol and formaldehyde on alkali cation exchanged zeolites. *Journal of Catalysis*. 1972; 26(3): 303-312.
92. Corma A, Fornes V, Martin-Aranda RM, Garcia H, Primo J. Zeolites as base catalysts: Condensation of aldehydes with derivatives of malonic esters. *Applied Catalysis*. 1990; 59(1): 237-248.
93. Jacobson K, Gopinath R, Meher LC, Dalai AK. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008; 85: 86-91.
94. Lambert CK, Gonzalez RD. Sol-gel preparation and thermal stability of $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Journal of Materials Science*. 1999; 34(13): 3109-3116.
95. Wight AP, Davis ME. Design and preparation of organic-inorganic hybrid catalysts. *Chemical Review*. 2002; 102: 3599-3614.
96. Rao KN, Sridhar A, Lee AF, Tavener SJ, Young NA, Wilson K. Zirconium phosphate supported tungsten oxide solid acid catalysts for the esterification of palmitic acid. *Green*

- Chemistry. 2006; 8: 790-797.
97. Masumeci AW, Frost RL, Waclawik ER. A spectroscopic study of the mineral paceite (calcium acetate). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2007; 67(3-4): 649-661.
 98. Han DH, Sohn HY. Calcined calcium magnesium acetate as a superior SO sorbent: I. Thermal decomposition. *AIChE J*. 2002; 48(12): 2971-2977.
 99. Bilton M, Brown AP, Milne SJ. Investigating the optimum conditions for the formation of calcium oxide, used for CO₂ sequestration, by thermal decomposition of calcium acetate. *Journal of Physics: Conference Series*. 2012; 012075.
 100. Niu S, Han K, Lu C, Sun R. Thermogravimetric analysis of the relationship among calcium magnesium acetate, calcium acetate and magnesium acetate. *Appl Energ*. 2010; 87: 2237-2242.
 101. Ettarh C, Galwey AK. Thermal analysis of anhydrous mixtures of calcium nitrate and selected metal oxides. *Thermochimica Acta*. 1995; 261: 125-139.
 102. Brockner W, Erhardt C, Gjikaj M. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O, in comparison to Co(NO₃)₂·6H₂O and Ca(NO₃)₂·4H₂O. *Thermochimica Acta*. 2007; 456: 64-68.
 103. Rossi PF, Busca G, Lorenzelli V, Waqif M, Saur O, Lavalley JC. Surface basicity of mixed oxides: magnesium and zinc aluminates. *Langmuir*. 1991; 7: 2677-2681.
 104. Paglia G, Buckley CE, Rohl AL, Hunter BA, Hart RD, Hanna JV, et al. Tetragonal structure model for boehmite-derived gamma-alumina. *Physical Review B*. 2003; 68: 144110.
 105. Abbaszaadeh A, Ghobadian B, Omidkhah MR, Najafi G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*. 2012; 63: 138-148.
 106. Kawashima A, Matsubara K, Honda K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource Technology*. 2009; 100: 696-700.
 107. Balat M, Balat H. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*. 2010; 87: 1815-1835.
 108. Veljković VB, Lakicević SH, Stamenković OS, Todorović ZB, Lazić ML. Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum L.*) seed oil with a high content of free fatty acids. *Fuel*. 2006; 85: 2671-2675.
 109. Berrios M, Siles J, Martin MA, Martin A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*. 2007; 86: 2383-2388.
 110. Zhang Y, Dube MA, McLean DD, Kates M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*. 2003; 89(1): 1-16.
 111. Enweremadu CC, Mbarawa MM. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil - A review. *Renewable and Sustainable Energy Review*. 2009; 13: 2205-2224.
 112. Lotero E, Liu Y, Lopez DE, Suwannakarn K, Bruce DA, Goodwin Jr. JG. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005; 44:

- 5353-5363.
113. Di Serio M, Tesser R, Dimiccoli M, Cammarota F, Nastasi M, Santacesaria E. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005; 239: 111-115.
 114. Cervero JM, Coca J, Luque S. Production of biodiesel from vegetable oils. *Grasas y aceites*. 2008; 59(1): 76-83.
 115. Canakci M, Van Gerpen J. Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids. *Transactions of the ASAE*. 2001; 44(6): 1429-1436.
 116. Refaat AA. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2011; 8(1): 203-221.
 117. Melero JA, Iglesias J, Morales G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chemistry*. 2009; 11(9): 1285-1308.
 118. Lam MK, Lee KT, Mohamed AR. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*. 2010; 28(4): 500-518.
 119. Veljković VB, Avramović JM, Stamenković OS. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012; 16: 1193-1209.
 120. Di Serio M, Tesser R, Pengmei L, Santacesaria E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*. 2008; 22: 207-217.
 121. Aransiola EF, Ojumu TV, Oyekola OO, Madzimbamuto TF, Ikhu-Omoregbe DIO. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*. 2014; 61: 276-297.
 122. 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*. 2011; 102(3): 3607-3609.
 123. Kiss AA, Dimian AC, Rothenberg G. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production - Towards Sustainable Energy. *Advanced Synthesis and Catalysis*. 2006; 348: 75-81.
 124. Zhang S, Zu YG, Fu YJ, Luo M, Zhang DY, Efferth T. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Bioresource Technology*. 2010; 101: 931-936.
 125. Zabeti M, Daud WMAW, Aroua MK. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*. 2009; 90: 770-777.
 126. Sharma YC, Singh B, Korstad J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. *Fuel*. 2011; 90: 1309-1324.
 127. Jothiramalingam R, Wang MK. Review of Recent Developments in Solid Acid, Base, and Enzyme Catalysts (Heterogeneous) for Biodiesel Production via Transesterification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009; 48: 6162-6172.
 128. Sharma YC, Singh B, Korstad J. Application of an efficient nonconventional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from *Pongamia pinnata* oil. *Energy Fuels*. 2010; 24: 3223-3231.

129. Abreu FR, Lima DG, Hamu EH, Einloft S, Rubim JC, Suarez PAZ. New metal catalysts for soybean oil transesterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2003; 80(6): 601-604.
130. Li Y, Qiu F, Yang D, Li X, Sun P. Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Biomass and Bioenergy*. 2011; 35(7): 2787-2795.
131. Kawashima A, Matsubara K, Honda K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology*. 2008; 99(9): 3439-3443.
132. Kim M, Di Maggio C, Yan S, Salley SO, Simon Ng KY. The effect of support material on the transesterification activity of CaO-La₂O₃ and CaO-CeO₂ supported catalysts. *Green Chemistry*. 2011; 13: 334-339.
133. Li X, Lu G, Guo Y, Guo Y, Wang Y, Zhang Z, et al. A novel solid superbase of Eu₂O₃/Al₂O₃ and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel. *Catalysis Communications*. 2007; 8: 1969-1972.
134. Alonso DM, Mariscal R, Moreno-Tost R, Poves MDZ, Granados ML. Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/γ-Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Communications*. 2007; 8(12): 2074-2080.
135. Morris SM, Fulvio PF, Jaroniec M. Ordered Mesoporous Alumina-Supported Metal Oxides. *Journal of the American Chemical Society*. 2008; 130: 15210-15216.
136. Yu J, Ge Q, Fang W, Xu H. Influences of calcination temperature on the efficiency of CaO promotion over CaO modified Pt/γ-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*. 2011; 395: 114-119.
137. Helwani Z, Othman MR, Aziz N, Fernando WJN, Kim J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*. 2009; 90: 1502-1514.
138. Atadashi IM, Aroua MK, Abdul Aziz AR, Sulaimen NMN. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013; 19: 14-26.
139. 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*. 2013; 104: 698-703.
140. Ilgen O, Akin AN. Transesterification of Canola Oil to Biodiesel Using MgO Loaded with KOH as a Heterogeneous Catalyst. *Energy and Fuels*. 2009; 23: 1786-1789.
141. Mutreja V, Singh S, Ali A. Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts. *Renewable Energy*. 2011; 36: 2253-2258.
142. Stamenković OS, Veličković AV, Veljković VB. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. *Fuel*. 2011; 90: 3141-3155.
143. 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*. 2008; 334: 357-365.
144. Deshmane VG, Adewuji YG. Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound. *Fuel*. 2013; 107: 474-482.

145. Urasaki K, Takagi S, Mukoyama T, Cristopher J, Urasaki K, Kato S, et al. Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction. *Applied Catalysis A: General*. 2012; 411-412: 44-50.
146. Bournay L, Casanave D, Delfort B, Hillion G, Chodorge JA. 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*. 2005; 106: 190–192.
147. Hillion G, Delfort B, le Pennec D, Bournay L, Chodorge JA. Biodiesel production by continuous process using a heterogeneous catalyst. *Preprint Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*. 2003; 48(2): 636-638.
148. *Alternative Fuels - Renewable Oils & Fats*. Axens group company. 2015. <http://www.axens.net/our-offer/by-market/alternative-fuels/renewable-oils-and-fats.html>
149. Park JY, Kim DK, Lee JS. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*. 2010; 101: S62-S65.
150. Schultz AK, Hanlon RT, Banavali R. Heterogeneous Catalyst and Process for Production of Biodiesel. 2014. http://www.amberlyst.com/biodiesel_production.htm
151. Proprietary Catalyst Driven Process. Menlo Energy LLC. Technology. 2014. <http://www.menloenergyllc.com/technology.php>
152. Gog A, Roman M, Tosa M, Paizs C, Irimie FD. Biodiesel production using enzymatic transesterification e Current state and perspectives. *Renewable Energy*. 2012; 39: 10-16.
153. Nielsen PM, Brask J, Fjerbaek J. Enzymatic biodiesel production: Technical and economical consideration. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2008; 110: 692-700.
154. Fjerbaek L, Cristensen CV, Norddahl B. A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification. *Biotechnology and Bioengineering*. 2009; 102: 1298-1315.
155. Ranganathan SV, Narasimhan SL, Muthukumar K. An overview of enzymatic production of biodiesel. *Bioresource Technology*. 2008; 99: 3975-3981.
156. Akoh CC, Chang SW, Lee GC, Shaw JW. Enzymatic approach to biodiesel production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2008; 55: 8995-9005.
157. Du W, Wang L, Liu D. Improved methanol tolerance during Novozym435-mediated methanolysis of SODD for biodiesel production. *Green Chemistry*. 2007; 9: 173-176.
158. Yagiz F, Kazan D, Akin AN. Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites. *Chemical Engineering Journal*. 2007; 134: 262-267.
159. Benardes OL, Bevilaqua JV, Leal MCMR, Freire DMG, Langone MAP. Biodiesel fuel production by the transesterification reaction of soybean oil using immobilized lipase. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2007; 136-140: 105-115.
160. Shah S, Gupta MN. Lipase catalyzed preparation of biodiesel from *Jatropha* oil in a solvent free system. *Process Biochemistry*. 2007; 42: 409-414.
161. Enzyme Process. Viesel Fuel LLC. 2014. <http://vieselfuel.com/the-process/>
162. Cho YB, Seo G, Chang DR. Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors. *Fuel Processing Technology*. 2009;

- 90: 1252-1258.
163. Alonso DM, Vila F, Mariscal R, Ojeda M, Granados ML, Santamaria-Gonzalez J. Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel. *Catalysis Today*. 2010; 158: 114-120.
164. Moriyasu H, Koshi K, Sato A, Suzuki T, Nakagaito A, Kouzu M. Preparation of CaO catalyst from calcined limestone by mechanical grinding for biodiesel production. *Journal of the Japan Institute of Energy*. 2012; 91: 495-502.
165. Galan I, Glasser FP, Andrade C. Calcium carbonate decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013; 111: 1197-1202.
166. L'vov BV. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates. *Termochimica Acta*. 2002; 386: 1-16.
167. Rodriguez-Navarro C, Ruiz-Agudo E, Luque A, Rodriguez-Navarro AB, Ortega-Huertas M. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *American Mineralogist*. 2009; 94: 578-593.
168. Granados ML, Alonso DM, 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*. 2009; 89: 265-272.
169. 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*. 2009; 355: 94-99.
170. Iizuka T, Hattori H, Ohno Y, Sohma J, Tanabe K. Basic sites and reducing sites of calcium oxide and their catalytic activities. *Journal of Catalysis*. 1971; 22: 130-139.
171. 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*. 2010; 162: 135-141.
172. Zhu H, Wu Z, Chen Y, Zhang P, Duan S, Liu X, et al. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chinese Journal of Catalysis*. 2006; 27(5): 391-396.
173. Dossin TF, Reyniers MF, Marin GB. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006; 67: 35-45.
174. Hattori H, Shima M, Kabashima H. Alcoholysis of ester and epoxide catalyzed by solid bases. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2000; 130: 3507-3512.
175. Kouzu M, Hidaka Js. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel*. 2012; 93: 1-12.
176. Chambers C, Holliday AK. Acids and bases: oxidation and reduction. In *Modern inorganic chemistry*. Chichester: Butterworth & Co; 1975. 84-111.
177. Zhang G, Hattori H, Tanabe K. Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum (III) oxide and zirconium oxide. *Appl Catal*. 1988; 36: 189-197.
178. Liu X, He H, Wang Y, Zhu S, Piao X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*. 2008; 87: 216-221.
179. Stoffel W, Chu F, Ahrens Jr. EH. Analysis of long-chain fatty acids by gas-liquid

- cromatography. *Analytical Chemistry*. 1959; 31(2): 307-308.
180. Boey PL, Ganesan S, Maniam GP, Khairuddean M. Catalysis derived from waste sources in the production of biodiesel using waste cooking oil. *Catalysis Today*. 2012; 190: 117-121.
181. Chakraborty R, Bepari S, Benerjee A. Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 165: 798-805.
182. Dias JM, Alvim-Ferraz MCM, Almeida MF, Diaz JDM, Polo MS, Utrilla JR. Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. *Fuel*. 2012; 94: 418-425.
183. Mahdavi V, Monajemi A. Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on CaO–MgO/Al₂O₃ solid base catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014; 45: 2286-2292.
184. Liao CC, Chung TW. Optimization of process conditions using response surface methodology for the microwave-assisted transesterification of *Jatropha* oil with KOH impregnated CaO as catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*. 2013; 91: 2457-2464.
185. Nakatani N, Takamori H, Takeda K, Sakugawa H. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. *Bioresource Technology*. 2009; 100: 1510-1513.
186. D`Cruz A, Kulkarni MG, Meher LC, Dalai AK. Synthesis of Biodiesel from Canola Oil Using Heterogeneous Base Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*. 2007; 84: 937-943.
187. Mootabadi H, Salamatinia B, Bhatia S, Abdullah AZ. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. *Fuel*. 2010; 89: 1818-1825.
188. Gryglewicz S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*. 1999; 70: 249-253.
189. Verziu M, Coman SM, Richards R, Parvulescu VI. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. *Catalysis Today*. 2011; 167: 64-70.
190. Zhang J, Chen S, Yang R, Yan Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel*. 2010; 89: 2939-2944.
191. Soares Dias AP, Puna J, Neiva Correia MJ, Nogueira I, Gomes J, Bordado J. Effect of the oil acidity on the methanolysis performances of lime catalyst biodiesel from waste frying oils (WFO). *Fuel Processing Technology*. 2013; 116: 94-100.
192. Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, Sugimoto Y, Yamanaka S, Hidaka J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soyabean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*. 2008; 87: 2798-2806.
193. Reddy C, Reddy V, Oshel R, Verkade JG. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. *Energy and Fuels*. 2006; 20: 1310-1314.
194. Liu F, Zhang Y. Hydrothermal growth of flower-like CaO for biodiesel production.

- Ceramics International. 2012; 38: 3473-3482.
195. Calero J, Luna D, Sancho ED, Luna C, Bautista FM, Romero AA, et al. Development of a new biodiesel that integrates glycerol, by using CaO as heterogeneous catalyst, in the partial methanolysis of sunflower oil. *Fuel*. 2014; 122: 94-102.
196. Albuquerque MCG, Azevedo DCS, Cavalcante Jr. CL, Santamaria-Gonzalez J, Meroda-Robles JM, Moreno-Tost R, et al. Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009; 300: 19-24.
197. Kumar D, Ali A. Nanokristaline K-CaO for the transesterification of a variety of feedstocks: Structure, kinetics and catalytic properties. *Biomass and Bioenergy*. 2012; 46: 459-468.
198. Kumar D, Ali A. transesterification of low-quality triglycerides over a Zn/CaO heterogeneous catalyst: Kinetics and reusability studies. *Energy and Fuels*. 2013; 27: 3758-3768.
199. Tang Y, Xu J, Zhang J, Lu Y. Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts. *Journal of Cleaner Production*. 2013; 42: 198-203.
200. Xie W, Zhao L. Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts. *Energy Conversion and Management*. 2013; 76: 55-62.
201. Ngamcharussrivichai C, Nunthasant P, Tanachai S, Bunyakia K. Biodiesel production through transesterification over natural calciums. *Fuel Processing Technology*. 2010; 91: 1409-1415.
202. Samart C, Chaiya C, Reubroycharoen P. Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst. *Energy Conversion and Management*. 2010; 51: 1428-1431.
203. Lin L, Vittayapadung S, Li X, Jiang W, Shen X. Synthesis of magnetic calcium oxide hollow fiber catalyst for the production of biodiesel. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 2013; 32(4): 1255-1262.
204. Yu X, Wen Z, Li H, Tu ST, Yan J. Transesterification of *Pistacia chinensis* oil for biodiesel catalyzed by CaO-CeO₂ mixed oxides. *Fuel*. 2011; 90: 1868-1874.
205. Thitsartarn W, Kawi S. An active and stable CaO-CeO₂ catalyst for transesterification of oil to biodiesel. *Green Chemistry*. 2011; 13: 3423-3430.
206. Lukić I, Kesić Ž, Maksimović S, Zdujić M, Liu H, Krstić J, et al. Kinetics of sunflower and used vegetable oil methanolysis catalyzed by CaO·ZnO. *Fuel*. 2013; 113: 367-378.
207. Kesić Ž, Lukić I, Brkić D, Rogan J, Zdujić M, Liu H, et al. Mechanochemical preparation and characterization of CaO·ZnO used as catalyst for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 2012; 427-428: 58-65.
208. Campos-Molina MJ, Santamaria-Gonzalez J, Merida-Robles J, Moreno-Tost R, Albuquerque MCG, Bruque-Gamez S, et al. Base Catalysts Derived from Hydrocalumite for the Transesterification of Sunflower Oil. *Energy Fuels*. 2010; 24: 979-984.
209. Fan M, Zhang P, Ma Q. Enhancement of biodiesel synthesis from soybean oil by potassium fluoride modification of a calcium magnesium oxides catalyst. *Bioresource*

- Technology. 2012; 104: 447-450.
210. 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*. 2008; 87: 1076-1082.
211. Martyanov IN, Sayari A. Comparative study of triglyceride transesterification in the presence of catalytic amounts of sodium, magnesium and calcium methoxides. *Applied Catalysis A: General*. 2008; 339: 45-52.
212. Reyero I, Arzamendi G, Gandia LM. Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014; 92(8): 1519-1530.
213. Kouzu M, Hidaka Js, Wakabayashi K, Tsunomori M. Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters. *Applied Catalysis A: General*. 2010; 390: 11-18.
214. Leon-Reina L, Cabeza A, Rius J, Maireles-Torres P, Alba-Rubio AC, Granados ML. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*. 2013; 300: 30-36.
215. Stojković IJ, Stamenković OS, Povrenović DS, Veljković VB. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014; 32: 1-15.
216. Berrios M, Skelton RL. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*. 2008; 144: 459-465.
217. Veljkovic VB, Stamenkovic OS, Tasic MB. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014; 32: 40-60.
218. Atadashi IM, Aroua MK, Abdul Aziz AR, Sulaiman NMN. Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011; 15: 5051-5062.
219. 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*. 2012; 51: 11860-11865.
220. McNeff CV, McNeff LC, Yan B, Nowlan DT, Rasmussen M, Gyberg AE, et al. A continuous catalytic system for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*. 2008; 343: 39-48.
221. Miladinović M. Metanoliza suncokretovog ulja katalizovana negašenim krečom. 2013. Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu, Leskovac.
222. Santacesaria E, Tesser R, Di Serio M, Guida M, Gaetano D, Garcia Agreda A, et al. Comparison of different reactor configurations for the reduction of free acidity in raw materials for biodiesel production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2007; 46: 8355-8362.
223. Meng YL, Tian SJ, Li SF, Wang BY, Zhang MH. Transesterification of rapeseed oil for biodiesel production in trickle-bed reactors packed with heterogeneous Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst. *Bioresource Technology*. 2013; 136: 730-734.
224. Baroutian S, Aroua MK, Raman AAA, Sulaiman NMN. A packed bed membrane reactor

- for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst. *Bioresource Technology*. 2011; 102: 1095-1102.
225. Lu P, Yuan Z, Li L, Wang Z, Luo W. Biodiesel from different oil using fixed-bed and plug-flow reactors. *Renewable Energy*. 2010; 35: 283-287.
226. Ngamcharussrivichai C, Meechan W, Ketcong A. Preparation of heterogeneous catalysts from limestone for transesterification of vegetable oils - Effects of binder addition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2011; 17: 587-595.
227. Ren Y, He B, Yan F, Wang H, Cheng Y, Lin L, et al. Continuous biodiesel production in a fixed bed reactor packed with anion - exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*. 2012; 113: 19-22.
228. Lianhua L, Pengmei L, Wen L, Zhongming W, Zhenhong Y. Esterification of high FFA tung oil with solid acid catalyst in fixed bed reactor. *Biomass and bioenergy*. 2010; 34: 496-499.
229. Liu Y, Wang L. Biodiesel production from rapeseed deodorizer distillate in a packed column reactor. *Chemical Engineering and Processing*. 2009; 48: 1152-1156.
230. Li ZH, Lin PH, Wu JCS, Huang YT, Lin KS, Wu KCW. A stirring packed-bed reactor to enhance the esterification - transesterification in biodiesel production by lowering mass-transfer resistance. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 234: 9-15.
231. Chen YH, Huang YH, Lin RH, Shang NC, Chang CY, Chang CC, et al. Biodiesel production in a rotating packed bed using $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2011; 42: 937-944.
232. Son SM, Kusakabe K. Transesterification of sunflower oil in a countercurrent trickle-bed reactor packed with a CaO catalyst. *Chemical Engineering and Processing*. 2011; 50: 650-654.
233. 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*. 2012; 123: 413-418.
234. Avramović JM, Stamenković OS, Todorović ZB, Lazić ML, Veljković VB. The optimization of the ultrasound-assisted base-catalyzed sunflower oil methanolysis by a full factorial design. *Fuel Processing Technology*. 2010; 91: 1551-1557.
235. Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escalera LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 2008; 76: 965-977.
236. Birkholz M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.; 2006.
237. Karanović L, Poleti D. *Rendgenska strukturna analiza*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva; 2003.
238. Hou X, Jones BT. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. In Mayers RA, editor. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2000. 9468-9485.
239. *Scanning Electron Microscopy (SEM) Basics*. Imaging Technology Group, Beckman Institute for Advanced Science and Technology, University of Illinois at Urbana-

- Campaign. 2015. http://virtual.itg.uiuc.edu/training/EM_tutorial/
240. Mišević J, Ast T. Instrumentalne metode hemijske analize. Beograd: TMF; 1989.
241. Stanković M. Sinteza, karakterizacija i selektivnost katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja. Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd. 2009.
242. Hashimoto K, Masuda T, Motoyama H, Yakushiji H, Ono M. Method for measuring acid strength distribution on solid acid catalysts by use of chemisorption isotherms of Hammett indicators. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1986; 25(2): 243-250.
243. Yamanaka T. A new determination of acid-base strength distribution of a common scale surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*. 1975; 79(22): 2409-2411.
244. The International Centre for Diffraction Data. 2015. <http://www.icdd.com/>
245. Xie W, Li H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006; 255: 1-9.
246. Vitorović O, Fotić L, Dragojević M, Krastovčević M, Kostić I, Ljutić B, i ostali. Praktikum za kvantitativnu hemijsku analizu. IV izdanje. Beograd: TMF; 1972.
247. Stamenković OS, Lazić ML, Todorović ZB, Veljković VB, Skala DU. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresource Technology*. 2007; 98: 2688-2699.
248. Hamalatha J, Prabhakaran T, Pratibha Nalini R. A comparative study on particle-fluid interactions in micro and nanofluids of aluminium oxide. *Microfluid Nanofluid*. 2011; 10: 263-270.
249. Shek CH, Lai JKL. Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano- Al_2O_3 powders. *Nanostructured Materials*. 1997; 8(5): 605-610.
250. Zaki MI, Knozinger H, Tesche B, Makhmer GAH. Influence of phosphonation and phosphation on surface acid-base and morphological properties of CaO as investigated by in situ FTIR spectroscopy and electron microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006; 303: 9-17.
251. Hofmeister AM, Keppel E, Speck AK. Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2003; 345: 16-38.
252. Rodriguez-Blanco JD, Shaw S, Benning LG. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale*. 2011; 3: 265-271.
253. Brooker MH. Raman and i.r. spectra of zinc, cadmium and calcium nitrate: A study of the low temperature phase transition in calcium nitrate. *Spectrochimica Acta*. 1976; 32A: 369-377.
254. Tasić MB, Miladinović MR, Stamenković OS, Veljković VB, Skala DU. Kinetic modeling of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium-based catalysts. *Chemical Engineering and Technology*. 2015; 38: 1550-1556.

255. Kostić MD, Bazargan A, Stamenković OS, Veljković VB, McKey G. Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell biochar. *Fuel*. 2016; 163: 304-313.
256. Myers RH, Montgomery DC. In *Response surface methodology: process and product optimization using design experiments*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons; 2002.
257. Marinković DM, Stanković MV, Veličković AV, Avramović JM, Miladinović MR, Stamenković OO, et al. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016; 56: 1387-1408.
258. Miladinović MR, Stamenković OS, Veljković VB, Skala UB. Continuous sunflower oil methanolysis over quicklime in a packed-bed tubular reactor. *Fuel*. 2015; 154: 301-307.
259. Perego C, Paratello S. *Experimental methods in catalytic kinetics*. Catalysis Today. 1999; 52: 133-145.
260. Hsieh LS, Kumar U, Wu JCS. Continuous production of biodiesel in a packed-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*. 2010; 158: 250-256.
261. Buasri A, Ksapabutr B, Panapoy M, Chaiyut N. Biodiesel production from waste cooking palm oil using calcium oxide supported on activated carbon as catalyst in a fixed bed reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2012; 29(12): 1708-1712.
262. Veljković V, Stamenković O, Todorović Z, Stamenković I, Lazić M, Miladinović M, inventors; Kontinualni tehnološki postupak dobijanja metil estara masnih kiselina heterogeno katalizovanom metanolizom ulja suncokreta. Tehnološki fakultet Leskovac, Univerzitet u Nišu, patent 04-540/1. 2010.
263. Veljković V, Stamenković O, Lazić M, Todorović Z, inventors; Tehnološki postupak za dobijanje metil estara masnih kiselina metanolizom ulja suncokreta katalizovanom kalcijum oksidom. Tehnološki fakultet Leskovac, Univerzitet u Nišu, patent 04-29/1. 2011.
264. Guerrero A, Anguebes F, Castelan M, Morales V, Garcia R, Cordova AV, et al. FTIR-ATR and multivariate calibration for the prediction of biodiesel concentration in petrodiesel blends. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2013; 4: 343-347.
265. Salehpour S, Dube MA. Reaction monitoring of glycerol step-growth polymerization using ATR-FTIR spectroscopy. *Macromolecular Reaction Engineering*. 2012; 6: 85-92.
266. Al-Hosney HA, Grassian VH. Water, sulfur dioxide and nitric acid adsorption on calcium carbonate: A transmission and ATR-FTIR study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2005; 7: 1266-1276.
267. Philipp R, Fujimoto K. FTIR Spectroscopic Study of CO_2 Adsorption/Desorption on MgO/CaO Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*. 1992; 96: 9035-9038.
268. Kouzu M, Hidaka Js, 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*. 2009; 88: 1983-1990.
269. Veljković VB, Banković-Ilić IB, Stamenković OS. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable*

- Energy Reviews. 2015; 49: 500-516.
270. Kutalek P, Čapek L, Smolakova L, Kubička D, Hajek M. Aspects of stability of K/Al₂O₃ catalysts for the transesterification of rapeseed oil in batch and fixed-bed reactors. Chinese Journal of Catalysis. 2014; 35: 1084-1090.
271. Tomić M, Furman T, Mičić R, Savin L, Simikić M, Nikolić R. Uticaj fizičko-hemijskih karakteristika biljnih ulja na kvalitet biodizela. Contemporary Agricultural Engineering. 2012; 38(4): 367-376.
272. Standard SRPS EN 590:2014. Institut za standardizaciju Srbije. 2015.
http://www.iss.rs/rs/standard/?natstandard_document_id=48225
273. Kostić MD, Joković NM, Stamenković OS, Veljković VB. Dobijanje biodizela iz ulja semena magarećeg trna (*Onopordum acanthium L.*). Advanced Technologies. 2014; 3(2): 35-45.
274. Anastopoulos G, Zannikou Y, Stournas S, Kalligeros S. Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. Energies. 2009; 2: 362-376.
275. Sivaramakrishnan K, Ravikumar P. Determination of cetane number of biodiesel and its influence on physical properties. ARPN Journal of Engineering and Applied Science. 2012; 7(2): 205-211.
276. Grujić S, Aleksić V, Vukić M, Petrović Z. The effect of packing material on storage stability of sunflower oil. Quality of Life. 2011; 2(3-4): 75-83.
277. Zufarov O, Schmidt Š, Sekretar S. Degumming of rapeseed and sunflower oil. Acta Chimica Slovaca. 2008; 1(1): 321-328.
278. Dizel gorivo. EKO SERBIA AD. 2015.
<http://www.ekoserbia.com/Text.aspx?menuitemid=409&lan=1>
279. Liu H, Su L, Shao Y, Zou L. Biodiesel production catalyzed by cinder supported CaO/KF particle catalyst. Fuel. 2012; 97: 651-657.
280. Wu H, Zhang J, Wei Q, Zheng J, Zhang J. Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. Fuel Processing Technology. 2013; 109: 13-18.
281. Kaur M, Ali A. Ethanolysis of waste cottonseed oil over lithium impregnated calcium oxide: Kinetics and reusability studies. Renewable Energy. 2014; 63: 272-279.
282. Hsin TM, Chen S, Guo E, Tsai CH, Pruski M, Lin VSY. Calcium Containing Silicate Mixed Oxide-Based Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. Topics in Catalysis. 2010; 53: 746-754.
283. Vicente G, Martinez M, Aracil J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. Bioresource Technology. 2004; 92: 297-305.
284. Kouzu M, Tsunomori M, Yamanaka S, Hidaka J. Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. Advanced Powder Technology. 2010; 21: 488-494.
285. Stamenković OS, Veljković VB, Todorović ZB, Lazić ML, Banković-Ilić IB, Skala DU. Modeling the kinetics of calcium hydroxide catalyzed methanolysis of sunflower oil. Bioresource Technology. 2010; 101: 4423-4430.

286. Pushnov AS. Calculation of average bed porosity. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2006; 42: 14-17.
287. Ouchiyama N, Tanaka T. Porosity of a mass of solid particles having a range of sizes. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 1981; 20: 66-71.
288. Benyahia F, O'Neill KE. Enhanced voidage correlations for packed beds of various particle shapes and sizes. *Particulate Science and Technology*. 2005; 23: 169-177.

10 PRILOG A

Tabela 10.1 Poređenje tehničkih karakteristika biodizela prema EU standardima, biodizela dobijenog iz različitih sirovina, ulja kao goriva i fosilnog dizel goriva

Karakteristika	Jedinica	Biodizel					Ulje suncokreta [271]	EVRO dizel [272]
		SRPS EN 14214 standard [40]	Dobijen iz suncokretovog ulja [271]	Dobijen iz ulja uljane repice [271]	Dobijen iz ulja soje [271]	Dobijen iz ulja semena magarećeg trna (<i>O. acanthium L.</i>) [273]		
Sadržaj estara	mas. %	≥ 96,5	95,2	96,8	96,6	99,2		-
Gustina	g l ⁻¹ (15 °C)	860 - 900	869	862	875	895	918	≤ 860
Viskozitet	mm ² s ⁻¹ (40 °C)	3.5 - 5.0	4,27	4,31	4,4		36,2	1,0 - 6,5 (20 °C)
	mm ² s ⁻¹ (-20 °C)	≤ 48						-
Tačka paljenja	°C	≥ 101	178 [274]				272 [274]	≥ 55
Sadržaj sumpora	mg Kg ⁻¹	≤ 10	3,7 [274]				0,23 [274]	≤ 10
Ugljenični ostatak (na 10 % ostatka destilacije)	mas. %	≤ 0,3	0,0164 [274]				0,03 [274]	≤ 0,3
Sadržaj pepela	mas. %	≤ 0,02	≤ 0,01 [274]					≤ 0,01
Cetanski broj	-	≥ 51,0	53,4	56,9	51,9	47,2	37,1 [275]	≥ 51,0
Sadržaj vode	mg Kg ⁻¹	≤ 500	154 [274]			450	0,008	≤ 700
Oksidaciona stabilnost	h (110 °C)	≥ 6	0,8 [274]					20 - 25*
Kiselinski broj	mg KOH g ⁻¹	≤ 0,5	0,01	0,01	0,01	0,27	≤ 0,36 [276]	-
Jodni broj	-	≤ 120	131,2	118,4	126,2	141	132 [274]	-
Sadržaj metanola	mas. %	≤ 0,2						-
Sadržaj monoglicerida	mas. %	≤ 0,8	0,478 [274]			0,6		-
Sadržaj diglicerida	mas. %	≤ 0,2	0,152 [274]			0,1		-
Sadržaj triglicerida	mas. %	≤ 0,2	0,087 [274]			0,1		-
Slobodni glicerol	mas. %	≤ 0,02	0,017 [274]					-
Ukupni glicerol	mas. %	≤ 0,25	0,148 [274]					-
Sadržaj linoleinske kiseline (C18:3)	mas. %	≤ 12					0,065	-
Sadržaj polinezasićenih metil estara (≥ 4 dvostruke veze)	mas. %	≤ 1						-
Sadržaj alkalnih metala (Na + K)	mg Kg ⁻¹	≤ 5						-
Sadržaj zemnoalkalnih metala (Ca + Mg)	mg Kg ⁻¹	≤ 5					5,7 [277]	-
Sadržaj fosfora	mg Kg ⁻¹	≤ 10	4 [274]				10,6 [277]	-

* Jedno od EVRO dizel goriva na tržištu Srbije [278].

Tabela 10.2 Literaturni pregled optimizacionih uslova transesterifikacije sa korišćenjem katalizatora baziranih na CaO

Sirovina	Reaktor	Upotrebljeni reakcioni uslovi				Optimalni reakcioni uslovi				Metoda optimizacije ^a	Ref.
		Katalizator/ koncentracija, %	Molski odnos metanola ulja	Temperatur a, °C	Konverzi ja, %/vreme, min.	Koncentraci ja katalizatora, %	Molski odnos metanola ulja	Temperatur a, °C	Konverzi ja, %/vreme, min		
Otpadno kuhinjsk o ulje	Šaržni sa mešanjem (500 min ⁻¹)	CaO ^b /0,9 - 5,1	15:1	65	20,0 - 99,5/24 - 66	3,4	15:1	65	99,5/60	CCD	[180]
Svinjska mast	Šaržni sa mešanjem	Kalcijum- magnezijum-oksidi/1-5	9:1 – 27:1	40 - 60	43,7 - 95,8/480	1	21:1	60	99,6/480	CCD	[182]
Palmino ulje	Šaržni sa mešanjem (1.000 min ⁻¹)	CaO/Al ₂ O ₃ /1 - 8	6:1 – 24:1	55 - 65	29 - 91/300	6	12,1:1	64,25	98/300	CCD	[20]
Ulje semena pamuka	Šaržni sa mešanjem	CaO–MgO ^d /Al ₂ O ₃ /5 - 25	3:1 – 14:1 ^f	80 - 110	38,8 - 92,5/180	14,4 % CaO-MgO nanešenog na Al ₂ O ₃	12,24:1 ^e	95	97,6/180	BBD	[183]
Ulje barbado skog oraha	Šaržni mikrotalas ni sa mešanjem (600 min ⁻¹)	KOH/CaO/2 – 4	6:1 – 10:1	60	86,4 – 97,0/45 – 75	3,2	8,42:1	60	97,6/68	BBD	[184]
Sojino ulje	Šaržni sa mešanjem	CaO ^f /5,86 – 34,14	6:1	65	1,6 – 99,6/70 – 410	25	6:1	65	70,8 ^g /300	FD	[185]
Sojino ulje, sirovo	Šaržni sa mešanjem (600 min ⁻¹)	CaO–KF/magmatska stena ^h /1,0 – 10,9	4:1 – 14:1	65	80 – 99/20	2,1	12:1	65	99,9/20	Eksperiment alna	[279]
Sojino ulje	Šaržni sa mešanjem (300 min ⁻¹)	CaO/zeolit ⁱ /0,5 – 5,0	3:1 – 18:1	50-70	40,5 – 94,6/300	3 (30 % nanešenog CaO)	9:1	65	95/180	Eksperiment alna	[280]

Nastavak tabele 10.2

Ulje semena pamuka	Šaržni sa mešanjem	Li/CaO ^j /1 – 8	3:1 – 18:1	35-75	–	5	12:1 ^f	65	98/150	Eksperiment alna	[281]
Ulje uljane repice	Šaržni sa mešanjem (60 - 360 min ⁻¹)	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ -CaO ^k /2 - 8	9:1 – 18:1	30-65	< 90/60 - 3.600	6	15:1	65	90/180	Eksperiment alna	[139]

^a CCD – centralni kompozitni dizajn; BBD – *Box-Behnken* dizajn; FD – faktorijelni dizajn.

^b Pepeo potiče iz kotlova.

^c Potiče iz ljuski jaja, CaO nanešen na pepeo: 10 - 30 %.

^d Maseni odnos CaO:MgO = 8:2.

^e Etanol.

^f Mlevene ljuštore ostriga kalcifikovane na 700 °C.

^g Čistoće 98,4 %.

^h Kalcinacija: 500 °C, 5 h.

ⁱ Zeoliti: NaY, KL and NaZSM-5; CaO nanešen na zeolit: 5 - 50 %; aktiviran pre upotrebe: 600 °C, 2 h.

^j Li (0.5 - 5.0 %) impregnisan na CaO mokrom impregnacijom; sušenje: 120 °C, 24 h.

^k Kalcinacija: 1.000 °C, 8 h.

Tabela 10.3 Literaturni pregled upotrebe čistog CaO kao katalizatora u reakciji transesterifikaciji

Sirovina	Priprema katalizatora	Optimalni reakcioni uslovi				Prinos (konverzija), %/vreme, h	Luženje, ppm	Ref.
		Brzina mešanja, min ⁻¹	Molski odnos metanola i ulja	Koncentracija katalizatora, % (u odnosu na ulje)	Temperatura, °C			
Suncokretovo ulje Ulje uljane repice Sojino ulje	Mikrokristalni CaO: kuvan u destilovanoj vodi uz intenzivno mešanje cele noći; filter pogača (iz paste) sušena je (20 °C) i zagrevana (500 °C, 10 h) u vakuumu; aktiviran pre reakcije u atmosferi Ar: 600 °C, 2 h.	1.200	4:1	1,5	75	93/2 90/2 89/2	-	[189]
Palmino ulje	Nano CaO: pripremljen metodom termičke dekompozicije. Običan CaO: dobijen kalcinacijom CaCO ₃ (700 °C, 2 h).	Mešan	15:1	2,5	65	94/2,5 90/2,5	-	[11]
Suncokretovo ulje Ulje uljane repice Sojino ulje	Komercijalni CaO: aktiviran pre reakcije u atmosferi Ar: 600 °C, 2 h.	1.200	4:1	1,5	75	76/2 78/2 77/2	-	[189]
Ulje semena <i>Zanthoxyl umbungeanum</i> (27 - 31 % SMK)	CaO p. a., aktiviran pre reakcije: 900 °C, 1,5 h.	600	11,69:1	2,52	65	(96) (esterifikacija gvožđe sulfatom)/2,45		[190]
Tributirin	CaO dobijen iz kalciniranih soli prekursora (2 h u struju N ₂ na optimalnoj temperaturi): CA (800 °C) CC (900 °C) CH (700 °C) CN (600 °C) CO (800 °C)	200	6:1	0,1	60	68/2 38/2 82/2 < 1/2 (60)/2	100 (CA), 160 (CC), 150 (CH), 30 (CN), 120 (CO)	[162]
Rafinisano suncokretovo ulje	Komercijalni CaO, p. a., kalcinisan (1.000 °C, 2 h).	Mešan	12:1	2	60	(99)/2	-	[212]

Nastavak tabele 10.3

Otpadno kuhinjsko ulje	Komercijalni CaO: sušen u toku noći (120 °C).	Mešan	12:1	5	60	87/4	-	[191]
Čisto polurafinirano ulje uljane repice						97/4		
Zakišeljeno ulje uljane repice oleinskom kis. (0.5 - 10 %; AC ₀₅ - AC ₁₀)						95 (AC ₀₅), 93 (AC ₀₇₅), 94 (AC ₁), 86 (AC ₂), 77 (AC ₅) i 37 (AC ₁₀)/4		
Suncokretovo ulje	CaO, dobijen termičkom dekompozicijom (800 °C, O ₂ /Ar atmosfera, 1h) sledećih soli prekursora: CC, CA, CO i CH. CN	1.000	14:1	0,2	50	~ 90/3 (CC, CA, CO, CH)		[163]
						Skoro neaktivan (> 99)/12	-	
Sojino ulje	Komercijalni nano kristalni CaO	Intenzivno mešan	27:1	1,25	Sobna (23 - 25)			[193]
Sojino ulje	CaO p. a.	800	12:1	8	65	95/3		[178]
Sojino ulje	Kalcinirani CaCO ₃ (900 °C, He atmosfera, 1,5 h).	Mešan	12:1	0,85		93/1	187	[143]
Ulje uljane repice	CaO aktiviran metanolom (25 °C, 1 h uz mešanje).	Mešan	10,8:1	0,7	60	90/3	-	[106]
Ulje barbadoskog oraha (<i>Jatropha curcas</i>)	Komercijalni CaO, zaronjen u rastvor amonijum karbonata (30 min) i kalcinisan (900 °C, 1,5 h)	-	9:1	1,5	70	(93)/2,5	1,2 mg ml ⁻¹	[172]
Ulje uljane repice	CaO p. a.	Intenzivno mešan	30:1	0,85	65	92/2,5	-	[188]
Rafinirano suncokretovo ulje	CaO p. a., kalcinisan (700 °C, 2 h).	1.000	13:1	1	60	94/1,5	0,6 mg ml ⁻¹	[168] [63]
Ulje karanje (<i>Karanja</i>) (mnogo SMK)	Očišćene, samlevene i kalcinirane ljuske kokošijih jaja (800 °C, 2 h).	600	8:1	2,5	65	95 (H ₂ SO ₄ za esterifikaciju)/2,5	-	[128]
Palmino ulje	Termička dekompozicija komercijalnog kalcita (800 °C, 3 h), refluks u vodi (60 °C, 6 h), filtriran i sušen u toku noći (120 °C); kalcinisan pre upotrebe (600 °C, 3 h).	500	15:1	7	60	95,7/1	-	[171]
Sojino ulje	CaO oblika cveta: rastvor NaOH u dejonizovanoj vodi dodat je Ca(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O i KCl; sušenje (180 °C, 12 h).	1.000	-	-	60	95,5/2	-	[194]
Suncokretovo ulje	Komercijalni CaO, kalcinisan (600 °C, 6 h).	500	6:1	7	65	(100) ^a	-	[195]

^a Biodizel gorivo druge generacije (molski odnos MAG:MEMK = 1:2).

Tabela 10.4 Literaturni Pregled upotrebe katalizatora dobijenih nanošenjem katalitički aktivnih jedinjenja na CaO u reakciji transesterifikacije

Sirovina	Priprema katalizatora	Optimalni reakcioni uslovi				Prinos (konverzija), %/vreme, h	Luženje, ppm	Ref.
		Brzina mešanja, min ⁻¹	Molski odnos metanola i ulja	Koncentracija katalizatora, % (u odnosu na ulje)	Temperatura, °C			
Ulje uljane repice	LiNO ₃ /CaO, NaNO ₃ /CaO, KNO ₃ /CaO: pripremljeni su metodom mokre impregnacije. Koncentracija alkalnih metala je bila 5 %. Kalcinacija: 600 °C, 5 h.	600	6:1	5	60	(100)/3	200 - 600	[13]
Etil butirat	MgO/CaO: pripremljen je koprecipitacionom metodom. Kalcinacija u He: 800 °C, 1 h. Molski odnos Mg:Ca = 3:1.	1.250	4:1	-	60	(60)/3	Nije primećeno	[196]
Glicerol butirat	Li/CaO: pripremljen je metodom mokre impregnacije. Koncentracija Li je bila 1,23 %.	-	310:1	27,7	60	(100)/3	-	[69]
Jestivo suncokretovo ulje	Li/CaO: pripremljen je metodom mokre impregnacije. Koncentracija Li je bila 4,5 %. Aktivacija u inertnom gasu na 500 °C.	1.000	14:1	0,2	60	90/1,5	-	[70]
Ulje karanje (<i>Pongamia pinnata</i>) (5,75 % SMK)	Li/CaO, Na/CaO, K/CaO: pripremljeni su metodom mokre impregnacije. Koncentracija metala je bila 2 %.	600	12:1	2	65	90,3/8	-	[71]
Ulje kanole	Li/CaO, Na/CaO, K/CaO: pripremljeni su metodom mokre impregnacije. Koncentracija metala je bila 1,25 %. Katalizatori su zagrejani na 100 °C pre reakcije.	600	6:1	2	50	70,7 (Li), 6,0 (Na), 6,5 (K)/4	-	[186]
Loj, devičansko ulje semenki pamuka, otpadno ulje semenki pamuka, sojino, ricinusovo, karanja i barbadoskog oraha ulje	Nano kristalni-K/CaO: pripremljen je metodom mokre impregnacije. Koncentracija K ⁺ je bila 3,5 %.	Mešan	12:1	7,5	65	98/2,5	4,5 (u MEMK), 40 (u glicerolu)	[197]
Loj, devičansko ulje semenki pamuka, otpadno ulje semenki pamuka, sojino, ricinusovo, karanja i barbadoskog oraha ulje	Nano kristalni-Zn/CaO: pripremljen je metodom mokre impregnacije. Kalcinacija u vazduhu na 550 °C u toku 12 h. Koncentracija Zn ²⁺ je bila 1,5 %.	500	9:1	5	65	99/0,75	-	[198]

Nastavak tabele 10.4

Ulje semenki kineskog masnog drveta (<i>Triadica sebifera</i>)	KF/CaO: pripremljen je impregnacionom metodom. Kalcinacija u vazduhu: 600 °C, 4 h. Koncentracija KF je bila 25 %.	Mešan	12:1	4	65	96,8/2,5	31,6 mg L ⁻¹ [76]
Rafinisano sojino ulje, rafinisano ulje uljane repice	Bromooktan/CaO: komercijalni CaO je dodat u rastvor brom oktan/hexan (1 mg/g CaO). Nakon 24 h aktivacije uz mešanje katalizator je sušen u vakuumu.	-	15:1	5	65	99,2/3	26 [199]

Tabela 10.5 Literaturni pregled upotrebe katalizatora dobijenih nanošenjem CaO na nosač u reakciji transesterifikacije

Sirovina	Priprema katalizatora	Optimalni reakcioni uslovi				Prinos (konverzija), %/vreme, h	Luženje, ppm	Ref.
		Brzina mašanja, min ⁻¹	Molski odnos metanola i ulja	Koncentracija katalizatora, % (u odnosu na ulje)	Temperatura, °C			
Palmino ulje	CaO/ γ -Al ₂ O ₃ : pripremljen je impregnacionom metodom, precursor kalciju acetat (molski odnos CA:alumina = 1:1). Kalcinacija u vazduhu: 718 °C, 5 h.	1.000	12:1	6	65	98/5	31 (I ciklus), 12 (II ciklus)	[20] [75]
Sojino ulje	CaO/Al ₂ O ₃ (kisela, neutralna i bazna): pripremljen je metodom mokre impregnacije. Kalcinacija u N ₂ : 550 °C, 6 h. Koncentracija CaO je bila 20 %.	500	9:1	3	150	90 (neutralna), 82 (bazna), 72 (kisela)/6	-	[72]
Palmino ulje kokosovo ulje	CaO/Al ₂ O ₃ : pripremljen je metodom mokre impregnacije. Kalcinacija: 450 °C, 4 h (Al ₂ O ₃ nosač je kalcinisan pre upotrebe: 450 °C, 2 h). Koncentracija Ca je bila 20 mmol _{metal} /g _{nosac} .	Intenzivno mešan	65:1	10 15	60	94,3/3 94/3	-	[10]
Sirovo palmino ulje	CaO/pepeo (kotao na palmino ulje): pripremljen je metodom mokre impregnacije. Sastav prekursora: 45 % CaCO ₃ . Pre upotrebe CaCO ₃ je kalcinisan: 800 °C, 1,5 h. Uzorak je ostavljen da odstoji 18 h. Završna kalcinacija u vazduhu: 900 °C, 2 h).	700	12:1	6	60	75,73 (98,3)/3	-	[73]
Sojino ulje	CaO/mezoporozni SiO ₂ : pripremljen je metodom mokre impregnacije. Kalcinacija prekursora u vazduhu: 800 °C, 3 h. Koncentracija Ca: 15 %. (Sinteza mezoporoznog SiO ₂ : pluronik 123, HCl i tetraetoksisilan mešani su 2 x 4 h pre hidrotermalnog tretmana. Završna kalcinacija: 600 °C, 3 h.).	Intenzivno mešan	16:1	5	60	95,2/8	-	[202]
Suncokretovo ulje	CaO/SBA-15: pripremljen je metodom mokre impregnacije. Kalcinacija prekursora: 600 °C, 4 h. (Sinteza SBA-15: pluronik 123 i ostale hemikalije pomešani su i ostavljeni da stoje 5 dana. Završna kalcinacija: 550 °C, 6 h. Aktivacija katalizatora pre reakcije u He: 800 °C, 1 h. Koncentracija CaO je bila 14 %.	1.025	12:1	1	60	95/5	Nije detektovano	[74]

Nastavak tabele 10.5

Rafinisano ulje uljane repice	CaO/MgO, CaO/Al ₂ O ₃ , CaO/SiO ₂ : pripremljeni su metodom mokre impregnacije. (Nosáč (MgO) je prvo kalcinisan na 500 °C.) Koncentracija impregnacionog rastvora kalcijum-acetata: 22,6 % (Koncentracija CaO u katalizatoru: 16,5 %.). Prekursor je kalcinisan u N ₂ : 700 °C, 8 h.	950	18:1	2	65	(92) (CaO/MgO), (60) (CaO/SiO ₂), (36) (CaO/Al ₂ O ₃)/ 6	-	[19]
Ulje uljane repice	Magnetna CaO šuplja vlakna (CaO/ α -Fe): pripremljena su organskom gel termičkom dekompozicijom. Uzorci su žareni u redukcionoj atmosferi na 1.000 °C. Ca ²⁺ :Fe ³⁺ = 1:2.	600	12:1	5	60	95,7/2	56 (MEMK), 1.048 (glicerol)	[203]
Sojino ulje	CaO/SnO ₂ : pripremljen je metodom mokre impregnacije. Prekursori su kalcinisani u vazduhu neposredno pre upotrebe: 700 °C, 6 h. Molski odnos Ca/Sn = 4:1.	600	4:1	8	65	89,3/6	29	[200]

Tabela 10.6 Literaturni pregled upotrebe mešanih oksida sa CaO kao katalizatora u reakciji transesterifikacije

Sirovina	Priprema katalizatora	Optimalni reakcioni uslovi				Prinos (konverzija), %/vreme, h	Luženje, ppm	Ref.
		Brzina mešanja, min ⁻¹	Molski odnos metanola i ulja	Koncentracija katalizatora, % (u odnosu na ulje)	Temperatura, °C			
Jestivo i sirovo sojino ulje, palmino ulje i otpadno kuhinjsko ulje	CaO-La ₂ O ₃ : pripremljen je koprecipitacionom metodom. Kalcinacija: 430 °C, 1 h, a nakon toga još 750 °C, 8 h. Aktivacija pre reakcije u N ₂ : 750 °C, 1 h. Molski odnos Ca:La = 3:1.	450	7:1	5	58	94,3/1	-	[87]
Ulje barbadoskog oraha	CaO-La ₂ O ₃ : pripremljen je koprecipitacionom metodom. Kalcinacija: 750 °C, 6 h. Ca/La atomski odnos je bio 4,0 %.	-	24:1	4	65	86,51/6	24,9	[86]
Ulje <i>Pistacia chinensis</i>	CaO-CeO ₂ : pripremljen je metodom mokre impregnacije. Ce/Ca atomski odnos je bio 0,15. Kalcinacija u He/O ₂ (9/1 v/v): 700 °C.	1.500	30:1	9	100	93/6	33	[204]
Palmino ulje	CaO-CeO ₂ : pripremljen je koprecipitacionom metodom. Kalcinacija: 650 °C, 8 h. Ca/Ce molski odnos je bio 1,09.	1.200	20:1	5	85	95/3	~ 100	[205]
Otpadno kuhinjsko ulje	CaO-ZrO ₂ : pripremljen je koprecipitacionom metodom. Ca/Zr molski odnos je bio 0,5.	500	30:1	10	65	92,1/2		[85]
Palmino ulje	Ca _{3,5x} Zr _{0,5y} Al _x O ₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.5, 0.5 ≤ y ≤ 2.5): pripremljen je koprecipitacionom metodom metalnih hidroksida (5 h ostavljeni na 80 °C). Kalcinacija: 500 °C, 5 h. Ca:Zr = 7:1.	500	12:1	2,5	150	87/5	-	[84]
Degumirano sojino ulje, svinjska mast	CSMO je pripremljen u ko-kondenzacionoj reakciji TEOS u vodi (480 ml H ₂ O, 5 ml TEOS, pH = 9.2). Ca/Si odnos je bio 5,3. PMCS priprema: Ca/Si odnos je bio 2,15. pH = 11,5, 100 ml H ₂ O, 1 ml TEOS. Ostavljeni su 24 h na 90 °C. Kalcinacija: 600 °C, 6 h.	-	~ 175:1	20	65	88 (CSMO)/4 100 (PMCS)/2	-	[282]
Jestivo suncokretovo ulje	CaO·ZnO je pripremljen iz odgovarajućih prahova mlevenjem u kugličnom mlinu. Kalcinacija u vazduhu: 700 °C.	300	10:1	2	60	92/2, 97,5/4	8,9 mg L ⁻¹	[207]

Nastavak tabele 10.6

Rafinisano ulje semenki palme, rafinisano suncokretovo ulje, palmينو oleinsko ulje, sojino ulje	CaO·ZnO: pripremljen je koprecipitacionom metodom. Atomski odnos Ca/Zn = 0,25. Kalcinacija pre reakcije: 800 °C, 2 h.	-	30:1	10	60	> 94 (sva ulja)/3	-	[83]
Ulje barbadoskog oraha	CaMgO and CaZnO: pripremljeni su koprecipitacionom metodom. Kalcinacija: 800 °C (CaMgO) i 900 °C (CaZnO), 6 h. Molski odnos Ca/Mg = 0,3 i Ca/Zn = 0,22.	Intenziv no mešan	15:1	4	65	(83) CaMgO, (81) CaZnO/6	≥20	[82]
Etil butirat i suncokretovo ulje	Mg/Ca: pripremljen je koprecipitacionom metodom. Kalcinacija: 800 °C, 6 h. Molski odnos Mg:Ca = 3,8.	1.250	12:1	2,5	60	(45) etil butirat/1; 92,4 suncokretovo ulje/3	-	[81]
Ulje semenki palme	Dolomit (uglavnom sastavljen od CaMg(CO ₃) ₂). Kalcinacija u vazduhu: 800 °C, 2 h.	Mešan	30:1	6	60	98,6/3		[201]
Ulje uljane repice	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ : pripremljen je metodom hemijske sinteze (pripremljena emulzija je bila molskog odnosa Ca:Al = 3:2). Prekursor (hidratisani trikalcijum-aluminat) je kalcinisan u vazduhu: 600 °C, 8 h.	270	15:1	6	65	94,34/3	Zanemarljiv	[283] [139]
Suncokretovo ulje	Hidratisani trikalcijum-aluminat transformisan je termičkom aktivacijom na 800 °C za 13 h u smešu CaO i Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ . Kalcinacija u helijumu pre reakcije: 500 °C, 1 h. Molski odnos Ca:Al = 2:1.	1.000	12:1	1	60	98/3	-	[208]
Različita jestiva ^a , nejestiva ^b i korišćeno kuhinjsko ulje (suncokretovo)	CaAl ₂ -LDH (hidratisani trikalcijum-aluminat): pripremljen je koprecipitacionom metodom (pasta je ostavljena da stoji 18 h na 65 °C). Atomski odnos Ca/Al = 3. Kalcinacija u vazduhu: 700 °C, 5 h.	Intenziv no mešan	5,6:1	5	65	> 91 (za sva ulja osim <i>Castor</i> 70 i <i>Marotti</i> ulje 62)/5	1,5 %	[80]
Ulje barbadoskog oraha	La _{0,1} Ca _{0,9} MnO ₃ (La nanešen na perovskit) pripremljen je precipitacionom metodom. Kalcinacija: 650 °C.	300	6:1	5	60	10/3		[26]

^a Suncokretovo, kikirikijevo, palmينو oleinsko, susamovo, senfovo, sojino, semena pamika, kukuruzno i pirinčanih mekinja ulje.

^b *Jatropha*, *Pungai*, *Pinnai*, *Karingatta*, *Neem*, *Castor* i *Marotti* ulje.

Tabela 10.7 Literaturni pregled upotrebe ostalih katalizatora baziranih na kalcijumu u reakciji transesterifikacije

Sirovina	Priprema katalizatora	Optimalni reakcioni uslovi				Prinos (konverzija), %/vreme, h	Luženje, ppm	Ref.
		Brzina mešanja, min ⁻¹	Molski odnos metanola i ulja	Koncentracija katalizatora, % (u odnosu na ulje)	Temperatura, °C			
Sojino ulje	Ca(C ₃ H ₇ O ₃) ₂ /n-Al ₂ O ₃ : 20 % CaO/n-Al ₂ O ₃ , metanol i glicerol pomešani su u sudu sa mešanjem i refluksom na 150 °C u toku 4 h.	500	9:1	3	150	82/6	Zanemarljivo	[72]
Sojino ulje	Ca(C ₃ H ₇ O ₃) ₂ : pripremljen je od CaO u refluksu metanola i u prisustvu glicerola (50 zapr. %) u toku 2 h.	500	12:1	3,5	-	~ 70/1	-	[143]
Sojino ulje	Ca(C ₃ H ₇ O ₃) ₂ : CaO (dobijen kalcinacijom krečnjaka u He: 900 °C, 1,5 h) je potopljen u glicerolu na 60 °C i u atmosferi N ₂ .	500	12:1	3,5	-	~ 88/2 ^b	-	[284]
Suncokretovo ulje	Ca(C ₃ H ₇ O ₃) ₂ : CaO (dobijen iz CaCO ₃) potopljen je u metanol i glicerol na 50 °C u inertnoj atmosferi N ₂ . Suspenzija je ostavljena je da zri uz mešanje u toku noći.	1.000	14:1	0,7	60	90/3	-	[214]
Rafinisano suncokretovo ulje	Ca(C ₃ H ₇ O ₃) ₂ : CaO je izmešan sa glicerolom i metanolom (maseni odnos od 1:4,4) na 60 °C uz mešanje u toku 3 h.	Mešan	12:1	2	60	(~ 99)/6	Zanemarljivo	[212]
Rafinisano suncokretovo ulje	Ca(C ₃ H ₆ O ₃): Ca(OH) ₂ je izmešan sa glicerolom i metanolom (maseni odnos 1:10) na 180 °C, 2 h. Ispiranje 2 puta etanolom i sušenje u toku noći u vakuumu na 60 °C.	Mešan	12:1	2	60	(~ 95)/8	-	[212]
Sojino ulje	Ca(OCH ₃) ₂ : pripremljen je potapanjem u metanolu u toku 2 h.	500	12:1	1,5 - 3,5	-	~ 25/1	-	[143]
Sojino ulje	Ca(OCH ₃) ₂ : komercijalan (min. 90 %), mleven.	1.000	9:1	1	65	> 90/1,5	-	[144]
Tributirin	Ca(OCH ₃) ₂ : komercijalan.	-	6:1	2	60	~ 90/4	-	[211]
Rafinisano suncokretovo ulje	Ca(OCH ₃) ₂ : sintetisan u reakciji Ca i metanola (65 °C, 4 h), sušen (105 °C, 1 h).	900	~ 7,5:1	4	65	98/2	Zanemarljivo ^c	[210]
Suncokretovo ulje	Ca(OH) ₂ : komercijalan, mleven.	900	6:1	5	60	~ 97/2	-	[285]

^a Ca(C₃H₇O₃)₂ - kalcijum-digliceroksid, Ca(C₃H₆O₃) - kalcijum-glicerolat i Ca(OCH₃)₂ - kalcijum-metoksid,

^b Reakcija se odvijala sa refluksom metanola.

^c Katalizator je uspešno korišćen u 20 ponovljenih ciklusa.

10 PRILOG B

Proračun prosečne molske mase suncokretovog ulja i dobijenih MEMK iz reakcije transesterifikacije tog ulja vrši se na osnovu udela slobodnih masnih kiselina koje sačinjavaju jedinjenja prisutna u ulju/MEMK i njihovih molskih masa. Sam proračun molske mase se vrši prema sledećoj jednačini:

$$M(j) = \sum M(j)_i \cdot x_i \quad (10.1)$$

Gde je, $M(j)$ - molska masa suncokretovog ulja/MEMK, $M(j)_i$ - molska masa odgovarajućih triacilglicerida / odgovarajućih dobijenih MEMK jedinjenja i x_i - odgovarajući udeo triacilglicerola / dobijenih MEMK jedinjenja.

Sastav korespondirajućih masnih kiselina prikazan je u tabeli 6.1, na osnovu njega izvodi se sastav i udeli odgovarajućih triacilglicerola koji ulaze u sastav suncokretovog ulja. Sastav masnih kiselina suncokretovog ulja poslužiće i za izvođenje sastava i udela korespondirajućih MEMK. Sastav i udeli triacilglicerola i MEMK koji učestvuju u reakciji metanolize suncokretovog ulja u ovom radu prikazani su u tabeli 10.8.

Tabela 10.8 Pretpostavljeni sastav suncokretovog ulja i MEMK

Jedinjenje	Mas. %	M , g mol ⁻¹
Suncokretovo ulje		875,28
Glicerol-trimiristat (trimiristin)	0,08	723,16
Glicerol-tripalmitat (tripalmitin)	8,03	807,32
Glicerol-tristearat (tristearin)	3,26	891,48
Glicerol-trioleat (triolein)	29,27	885,43
Glicerol-trilinolat (trilinolein)	59,32	879,38
MEMK		293,10
Metil-oleat	0,08	242,40
Metil-palmitate	8,03	270,45
Metil-stearate	3,26	298,50
Metil-oleat	29,27	296,49
Metil-linolat	59,32	294,47

Koristeći jednačinu 10.1 i podatke iz tabele 10.8 dobijaju se prosečne molske mase korišćenog “Vital” suncokretovog jestivog ulja i dobijenih MEMK u iznosu, $875,28 \text{ g mol}^{-1}$ i $293,10 \text{ g mol}^{-1}$, redom.

BIOGRAFIJA

Dalibor Marinković rođen 20.11.1978. godine u Smederevu. Osnovnu školu završio je u Osipaonici, a gimnaziju u Smederevu. Osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, upisao je 1997. godine. Diplomirao je kao prvi student na Katedri za hemijsko inženjerstvo 2002. godine (prosečna ocena u toku studija 8,80) odbranivši diplomski rad pod naslovom: „Istraživanje tržišta u cilju unapređenja prodaje demineralizovane vode“.

Poslediplomske (magistarske) studije upisao je 2002. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na Katedri za hemijsko inženjerstvo. Magistrirao je kod mentora prof. dr Aleksandra Orlovića sa temom (prosečna ocena u toku studija 10,0): „Modelovanje potrošnje naftnih derivata i zagađenja životne sredine u transportnom sektoru u Republici Srbiji“. Doktorsku disertaciju pod nazivom „Sinteza, karakterizacija i primena $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatora u metanolizi suncokretovog ulja“ prijavio je 2013. godine na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, kod mentora prof. dr Vlade Veljkovića.

Od 2007. godine zaposlen je u Naučnoj ustanovi, Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu, u zvanju istraživač saradnik. U toku karijere bio je učesnik četiri naučno-istraživačka projekta finansiranih od strane nadležnog ministarstva, više od petnaest tehno-ekonomskih projekta (nekoliko njih rezultiralo je tehnološkim rešenjima), ima jedan rad u vrhunskom međunarodnom časopisu, jedan rad u međunarodnom časopisu, pet radova u časopisima nacionalnog značaja i devet saopštenja štampanih u celini ili u izvodu sa međunarodnih skupova.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

Синтеза, карактеризација и примена $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора у метанолизи
сунцокретовог уља

која је одбрањена на Технолошком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио ауторска права, нити злоупотребио интелектуалну својину других лица.

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

У Нишу, _____

Потпис аутора дисертације:

Далибор М Маринковић

(Име, средње слово и презиме)

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације: Синтеза, карактеризација и примена $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора у метанолизи сунцокретовог уља

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

У Нишу, _____

Потпис аутора дисертације:

Далибор М Маринковић

(Име, средње слово и презиме)

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

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

Синтеза, карактеризација и примена $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора у метанолизи сунцокретовог уља

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

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

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, _____

Потпис аутора дисертације:

Далибор М Маринковић

(Име, средње слово и презиме)