

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO–METALURŠKI FAKULTET**

Željka S. Kesić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
KATALIZATORA NA BAZI MEŠOVITIH
OKSIDA KALCIJUMA I DRUGIH
METALA I ISPITIVANJE NJIHOVE
AKTIVNOSTI U PROCESU
HETEROGENO KATALIZOVANE
SINTEZE BIODIZELA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2017.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY**

Željka S. Kesić

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF CALCIUM BASED MIXED OXIDE
CATALYSTS AND THEIR APPLICATION
IN HETEROGENOUSLY CATALYZED
BIODIESEL SYNTHESIS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.

Podaci o mentoru i članovima komisije

Mentor:

Dr **Ljiljana Mojović**, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr **Dušan Jovanović**, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Dr **Slavica Šiler-Marinković**, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Vlada Veljković**, redovni profesor

Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac

Dr **Miodrag Zdujić**, naučni savetnik

Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

Datum odbrane:

ZAHVALNICA

*Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za organsku hemijsku tehnologiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, u okviru projekta "Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima" (broj projekta **III45001**) koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KATALIZATORA NA BAZI MEŠOVITIH OKSIDA KALCIJUMA I DRUGIH METALA I ISPITIVANJE NJIHOVE AKTIVNOSTI U PROCESU HETEROGENO KATALIZOVANE SINTEZE BIODIZELA

IZVOD

U ovom radu proučavana je primena mehanohemije u sintezi prekursora aktivnih katalizatora reakcije transesterifikacije suncokretovog ulja. Ispitivan je uticaj različitih metoda sinteze – mehanohemijske, sa i bez dodatka vode i, radi poređenja, taložne – na osobine dobijenog prekursora $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Smeša prahova $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO u molskom odnosu od 1:2 je podvrgnuta mlevenju u planetarnom mlinu tokom vremenskog perioda od 7 h, uz dodatak stehiometrijski potrebne količine vode, kao i bez dodatka vode. Izvršena je i sinteza prekursora katalizatora koprecipitacijom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO u vodenom rastvoru KOH radi poređenja. Prekursorski prahovi dobijeni u sve tri sinteze su višefazni, a njihova aktivacija izvršena je na temperaturi od $700\text{ }^\circ\text{C}$, čime su prevedeni u mešoviti oksid $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$. Nakon kalcinacije, katalizatori su primenjeni u sintezi metil estara masnih kiselina (MEMK) suncokretovog ulja. Izvršena je i detaljna fizičko-hemijska karakterizaciju pripremljenih prahova, pre i posle kalcinacije: strukturna karakterizacija dobijenih prahova urađena je metodom rendgenske strukturne analize (XRD), dok je morfološka karakterizacija prahova nakon žarenja urađena skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM/EDS). Takođe, primenjena je i termijska analiza (TGA/DSC), i infracrvena (IC) spektroskopija radi dobijanja dodatnih informacija o strukturi i sastavu katalizatora. Kako pomenuti katalizatori daju različite prinose u reakciji transesterifikacije triglicerida sa metanolom, utvrđena je bitna povezanost između baznosti katalizatora pripremljenih različitim metodama i katalitičke efikasnosti. Mehanohemijska sinteza se, u odnosu na konvencionalnu koprecipitaciju, pokazala kao jednostavnija metoda koja ne uključuje rastvarač i dodatak alkalija koje mogu ometati uvid u stvarnu katalitičku aktivnost, a ujedno i kao efikasnija metoda za dobijanje aktivnih prekursora mešovutih oksida.

Pored $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kao polazni prah korišćen je i CaO , dobijen nakon žarenja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na $700\text{ }^\circ\text{C}$, kao i negašeni kreč, a sve sa ciljem smanjenja količine prisutnih

karbonata u sintetisanim prekursorima. Uticaj dodatka promotora (K_2CO_3) tokom mehanohemijske sinteze na strukturu i katalitičku aktivnost je ispitivan variranjem odnosa K:Ca.

Ispitivanja metanolize ulja suncokreta katalizovane pomenutim katalizatorima izvedena su u šaržnom reaktoru, pri umerenim reakcionim uslovima (temperature bliske temperaturi ključanja metanola i na atmosferskom pritisku), pri molskom odnosu metanola i ulja od 10:1 i pri količini katalizatora 2 mas.% računato na masu ulja. Dobijeni rezultati ukazuju da je mehanohemijski tretman pogodan način za dobijanje prahova koji se nakon termijske aktivacije mogu upotrebiti kao heterogeni katalizatori u reakcijama transesterifikacije.

Ključne reči: biodizel, mehanohemijska sinteza, heterogeni katalizator, CaO, ZnO, mešoviti oksidi

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK:

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM BASED MIXED OXIDE CATALYSTS AND THEIR APPLICATION IN HETEROGENOUSLY CATALYZED BIODIESEL SYNTHESIS

ABSTRACT

The use of mechanochemical synthesis to obtain active catalyst precursors and testing their activity in transesterification of sunflower oil with methanol was investigated. The effect of different methods for preparation of catalytic precursor ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – mechanochemical, with or without the addition of water and coprecipitation were investigated. A powder mixture of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and ZnO , with the molar ratio of 1:2, with, as well as without stoichiometrically required addition of water were milled in a planetary ball mill for a period of 7 hours. The classical coprecipitation procedure of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and ZnO powders in KOH solution was also performed for comparison.

Precursor powders obtained after above mentioned procedures were multiphase, and their activation was carried out at temperature of $700\text{ }^\circ\text{C}$, in order to convert them to $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$ mixed oxide. After calcination, the catalytic activity was tested in the synthesis of fatty acid methyl esters (FAME) from sunflower oil. Structural characterization of obtained powders was done by X-ray diffraction (XRD) analysis, while morphology was observed by scanning electron microscopy (SEM/EDS). Thermal analysis (TG / DSC) was also applied, as well as infrared spectroscopy (IR) in order to obtain additional information on the structure and composition of the catalysts. The difference in the activity of mechanochemically synthesized catalysts and catalyst prepared by coprecipitation procedure could be related to the difference in their basicity. Mechanochemical synthesis has an advantage over the coprecipitation due to its relative simplicity – solid phase reactions without usage of solvents or precipitants which can interfere with catalytic activity.

Using CaO , obtained after calcination of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at $700\text{ }^\circ\text{C}$, and lime as a starting powders was investigated in order to reduce the amount of carbonates present in the synthesized precursors. Influence of promoter (K_2CO_3) added to starting mixture of

lime and ZnO for mechanochemical synthesis on precursor structure and catalytic activity was examined by varying the ratio of K:Ca.

Methanolysis of sunflower oil was performed in a batch reactor, at moderate reaction conditions (temperature close to boiling temperature of methanol and atmospheric pressure), with the molar ratio of methanol to oil of 10:1 and the catalyst amount of 2 wt.%, based on the oil weight. The results show that the mechanochemical treatment is convenient method for the preparation of powders, which after thermal activation can be used as heterogeneous catalysts in transesterification reaction.

Key words: biodiesel, heterogeneous catalyst, mechanochemical synthesis, CaO, ZnO, mixed oxides

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Chemical Engineering

UDC number:

Sadržaj

1	UVOD	1
2	TEORIJSKI DEO.....	5
2.1	Obnovljivi izvori energije	5
2.2	Biodizel	6
2.3	Dobijanje biodizela – reakcija transesterifikacije	6
2.4	Sirovine za dobijanje biodizela.....	9
2.5	Načini izvođenja reakcije metanolize	11
2.5.1	Nekatalizovana metanoliza.....	11
2.5.2	Katalizovana metanoliza.....	12
2.5.2.1	Hemijski katalizovana metanoliza.....	12
2.5.2.2	Enzimski katalizovana metanoliza	13
2.5.3	Poređenje katalizovane i nekatalizovane metanolize	14
2.6	Homogeno katalizovana transesterifikacija.....	16
2.7	Heterogeni katalizatori korišćeni u reakcijama transesterifikacije.....	17
2.8	Katalizatori na bazi CaO	22
2.8.1	Reakcioni uslovi heterogeno katalizovane metanolize.....	22
2.8.2	Uticao temperature kalcinacije i načina sinteze katalizatora.....	25
2.8.3	Mehanohemijaska sinteza katalizatora.....	27
2.8.4	Čist CaO	30
2.8.5	CaO kao nosač	32
2.8.6	CaO na nosačima	34
2.8.7	Mešoviti oksidi sa CaO kao aktivnom komponentom	37
2.8.8	CaO iz prirodnih i otpadnih izvora	39
2.8.9	Kalcijum metoksid, gliceroksid i glicerolat kao katalizatori u reakciji transesterifikacije.....	40
2.8.10	Katalizatori na bazi CaO u natkritičnim uslovima alkohola	41
2.8.11	Transesterifikacija realizovana uz pomoć ultrazvuka ili mikrotalasa sa katalizatorima na bazi CaO.....	42
2.9	Katalizatori sa K₂CO₃ kao aktivnom komponentom	44
3	EKSPERIMENTALNI DEO.....	46
3.1	Polazne sirovine	46
3.2	Mehanohemijaska sinteza.....	46

3.3	Taložna metoda.....	47
3.4	Sintetisani uzorci	48
3.5	Karakterizacija katalizatora	49
3.5.1	Rendgenska strukturna analiza (XRD).....	49
3.5.2	Termogravimetrija i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (TGA/DSC)	49
3.5.3	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)..	49
3.5.4	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	50
3.5.5	Raspodela veličina čestica (PSD).....	50
3.5.6	Određivanje baznosti Hametovim indikatorima.....	50
3.5.7	Rastvorljivost u metanolu.....	51
3.6	Sinteza MEMK/biodizela	51
3.7	Gasna hromatografija (GC)	53
4	REZULTATI I DISKUSIJA.....	55
4.1	Poređenje katalitičke aktivnosti CaO·ZnO katalizatora sintetisanih različitim metodama.....	56
4.1.1	Rendgenska strukturna analiza katalizatora (XRD)	56
4.1.1.1	Uticaj vremena trajanja mehanohemijske sinteze	58
4.1.1.2	Uticaj temperature kalcinacije.....	59
4.1.2	Termijska analiza (TGA).....	60
4.1.3	Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	64
4.1.4	Raspodela veličina čestica (PSD).....	66
4.1.5	SEM analiza.....	68
4.1.6	Baznost	70
4.1.7	Aktivnost katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja	70
4.1.8	Mehanizam reakcije.....	74
4.1.9	Stabilnost katalizatora	75
4.1.10	Ponovno korišćanje katalizatora.....	76
4.2	Poređenje katalitičke aktivnosti CaO·ZnO katalizatora sa različitim odnosima CaO:ZnO	77
4.2.1	Rendgenska strukturna analiza (XRD).....	77
4.2.2	Termijska analiza (TGA).....	79
4.2.3	Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	82
4.2.4	Raspodela veličina čestica (PSD).....	83
4.2.5	Baznost	85
4.2.6	Katalitička aktivnost.....	85
4.3	Uticaj dodatka K ₂ CO ₃ tokom mehanohemijske sinteze.....	87
4.3.1	Rendgenska strukturna analiza (XRD).....	87
4.3.2	Termijska analiza (TGA).....	90
4.3.3	Infracrvena spektroskopija (FTIR).....	94
4.3.4	Raspodela veličina čestica (PSD).....	95

4.3.5	SEM analiza.....	98
4.3.6	Baznost	100
4.3.7	Katalitička aktivnost.....	101
4.3.8	Izluživanje katalizatora i doprinos homogeno katalizovane reakcije	102
4.4	Poređenje katalitičke aktivnosti CaO·ZnO sintetisanih korišćenjem različitih polaznih jedinjenja kalcijuma.....	106
5	ZAKLJUČAK.....	108
6	LITERATURA	110
7	PRILOG	130

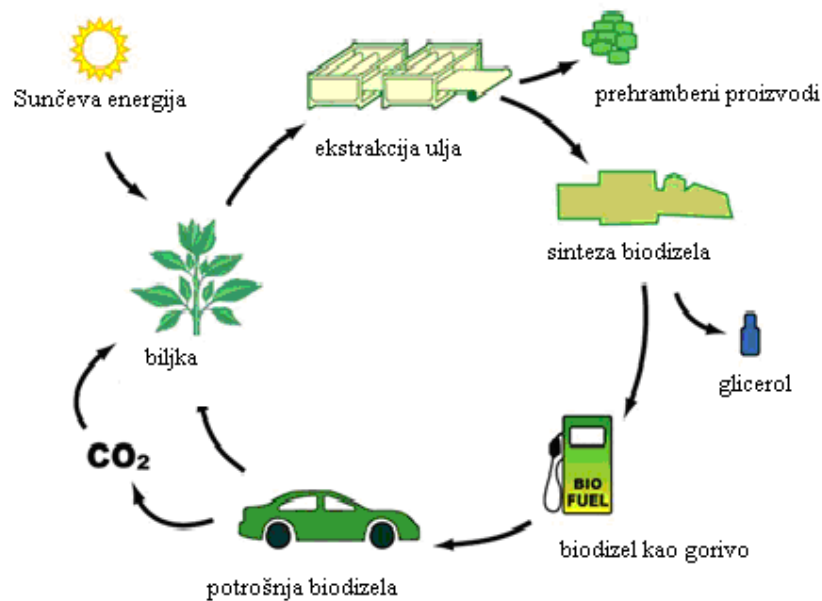
1 UVOD

Zagađenje životne sredine, ograničene količine fosilnog goriva i njegova sve veća potrošnja dovode do potrebe za korišćenjem alternativnih i obnovljivih izvora energije u koja spadaju i biogoriva. Alternativno gorivo koje bi zamenilo naftne derivate mora biti tehnički izvodljivo, ekonomski isplativo, ekološki ispravno i lako dostupno (Mičić i Tomić, 2011). Od svih obnovljivih izvora energije, biomasa se jedina može koristiti za dobijanje tečnih goriva, uporedljivih karakteristika sa postojećim fosilnim tečnim gorivima.

Biodizel predstavlja adekvatnu zamenu jer je kompatibilan sa fosilnim gorivom, baziran je na obnovljivim sirovinama, a ujedno je i ekološki prihvatljiviji od fosilnog goriva. Po hemijskom sastavu, biodizel je smeša metil (alkil) estara masnih kiselina. Dobija se alkoholizom triglicerida (iz biljnih ulja ili životinjskih masti) sa alkoholima male molske mase. Reakcija alkoholize je povratna i odigrava se u prisustvu viška alkohola i katalizatora ili u odsustvu katalizatora na visokom pritisku i temperaturi (vrednostima iznad kritičnih za alkohol).

Za očuvanje životne sredine bitna činjenica jeste da biljke iz kojih se proizvode biogoriva koriste za svoj rast CO_2 u procesu fotosinteze koji se oslobađa prilikom sagorevanja biodizela, što znači da je biodizel praktično neutralan u odnosu na CO_2 (slika 1). Drugim rečima, upotreba biodizela ne uzrokuje povećanje udela CO_2 u atmosferi.

Sa ekonomskog aspekta biodizel nije konkurentan fosilnom dizelu. Iako je cena proizvodnje biodizela još uvek visoka, daljim razvojem tehnologije, primenom otpadnih ulja, kao i otpadnih sirovina za sintezu katalizatora, može se očekivati smanjenje cene biodizela. Zato se sve više radi na optimizaciji procesa, da bi se omogućilo pojednostavljenje proizvodnje biodizela, kao i da bi se postigli veći proizvodni kapaciteti.



Slika 1 Ciklus proizvodnje i potrošnje biodizela

Industrijski katalitički postupci odvijaju se uglavnom uz prisustvo homogenih katalizatora. Iako je njihova prednost brže odigravanje reakcije pri umerenim uslovima, nedostatak je složen postupak razdvajanja ovakvih katalizatora od proizvoda, praćen nastajanjem otpadnih voda. Za razliku od homogenih, heterogeni katalizatori se mogu relativno lako odvojiti od reakcione smeše filtracijom ili centrifugiranjem, što vodi ka sigurnijem, jeftinijem i „za okolinu čistijem“ postupku, uz eliminisanje problema otpadnih voda nastalih tokom neutralizacije homogenog katalizatora. Pored toga, primena heterogenih katalizatora omogućava i njihovo višestruko korišćenje. Među čvrstim, baznim katalizatorima CaO zauzima obećavajuće mesto zbog dobrih katalitičkih osobina, niske cene i dostupnosti (Boey i sar., 2011; Kouzu i Hidaka, 2012; Marinković i sar., 2016). Međutim, pored njegovih dobrih katalitičkih osobina i niske cene (Lopez-Granados i sar., 2007; Kouzu i sar., 2008a; Veljković i sar., 2009), problem može biti izluživanje u metanolu i proizvodima reakcije (Lopez-Granados i sar., 2009a), pa su nova istraživanja usmerena u pravcu povećanje stabilnosti CaO kao katalizatora, kako bi se izbegao doprinos homogeno katalizovane reakcije (Sadaba i sar., 2015).

Jedan od načina da se poveća stabilnost CaO je njegovo korišćenje u kombinaciji sa ZnO. Na osnovu dosadašnjih istraživanja je uočeno da katalizator na

bazi CaO i ZnO oksida daje veoma dobru konverziju triglicerida, bilo da se radi o jednostavnoj smeši oksida (Rubio-Caballero i sar., 2009; Taufiq-Yap i sar., 2011) ili CaO imregniranom na ZnO kao nosaču (Alba-Rubio i sar., 2010).

Zbog povoljnih karakteristika pri procesu dobijanja biodizela, odabran je katalizator na bazi mešovitog oksida CaO·ZnO za dalje istraživanje. Ovakav oblik katalizatora može se dobiti mehanohemijским tretmanom prahova Ca(OH)₂ i ZnO sa dodatkom vode kao novim načinom sinteze prekursora - kalcijum cink hidroksid dihidrata (CaZn₂(OH)₆·2H₂O) (Zhu i sar., 2003), i potom njegovim žarenjem na 700 °C. Radi upoređivanja aktivnosti mehanohemijски dobijenog katalizatora u reakciji transesterifikacije, katalizator CaO·ZnO je sintetizovan i koprecipitacijom iz rastvora KOH, koji se već pokazao kao aktivan (Rubio-Caballero i sar., 2009). Prisustvo KOH, koji se koristi kao homogeni katalizator reakcije metanolize, čak i u malim tragovima može da utiče na odvijanje reakcije, pa se ne može utvrditi prava katalitička aktivnost mešovitog oksida. Zato je izabran mehanohemijски tretman kao jednostavniji i efikasniji način dobijanja prekursora.

Obe polazne komponente, ZnO i Ca(OH)₂, su praškaste materije koje delovanjem mehaničke energije, a uz prisustvo potrebne količine (stehiometrijske ili u malom višku) vode reaguju pri čemu nastaje kalcijum cink hidroksid dihidrat. Pozitivna strana ovakve sinteze je to što se sinteza ostvaruje nakon kratkog vremena mlevenja i bez prisustva KOH. Mehanička aktivacija prahova Ca(OH)₂ i ZnO bez dodatka vode je takođe poslužila kao prekursorska tehnika termičkoj aktivaciji.

Poznato je da katalitička svojstva oksidnih prahova u reakciji transesterifikacije zavise od fizičko-hemijских karakteristika, kao što su baznost i specifična površina. Navedene karakteristike mogu se podešavati optimizacijom uslova sinteze, pa su zato kao polazni prahovi korišćeni i CaO, dobijen kalcinacijom Ca(OH)₂, i negašeni kreč, koji se sastoji uglavnom od CaO. Cilj ovog istraživanja bila je, kao prvo, mehanohemijaska sinteza prekursora korišćenjem različitih polaznih jedinjenja kalcijuma, i potom ispitivanje katalitičke aktivnosti sintetisanih prahova nakon kalcinacije, u reakciji metanolize suncokretovog ulja.

Glavni ciljevi ovog rada su:

- ispitivanje mogućnosti primene mehanohemijske sinteze za dobijanje prekursora aktivnih katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja,
- poređenje mehanohemijske sinteze i koprecipitacije,
- određivanje optimalne temperature aktivacije prekursora,
- ispitivanje uticaja načina sinteze CaO·ZnO katalizatora na prinos i brzinu reakcije metanolize suncokretovog ulja u šaržnim uslovima,
- ispitivanje stabilnosti katalizatora dobijenog mehanohemijskim tretmanom i žarenjem i mogućnosti njegovog naknadnog korišćenja,
- poređenje uticaja različitih polaznih jedinjenja kalcijuma na mehanohemijsku sintezu prekursora $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kao i njihove aktivnosti nakon kalcinacije,
- utvrđivanje uticaja variranja molskog odnosa prahova CaO i ZnO pri mehanohemijskoj sintezi, praćenju kalcinacijom na visokim temperaturama na prinos metil estara masnih kiselina (MEMK),
- definisanje efekta dodatka K_2CO_3 pri sintezi katalizatora i optimalnog odnosa K:Ca za postizanje maksimalnog prinosa MEMK i
- praćenje izluživanja katalizatora sa dodatkom K_2CO_3 i doprinosa homogene bazno katalizovane metanolize.

2 TEORIJSKI DEO

2.1 *Obnovljivi izvori energije*

U obnovljive izvore energije spadaju energija sunca, vetra, hidroenergija, geotermalna energija i biomasa. Dok se energije sunca, vetra, hidroenergija i geotermalna energija koriste uglavnom za dobijanje električne i toplotne energije, biomasa se, pored toga, može primenom različitih procesa pretvoriti u biogoriva, pa samim tim predstavlja najperspektivniji obnovljivi izvor energije. U odnosu na fosilna, koja sadrže uglavnom ugljvodonike, biogoriva sadrže više kiseonika, pa se nazivaju i oksinogena goriva (oksigenatori). Biogoriva se koriste kao pogonska goriva u transportu, kao i za proizvodnju toplotne i električne energije.

Biogoriva se dele na konvencionalna i napredna, tj. biogoriva sledeće generacije, pri čemu su konvencionalna biogoriva proizvedena od jestivih kultura na bazi šećera, skroba ili biljnih ulja, koje se ujedno koriste i u ljudskoj ishrani, dok se napredna biogoriva dobijaju od nejestivih sirovina (Đurišić-Mladenović i sar., 2015a).

Biodizel i bioetanol predstavljaju tečna goriva koja već imaju primenu u svetu, čime je pokazana primenljivost biomase kao obnovljivog izvora za dobijanje transportnih goriva (Alonso i sar., 2010). Konvencionalni procesi dobijanja ovih goriva podrazumevaju korišćenje gajenih biljaka, ali kako korišćenje ovakvih sirovina ima uticaj na rast cena hrane, to se najnovija istraživanja biogoriva isključivo odnose na konverziju nejestivih biljaka, otpadne organske materije i vodenih organizama u biogoriva. Poslednjih godina intenzivno se radi na razvijanju tehnologije za dobijanje biogoriva iz lignoceluloznih izvora biomase kao što su šumski, poljoprivredni i komunalni otpad. Smatra se da će upotreba lignocelulozne biomase za proizvodnju biogoriva biti neizbežna u bližoj budućnosti kada se očekuje da će se tečna fosilna goriva morati zameniti obnovljivim održivim alternativama (Semenčenko i sar., 2011).

Pored toga, što spadaju u obnovljive izvore energije, biogoriva su ekološki prihvatljivija i imaju pozitivan ekonomski efekat (Miladinović, 2013).

2.2 Biodizel

Biodizel predstavlja gorivo biljnog ili životinjskog porekla, koje sa sastoji od dugih lanaca alkil (uglavnom metil) estara masnih kiselina. Dobija se u reakciji između triglicerida (biljna ulja, životinjske masti i algalna ulja) i alkohola. Biodizel se može koristiti u standardnim dizel motorima, za razliku od biljnih ulja, koja se mogu koristiti samo u prilagođenim motorima. Može se koristiti kao čist ili pomešan sa konvencionalnim dizelom (Miladinović i sar., 2010).

Po definiciji američkog nacionalnog odbora za biodizel (standard ASTM D6751) biodizel je smeša mono-alkil estara masnih kiselina, dok se po evropskom standardu EN 14214, biodizel definiše kao smeša metil estara masnih kiselina (Lukić, 2015).

Prva istraživanja mogućnosti proizvodnje i korišćenja biodizela započela su pre više od 30 godina, prvo u Južnoj Africi (1981. godine), a zatim u Austriji, Nemačkoj i na Novom Zelandu. Prvo pilot postrojenje u Austriji, zasnovano na konverziji ulja repice u MEMK, izgrađeno je već 1985. godine, a 1996. godine izgrađena su velika industrijska postrojenja za proizvodnju biodizela u Francuskoj i Nemačkoj. Usvojenom deklaracijom EU iz 2003. godine promovise se upotreba biogoriva i korišćenja svih drugih obnovljivih izvora za proizvodnju energije za transport. Evropska strategija iz 2003. godine bila je da udeo biogoriva raste po stopi od 0,75 % godišnje i da do 2010. godine oko 5,75 %, a do 2020. godine oko 20 % alternativnog goriva bude zastupljeno u ukupnoj potrošnji goriva. Kjoto protokol je utvrdio kao cilj da se do 2100. godine u potpunosti ostvari koncept dobijanja energije iz obnovljivih izvora.

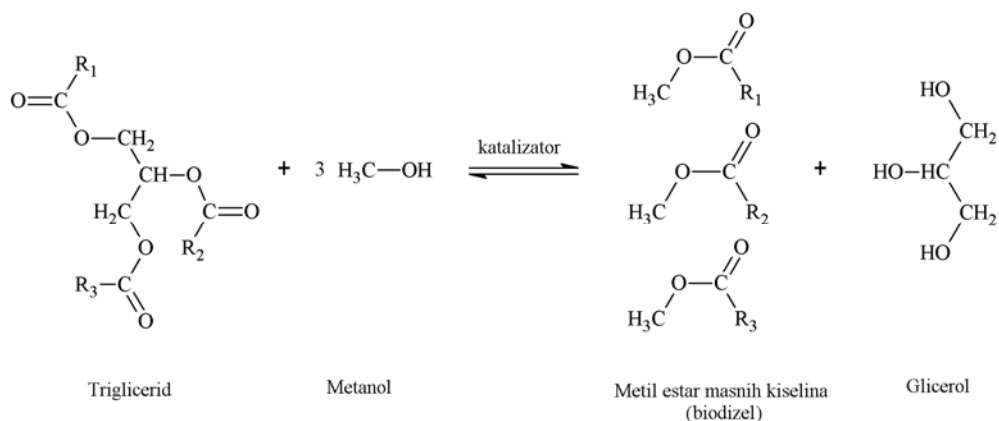
2.3 Dobijanje biodizela – reakcija transesterifikacije

Transesterifikacija predstavlja reakciju triglicerida iz ulja/masti sa alkoholom (najčešće metanolom), kojom se dobijaju estri masnih kiselina, uz izdvajanje glicerola kao sporednog proizvoda, tj. to je reakcija zamene jedne alkil grupe estera drugom u reakciji estera sa alkoholom. Zato se pojmovi transesterifikacija i alkoholiza koriste kao

sinonimi. Ona ujedno predstavlja i najkorišćeniji postupak za sintezu biodizela, tj. MEMK.

Najčešće korišćeni alkoholi u ovim reakcijama jesu metanol i etanol zbog visoke reaktivnosti i pogodnih osobina, iako se mogu koristiti bilo koji primarni i sekundarni monohidroksilni alkoholi sa najviše osam ugljenikovih atoma. Iako reakcija etanolize ima niz prednosti (etanol je rastvorljiviji u uljima od metanola, etil estri masnih kiselina imaju veći cetanski broj i veći toplotni sadržaj), ona je energetski zahtevnija i teže je razdvajanje faza (glicerola i etil estara masnih kiselina), tako da se dobijanje biodizela zasniva uglavnom na reakcijama metanolize.

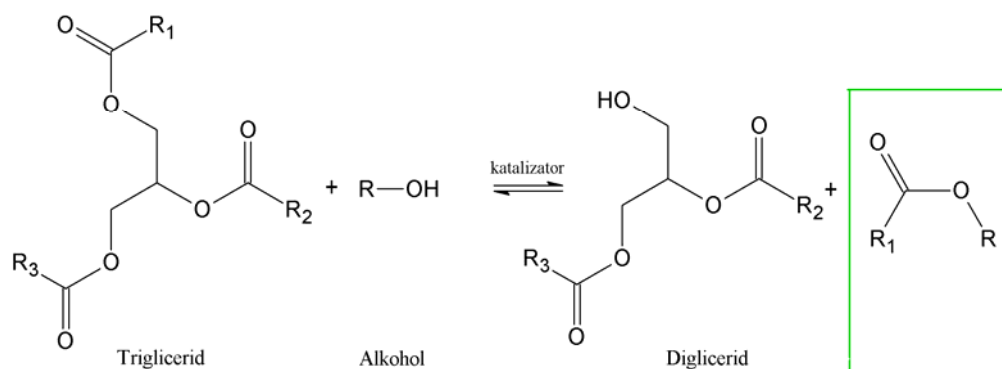
U reakciji transesterifikacije reaguje jedan mol triglicerida sa tri mola metanola, pri čemu nastaju tri mola metil estara masnih kiselina i jedan mol glicerola (slika 2):



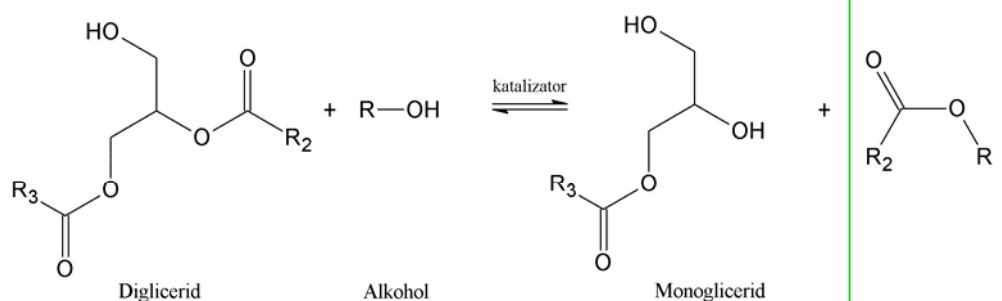
Slika 2 Šematski prikaz ukupne reakcije transesterifikacije

Reakcija transesterifikacije se sastoji od tri povratne, uzastopne reakcije u kojima sa trigliceridi prvo prevode u digliceride, a zatim u monogliceride. U poslednjem stupnju ove složene reakcije nastaje i glicerol kao sporedan proizvod. U svakom stupnju reakcije utroši se jedan mol alkohola kada nastane i po jedan mol alkil estara masnih kiselina (slika 3).

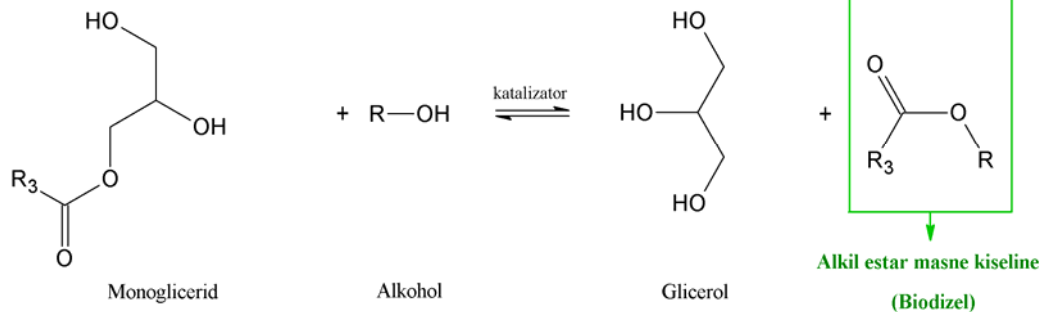
Stupanj 1



Stupanj 2



Stupanj 3



Slika 3 Reakcija transesterifikacije triglicerida (Avhad i Marchetti, 2016)

Reakciju metanolize karakteriše višefazni sistem jer na početku reakcije postoje najmanje dve faze, pošto su ulje i trigliceridi praktično nemešljive komponente, kao i nastali glicerol i MEMK na kraju reakcije.

Naime, kako se metanol u sintezi biodizela koristi u stehiometrijskom višku, to se tokom reakcije nastali glicerol meša i najvećim delom prelazi u metanolnu fazu, dok

nastali metil estri odlaze u uljnu fazu. Na kraju reakcije su ponovo u reakcionoj smeši, kako je navedeno, prisutna dva sloja – metil estarski, u kojem se nalaze i neizreagovali trigliceridi, kao i mono- i digliceridi i glicerolni sloj u kome su prisutni glicerol i neutrošeni metanol. Jedan deo metanola je prisutan i u metil estarskoj fazi.

2.4 Sirovine za dobijanje biodizela

Kao osnovna sirovina za dobijanje biodizela koriste se jestiva i nejestiva biljna ulja, otpadna i korišćena biljna ulja, kao i životinjske masti. Različita svojstva ulja i masti potiču od masnih kiselina koje se međusobno razlikuju po dužini ugljenikovog lanca i po broju dvostrukih (nezasićenih) veza. Na slikama 2 i 3, R₁, R₂ i R₃ predstavljaju različite masne kiseline koje ulaze u sastav triglicerida. U biljnim uljima i životinjskim mastima najčešće je prisutno 6 masnih kiselina (tabela 1).

Tabela 1 Masne kiseline koje najčešće ulaze u sastav masti i ulja

Naziv masne kiseline	Formula masne kiseline	Oznaka*
palmitinska kiselina (heksadekanska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	16:0
stearinska kiselina (oksidekanska)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	18:0
oleinska kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:1
linolna kiselina	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:2
linoleinska kiselina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:3

* Prvi broj predstavlja broj C atoma u lancu, dok drugi broj predstavlja broj dvostrukih veza.

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

Najčešće korišćena sirovina za dobijanje biodizela su biljna ulja. Ona su, po hemijskom sastavu, trigliceridi (TG) ili triacilgliceroli (TAG) tj. estri zasićenih i nezasićenih masnih kiselina i glicerola. Dobijaju se procesima ekstrakcije ili presovanja biljnog materijala (obično ploda, semena ili koštice). TG čine oko 90–98 % biljnih ulja,

dok manji deo čine mono- i digliceridi. Pored glicerida, ulje može da sadrži i manje količine slobodnih masnih kiselina (SMK), slobodnih ugljovodonika, ali i vrlo male količine drugih estara (Skala i sar., 2004). Izbor biljnog ulja zavisi od odgovarajućih uslova i prilika (klima, zastupljenost određene poljoprivredne kulture, ekonomski razvoj zemlje i slično), pa se u Evropi za proizvodnju biodizela najviše koriste ulja uljane repice i suncokreta, u Americi sojino ulje, dok se u azijskim zemljama koristi palmino ulje. Kako se ova ulja koriste i u proizvodnji hrane, i pošto se za njihovo gajenje koristi obradivo zemljište, biodizel dobijen od ulja gajenih biljaka spada u biogoriva prve generacije (Đurišić-Mladenović i sar., 2015a). Međutim, sve više se dovodi u pitanje opravdanost korišćenja ovako dobijenih biogoriva zbog njihovog uticaja na cenu hrane.

Životinjske masti se, takođe, koriste kao sirovine u proizvodnji biodizela. Glavni nedostatak njihovog korišćenja je visok sadržaj zasićenih masnih kiselina, zbog čega njihovi metil estri imaju loše osobine na niskim temperaturama (Stamenković, 2008).

U slučaju proizvodnje biodizela druge generacije izvori TG su sirovine koje se ne koriste u proizvodnji hrane, kao što su nejestiva i korišćena biljna ulja i životinjske masti (Đurišić-Mladenović i sar., 2015b). Upotrebom nejestivih ulja, koja su znatno jeftinija, smanjuje se cena proizvodnje biodizela, jer se za gajenje ovih vrsta može koristiti zemlja lošijeg kvaliteta. Nejestiva biljna ulja su karakteristična za pojedine geografske regije, kao, na primer: ulja semena *Jatropha curcas* (u Nikaragvi), semena mahue i *Moringa oleifera* (u Indiji), semena indijskog jorgovana, semena *Pongamia glabra*, ricinusa (u Brazilu), a u našem regionu semena duvana (Veljković i sar., 2006). Međutim, ovakva ulja često sadrže velike količine SMK (Stamenković, 2008).

Korišćena i otpadna biljna ulja su 2 do 3 puta jeftinija od jestivih biljnih ulja, pa mogu uticati na smanjenje cene biodizela (Talebian-Kiakalaieh i sar., 2013). Upotrebom korišćenih i otpadnih ulja za dobijanje biodizela rešava se i problem njihovog odlaganja (Kulkani i Dalai, 2006).

Obećavajući izvor ulja za proizvodnju biodizela predstavljaju i mikroalge iz kojih se može proizvesti do 100 puta više biodizela po jedinici površine u odnosu na suncokret i uljanu repicu. Biodizel dobijen na ovaj način pripada trećoj generaciji biogoriva (Danilović i sar., 2014).

2.5 Načini izvođenja reakcije metanolize

Metanoliza triglicerida može biti podeljena na osnovu prisustva i vrste katalizatora (nekatalizovana, hemijski i enzimski katalizovana) i rastvorljivosti katalizatora u reakcionoj smeši (homogena i heterogena).

2.5.1 Nekatalizovana metanoliza

Alkoholiza u natkritičnim uslovima se izvodi sa alkoholima na temperaturama i pritiscima iznad njihovih kritičnih vrednosti. Kritična temperatura i pritisak za metanol iznose 239 °C i 8,09 MPa (Warabi i sar., 2004). U natkritičnim uslovima metanola vrednosti dielektrične konstante metanola i ulja su vrlo bliske, što je preduslov da se ostvari jednofazni sistem (Kusdiana i Saka, 2001, 2004). Tada je rastvorljivost metanola u ulju praktično potpuna, čime su ostvareni uslovi za veoma brzu metanolizu, a potrebno vreme za postizanje visokih prinosa metil estara se meri minutima (da Silva i Oliveira, 2014).

Natkritična metanoliza se uglavnom realizuje u šaržnim uslovima. U dosadašnjim radovima iz ove oblasti ispitivan je uticaj pritiska, temperature i početnog odnosa reaktanata (molski odnos metanol:ulje) na prinos MEMK. Utvrđeno je da se najbolji prinos (95 % za 4 minuta) u metanolizi ulja uljane repice postiže na temperaturi od 350 °C i pritisku od 43 MPa pri molskom odnosu metanol:ulje od 42:1 (Kusdiana i Saka, 2001; Saka i Kusdiana, 2001). Visok molski odnos obezbeđuje veliku kontaktnu površinu između metanola i triglicerida, što dovodi do veće konverzije. Na višim temperaturama moguća je kompletna konverzija triglicerida, ali je prinos metil estara manji zbog termičke razgradnje proizvoda metanolize.

Prisustvo SMK i vode u reakcionoj smeši nema negativan uticaj na prinos metil estara (Warabi i sar., 2004).

Reakcije metanolize triglicerida i esterifikacije SMK se u nekatalizovanoj metanolizi odigravaju istovremeno. U natkritičnim uslovima reakcija metanolize triglicerida je sporija u odnosu na esterifikaciju SMK. Razlozi za to su veća

rastvorljivost SMK u metanolu u odnosu na trigliceride i jednostavniji mehanizam reakcije esterifikacije (Warabi i sar., 2004).

Jedan od načina izvođenja reakcije je i dvostepeni proces, u kome se najpre vrši hidroliza triglicerida, a zatim esterifikacija dobijenih masnih kiselina (Minami i Saka, 2006). Na ovaj način smanjuje se količina metanola potrebna za izvođenje reakcije, jer je esterifikacija brža od alkoholize. Takođe, ispitan je i uticaj sadržaja vode i slobodnih masnih kiselina u polaznom ulju, na koje je bazno katalizovana reakcija veoma osetljiva, jer SMK stvaraju sapune sa baznim katalizatorom. Međutim, u postupku natkritične alkoholize slobodne masne kiseline se brzo prevode u odgovarajuće estre i time doprinose ostvarenju većeg stepena konverzije triglicerida i prinosa MEMK. Prisustvo vode ima, takođe, pozitivan efekat na nastajanje MEMK u natkritičnom metanolu, pre svega zbog činjenice da se pod uticajem vode ubrzava hidroliza triglicerida, pri čemu nastaju slobodne masne kiseline koje zatim znatno brže reaguju u reakciji esterifikacije, dajući odgovarajuće MEMK (Kusdiana i Saka, 2004).

2.5.2 Katalizovana metanoliza

Zavisno od vrste primenjenog katalizatora, postoji više tipova katalizovane metanolize. Kvalitet uljne sirovine dosta utiče na izbor katalizatora, a primena različitih katalizatora ima svoje prednosti i mane.

2.5.2.1 Hemijski katalizovana metanoliza

Metanoliza katalizovana bazama je najčešće proučavan i najčešći komercijalni proces dobijanja biodizela. Višestruke su prednosti korišćenja baza kao katalizatora u odnosu na kiseline (Stamenković, 2008):

- pri umerenim reakcionim uslovima i za relativno kratko vreme ostvaruje se visok stepen konverzije,
- na istoj temperaturi, brzina bazno katalizovane metanolize je oko 4000 puta veća u odnosu na metanolizu u prisustvu iste količine kiselog katalizatora,

- bazni katalizatori su manje korozivni od kiselih,
- metanoliza katalizovana bazama se odigrava u prisustvu manje količine alkohola i
 - ulaganja u industrijsko dobijanje biodizela bazno katalizovanom metanolizom su mnogo manja u odnosu na kiselo katalizovani postupak.

Glavni nedostatak bazno katalizovane metanolize je osetljivost baza na prisustvo SMK i vode u reakcionoj smeši. SMK (direktno u reakciji sa baznim katalizatorom) i voda (indirektno preko hidrolize estara) izazivaju reakciju saponifikacije i nastajanje sapuna, čime se smanjuje količina aktivnog katalizatora u smeši. Najbolji prinos metil estara se može ostvariti ako su reaktanti u potpunosti anhidrovani i pri maksimalnom sadržaju SMK u biljnim uljima od 0,5 % (Ma i Hanna, 1999). Reakcija može biti katalizovana bazama ukoliko je sadržaj SMK do 5 %, ali se tada katalizator mora dodati u višku, radi nadoknađivanja njegovog gubitka pri saponifikaciji. Sadržaj vode takođe može predstavljati problem za odvijanje metanolize, jer se ona izdvaja pri rastvaranju baznog katalizatora u alkoholu.

U metanolizi katalizovanoj kiselinama ostvaruju se visoki prinosi estara, ali reakcije traju dugo i realizuju se na visokim temperaturama. Nastajanje neželjenih sekundarnih proizvoda, kao što su dialkiletri i etri glicerola, posledica je visokih reakcionih temperatura. Glavna prednost kiselih katalizatora je što oni katalizuju i reakciju esterifikacije slobodnih masnih kiselina i zato su pogodniji za metanolizu ulja sa većim sadržajem SMK. Kao i kod metanolize katalizovane bazama, prisustvo vode ima negativan uticaj i na kiselo katalizovanu metanolizu. U kiselo katalizovanoj metanolizi ulja sa visokim sadržajem SMK, voda oslobođena pri esterifikaciji SMK utiče na smanjenje prinosa estara (Stamenković, 2008).

2.5.2.2 Enzimski katalizovana metanoliza

Enzimski katalizovana alkoholiza ima određenih prednosti u odnosu na alkoholizu katalizovanu bazama ili kiselinama. Enzimi koji se u tu svrhu koriste jesu lipaze koje katalizuju esterifikaciju SMK i metanolizu TG. Primenom lipaza u postupcima za dobijanje biodizela značajno se pojednostavljuje proces, jer nije potreban

metanol u višku, prečišćavanje metil estara i glicerola je nepotrebno, a njihovo razdvajanje jednostavno i ne dolazi do nastanka otpadnih voda. Takođe, odigrava se na nižim temperaturama, slobodne masne kiseline i voda ne utiču na prinos MEMK. Međutim, osnovni nedostaci su mala brzina alkoholize u prisustvu enzima, kao i cena samih enzima, tako da ovaj način sinteze nije profitabilan u industrijskim razmerama. Osim toga, teškoća za uvođenje enzimskih postupaka proizvodnje je mala stabilnost u prisustvu polarnih alkohola, kao što su metanol i etanol. Najveći praktični značaj u prevazilaženju inaktivacije lipaza metanolom i povećanju efikasnosti procesa ima postepeno dodavanje metanola, u skladu sa dinamikom njegove potrošnje (Watanabe i sar., 2000). Nedostaci enzimski katalizovane metanolize, mogu se prevazići imobilisanjem enzima, što omogućava njihovo višestruko korišćenje (Iso i sar., 2001). Takođe, imobilizacija povećava stabilnost i aktivnost enzima (Soumanou i Bornscheuer, 2003).

Na aktivnost enzima utiče količina vode. Svakom enzimu pogoduje drugačiji sadržaj vode u sistemu. Pozitivan efekat vode ogleda se u tome što ona sprečava inaktivaciju lipaza metanolom (Lara i Park, 2003), dok sa druge strane lipaze katalizuju reakciju hidrolize, pa je potrebno naći optimalni sadržaj vode (između spečavanja hidrolize i povećanja enzimске aktivnosti za reakciju metanolize).

Mala rastvorljivost metanola u ulju, kao i mali prinosi metil estara u enzimskoj katalizi (posledica inaktivacije lipaza u kontaktu sa metanolom) mogu se povećati dodavanjem organskih rastvarača, kao što je 1,4 dioksan (Iso i sar., 2001).

Primena smeše lipaza, od kojih je jedna aktivnija u katalizi reakcije esterifikacije SMK (*Candida antarctica B*), a druga u reakciji metanolize TG (*Thermomyces lanuginosus*) omogućava dobijanje biodizela iz jeftinih sirovina, koje se, generalno, karakterišu velikim sadržajem SMK (Christensen i sar., 2006).

2.5.3 Poređenje katalizovane i nekatalizovane metanolize

Za dobijanje biodizela u industrijskim uslovima koristi se, generalno, homogena bazno katalizovana metanoliza. Ovaj postupak ima značajnih prednosti, ali i nedostataka, koji se odnose prvenstveno na proces izdvajanja i prečišćavanja proizvoda.

Složenost ovog procesa ogleda se u višestrukom ispiranju metil estarskog sloja toplom vodom radi uklanjanja metanola, katalizatora i proizvoda saponifikacije. Na taj način otvara se problem otpadnih voda. Nakon uparavanja metanola, prečišćavanje glicerola obuhvata uklanjanje katalizatora i nastalih sapuna. Novi pravci razvoja tehnologije sinteze biodizela usmereni su ka postupcima koji daju visoke prinose metil estara u što jednostavnijim procesima.

Tabela 2 Poređenje različitih tehnologija proizvodnje biodizela (Lukić, 2015, Marchetti i sar., 2007)

Parametar	Hemijski katalizovana		Enzimski katalizovana reakcija	Nekatalizovana reakcija (natkritični alkohol)
	Bazno katalizovana reakcija	Kiselo katalizovana reakcija		
Reakcioni uslovi	60–70 °C 0,1 MPa	55–80 °C 0,1 MPa	30–40 °C 0,1 MPa	239–385 °C >8,09 MPa
Slobodne masne kiseline u sirovinama	Proizvodi saponifikacije	Metil estri	Metil estri	Metil estri
Voda u Sirovinama	Ometa reakciju	Ometa reakciju	Zavisi od vrste lipaze	Nema uticaja
Prinos MEMK	Normalan	Normalan	Viši	Visok
Izdvajanje glicerola	Teško	Teško	Lako	Lako
Prečišćavanje MEMK	Višestruko ispiranje	Višestruko ispiranje	Nepotrebno	Nepotrebno
Cena katalizatora	Niska	Niska	Relativno visoka	Ne koristi se katalizator
Vreme trajanja reakcije	1–4 h	1–8 h	>10 h	120–240 s

U tabeli 2 su prikazani podaci na osnovu kojih se mogu porediti hemijski i enzimski katalizovani i nekatalizovani postupci dobijanja biodizela. Iako bazno katalizovana metanoliza daje visok stepen konverzije triglicerida za kratko reakciono vreme, enzimski katalizovana metanoliza je energetski manje zahtevan proces u kome se prisutne SMK efikasno konvertuju u metil estre, bez negativnog efekta na tok reakcije. Posledica velike brzine reakcije nekatalizovane metanolize zbog potpunog rastvaranja metanola u ulju i nastajanja homogene smeše u natkritičnim uslovima metanola je kratko vreme trajanja reakcije. Veliki prinosi metil estara u nekatalizovanoj metanolizi posledica su istovremenog odigravanja i reakcije metanolize TG i

esterifikacije SMK, koje u slučaju bazno katalizovane metanolize podležu reakciji saponifikacije.

2.6 Homogeno katalizovana transesterifikacija

Glavna karakteristika homogeno katalizovane metanolize jeste da su katalizatori rastvoreni u reakcionoj smeši, tzv. homogeni katalizatori, koji mogu biti kiseline i baze.

Hidroksidi i metoksidi natrijuma i kalijuma su najčešće korišćeni homogeni bazni katalizatori. Dobijanje biodizela na ovaj način moguće je korišćenjem ulja sa niskim sadržajem SMK i vode. Prisustvom vode favorizovana je sporedna reakcija hidrolize, tj. voda sa trigliceridima podstiče stvaranje SMK, pa dolazi do reakcije saponifikacije. Nedostatak je i to što je potrebno prečišćavanje biodizela od katalizatora. U slučaju bazne metanolize, stvarni katalizator reakcije je metoksidni jon, koji nastaje u reakcije metanola i baze, pri čemu se izdvaja protonovani katalizator. Razlika između metanolize katalizovane hidroksidima i metoksidima alkalnih metala je što se u reakciji nastajanja metoksidnog jona u slučaju primene hidroksida oslobađa molekul vode (Stamenković, 2008). Voda favorizuje reakciju hidrolize, odnosno saponifikacije triglicerida i nastalih metil estara, zbog čega je prinos metil estara manji, a razdvajanje faza teže.

Najveći prinos ostvaruje se korišćenjem metoksida, jer su zanemarljivi gubici zbog saponifikacije triglicerida, ali su oni skupi i veoma higroskopni, zbog čega je rad sa njima otežan. Natrijum i kalijum hidroksid su jeftiniji, jednostavniji za korišćenje, ali manje aktivni. Prednost kalijum hidroksida u odnosu na natrijum hidroksid kao katalizatora u reakciji metanolize je smanjena tendencija nastajana sapuna, zbog čega je smanjen gubitak metil estara rastvorenih u glicerolnom sloju, dok je, sa druge strane, prednost natrijum-hidroksida manja cena i veća brzina reakcije metanolize (Vicente i sar., 2004).

Kao homogeni kiseli katalizatori najčešće se koriste mineralne kiseline: sumporna, fosforna i hlorovodonična, kao i organske sulfonske kiseline (Fukuda i sar., 2001; Ma i Hanna, 1999). Metanoliza katalizovana kiselinama koristi se u reakcijama sa

uljima lošijeg kvaliteta i korišćenim biljnim uljima (otpadna ulja), jer prisustvo SMK ne ometa reakciju. Nedostatak je veoma dugo vreme trajanja reakcije.

Najveći praktični značaj kiselo homogenu katalizovanu metanolizu je primena sumporne kiseline. Prednost H_2SO_4 je što poseduje dehidracione osobine, što je jako važno sa aspekta uklanjanja vode oslobođene pri esterifikaciji SMK, dok je nedostatak korozivnost. Pokazano je da je za efikasnu alkoholizu sa sumpornom kiselinom kao katalizatorom (1 mas.%) na 65 °C, pri molskom odnosu metanol:ulje od 30:1, potrebno 50 h da bi se ostvarila 99 % konverzija TG u odgovarajuće MEMK (Ma i Hanna, 1999).

2.7 Heterogeni katalizatori korišćeni u reakcijama transesterifikacije

Heterogeno katalizovana metanoliza se smatra novom i boljom tehnologijom dobijanja biodizela zbog ekoloških i ekonomskih pogodnosti ovakvog postupka. Prednosti primene heterogenih katalizatora u odnosu na homogene su (Glišić i sar., 2009):

- lako izdvajanje katalizatora iz reakcione smeše, čime se eliminiše faza neutralizacije katalizatora u proizvodima reakcije,
- katalizator može biti ponovo korišćen sa ili bez međustepene regeneracije,
- jednostavnije prečišćavanje dobijenih metil estara i nema nastanka otpadnih voda i
- smanjenje utroška energije do 50 %, što značajno smanjuje ukupne proizvodne troškove

Sa druge strane, mana heterogeno katalizovane metanolize je postojanje trofaznog sistema (čvrsto-tečno-tečno). U takvom sistemu su izražena maseno-prenosna ograničenja, što utiče na smanjenje brzine reakcije, pa je potrebno koristiti veći početni odnos metanol:ulje, više temperature reakcije, i u nekim slučajevima kompleksne metode sinteze katalizatora.

Mnogi heterogeni katalizatori su razvijeni za reakciju alkoholize biljnih ulja na laboratorijskom nivou. Najviše pažnje se posvećuje ispitivanju načina pripreme heterogenog katalizatora, kao i reakcionih uslova kao što su: vrsta i količina katalizatora, temperatura, molski odnos metanol:ulje, vreme trajanja reakcije, temperatura kalcinacije katalizatora i prisustvo rastvarača (Miladinović i sar., 2010).

Katalitička aktivnost heterogenih katalizatora zavisi od prirode katalizatora, veličine i specifične površine čestica, kao i od parametara reakcije. Aktivnost se povećava smanjenjem veličine, odnosno povećanjem specifične površine čestica katalizatora. Kao i homogeni, i heterogeni katalizatori se dele na bazne i kisele.

Istraživanja heterogeno katalizovane metanolize uglavnom se odnose na primenu baznih katalizatora, pri čemu postoji više podela heterogenih baznih katalizatora, od kojih je najčešća na zemnoalkalne okside metala, alkalne i zemnoalkalne metale na nosaču, mešovite okside, hidrotalcite i jonoizmenjivačke smole (Avhad i Marchetti, 2016).

Najčešće korišćeni čvrsti bazni katalizatori jesu oksidi zemnoalkalnih metala. Baznost tj. jačina baznih centara oksida metala II grupe raste sa porastom atomskog broja ($MgO < CaO < SrO < BaO$), što značajno utiče na njihovu katalitičku aktivnost (Patil i Deng, 2009). U transesterifikacija *Camelina sativa* ulja, bez i potpomognutoj mikrotalasnim zračenjem ispitivana je katalitička aktivnost zemnoalkalnih metala i zaključeno je da se ona povećava u nizu $MgO < CaO < SrO < BaO$ (Patil i Deng, 2009; Patil i sar., 2011). Korišćenjem ultrazvuka u proizvodnji biodizela iz palminog ulja sa oksidima zemnoalkalnih metala CaO , SrO i BaO , kalcinisanim na $500\text{ }^{\circ}C$ tokom 3 h, kao heterogenim katalizatorima (Mootabadi i sar., 2010), uočen je isti trend porasta katalitičke aktivnosti u nizu $CaO < SrO < BaO$. Iako je utvrđeno da oksidi zemnoalkalnih metala mogu uspešno katalizovati reakciju transesterifikacije biljnih ulja, uočeno je značajno izluživanje BaO , u poređenju sa CaO i SrO . Jačina baznih centara i manja rastvorljivost u metanolu omogućavaju visoke prinose u transesterifikaciji sa SrO . Međutim zbog jačine baznih centara lako reaguje sa CO_2 i H_2O iz vazduha proizvodeći neaktivne $SrCO_3$ i $Sr(OH)_2$ faze, posle čega je potrebna visoka temperatura ($1200\text{ }^{\circ}C$) da bi se one ponovo transformisale u aktivni oblik oksida (Liu i sar., 2007). Iako SrO i BaO poseduju veću aktivnost, zbog podložnosti deaktivaciji u atmosferskim uslovima i rastvorljivosti u metanolu, i kako MgO ima zanemarljivo malu aktivnost na

umerenim uslovima (Zabeti i sar., 2009a), CaO se pokazao kao najpraktičniji među oksidima zemnoalkalnih metala.

Među oksidima prelaznih metala (ZnO, TiO₂ i ZrO₂), ZnO je pokazao najveću aktivnost u transesterifikaciji ulja uljane repice nakon 10 min trajanja reakcije, pri molskom odnosu metanol:ulje od 40:1 i sa količinom katalizatora od 1 mas.%, ali pri natkritičnim uslovima metanola (Yoo i sar., 2010). ZnO pokazuje katalitičku aktivnost tek na višim temperaturama (Antunes i sar., 2008; Karmee i Chadha, 2005), tako da je konverzija 83 % u metanolizi *Pongamia pinnata* ulja na 120 °C nakon 24 h (Karmee i Chadha, 2005).

Pored oksida zemnoalkalnih metala, testirani su i njihovi hidroksidi (kalcijum i barijum). Katalitička aktivnost Ba(OH)₂ je visoka, ali zbog velike rastvorljivosti u metanolu, metanoliza sa Ba(OH)₂ kao katalizatorom je homogeno-heterogena (Gryglewicz, 1999; Stamenković i sar., 2014), dok je Ca(OH)₂ slabo aktivan (Esipovich i sar., 2014; Kouzu i sar., 2008a).

Namera nanošenja alkalnih metala i njihovih soli i kombinovanje dva ili tri oksida je poboljšanje baznosti i stabilnosti katalizatora. U transesterifikaciji ulja uljane repice testirana je aktivnost Na, Li i K na CaO, MgO i BaO (D’Cruz i sar., 2007). Različiti oksidi tipa MMO: CaO–MgO, CaO–ZnO, CaO–La₂O₃ i MgO–ZnO, koji spadaju u najčešće korišćene katalizatore na bazi mešovitih oksida su sintetisani koprecipitacijom, i nakon kalcinacije je ispitivana njihova efikasnost i upoređena sa čistim oksidima (Lee i sar., 2016). Aktivnost u reakciji transesterifikacije je usko povezana sa fizičko-hemijskim karakteristikama i opada u nizu: CaO–ZnO > CaO~CaO–MgO ~ CaO–La₂O₃ > MgO–ZnO > MgO > ZnO > La₂O₃. Među njima, CaO–ZnO je pokazao i najveću stabilnost i mogućnost ponovne upotrebe. Komercijalno industrijsko postrojenje, koje je razvio Francuski Institut za Naftu (IFP), koristi heterogeni bazni katalizator koji se sastoji od mešovitog oksida cinka i aluminijuma spinalne strukture za proizvodnju biodizela alkoholizom iz biljnog ulja (Bournay i sar., 2005).

Brzina heterogene bazno katalizovane metanolize je mala u početnom periodu zbog difuzionih ograničenja (reakciona smeša predstavlja trofazni sistem koji se sastoji od jedne čvrste faze – katalizator, i dve nemešljive tečne faze – ulje i metanol). Unapređenja heterogeno katalizovanih postupaka dobijanja biodizela vode povećanju

brzine reakcije i prinosa metil estara masnih kiselina. Poboljšanje katalitičkih sistema podrazumava razvoj stabilnih i visoko aktivnih katalizatora, koji se ne deaktiviraju i ne izlužuju u reakcionoj smeši. Utvrđeno je da korišćenje katalizatora impregniranih na nosaču utiče na povećanje katalitičke aktivnosti (nosači služe da povećaju aktivnu površinu katalizatora). Za dobijanje katalizatora na nosaču najčešće se primenjuju dva postupka: metoda vlažne impregnacije prekursora aktivnog katalizatora na nosaču i sol-gel postupak, a kao katalizatori u ovom slučaju se koriste oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala. Kao nosači do sada su ispitivani alumina (Al_2O_3), silika (SiO_2), ZnO, MgO i ZrO_2 . Aktivnost katalizatora zavisi i od osobina nosača (Miladinović i sar., 2010).

Kao heterogeni katalizator metanolize, ispitivan je i K_2CO_3 na alumosilikatnom nosaču dobijen sol-gel postupkom (Lukić i sar., 2009). Kao nosač za različita jedinjenja kalijuma (K_2CO_3 , KNO_3 , KF, KI, KOH) najčešće je korišćena alumina (Costa Evangelista i sar., 2016), ali i drugi, kao što su: silika (Samart i sar., 2009), MgO (Liang i sar., 2009), ugarak (Liu i sar., 2011a), ugalj (Hameed i sar., 2009; Li i sar., 2013), kao i Mg–Al (Teng i sar., 2010) i Ca–Al hidrotalciti (Gao i sar., 2010; Simonetti i sar., 2014; Sun i sar., 2014) i CaO–ZnO (Istadi i sar., 2015) oksidi. U reakciji transesterifikacije *Jatropha curcas* ulja kao katalizatori su ispitivane soli kalijuma (K_2CO_3 , K_2SiO_3 i CH_3COOK) nanete na mezoporoznu siliku modifikovanu Al (AISBA-15) (Wu i sar., 2014).

Hidrotalciti predstavljaju još jednu klasu katalizatora koja privlači pažnju zbog mogućnosti primene u reakcijama transesterifikacije i zbog postojanosti prema prisustvu vode i SMK. Hidrotalciti su dvoslojni hidroksidi i mogu se predstaviti opštom formulom $[\text{M(II)}_{1-x}\text{M(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, a nakon kalcinacije prelaze u smešu oksida, i to najčešće oksida Mg i Al (Barakos i sar., 2008; Xie i sar., 2005). Sa komercijalnim Mg–Al hidrotalcitima (Mg:Al = 3) kalcinisanim na 500 °C može se postići konverzija od 66 % u transesterifikaciji sojinog ulja na temperaturi refluksa metanola u trajanju 9 h (Xie i sar., 2005). Značajna osobina Mg–Al hidrotalcita je mogućnost podešavanje njihove baznosti i specifične površine variranjem hemijskog sastava. Kalcinirani Mg–Al hidrotalciti se mogu koristiti u transesterifikaciji kako rafinisanog ulja semena pamuka sa količinom SMK od 9,5 %, tako i masti sa 45 % prisutne vode omogućavajući konverziju od 99 % na 200 °C tokom 3 h (Barakos i sar.,

2008). Pored Mg–Al, mogu se koristiti i Ca–Al hidrotalciti, pri čemu se mogu koristiti i kao nosači; Mg–Al je korišćen kao nosač za CaO (Castro i sar., 2014), K_2CO_3 (Teng i sar., 2010) i $LiNO_3$ (Castro i sar., 2013), dok se Ca–Al hidrotalcit koristio kao nosač za K_2CO_3 (Sun i sar., 2014), KOH (Simonetti i sar., 2014) i KF (Gao i sar., 2010).

U reakcijama heterogene bazno katalizovane metanolize mogu se koristiti jonoizmenjivačke smole, koje su interesantne zbog niske cene i mogućnosti ponovnog korišćenja, kao i zeoliti i zeoliti modifikovani jonskom razmenom alkalnih katjona (Miladinović i sar., 2010).

Kao što je već napomenuto, kiseli katalizatori mogu istovremeno katalizovati transesterifikaciju TG i esterifikaciju SMK, pa su prema tome oni pogodniji za ulja i masti lošijeg kvaliteta (Ruhul i sar., 2015). Mogu se koristiti samo kao predtretman za uklanjanje SMK, ili na višim temperaturama, za simultano odigravanje reakcija esterifikacije i transesterifikacije. Za razliku od homogenih kiselih katalizatora, koji imaju jasno definisane osobine, heterogeni mogu sadržati kisele centre različitih jačina (Avhad i Marchetti, 2016). Zeoliti, sulfatni metalni oksidi, heteropolikiseline i jonoizmenjivačke smole su neki od često korišćenih čvrstih kiselih katalizatora (Ruhul i sar., 2015)

Kako bi se pojednostavio proces transesterifikacije korišćenih ulja, istraživanja se sve više okreću ka pripremi tzv. bifunkcionalnih katalizatora koji istovremeno omogućuju reakcije metanolize TG i esterifikacije SMK. Bifunkcionalni katalizatori imaju dva ili više različitih katalitički aktivnih centara. Sastoje se od dve ili više faza različitog delovanja, tj. poseduju istovremeno i kiselu i baznu mesta ili od jedne faze sa više aktivnih centara različitog katalitičkog delovanja, kao što je slučaj kod zeolita. Neki od korišćenih bifunkcionalnih katalizatora su Mo–Mn/ $\gamma-Al_2O_3$ –15 mas.% MgO (Farooq i sar., 2013), MgO/ TiO_2 (Wen i sar., 2010) i Sr/ ZrO_2 (Wan Omar i Amin, 2011).

2.8 Katalizatori na bazi CaO

2.8.1 Reakcioni uslovi heterogeno katalizovane metanolize

Heterogeno katalizovana metanoliza je izvođena pri različitim reakcionim uslovima. Brzina heterogeno katalizovane metanolize i prinos metil estara zavise od velikog broja faktora, od kojih su najznačajniji: molski odnos metanol:ulje, temperatura reakcije, čistoća reaktanata, intenzitet mešanja i vrsta, količina i priprema katalizatora.

- **Molski odnos metanol:ulje**

Heterogeno katalizovana metanoliza izvodi se pri većem molskom odnosu metanola i ulja od stehiometrijski potrebnog (3:1), kako bi se ravnoteža povratne reakcije pomerila ka nastajanju metil estara. Opseg molskih odnosa ispitivanih u reakcijama heterogene metanolize iznosi od 4,5:1 do 275:1 (Stamenković, 2008). Reakcija se odvija između metanola (metoksidnog jona) adsorbovanog na aktivnim centrima katalizatora i triglicerida prisutnih u tečnoj fazi po Eley-Rideal mehanizmu (Dossin i sar., 2006). Povećanjem molskog odnosa metanol:ulje povećava se pogonska sila adsorpcije, a pritom i brzina reakcije. Međutim, povećanje molskog odnosa metanol:ulje utiče na brzinu reakcije do određene vrednosti, iznad koje nema više uticaja na prinos metil estara (Xie i sar., 2006). Na višim temperaturama korišćen je i veći molski odnos metanol:ulje. Tako, optimalan odnos za reakciju sa CaO iznosi 41:1 (Demirbas, 2007).

- **Temperatura reakcije**

Jedan od najznačajnijih faktora koji utiču na reakciju transesterifikacije je, svakako, temperatura. Iako je poznato je da sa porastom temperature raste i brzina reakcije, najčešće se ispitivanja izvode na temperaturama bliskim temperaturi ključanja metanola. Reakcija transesterifikacije katalizovane sa čistim CaO ispitivana je u

širokom opsegu temperatura: od sobne (Reddy i sar., 2006) pa čak do temperature od 252 °C (Demirbas, 2007) na kojoj se metanol nalazi u natkritičnim uslovima.

Optimalna temperatura zavisi od vrste katalizatora koji se koristi i njegove aktivnosti. Prinos MEMK sa CaO već na 70 °C iznosi 93 % nakon 2,5 h trajanja reakcije (Zhu i sar., 2006), tako da povećanje temperature i prelazak metanola u natkritične uslove samo doprinosi povećanju brzine reakcije (Demirbas, 2007).

Na nižim temperaturama aktivna su samo najjača bazna mesta, dok sa povećanjem temperature aktivna postaju i mesta umerene baznosti. Zbog toga, na višoj temperaturi veći značaj ima poroznost katalizatora, pa se veći prinos postiže sa katalizatorima čija srednja veličina pora čini aktivna mesta dostupnim (Di Serio i sar., 2006).

- **Intenzitet mešanja**

Mešanje pri procesu metanolize u šaržnim uslovima ima za cilj da obezbedi bolji kontakt između ulja i metanola omogućavajući nastajanje velike međufazna površine, kao i suspendovanje čvrstog katalizatora u reakcionoj smeši, čime se povećava broj raspoloživih aktivnih centara. Broj obrtaja mešalice koji obezbeđuje idealno mešanje reakcione smeše i potpuno suspendovanje čvrste faze u šaržnom reaktoru zavisi od prečnika impelera i čestica katalizatora, količine katalizatora i gustine tečne faze i katalizatora (Lukić, 2015; Stamenković, 2008).

- **Vreme trajanja reakcije**

Na temperaturi refluksa metanola, tokom 1 h trajanja reakcije, ostvaren je prinos MEMK od 93 % sa CaO kao katalizatorom (Kouzu i sar., 2008a). S druge strane, kada je reakcija izvođena u natkritičnim uslovima metanola, skoro potpuna konverzija postignuta je za samo 6 min kada je kao katalizator korišćen CaO (Demirbas, 2007). Može se zaključiti da optimalno vreme potrebno za postizanje visokih prinosa MEMK dosta zavisi od drugih uslova, najpre od temperature i molskog odnosa metanola i ulja.

- **Čistoća reaktanata**

Na prinos metil estara u heterogeno katalizovanoj metanolizi utiče čistoća reaktanata, tj. prisustvo SMK i vode u ulju (zavisno od toga da li se koriste sirova, rafinisana ili otpadna biljna ulja). Pri istim reakcionim uslovima prinos metil estara rafinisanih ulja je veći u odnosu na prinos metil estara sirovih biljnih ulja (Stamenković, 2008). Uticaj SMK i vode zavisi od vrste katalizatora. Dok se kiseli heterogeni katalizatori mogu uspešno koristiti u metanolizi ulja sa većim sadržajem SMK, bazni katalizatori su znatno osetljiviji na prisustvo SMK i vode.

S druge strane, postoje primeri pozitivnog uticaja prisustva vode na reakciju metanolize biljnih ulja katalizovanih CaO (Liu i sar., 2008a). Naime, u ovom slučaju je uočeno da prisustvo vode u količini do 2,03 % računato na masu ulja povećava prinos MEMK.

- **Uticaj kosolventa**

Povećanje efikasnosti heterogenog katalizatora u metanolizi biljnog ulja može se postići pomoću kosolventa poput tetrahidrofurana (THF) (Todorović i sar., 2013), dok postoji i mogućnost povećanja aktivnosti dodatkom biodizela početnoj reakcionoj smeši (Lopez Granados i sar., 2009b). Kosolventi se prvenstveno koriste da bi poboljšali mešanje ulja i metanola i ubrzali reakciju povećavajući kontakt između reaktanata, ali i između reaktanata i čvrstog katalizatora.

- **Količina katalizatora**

Kako se heterogeno katalizovana metanoliza odigrava na aktivnim mestima na površini katalizatora, njegova količina ima veliki uticaj na brzinu reakcije i prinos metil estara (tabela P1, Prilog). Heterogeno katalizovana metanoliza se odvija u prisustvu veće količine katalizatora u odnosu na homogeno katalizovanu. Veća koncentracija katalizatora uglavnom povećava prinos metil estara, ali i znatno poskupljuje sam proces, dok mala količina ne omogućava da se reakcija odigra do kraja. Stoga je potrebno

pronaći optimalnu količinu katalizatora. U nekim slučajevima, pokazano je čak da veće količine katalizatora dovode do smanjenja raspoloživih aktivnih centara zbog aglomeracije čestica katalizatora (Kostić i sar., 2016).

2.8.2 Uticaj temperature kalcinacije i načina sinteze katalizatora

Svojstva katalizatora kao što su struktura, aktivnost i stabilnost znatno zavise od primenjene metode njegove sinteze (Wilson i Lee, 2012). Najčešće korišćene metode sinteze katalizatora za primenu u reakcijama transesterifikacije su taloženje u vodenom rastvoru, impregnacija nosača prekursorom i sol-gel reakcija, kao i hidrotermalni procesi.

Najčešće se sinteza katalizatora izvodi u više koraka. Dobijanje oksidnih prahova hemijskim metodama se zasniva na hemijskim reakcijama koje se dešavaju u tečnoj fazi (moke metode sinteze), a potom termičkim tretmanom tog proizvoda nastaje prah željenog sastava.

Aktivacijom katalizatora na visokoj temperaturi (kalcinacijom) bazna mesta postaju lakše dostupna za katalizu (Miladinović, 2013). Ovaj korak se može sagledati kao termička dekompozicija soli prekursora. Površina kalcijum oksida može biti prekrivena CO_2 i H_2O , pošto dolazi do njihove hemisorpcije u kontaktu sa vazduhom. Kako bi se postigao maksimalan broj aktivnih centara na površini katalizatora, predtretman kalcinacijom je neophodan. Neslaganja u literaturnim podacima oko optimalne vrednosti temperature kalcinacije postoje usled različitih korišćenih prekursora i načina sinteze. Prema podacima Lopez Granados i sar. (2007) kalcijum oksid kalcinisan na $700\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 2 h, pokazuje najbolju katalitičku aktivnost. Veljković i sar. (2009) termički su tretirali CaO na temperaturama od 300, 500, 550, 600, 700 i $900\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 2 h u atmosferi vazduha. Nakon određivanja katalitičke aktivnosti, zaključeno je da su najbolji rezultati postignuti sa CaO dobijenim termičkom aktivacijom na $550\text{ }^\circ\text{C}$, dok na višim temperaturama dolazi do preuređivanja površine katalizatora što negativno utiče na njegovu aktivnost.

Kalcinacijom CaO na različitim temperaturama radi aktivacije baznih centara na površini katalizatora uočeno je da je aktivnost CaO u sintezi biodizela složena funkcija

prirode aktivnih centara i teksturalnih karakteristika, od kojih su obe uslovljene temperaturom aktivacije (Mičić i sar., 2015). Željena struktura pora i veličina kristalnih zrna, koje su od presudnog značaja za katalitičku aktivnost, u ovom slučaju su postignuti termičkim tretmanom na 800 °C.

Kako se u pripremi katalizatora najčešće koriste reakcije u tečnoj fazi, prekursori moraju biti veoma dobro rastvorljivi u vodi, pa su najčešće korišćena jedinjenja kalcijuma kao prekursori Ca(OH)_2 , $\text{Ca(CH}_3\text{COO)}_2$, $\text{Ca(NO}_3)_2$, CaCl_2 i $\text{Ca(CO}_2)_2$ (Marinković i sar., 2016).

Precipitacija iz vodenog rastvora se obično izvodi se u vodenom rastvoru Ca^{2+} soli dodatkom baze uz intenzivno mešanje (na povišenoj ili sobnoj temperaturi), podešavanjem pH vrednosti rastvora. Koprecipitacija podrazumeva istovremeno taloženje jona metala u vidu nerastvornih jedinjenja, a najčešće u obliku hidroksida (Rubio-Cabellero i sar., 2009; 2013) ili karbonata. Tako se mešoviti oksid kalcijuma i cinka može se dobiti konvencionalnom koprecipitacijom iz vodenog rastvora $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ uz dodavanje Na_2CO_3 ili NH_4CO_3 kao taložnog sredstva (Ngamcharussrivichai i sar., 2008), dok se serija trokomponentnih Ca Mg Zn mešoviti oksida sa različitim atomskim odnosima metala takođe dobija koprecipitacijom sa kontrolisanjem pH koristeći Na_2CO_3 (Limmanee i sar., 2013). Veličina, oblik i sastav čestica dobijenih koprecipitacijom jako zavise od vrste soli od koje se polazi, odnosa jona metala u rastvoru, reakcione temperature i pH vrednosti.

Impregnacija aktivnih komponenata na porozni nosač je uobičajeni način za postizanje željenih osobina i visoke katalitičke aktivnosti čvrstih katalizatora. Ova metoda je zasnovana na interakciji površine nosača i jedinjenja u rastvoru. Jedinjenja, kao što su alumina, silika, zeoliti, MgO, ZnO i ZrO_2 (Frey i sar., 2013), najčešće su korišćena kao nosači kada je aktivna komponenta CaO (Miladinović i sar., 2010). Proces impregnacije se najčešće izvodi tako što se prah oksidnih nosača suspenduje u rastvoru soli metala tokom određenog vremena, nakon čega je potrebno da odstoji. Naredni korak predstavlja sušenje, dok se aktivacija obično sprovodi neposredno pre ispitivanja aktivnosti katalizatora.

Postupci hidrotermalne sinteze uključuju heterogene reakcije u prisustvu vode, pri visokom pritisku i temperaturi u zatvorenom sistemu (Lee i Yoo, 2014). Morfologija i veličina čestica se u hidrotermalnoj sintezi mogu kontrolisati preko termodinamičkih

parametara. Yoosuk i sar. (2010a) sintetisali su CaO pod hidrotermalnim uslovima, dok su Teo i sar. (2016) ovom tehnikom dobili $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$.

Sol-gel metoda sastoji se od niza pojedinačnih procesa: hidrolize, kondenzacije, starenja, sušenja i zgušnjavanja. Ovom metodom se dobijaju porozni materijali očvršćavanjem iz rastvora. Postupak $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sinteze modifikovanom sol-gel metodom izveli su Umdu i sar. (2009).

Reakcije u čvrstom stanju se, takođe, mogu koristiti za sintezu heterogenih katalizatora. Ovaj način sinteze se bazira na fizičkom mešanju i zagrevanju heterogene smeše reaktanata u određenom odnosu, pri čemu se dobija nova kristalna faza. Na ovaj način se mogu dobiti katalizatori tipa A–B–O (perovskitne strukture), kao što su CaTiO_3 , CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ i CaZrO_3 (Kawashima i sar, 2008), kao i različite smeše oksida kao što su CaMnO_x , BaMnO_x , CaFeO_x , BaFeO_x , CaZrO_x , CaCeO_x (Dias i sar., 2012).

Ispitivanjem uticaja različitih metoda na aktivnost $\text{CaO}-\text{La}_2\text{O}_3$ katalizatora u transesterifikaciji korišćenjem višestepenog taloženja iz rastvora uz amonijak, etanol i CO_2 kao taložna sredstva, fizičkog mešanja, impregnacije i klasične koprecipitacije pokazano je da su površinski sastav i jačina baznih centara funkcija parametara, kao što su: temperatura kalcinacije, korišćeno taložno sredstvo, pH vrednost rastvora, molski odnosi komponenata i uslovi skladištenja (Yan i sar., 2010). Četiri različita načina sinteze su ispitivana i pri dobijanju Ca/Sr katalizatora, i to fizičko mešanje, mokra impregnacija, koprecipitacija, kao i metoda poboljšane koprecipitacije, gde je umesto Na_2CO_3 kao taložno sredstvo korišćen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Li i sar., 2016).

2.8.3 Mehanohemijaska sinteza katalizatora

Pored navedenih metoda, metoda mehanohemijske sinteze je u centru pažnje tokom proteklih decenija pre svega zbog mnogo većih mogućnosti sinteze materijala poboljšanih karakteristika u odnosu na materijale sintetisane konvencionalnim metodama (Xu i sar., 2015). Mehanohemijaska sinteza može da omogući jednostavniju proceduru sinteze katalizatora nego dosadašnji načini (koprecipitacija, vlažna impregnacija). Često, ovaj postupak sinteze ne uključuju rastvarač. Postoje primeri gde mehanohemijaska sinteza ima prednost u poređenju sa standardnim taložnim metodama dobijanja

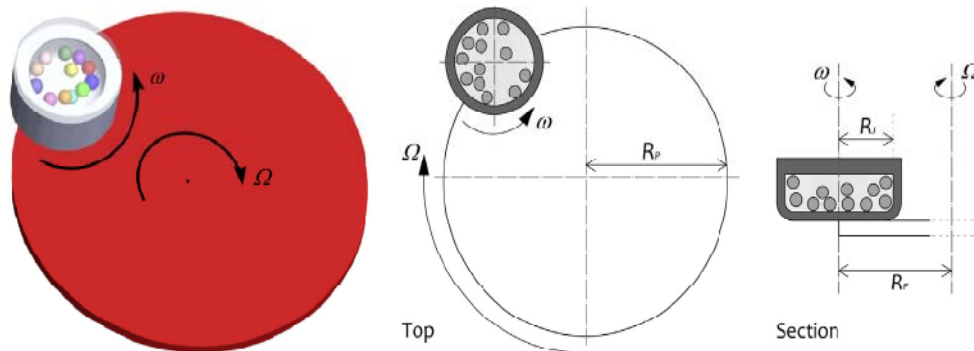
katalizatora. To može biti zbog manjih troškova, jednostavnosti procesa ili nastanka aktivnijih i selektivnijih katalizatora. Ovim postupkom se mogu dobiti mešoviti oksidi metala, kao i dispergovani metali na čvrstim nosačima (Ralphs i sar., 2013).

Osnovna namena mlevenja je promena veličine i oblika čestica, kao i homogenizacija praškastih smeša (Zdujić, 2001). Kako mlevenje može dovesti do fizičko-hemijskih i hemijskih promena materijala, u tom slučaju govorimo o mehanohemijskom tretmanu, dok termin mehanička aktivacija koristimo u slučaju kada dolazi do promene u reaktivnosti praškastog materijala. Kada je unošenjem mehaničke energije izazvana reakcija govori se o mehanohemijskim reakcijama (Zdujić, 2001). Kada su reakcioni prekursori čvrste komponente tada se govori o mehanohemijskoj sintezi u čvrstoj fazi, za čije odvijanje je neophodno da pored termodinamičkih uslova, bude ispunjen i kinetički uslov, tj. niska vrednost energije aktivacije. Takođe, moguće je i odigravanje reakcije u kojima je jedan od prekursora komponenta u tečnom agregatnom stanju pa se tada govori o procesu mokrog mlevenja (Temuujin, 2001). Za odvijanje mehanohemijske reakcije u posudi neophodna je mehanička energija koja se oslobađa tokom sudara čestica i kuglica u posudama mlina. Često je potrebno izvršiti ispiranje proizvoda nakon završenog procesa sinteze da bi se sa uklonile sve zaostale nečistoće, a potom sušenje na temperaturama u intervalu od sobne temperature do 100 °C. Mehanohemijski tretman se često koristi i za dobijanje prekursora, tj. mehanički aktiviranih materijala, čime je naknadni termijski tretman olakšan (snižava se temperatura žarenja) (Zdujić, 2001).

Najvažniji parametri koji utiču na process mehanohemijske sinteze su (Balaž i sar., 2013):

- tip mlina i reakcionih posuda,
- brzina i vreme mlevenja,
- tip, veličina i raspodela veličina kuglica koje se koriste u procesu mehaničkog tretiranja,
- odnos masa kuglica i praha,
- atmosfera u kojoj se vrši mlevenje,
- stepen ispunjenosti posude za mlevenje i
- temperatura mlevenja.

Za procese mehanohemijske sinteze u laboratorijskim uslovima se najčešće koriste planetarni i vibracioni mlinovi. Tokom rada planetarnog mlina posude se okreću istovremeno određenom brzinom kako oko ose nosećeg diska, tako i oko sopstvene ose (slika 4). Centrifugalne sile koje nastaju kao posledica rotiranja posuda oko svoje ose i rotiranja nosećeg diska, dovode do kretanja kuglica koje predaju mehaničku energiju prahu podvrgutom mlevenju (Burmeister i sar., 2013; Zdujić, 2001). Intenzitet mlevenja se može menjati kontinualno promenom broja obrtaja nosećeg diska.



Slika 4 Princip rada planetarnog mlina – prostorni prikaz, pogled odozgo i poprečni presek (Broseghini i sar., 2016)

Osnovni zadaci mehanohemije mogli bi se svesti na izučavanje (Zdujić, 2001):

- hemijskih promena reaktanata,
- povećanje slobodnih površina materijala,
- povećanje površinske reaktivnosti materijala,
- unošenje strukturnih defekata i
- prelaza kristalne strukture u amorfno stanje.

2.8.4 Čist CaO

CaO se, kao katalizator, koristi već dugi niz godina. Godine 1984, Peterson i Scarahh su ispitivali transesterifikaciju ulja uljane repice pomoću CaO (Peterson i Scarahh, 1984). Od ispitivanih 28 katalizatora, uključujući MgO, CaO, ZnO, Al₂O₃, SiO₂, K₂CO₃, Na₂CO₃, prelazne metale i anjono izmjenjivačke smole, najbolje rezultate je pokazao CaO–MgO, a sledili su K₂CO₃, K₂CO₃–MgO, K₂CO₃–Al₂O₃, CaO, NaOCH₃–SiO₂, Na₂CO₃, CaO–MgO–Al₂O₃ i ZnO–MgO. Utvrđeno je da je CaO potencijalno dobar katalizator u reakciji transesterifikacije triglicerida u metil estre. Od tada su mnogi istraživači radili na korišćenju CaO kao katalizatora za dobijanje biodizela, jer CaO, za razliku od mnogih drugih čvrstih katalizatora, može biti pripremljen na jednostavan način.

Iz raznih istraživanja o bazno katalizovanim reakcijama, smatra se da tri faktora utiču na aktivnost pripremljenog CaO kao katalizatora (Kouzu i Hidaka, 2012):

- temperatura kalcinacije,
- atmosfera u kojoj se vrši kalcinacija (vazduh, N₂, itd) i
- polazno jedinjenje (prekursor) iz kojeg se dobija CaO.

U tabeli P1 (Prilog) prikazan je pregled radova sa čistim CaO kao katalizatorom u reakciji transesterifikacije. U transesterifikaciji suncokretovog ulja CaO, termički aktiviran na 700 °C, pokazao je dobar prinos (94 %) na 60 °C i pri molskom odnosu ulje:metanol 1:10 (Lopez Granados i sar., 2007). Zanimljivo je da se katalizator može ponovo koristiti i do osam puta sa minimalnim prinosom od 73 %. Kouzu i sar. (2009) su pokazali da je CaO kalcinisan na 900 °C (1,5 h) veoma aktivan katalizator u reakciji transesterifikacije sojinog ulja do biodizela, dok se visoki prinosi postižu i sa CaO kalcinisanim 550 °C u transesterifikaciji suncokretovog ulja (Veljković i sar., 2009).

Takođe, rađeni su eksperimenti sa CaO, Ca(OH)₂ i CaCO₃ za dobijanje metil estara iz ulja soje (Kouzu i sar., 2008a). Tokom 1 h reakcije na temperaturi refluksa metanola ostvareni su prinosi metil estara od 93 % sa CaO kao katalizatorom i 12 % kada je korišćen Ca(OH)₂, dok CaCO₃ nije pokazao katalitičku aktivnost. U eksperimentu sa korišćenim uljem (kiselinski broj 5,1 mg KOH/g) prinos metil estara je

bio preko 99 % za 2 h trajanja reakcije, što pokazuje da se CaO može koristiti i sa uljima sa niskim sadržajem SMK. Loša strana je što dolazi do nastanka sapuna kalcijuma, koji može dovesti do deaktivacije katalizatora sa SMK.

I neka druga objavljena istraživanja su pokazala da CaO poseduje veću aktivnost od Ca(OH)_2 (Arzamendi i sar., 2008), kao i da prisustvo kalcijum karbonata ne ubrzava reakciju transesterifikacije sojinog ulja (Esipovich i sar., 2014). Neočekivano je i da nekalcinisan CaO ima veću katalitičku aktivnost od 12 h kalcinisanog CaO na 500 °C, ali za duže vreme trajanja reakcije (10 h) (Arzamendi i sar., 2008). Iako su ovi rezultati u suprotnosti sa drugim autorima, u studiji je pokazano da je prisustvo površinskih hidroksilnih grupa kod nekalcinisanog CaO razlog za njegovu veću katalitičku aktivnost.

Korišćenjem različitih prekursora (Cho i sar., 2009; de Sousa i sar., 2016; Martin Alonso i sar., 2010; Tang i sar., 2016,) pokazano je da katalitička aktivnost CaO ne zavisi samo od temperature kalcinacije, već i od samog prekursora. Kalcijum oksid dobijen nakon kalcinacije kalcijum hidroksida na temperaturama između 600 i 800 °C je pokazao značajno veći prinos od ostalih katalizatora dobijenih iz različitih prekursora kao što su kalcijum acetat monohidrat, kalcijum karbonat, kalcijum hidroksid, kalcijum nitrat tetrahidrat i kalcijum oksalat monohidrat (Cho i sar., 2009) i ustanovljeno je da baznost, a samim tim i konverzija triglicerida zavisi od prekursora. U istraživanju Tang i sar. (2016), serija CaO katalizatora je pripremljena kalcinacijom raznih kalcijumovih soli, i njihova katalitička aktivnosti za proizvodnju biodizela je testirana kroz novu trokomponentnu reakciju metanolize gde se kao reaktanti koriste ulje uljane repice, dimetil karbonat i metanol, u cilju rešavanja problema stvaranja nusprodukta glicerola u konvencionalnim procesima. Zavisno od upotrebljenog prekursora, razlikovale su se fizičko-hemijske osobine dobijenih CaO, a najveća aktivnost je postignuta žarenjem kalcijum karbonata na 930 °C. Pored metanolize, kalcinacijom različitih prekursora CaO, Ca(OH)_2 , negašenog kreča i $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ je ispitivana njihova aktivnost u etanolizi ulja soje (Watcharathamrongkul i sar., 2010).

Dodavanjem 2 % vode u metanol, pri transesterifikaciji sojinog ulja sa CaO, premašen je prinos od 95 % nakon 3 h reakcije pri molskom odnosu ulja i metanola od 1:12 i sa 8 mas.% katalizatora; zaključeno je da se dodavanjem male količine vode generiše više metoksidnih anjona, koji čine stvarni katalizator koji pokreće reakciju i

time pokazano da CaO ne samo da je postojan u prisustvu vlage, već da se njenim prisustvom u malim količinama povećava aktivnost katalizatora (Liu i sar., 2008a).

Među načine za poboljšanje katalitičke aktivnosti CaO spada i tretman sa rastvorom amonijum karbonata i termička aktivacije na visokim temperaturama, nakon čega CaO postaje čvrsta super baza (Zhu i sar., 2006), kao i hidrotermalna metoda tj. proces hidratacije i dehidratacije (Yoosuk i sar., 2010b). CaO dobijen hidrotermalnim procesom poseduje mnogo veću specifičnu površinu i količinu baznih aktivnih centara i postiže se prinos MEMK do 94 % za manje od 1 h pri molskom odnosu metanola i ulja od 15:1 i sa 7 mas.% katalizatora.

Nanokristalni CaO se pokazao kao odličan katalizator na sobnoj temperaturi u metanolizi sojinog ulja i masti (Reddy i sar., 2006). Pošto temperatura utiče na brzinu reakcije, duže vreme reakcije je potrebno na sobnoj temperaturi. Pored toga, za reakciju na nižoj temperaturi od temperature refleksa metanola, veći molski odnos metanola i ulja je veoma značajan, pa su autori koristili odnos od 27:1. Velika specifična površina katalizatora, zajedno sa veličinom kristalita povećava brzinu reakcije.

Novijim istraživanjima pokušava se povećanje katalitičke aktivnosti CaO, radi otvaranja mogućnosti razvoja kontinulanih postupaka heterogeno katalizovane metanolize. CaO je pogodan zbog njegove relativno velike baznosti, male rastvorljivosti u metanolu, mogućnosti dobijanja iz jeftinih, prirodnih sirovina i lakog rukovanja. Ipak, primena CaO u komercijalnim postupcima sinteze biodizela je ograničena zbog relativno male brzine reakcije, pa se istraživanja usmeravaju ka prevazilaženju ovog nedostatka. Otkriveno je da se impregnacijom CaO na nosaču mogu poboljšati njegove katalitičke karakteristike. Time se i sprečava luženje katalizatora koje predstavlja problem u reakcijama sa čistim CaO. Sa ciljem da se unapredi reakcija metanolize ispitivani su i mešoviti oksidi CaO i drugih metalnih oksida.

2.8.5 CaO kao nosač

Da bi poboljšali performanse CaO, neki istraživači su nanosili aktivne komponente na CaO. Ovo najčešće rezultira povećanjem broja i jačine baznih centara, a postiže se jedinjenjima alkalnih metala. Watkins i sar. (2004) su u reakciji

transesterifikacije glicerol tributirata do metil butanoata ispitivali nanošenje Li na CaO kao katalizator (od 0,26 do 4 mas.%) i pokazali da je optimalna količina nanetog Li 1,23 mas.% i da se dopiranjem Li na CaO povećava baznost katalizatora.

MacLeod i sar. (2008) su testirali seriju alkalno dopiranog CaO za dobijanje metil estara iz ulja uljane repice. Na CaO i MgO su bili nanošeni nitrati Li, Na i K. Na/CaO, K/CaO i Li/MgO katalizatori su prvo sušeni na 110 °C (5 h), a potom žareni na 600 °C (5 h). Ovi katalizatori (impregnirani sa 5 %) dali su 100 % konverziju nakon 3 h reakcije i sa 5 % katalizatora. Kalcinirani Li/CaO je postigao 99 % konverziju, nekalcinirani Na, K i Li/CaO 98 %, 90 % i 85 %, redom. Performanse ovih katalizatora su povezane sa njihovom baznošću. Što se tiče izluživanja, utvrđeno je da se žareni Li/CaO najmanje izlužuje (18 ppm), potom nežareni Li/CaO (22 ppm), pa žareni K/CaO (32 ppm) i nežareni K/CaO (36 ppm). Najveće izluživanje pokazao je žareni Li/MgO (98 ppm). Prema tome, Li je najstabilniji za impregnisanje i kalcinacija poboljšava stabilnost Li/CaO i K/CaO sistema.

Nasuprot tome, testiranjem serije Li–CaO katalizatora, koji su se pokazali efikasnim u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, primećeno je izluživanje alkalnih promotora (Martin Alonso i sar., 2009). Izluživanje je povezano sa temperaturom aktivacije. Naime, dok se aktivnost katalizatora žarenih na 500 °C pripisuje heterogenom procesu, uzorak kalciniran na 700 °C pokazuje značajan doprinos homogene reakcije usled prisustva Li₂O.

U cilju povećanja baznosti, komercijalni CaO je impregniran vodenim rastvorom litijum nitrata i potom kalciniran na temperaturama od 575 i 800 °C radi uklanjanja nitratnih jona (Puna i sar., 2014). Na temperaturama bliskim temperaturi ključanja metanola postignuti su prinosi preko 93 % MEMK. Međutim, ovako dobijeni katalizatori su pokazali bržu deaktivaciju od čistog CaO čime je pokazan negativan efekat dopiranja CaO litijumom uzrokovan pojačanim formiranjem kalcijum digliceroksida.

Nanokristalni K–CaO katalizator, dobijen impregnacijom 3,5 % K⁺ na CaO, je efikasan katalizator u reakciji transesterifikacije različitih ulja, koja sadrže i do 10,26 % i 8,4 % vlage i SMK, redom (pod optimalnim uslovima reakcije 65 °C, molski odnos metanol:ulje 12:1 i sa 7,5 % katalizatora). Ispitivanja izluživanja ovog katalizatora su pokazala zanemarljiv doprinos homogene katalize (Kumar i Ali, 2012).

Aktivnost nano čestica CaO može biti značajno povećana impregnacijom K_2CO_3 (Degirmenbasi i sar., 2015). U reakciji transesterifikacije ulja uljane repice metanolom u šaržnom reaktoru korišćenjem ovog katalizatora je omogućen prinos MEMK 97,7 % posle 8 h trajanja reakcije na temperaturi od 65 °C i sa molskim odnosom alkohol:ulje od 9: 1.

U seriji katalizatora M/CaO (M=Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn i Cd) katalizatora testiranih u reakciji transesterifikacije korišćenog ulja najbolje se pokazao Zn/CaO što se može pripisati najvećoj jačini baznih centara ovog katalizatora (Kumar i Ali, 2013), dok je u seriji sintetisanih Zr/CaO katalizatora variranjem temperature kalcinacije i količine Zr, testiranih u metanolizi i etanolizi *Jatropha curcas* ulja, najaktivniji uzorak pokazao veliku postojanost prema prisustvu vode i SMK u ulju (Kaur i Ali, 2014).

Izluživanje jona alkalnih metala se često uočava kod ovakvih sistema, što može predstavljati problem, pa to mora biti uzeto u obzir pri ispitivanjima.

Pregled literature u kojoj su korišćeni katalizatori pripremljeni nanošenjem katalitički aktivnih jedinjenja na CaO prikazan je u tabeli P1 u Prilogu.

2.8.6 CaO na nosačima

Katalizatori na nosaču predstavljaju najbrojniju grupu heterogenih katalizatora. Nosači služe kao vrsta podloge za katalitički aktivnu komponentu i glavna funkcija im je povećanje površine aktivne komponente, kao i njena stabilizacija. Takođe, nosači sprečavaju aglomeraciju i sinterovanje aktivne komponente. Za dobijanje katalizatora na nosaču najčešće se primenjuju dva postupka: metoda vlažne impregnacije prekursora aktivnog katalizatora na nosaču i sol-gel postupak, nakon čega je obično potrebna i termička aktivacija. Među nosačima CaO u reakcijama metanolize, najzastupljeniji su Al_2O_3 i SiO_2 .

U transesterifikaciji etil butirata sa metanolom ispitivan je CaO nanesen na različite tipove mezoporozne silike (Albuquerque i sar., 2008a). Nakon 5 h postignuta je konverzija od 95 % TG na 60 °C i pri molskom odnosu metanola i ulja od 12:1 korišćenjem CaO/SBA-15 (sa 14 % aktivne komponente). Poređenjem sa MCM-41, SBA-15 je kao nosač termički stabilniji, poseduje veći prečnik pora i uočljiva je njegova

snažnija interakcija sa CaO, čime je sprečeno izluživanje kalcijuma. Katalitička aktivnost ovog katalizatora, izražena po gramu aktivne faze, može se smatrati boljom čak i od homogenog NaOH.

U radu Samart i sar. (2010) je, takođe, ispitivana mezoporozna silika kao nosač CaO primenom metode impregnacije, i sintetisan katalizator ispitan u reakciji metanolize ulja soje, dok je CaO/SiO₂ sintetisan sol-gel metodom, korišćen kao heterogeni katalizator u proizvodnji biodizela iz kukuruznog ulja (Moradi i sar., 2014). Sol-gel metoda je korišćena i za sintezu CaO katalizatora na bimodalnoj poroznoj siliki, koja sadrži makro i mezopore (Witoon i sar., 2014). Prednost ovakvog katalizatora se ogleda u tome što je zbog prisustva makropora u strukturi olakšana difuzija reaktanata do aktivnih centara na površini, a samim tim i brzina reakcije.

Katalitička aktivnost u transesterifikaciji palminog i kokosovog ulja varira u zavisnosti od aktivne komponente nanese na Al₂O₃ (Benjapornkulaphong i sar., 2009). Ca(NO₃)₂/Al₂O₃ dobijen metodom impregnacije i potom kalcinisan na 450 °C se pokazao kao najpogodniji katalizator postizući 94,3 % konverziju TG nakon 3 h reakcije transesterifikacije, ali pri velikom molskom odnosu metanola i ulja od čak 65:1.

Podešavanjem temperature kalcinacije i količine kalcijum oksida na nosaču može se postići pozitivan efekat na prinos biodizela i smanjiti izluživanje kalcijuma u reakcionu smešu, u transesterifikaciji palminog ulja sa katalizatorom dobijenim impregnacijom prekursora kalcijum acetata na alumini (Zabeti i sar., 2009b). Sa 3,5 mas.% katalizatora u odnosu na masu ulja, molskim odnosom metanola i ulja od 12:1 prinos MEMK od 95 % je postignut na 65 °C i 5 h.

Na višoj temperaturi odigravanja reakcije transesterifikacije od 150 °C testirane su tri vrste alumine kao nosači CaO – bazna, kisela i neutralna (Pasupulety i sar., 2013). Svi uzorci su sintetisani metodom mokre impregnacije, a CaO na neutralnoj alumini (20 mas.% CaO) omogućio je najveći prinos MEMK, čime je pokazano i da priroda nosača igra veoma važnu ulogu u katalitičkoj aktivnosti.

Pored metode impregnacije, CaO na alumini može biti dobijen i drugim načinima sinteze. Tako je u transesterifikaciji ulja mikroalge ispitivana katalitička aktivnost CaO nanesenog na Al₂O₃ modifikovanom sol-gel metodom i upoređena sa aktivnošću CaO (Umdu i sar., 2009). Rezultati su pokazali da CaO u ovoj reakciji ima

zanemarljivu aktivnost, dok $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ zbog veće koncentracije i jačine baznih centara pokazuje neuporedivo veću aktivnost.

Yan i sar. (2008) navode da su bazni i neutralni nosači naročito pogodni za impregnaciju CaO , jer mogu poboljšati njegove katalitičke osobine. Nakon ispitivanja uticaja različitih nosača za nanošenje CaO metodom vlažne impregnacije (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 i zeolit HY) na prinos najbolje se pokazao CaO/MgO , čime je utvrđeno da nosač sa baznim svojstvima ima pozitivan uticaj na katalitičku aktivnost CaO . CaO/MgO , koji je pokazao veću aktivnost od čistog CaO , je uspešno korišćen 3 puta, dok mu je nakon četvrtog korišćenja opala aktivnost.

U istraživanju Alba-Rubio i sar. (2010), pokazano je da se korišćenjem kalcijum acetata nanetog na ZnO metodom mokre impregnacije i potom žarenim na $800\text{ }^\circ\text{C}$ može postići prinos MEMK preko 90 % nakon 2 h reakcije transesterifikacije suncokretovog ulja, pri molskom odnosu metanol:ulje 12:1, i sa 1,3 mas.% katalizatora. Nakon 90 min trajanja reakcije sa ovim katalizatorom se postiže isti prinos kao sa čistim CaO . ZnO kao nosač stabilizuje CaO , sprečavajući njegovo izluživanje u reakcionu smešu.

Transesterifikacijom palminog ulja izvedenoj sa 6 mas.% katalizatora dobijenog impregnacijom CaO na pepelu kao nosaču, pri molskom odnosu metanola i ulja 12:1, na temperaturi od $45\text{ }^\circ\text{C}$ omogućen je prinos biodizela od 75,7 % nakon 3 h reakcije (Sheng Ho i sar., 2014).

Wan i sar. (2011) ispitivali su metanolizu palminog ulja sa CaO nanesenim na aktivni ugalj kao katalizatorom. Prinos MEMK od 81 % je ostvaren na temperaturi od $190\text{ }^\circ\text{C}$.

Nanošenje aktivnih komponenti na nosač se može ostvariti i uz pomoć mikrotalasnog zračenja (Wu i sar., 2013). Tom metodom je sintetisana serija CaO katalizatora na zeolitima (NaY , KL i NaZSM-5). Katalitička aktivnost je ispitivana u reakciji transesterifikacije sojinog ulja sa metanolom i poređena sa aktivnošću čistog CaO . Među pripremljenim katalizatorima, najbolje se pokazao CaO/NaY , a aktivnost je opadala u nizu $\text{CaO}/\text{NaY} > \text{CaO}/\text{KL} > \text{CaO}/\text{NaZSM-5} > \text{CaO}$.

2.8.7 Mešoviti oksidi sa CaO kao aktivnom komponentom

Mešoviti oksidi predstavljaju interesantnu grupu katalizatora koji se mogu dobiti kombinacijama različitih grupa metala, kao što su alkalni, zemnoalkalni, prelazni metali, retki i plemeniti metali. CaO se tako kombinovanjem sa drugim oksidima može koristiti kao katalizator u reakciji transesterifikacije, što je još jedan od načina za poboljšanje njegove katalitičke aktivnosti. Pregled radova u kojima su korišćeni mešoviti oksidi koji sadrže CaO, sa kratkim objašnjenjem načina sinteze i optimalnim uslovima reakcije, prikazan je u tabeli P1 u Prilogu.

Kalcinacijom prekursora kalcijum cink hidroksid dihidrata $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dobija se katalizator koji je aktivan kako u metanolizi (Rubio-Caballero i sar., 2009), tako i u etanolizi (Rubio-Caballero i sar., 2013) suncokretovog ulja.

Sa CaO·ZnO oksidom (Ca/Zn odnos od 0,25) postignut je prinos metil estara iz palminog ulja preko 94 % nakon 3 h reakcije. Ovaj mešoviti oksid može biti korišćen 3 puta sa prinosom preko 90 % (Ngamcharussrivichai i sar., 2008). Utvrđeno je još i da se menjaju veličina čestica i poroznost kod smeše oksida CaO i ZnO – sa povećanjem udela Zn u smeši smanjuje se veličina čestica i povećava se specifična površina u odnosu na čiste okside ovih metala

U transesterifikaciji etil butirata i suncokretovog ulja sa metanolom katalizator MgO/CaO, sintetisan metodom koprecipitacije, sa molskim odnosom Mg/Ca od 3, je pokazao aktivnost zbog prisustva jačih baznih centara $\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$ i veće specifične površine od samog CaO (Albuquerque i sar., 2008b, 2009). Nije došlo do izluživanja aktivnog katalizatora tokom reakcije, što dokazuje katalitičku stabilnost mešovitih oksida. Literaturni podaci takođe ukazuju da ovakvi MgO/CaO sistemi pokazuju veću otpornost na deaktivaciju oksida Ca sa CO_2 iz vazduha u odnosu na čist CaO (Wilson i Lee, 2012).

Taufiq-Yap i sar. (2011) ispitivali su aktivnost mešovitih oksida CaO·ZnO i CaO·MgO u transesterifikaciji *Jatropha curcas* ulja i poredili sa aktivnošću referentnih oksida (CaO, MgO i ZnO). CaO·ZnO i CaO·MgO su se pokazali kao aktivni katalizatori, što se povezuje sa prisustvom jakih baznih centara na površini CaO.

Istovremeno, vrednosti specifične površine CaO·ZnO i CaO·MgO su bile mnogo veće od izmerenih za CaO i ZnO, ali manje od MgO.

Aktivni mešoviti oksid na bazi CaO i MgO se može dobiti i kalcinacijom dolomita (koji predstavlja prirodni izvor kalcijum oksida i pretežno se sastoji od CaCO₃ i MgCO₃) na 800 °C. Pod optimalnim reakcionim uslovima u metanolizi palminog ulja (molski odnos metanol:ulje 30:1, sa 6 mas.% katalizatora i na 60 °C) utvrđen je prinos MEMK od 98,0 % nakon 3 h reakcije (Ngamcharussrivichai i sar., 2010).

Prinos metil estara od 97,5 % je postignut kada je kao katalizator korišćen mešoviti oksid CaO·MgO·ZnO (odnos Ca:Mg:Zn od 3:1:1), pri molskom odnosu metanol:ulje 20:1, na temperaturi 60 °C i sa 6 mas.% katalizatora (Limmanee i sar., 2013), dok je mešoviti oksid na bazi kalcijuma, cinka i aluminijuma korišćen u reakciji transesterifikacije palminog ulja u kontinualnim uslovima (Jindapon i sar., 2016).

Mešoviti oksidi Ca i La su, takođe, ispitivani u cilju unapređenja metanolize katalizovane CaO; oni su katalitički aktivniji od čistog CaO i postojaniji u prisustvu vode i SMK u uljima i mogu se uspešno koristiti u metanolizi nerafinisanih i otpadnih ulja (Yan i sar., 2009).

Variranjem odnosa Ca:La ispitivan je uticaj specifične površine i jačine baznih centara na katalitičku aktivnost u transesterifikaciji *Jatropha curcas* ulja (Lee i sar., 2015). Najbolje katalitičke osobine je pokazao katalizator sa atomskim odnosom Ca:La od 8:1 (prinos biodizela od 98,8 %) na temperaturi od 160 °C.

Korišćenjem mešovitog oksida CaO–CeO₂ u reakciji transesterifikacije palminog ulja povećava se stabilnost katalizatora i smanjuje izluživanje CaO usled jake interakcije CaO i CeO₂ u čvrstom katalizatoru (Thitsartarn i Kawi, 2011).

Pored nabrojanih, i CaO–ZrO₂ mešoviti oksid je često korišćen kao katalizator u metanolizi biljnih ulja (Kawashima i sar., 2008, Xia i sar., 2014), dok je prijavljeno i korišćenje CaO–Ni i CaO–Nd₂O₃ kao aktivnih katalizatora u metanolizi *Jatropha curcas* ulja (Teo i sar., 2014a), koji se mogu koristiti u 6 uzasopnih ciklusa bez značajnog pada aktivnosti.

2.8.8 CaO iz prirodnih i otpadnih izvora

Korišćenje CaO katalizatora iz prirodnih i otpadnih izvora predstavlja novi trend u pripremi katalizatora aktivnih u sintezi biodizela (Viriya-empikul i sar., 2012), dok je pri tome temperatura kalcinacije od ključnog značaja u razlaganju ovih sirovina do formiranja CaO (Nurfitri i sar., 2013). Sirovine korišćene kao jeftini izvori katalizatora su najčešće školjke, ljuske jaja, pepeo, krečnjačke stene i kosti. Katalizatori dobijeni iz prirodnih izvora imaju visok potencijal za primenu u komercijalnoj proizvodnji biodizela. Prednosti njihovog korišćenja su dostupnost, niska cena, veliki broj resursa, pogodna katalitička aktivnost i obnovljivost.

Kalcinisanе ljuske jaja su testirane kao katalizatori u metanolizi sojinog ulja (Wei i sar., 2009), pri čemu je ispitivan efekat temperature kalcinacije da bi se utvrdila promena aktivnosti katalizatora dobijenih iz ljuske jaja. Utvrđeno je pri molaskom odnosu metanol:ulje od 9:1, na temperaturi od 65 °C nakon 3 h sa količinom katalizatora 3 % u odnosu na masu ulja prinos biodizela iznosio 95 % kada je korišćen katalizator kalcinisan na 1000 °C. Kod uzoraka kalcinisanih na temperaturama ispod 600 °C nije došlo do formiranja CaO, samim tim njihova katalitička aktivnost je bila niska.

Čvrsti katalizatori dobijeni iz otpada ljuski jaja i ljuštura dve vrste puževa su korišćeni u transesterifikaciji palminog ulja (Viriya-empikul i sar., 2010). Nakon kalcinacije na 800 °C svi katalizatori su se sastojali pretežno od CaO faze i pokazali visoke prinose MEMK, preko 90 % nakon 2 h pri istim reakcionim uslovima, dok su razlike u aktivnosti posledica razlike u veličini specifične površine i sadržaja jedinjenja kalcijuma koja se transformišu u CaO.

Poslednjih godina, pepeo različitog porekla je testiran kao katalizator u reakcijama proizvodnje biodizela. Jeftini katalizator na bazi CaO se može dobiti od ostataka nakon gasifikacije ljuske palminog oraha (Bazargan i sar., 2015, Kostić i sar., 2016), dok se ekološki povoljni katalizator može dobiti i metodom impregnacije, pri čemu se i aktivni material i nosač dobijaju iz otpadnih materijala (Konwar sar., 2012).

Složeni katalizator $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dobijen nakon kalcinacije mulja otpadnih voda testiran je za dobijanje biodizela iz ulja soje (Zhang i sar., 2014).

Kalcinacija prekursora na 1000 °C rezultirala je prinosom od oko 93 % nakon 5 h trajanja reakcije pri molskom odnosu metanola i ulja od 12:1, količinom katalizatora 1 mas.% na temperaturi od 70 °C.

Metode koje se koriste za poboljšanje aktivnosti i stabilnosti komercijalnog CaO se takođe primenjuju i pri sintezi CaO dobijenog iz prirodnih i otpadnih izvora, pa se tako hidrotermalna metoda (hidratacija–dehidratacija) primenjuje nakon kalcinacije školjki (Asikin-Mijan i sar., 2015).

2.8.9 Kalcijum metoksid, gliceroksid i glicerolat kao katalizatori u reakciji transesterifikacije

Tokom reakcije transesterifikacije sa CaO, uočena je pojava formiranja kalcijum metoksida ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$), i ustanovljeno je da on predstavlja pravi katalizator reakcije (Liu i sar., 2008b, Teo i sar., 2014b). Različita istraživanja su pokazala da $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ poseduje jake bazne centre pa tako i zadovoljavajuću katalitičku aktivnost u ovoj reakciji. Korišćenjem 2 mas.% ovog katalizatora u transesterifikaciji nejestivog *Jatropha curcas* ulja i pri molskom odnosu metanola i ulja od 15:1 postiže se prinos biodizela od 95 % nakon 1,5 h, tj. 98 % nakon 2 h (Teo i sar., 2014b). Redosled reaktivnosti između različitih katalizatora na bazi kalcijuma je: $\text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{CaO} < \text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$. Pored toga, rezultati eksperimenta sa ponovnim korišćenjem su pokazali da $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ može da održi aktivnost čak i nakon 20 ciklusa (Liu i sar., 2008b).

Istraživanjima Kouzu i sar., (2008b) ustanovljeno je da tokom reakcije transesterifikacije dolazi do kontakta kalcijum oksida sa glicerolom pri čemu nastaje kalcijum digliceroksid:



Takođe, ustanovljeno je da je CaO lakše reaguje sa glicerolom nego sa metanolom, pa samim tim kalcijum digliceroksid postaje aktivna faza u reakciji, koji je postojaniji prema izloženosti vazduhu u odnosu na čist CaO.

Poređenjem aktivnosti kalcijum gliceroksida, sintetisanog mešanjem CaO sa smešom metanola i glicerola, i CaO pri istim reakcionim uslovima (León-Reina i sar., 2013), kalcijum gliceroksid je pokazao značajno veću aktivnost – prinos biodizela od 80 % nakon 2 h, u odnosu na 20 % kada je korišćen CaO. Detaljnije istraživanje uloge jedinjenja CaO i glicerola kao katalizatora u metanolizi su izveli Reyero i sar. (2014) i pokazali da reakcijom glicerola i CaO mogu nastati kalcijum gliceroksid ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$) i kalcijum glicerolat ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$). Aktivnost ovih jedinjenja je poređena sa komercijalnim CaO.

U tabeli P1 u Prilogu prikazan je literaturni pregled reakcionih uslova i načina sinteze ove grupe katalizatora.

2.8.10 Katalizatori na bazi CaO u natkritičnim uslovima alkohola

Transesterifikacija triglicerida pod subkritičnim i natkritičnim uslovima u prisustvu heterogenih katalizatora ima svoje prednosti u odnosu na transesterifikaciju koja se obavlja na temperaturama bliskim temperaturi ključanja korišćenog alkohola. Pod ovim uslovima je moguće koristiti manje količine katalizatora. Osim toga, u odnosu na natkritičnu nekatalizovanu sintezu biodizela, korišćenje čvrstog katalizatora omogućava sniženje temperature reakcije i čini proces energetski efikasnijim (Demirbas, 2007, Yoo i sar., 2010).

Demirbas (2007) je ispitivao ulogu kalcijum oksida kao katalizatora superkritičnog procesa sinteze biodizela iz suncokretovog ulja. Ispitivan je uticaj koncentracije katalizatora, temperature, kao i molskog odnosa metanola prema ulju na prinos MEMK u šaržnim uslovima (autoklavu) i dobijeni rezultati su poređeni sa rezultatima nekatalizovane reakcije. Ustanovljeno je da CaO može značajno da poboljša transesterifikaciju u superkritičnom metanolu. Na vrednosti temperature od 252 °C i količinom katalizatora od 3 mas.% u odnosu na ulje ostvarena je skoro potpuna konverzija nakon 6 min.

Visok prinos MEMK ulja uljane repice je postignut pri nešto nižim temperaturama, u opsegu od 200 do 220 °C, korišćenjem komercijalnog CaO katalizatora u poređenju sa nekatalizovanim superkritičnim procesom (Yoo i sar., 2010).

Eksperimenti izvođeni sa Ca/La mešovitim oksidom kao katalizatorom u sintezi biodizela iz *Jatropha curcas* ulja pokazali su da on poseduje dobru aktivnost u uslovima subkritičnog i natkritičnog metanola (Teo i sar., 2015). Reakcioni parametri su varirani u opsegu: temperatura 200–280 °C, pritisak 3–16 MPa, molski odnos metanol:ulje 14:1–42:1, vreme reakcije 300–1500 s i količina katalizatora od 0 do 2,5 mas.%. Optimizacijom reakcionih uslova omogućen je prinos MEMK od 93 %. Prisustvo mešovitog oksida u reakcionom sistemu snižava temperaturu reakcije, pritisak, kao i vreme trajanja reakcije.

U procesu natkritične transesterifikacije, kada se kao katalizator koristi CaO/KI/ γ -Al₂O₃ pri optimalnim uslovima (temperatura 290 °C, molski odnos metanola i ulja 24:1, količina katalizatora 3 mas.% i 1 h vreme reakcije), postiže se prinos od 95 % (Puspa Asri i sar., 2013), dok je na temperaturi ključanja metanola (65 °C) isti prinos postignut tek nakon 6 h i sa 6 mas.% katalizatora.

Velika prednost transesterifikacije u natkritičnim uslovima je i manja osetljivost na prisustvo vode i SMK u ulju, što je pokazano korišćenjem hidratisanog etanola u transesterifikaciji palminog ulja sa CaO na alumini kao katalizatorom u kontinualnom reaktoru sa pakovanim slojem (Sawangkeaw i sar., 2012).

2.8.11 Transesterifikacija realizovana uz pomoć ultrazvuka ili mikrotalasa sa katalizatorima na bazi CaO

Pod dejstvom ultrazvučne ili mikrotalasne energije pri dobijanju biodizela omogućeno je brže odigravanje reakcije transesterifikacije.

Ultrazvuk sve više privlači pažnju u mnogim istraživanjima, naročito pri intenzifikaciji procesa. Pokazano je da može značajno pomoći u prevazilaženju problema otpora prenosu mase, koji je prisutan u reakciji transesterifikacije triglicerida, stvaranjem fine emulzije od dve tečnosti koje se slabo mešaju (Avramović, 2011). Veruje se da je fizičko dejstvo ultrazvuka na stvaranje fine emulzije nemešljivih fluida odgovorno za unapređenje procesa transesterifikacije (Veljković i sar., 2012).

Transesterifikacija palminog ulja uz ultrazvuk u prisustvu CaO, SrO i BaO katalizatora je ispitivana pri različitim reakcionim uslovima pri intenzitetu ultrazvuka od

20 kHz (Mootabadi i sar., 2010). Pokazano je da je aktivnost ovih oksida zemnoalkalnih metala povezana sa njihovom baznošću, tj. katalitička aktivnost je u nizu $\text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$. Prinosi MEMK dobijeni pod dejstvom ultrazvuka nakon 60 min reakcije su povećani sa 5,5 % na 77,3 % (CaO), 48,2 % na 95,2 % (SrO) i 67,3 % na 95,2 % (BaO) pri poređenju sa sistemom sa klasičnim mehaničkim mešanjem.

U slučaju ultrazvučne transesterifikacije *Jatropha curcas* ulja (u kome je prethodno reakcijom esterifikacije smanjen sadržaj slobodnih masnih kiselina) metanolom u prisustvu CaO pokazano je da je pomoću ultrazvuka ostvareno mešanje na mikro nivou čime je omogućeno nastajanje finije emulzije nego u slučaju mehaničkog mešanja (Choudhury i sar., 2014). Transformacijom disperezije metanol–ulje u finu emulziju povećava se brzina reakcije, kao i konverzija triglicerida.

Transesterifikacija različitih biljnih ulja je izvedena korišćenjem komercijalnog čvrstog CaO i čestica CaO mikronskih veličina kao katalizatora. Povećanje temperature od 40 na 75 °C nije značajno uticalo na konverziju i prinos MEMK pri transesterifikaciji suncokretovog ulja u ultrazvučnom reaktoru, katalizovanoj termički aktiviranim CaO. Međutim, aktivacijom katalizatora ultrazvukom, prinos MEMK je porastao od 75 % do 92 % pri istom povećanju temperature (Verziu i sar., 2011).

Mikrotalasno zračenje se koristi kao efektivna metoda za ubrzavanje hemijske reakcije, pa se samim tim može koristiti za skraćivanje vremena reakcije transesterifikacije (Gude i sar., 2013). Hsiao i sar. (2011) ispitivali su efekat CaO u obliku nano čestica na transesterifikaciju sojinog ulja na 60 °C uz mikrotalasno zračenje koristeći molski odnos metanol:ulje 7:1 i 3 mas.% katalizatora. Skoro potpuna konverzija triglicerida je postignuta nakon 60 min reakcije. Upoređena je efikasnost klasičnog vodenog kupatila sa mikrotalasnim zračenjem koristeći nano CaO (reakcioni uslovi: molski odnos metanol:ulje 6:1, 1 mas.% katalizatora, 60 °C). Postignuta konverzija nakon 30 min je iznosila 35,4 %, dok je sa mikrotalasnim zračenjem ta konverzija iznosila 71,6 %. Mikrotalasno zračenje se pokazalo kao znatno efikasnije.

Pregled radova ultrazvučne metanolize uz prisustvo katalizatora na bazi CaO u šaržnim uslovima dat je u Prilogu u tabeli P1.

2.9 Katalizatori sa K_2CO_3 kao aktivnom komponentom

Mnoga istraživanja su fokusirana na ispitivanjima K_2CO_3 kao katalizatora u reakcijama metanolize biljnih ulja. Arzamendi i sar. (2008) koristili su K_2CO_3 kao katalizator u metanolizi suncokretovog ulja, pri čemu je prinos MEMK iznosio 90 % posle 108 min pri temperaturi od 50 °C, molskom odnosu metanola i ulja od 12:1 i koncentraciji katalizatora koja je bila ekvivalentna količini od 0,2 % NaOH (u odnosu na ulje). Proverena je i rastvorljivost katalizatora, tj. određeno je prisustvo kalijuma u reakcionoj smeši i utvrđeno je da se 55 % K_2CO_3 rastvorilo do kraja reakcije metanolize (5 h), dok je već posle 1,3 h bilo rastvoreno 40 %. Iz tog razloga, K_2CO_3 se stabilizuje impregniranjem na nosaču, da bi se onemogućilo njegovo izluživanje (Costa Evangelista i sar., 2016).

Upotrebom ugarka kao nosača, koji se javlja kao otpad pri sagorevanju uglja i sastoji se od metalnih oksida kao što su Al_2O_3 , K_2O , MgO , CaO i SiO_2 , dobija se efikasan katalizator za metanolizu ulja kineskog drveta (Liu i sar., 2011a). Korišćenjem ovog katalizatora postignut je stepen konverzije TG veći od 99 %. Aktivnost katalizatora je ispitana i u uslovima kontinualne metanolize, pri čemu je uočen značajan pad aktivnosti nakon 20 h reakcije.

Katalizator sa K_2CO_3 kao aktivnom komponentom na alumosilikatnom nosaču sintetizovan je sol-gel metodom nakon čega je dobijen gel sušen na vazduhu na visokim temperaturama da bi se dobio kserogel koji je testiran u reakciji metanolize suncokretovog ulja (Lukić i sar., 2009). Katalizator sa K_2CO_3 kao aktivnom komponentom pokazao je dobru katalitičku aktivnost na temperaturi od 120 °C.

Pri ispitivanjima raznih jedinjenja kalijuma na alumini, Xie i Li (2006) nižu aktivnost K_2CO_3 na Al_2O_3 u odnosu na druga jedinjenja kalijuma objasnili su manjom baznošću ovog katalizatora. Pretpostavka je da je za katalitičku aktivnost odgovoran K_2O nastao razlaganjem karbonata.

Hidroksiapatit, dobijen kalcinacijom otpada svinjskih kostiju, takođe je korišćen kao nosač K_2CO_3 za dobijanje ekonomičnog čvrstog katalizatora u sintezi biodizela (Chen i sar., 2015). Nakon detaljnih ispitivanja optimalnih uslova sinteze katalizatora (količina impregniranog K_2CO_3 , temperatura kalcinacije), reakcionih uslova i ponovnog

korišćenja katalizatora pokazano je da je najveći prinos od 96,4 % postignut sa katalizatorom žarenim na 600 °C (sa 30 mas.% K₂CO₃), pri reakcionim uslovima: temperatura 65 °C, molski odnos metanol:ulje od 9:1 i sa 8 mas.% katalizatora u odnosu na masu ulja.

Aktivnost nano CaO može biti značajno povećana impregnacijom K₂CO₃ (Degirmenbasi i sar., 2015), koji ima brojne prednosti (jednostavnost korišćenja za impregnaciju/kalcinaciju) u odnosu na druge promotore. Povećanje baznosti, kojom je uslovljeno povećanje aktivnosti, može se pripisati prisustvu K₂O faze ili Ca–O–K grupe koje nastaju dekompozicijom jedinjenja K.

Jednostavnim mešanjem K₂CO₃ i MgO i žarenjem na 600 °C moguće je dobiti katalizator koji je u reakciji metanolize sojinog ulja pokazao veću aktivnost od samog K₂CO₃ (Liang i sar., 2009). MgO je iskorišćen kao nosač za K₂CO₃ pri čemu je postignut veliki stepen disperzije aktivnih mesta na površini MgO što predstavlja glavni razlog visoke aktivnosti i stabilnosti ovog katalizatora, koji se može koristiti i do 6 puta bez značajnijeg pada katalitičke aktivnosti.

Za nosače K₂CO₃ korišćeni su još ZnO (Xie i Huang, 2006), sepiolit (Degirmenbasi i sar., 2014), kalcijum bentonit (Boz i sar., 2013), paligorskit (Shan i sar., 2016) i hidrotalciti (Teng i sar., 2010).

Literaturni pregled korišćenih katalizatora sa K₂CO₃ kao aktivnom komponentom prikazan je u Prilogu u tabeli P2.

3 EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Polazne sirovine

Za sintezu katalizatora korišćeni su kalcijum hidroksid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Centrohem, Beograd, Srbija), CaO dobijen žarenjem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, negašeni kreč poreklom iz južne Srbije (komercijalno dostupan), cink oksid ZnO (Kemika, Zagreb, Hrvatska) i kalijum karbonat K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, Nemačka). Za ispitivanje aktivnosti heterogenih katalizatora, odnosno sintezu metil estara masnih kiselina korišćeno je komercijalno ulje suncokreta (Dijamant, Zrenjanin, Srbija), metanol čistoće $>99,5\%$ (Fluka, Švajcarska).

3.2 Mehanohemijska sinteza

Sva ispitivanja mehanohemijske sinteze i aktivacije su izvedena u atmosferi vazduha korišćenjem Fritsch Pulverisette 5 planetarnog mlina sa kuglicama (slika 5). Početne smeše su mlevene u cirkonijumskim posudama zapremine 500 cm^3 zajedno sa kuglicama prečnika 10 mm. Ukupna masa praha u posudi bila je 20 g, a odnos masa praha i kuglica $\approx 1 : 30$. Nakon mehanohemijske sinteze, izvršena je karakterizacija, a potom i kalcinacija katalizatora.

Smeša prahova $\text{Ca}(\text{OH})_2$, odnosno CaO dobijenog žarenjem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na $700\text{ }^\circ\text{C}$ i ZnO u stehiometrijskom odnosu i uz dodatak potrebne količine vode za dobijanje kalcijum cink hidroksid dihidrata ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mlevena je u planetarnom mlinu pri brzini rotacije nosećeg diska od 250 min^{-1} ($26,2\text{ rad/s}$).

Posebna serija prahova sintetisana je mehanohemijskim postupkom u prisustvu vode i različitih količina K_2CO_3 i korišćenjem negašenog kreča kao polaznog materijala CaO . U ovom slučaju, ugaona brzina nosećeg diska, je iznosila 150 min^{-1} ($15,7\text{ rad/s}$) u prvih sat vremena mlevenja, a zatim je povećana na 250 min^{-1} ($26,2\text{ rad/s}$) i sa tom brzinom je smeša mlevena još 2 h.



Slika 5 Planetarni mlin Fritsch Pulverisette 5

3.3 Taložna metoda

U cilju poređenja dobijenih prahova, $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je sintetisan i konvencionalnom ko-precipitacijom (na atmosferskom pritisku). Za ovu metodu sinteze korišćeni su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO kao polazne supstance, voda kao rastvarač, uz kalijum hidroksid KOH kao taložno sredstvo.

U 500 ml pripremljenog rastvora KOH se doda 5 g ZnO , nakon čega se dobija rastvor bele boje. Zatim se, uz konstantno mešanje, dodaje postepeno 50 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, potom još 73 ml vode i na kraju postepeno još 109,85 g ZnO . Radi boljeg reagovanja stvorena smeša bele boje je izložena ultrazvucima 10 min, nakon toga još jednom promešana i ostavljena da prenoći.

Kada se talog slegne, gornji bistriji tečni sloj se dekantuje, a preostali čvrsti talog se nakon vakuum filtracije ispira destilovanom vodom. Pomoću lakmus trake je praćen pH rastvora do postizanja željene vrednosti pH od 7. Nakon završene filtracije, isprani talog $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se skine sa papira i prenese u sud u kome će se čuvati. Pri tome je potrebno da se zaštiti od kontakta sa vazduhom.

Sintetisani kalcijum cink hidroksid dihidrat je sušen 30 min na $100\text{ }^\circ\text{C}$ pre daljih ispitivanja, a testiran je u sintezi biodizela bez naknadnog žarenja i sa žarenjem na $400\text{ }^\circ\text{C}$ i $700\text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 Sintetisani uzorci

Ispitivan je uticaj različitih polaznih prahova na svojstva i katalitičku aktivnost, a praćen je i uticaj dodatka promotora.

U eksperimentalnom delu rada sintetisane su tri serije uzoraka $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

- korišćenjem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO kao polaznih prahova,
- korišćenjem žarenog CaO (dobijenog kalcinacijom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na $700\text{ }^\circ\text{C}$) i ZnO kao polaznih prahova i
- korišćenjem negašenog kreča (koji se sastoji uglavnom od CaO) i ZnO kao polaznih prahova, sa dodatkom različitih količina K_2CO_3 .

Tabela 5 Oznake katalizatora i način pripreme

Oznaka	Polazni prahovi	Način sinteze	Molski odnos plaznih prahova
KP	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO	koprecipitacija	$\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{ZnO}=1:2$
MH1	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO	Mehanohemijski tretman sa dodatkom H_2O	$\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{ZnO}=1:2$
MH2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO	Mehanohemijski tretman bez dodatka H_2O	$\text{Ca}(\text{OH})_2:\text{ZnO}=1:2$
MH3	CaO i ZnO	Mehanohemijski tretman sa dodatkom H_2O	$\text{CaO}:\text{ZnO}=1:2$
MH4	CaO i ZnO	Mehanohemijski tretman bez dodatka H_2O	$\text{CaO}:\text{ZnO}=1:2$
MH5	CaO i ZnO	Mehanohemijski tretman sa dodatkom H_2O	$\text{CaO}:\text{ZnO}=1:4$
MH6	negašeni kreč i ZnO	Mehanohemijski tretman sa dodatkom H_2O	$\text{CaO}:\text{ZnO}=1:2$
MH7	negašeni kreč, ZnO i K_2CO_3	Mehanohemijski tretman sa dodatkom H_2O	$\text{CaO}:\text{ZnO}=1:2$; $\text{K}_2\text{CO}_3:\text{CaO}=1:10$
MH8	negašeni kreč, ZnO i K_2CO_3	Mehanohemijski tretman sa dodatkom H_2O	$\text{CaO}:\text{ZnO}=1:2$; $\text{K}_2\text{CO}_3:\text{CaO}=2:10$
MH9	negašeni kreč, ZnO i K_2CO_3	Mehanohemijski tretman sa dodatkom H_2O	$\text{CaO}:\text{ZnO}=1:2$; $\text{K}_2\text{CO}_3:\text{CaO}=4:10$

Nakon sinteze, prahovi su zagrevani brzinom od 10 °C/min do temperature od 700 °C (oznaka 700 u superskriptu) i vremenom zadržavanja 3 h nakon dostizanja željene vrednosti temperature, a potom je određivana njihova aktivnost u reakciji metanolize triglicerida suncokretovog ulja. U Tabeli 5 prikazani su korišćeni katalizatori i način njihove sinteze.

3.5 Karakterizacija katalizatora

3.5.1 Rendgenska strukturna analiza (XRD)

Rendgenska strukturna analiza izvršena je na difraktometru za prah Ital Structure APD2000 sa Cu $K\alpha$ zračenjem ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) pod sledećim eksperimentalnim uslovima: raspon ugla 2θ od 10 do 70 °, korak 0,1 °, vreme zadržavanja 0,50 s. Na osnovu dobijenih vrednosti intenziteta difrakcionih maksimuma i njihovim upoređivanjem sa literaturnim podacima identifikovane su prisutne kristalne faze.

3.5.2 Termogravimetrija i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (TGA/DSC)

Termalne osobine sintetisanih prahova su ispitane od sobne temperature do 800 °C korišćenjem uređaja SDT Q600 TGA/DSC (TA instruments). Ova analiza je sprovedena pri brzini zagrevanja od 10 ili 20 °C/min u atmosferi vazduha, a pri brzini toka gasa od 100 ml/min.

3.5.3 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopska analiza sintetisanih uzorka je urađena na uređaju MB Boman Hartmann MB 100 u oblasti talasnih brojeva 4000 – 400 cm^{-1} . Uzorci su pripremljeni metodom KBr tableta (200 mg KBr i 1 mg uzorka).

3.5.4 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija sintetisanih i kalciniranih prahova analizirana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) na uređaju JEOL JSM-5800 pri naponu struje vlakna od 20 keV, dok je hemijski sastav uzoraka određen energetsom disperzionom spektroskopijom (EDS) sa SiLi detektorom karakterističnih rendgenskih zraka (Oxford Instruments, UK) kontrolisan Isis 3.2 softverskim paketom, koji je povezan na SEM uređaj.

3.5.5 Raspodela veličina čestica (PSD)

Raspodela veličine čestica pre i nakon kalcinacije (termijskog tretmana) određena je na uređaju Mastersizer (Malvern Instruments, U.K). Ovaj instrument ima mogućnost merenja veličine čestica od 0,02 do 2000 μm . Neposredno pre merenja prah je dispergovan u izopropil alkoholu i tretiran u ultrazvučnom kupatilu 5 min.

3.5.6 Određivanje baznosti Hametovim indikatorima

Bazna jačina i baznost katalizatora određivana je volumetrijskom titracijom korišćenjem Hametovih indikatora (Xie i Li, 2006): fenolftalein ($H^- = 9,3$), timolftalein ($H^- = 10,0$), timolviolet ($H^- = 11,0$) i 4-nitroanilin ($H^- = 18,0$). Baznost se određuje na osnovu promene boje indikatora, pri čemu se količina baze izražava količinom (mmol) baznih centara po jedinici mase ili površine čvrste supstance. U sud za titraciju se odmeri 500 mg praškastog uzorka i pomeša sa 20 ml metanola, a potom se doda 1 ml odabranog indikatora i ostavi se 2 h da se uravnoteži. Baznost uzoraka je preračunavana na osnovu potrošene zapremine titranta, koji je u ovom slučaju bila benzoeva kiselina (0,02 mol/l anhidrovanog etanolnog rastvora), potrebne za neutralizaciju suspenzije uzorka i metanola.

3.5.7 Rastvorljivost u metanolu

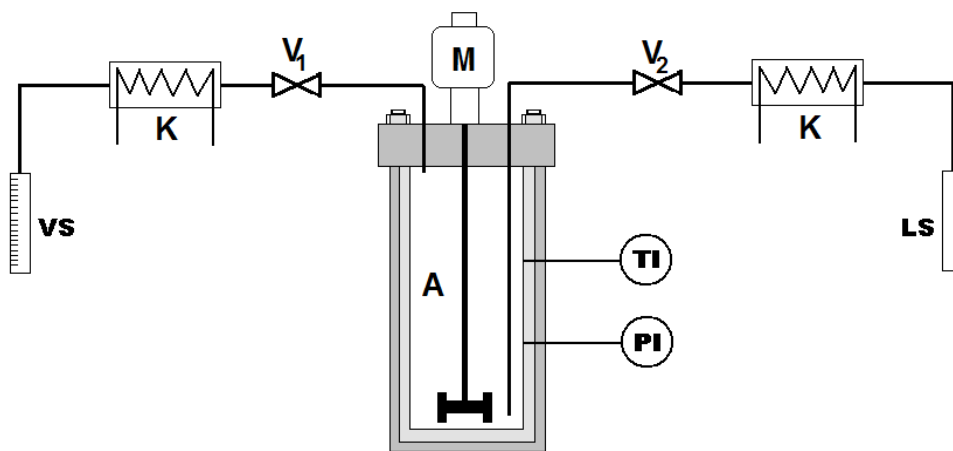
Rastvorljivost katalizatora u metanolu na 60 °C određena je merenjem koncentracije jona Ca, Zn i K na HITACHI Z-2000 atomskom apsorpcionom spektrofotometru.

3.6 *Sinteza MEMK/biodizela*

Sintetizovani katalizatori ispitani su u reakciji metanolize ulja suncokreta. Testiranje aktivnosti katalizatora u reakciji metanolize realizovano je u šaržnim uslovima na uređaju Autoclave Engineers (slike 6 i 7). Reaktor je opremljen sa dva grejača, kao i sa mešalicom. Prvo je katalizator pomešan sa metanolom, pa je potom uneta i odmerena količina suncokretovog ulja, u reaktor zapremine 0,3 l, čime je popunjeno 2/3 zapremine reaktora. Eksperimenti su vršeni pri molskom odnosu metanola i ulja od 1:10 i sa masom katalizatora koja je iznosila 2 % unete mase ulja. Sadržaj reakcione smeše je mešan, pri čemu je brzina obrtaja iznosila 300 obrt./min. Reakcija je ispitivana na 70 °C i 1 bar. Napredovanje i tok reakcije praćeni su na osnovu prinosa metil estara masnih kiselina, uzimanjem uzoraka sa dna reaktora otvaranjem ventila nakon 1, 2, 3 i 4 h. Količina nastalih MEMK se kvantitativno određivala metodom gasne hromatografije.



Slika 6 Laboratorijsko postrojenje Autoclave Engineers SCE Screening System



Slika 7 Šema aparature autoklava

TI– termopar, PI– manometar, A– autoklav, M– mešalica, V_1 – ventil na cevi za uzimanje uzorka iz parne faze, V_2 – ventil na cevi za uzimanje uzorka iz tečne faze, K– kondenzator

3.7 Gasna hromatografija (GC)

Sastav uzoraka uzimanih tokom reakcije transesterifikacije je analiziran gasnohromatografskom analizom, na uređaju Varian 3400 sa plameno-jonizujućim detektorom (GC-FID), on-column injektorom i MET Biodiesel kapilarnom kolonom, dužine 14 m, unutrašnjeg prečnika 0,53 mm i debljinom filma stacionarne faze od 0,16 µm. Temperatura injektora je iznosila 330 °C, dok je kolona programirano zagrevana na sledeći način: 5 min izotermno na 50 °C, 50 °C – 110 °C sa 50 °C/min, 1 min izotermno na 110 °C, 110 °C – 170 °C sa 4 °C/min, 3 min na 170 °C, 170 °C – 340 °C brzinom od 20 °C/min i na kraju je 15 min održavana na 340 °C. Temperatura FID detektora je iznosila 345 °C. Kao noseći gas je korišćen azot sa protokom od 2,2 ml/min.

Za kvantitativno određivanje udela (mas.%) komponenti u uzorku korišćena je metoda internog standarda. Kao interni standard korišćen je metil laurat, dok su korišćenjem poznatih masa metiloleata, monostearina, distearina i tristearina, kao i metil laurata dobijeni koeficijenti odziva analiziranih jedinjenja.

Metoda internog standarda ili određivanje količine prisutne komponente se zasniva na određivanju korekcionog faktora (relativnog faktora odziva) i njegovog unošenja u proračun. Relativan faktor odziva – F_i dobija se deljenjem odnosa površine ispod pika P_i i poznate mase analizirane komponente T_i odgovarajućim odnosom za interni standard.

$$F_i = \frac{P_i/T_i}{P_s/T_s}$$

Korekcionni faktori za gliceride kao i za metil estre i glicerol koji su prisutni u smeši su prikazani u tabeli 6.

Tabela 6 Korekcionni faktori odziva

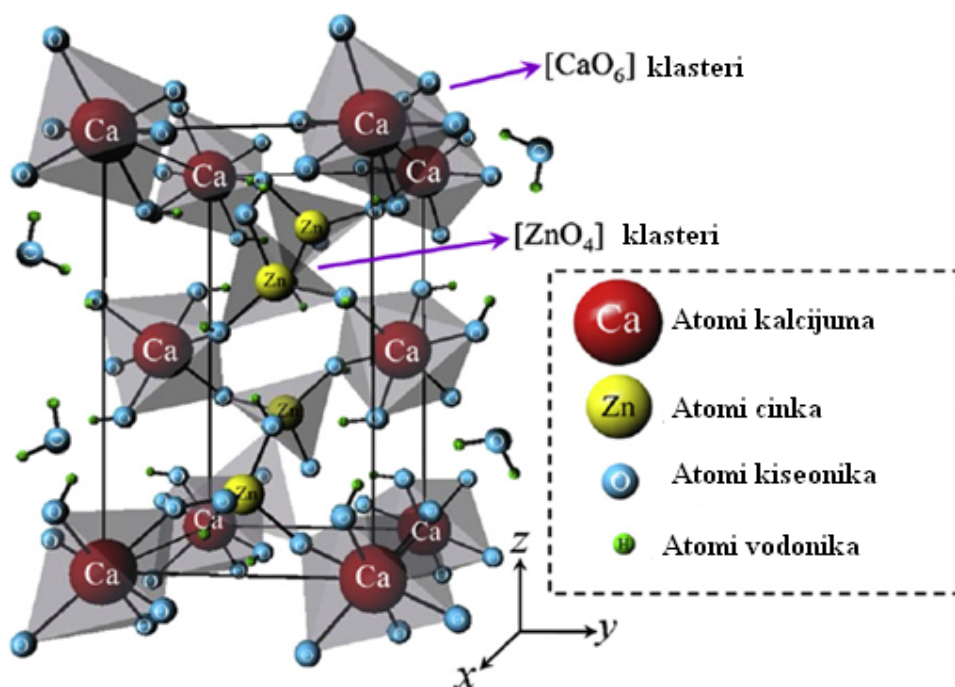
	Trigliceridi	Digliceridi	Monogliceridi	Metil estri	Metanol	Glicerol
Korekcionni faktor	0,5	0,4	0,3	0,95	0,5	0,5

Maseni procenat određene komponente u uzorku može da se iskaže kao:

$$mas.\%A = \frac{P_A/F_A}{\sum_{i=1}^n P_i/F_i} \cdot 100$$

4 REZULTATI I DISKUSIJA

Šematski prikaz jedinične ćelije kalcijum cink hidroksid dihidrata, molekulske formule $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dat je na slici 8. Atom kalcijuma je okružen sa 6 atoma kiseonika u rogljevima oktaedra, dok je atom cinka okružen sa 4 atoma kiseonika. Voda je preko vodoničnih veza povezana sa hidroksilnom grupom (Xavier i sar., 2009).



Slika 8 Šematski prikaz jedinične ćelije $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Xavier i sar., 2009)

4.1 Poređenje katalitičke aktivnosti CaO·ZnO katalizatora sintetisanih različitim metodama

4.1.1 Rendgenska strukturna analiza katalizatora (XRD)

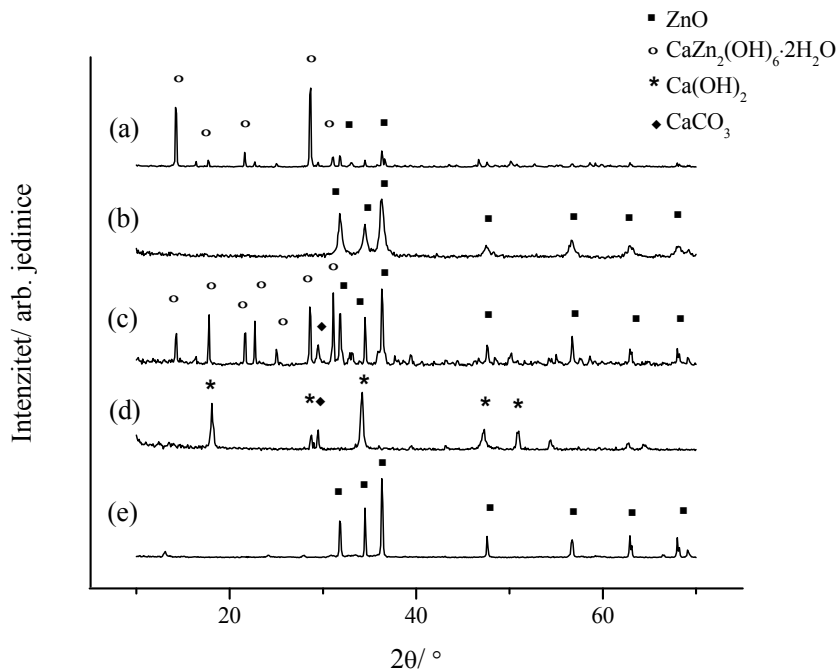
Primenom XRD metode izvršena je kvantitativna analiza, tj. određen je fazni sastav sintetisanih prahova.

Rendgenskom analizom prekursora sintetisanog taložnom metodom (slika 9a) može se zaključiti da je nastao $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, što pokazuju pikovi na vrednostima ugla 2θ : 14,2, 17,8, 21,6, 22,7, 25,0, 28,6 i 31,1 (JCPDS 25–1499). Zapaža se nekoliko pikova slabijeg intenziteta karakterističnih za ZnO na 31,8, 34,5, 36,3, 47,6, 56,7, 62,9 i 68,0 (JCPDS 36–1451). S obzirom na to da su pikovi $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ znatno većeg intenziteta u odnosu na pikove ZnO, može se zaključiti da je udeo $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ znatno veći od udela ZnO.

Kod MH1 katalizatora prisutni su pikovi karakteristični za $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i ZnO, a nema pikova koji odgovaraju $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (slika 9c). Prisustvo pikova koji odgovaraju ZnO ukazuje na to da se sinteza $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nije potpuna. Pik na 2θ 29,4 ukazuje na prisustvo CaCO_3 (JCPDS 5–0586), koji delom potiče od reakcije $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sa CO_2 iz vazduha, a delom je već prisutan u polaznom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (slika 9d). Mehanohemijском tretmanom $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ZnO i stehiometrijski potrebne količine vode nastaje smeša prahova $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnO i CaCO_3 .

Kod katalizatora MH2 nisu izraženi pikovi karakteristični za $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dok su prisutni pikovi ZnO što znači da polazni prah ZnO nije proreagovao i da ne dolazi do sinteze $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prilikom mlevenja bez prisustva vode (slika 9b). Zanimljivo je da nema izraženih pikova koji odgovaraju jedinjenjima kalcijuma $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 , iako je u radu Yang i sar. (2007) prikazano da nakon mlevenja smeše prahova $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO nastaje uniformna smeša prahova $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO. Razlog tome može biti narušavanje strukture i amorfizacija kao karakteristična pojava tokom mehanohemijскоg tretmana (Castricum i sar., 2001, Kalinkin i sar., 2005). U radu autora Liao i Senna (1993) pokazano je da dehidratacija i amorfizacija $\text{Ca}(\text{OH})_2$ može biti znatno ubrzana mlevenjem sa SiO_2 .

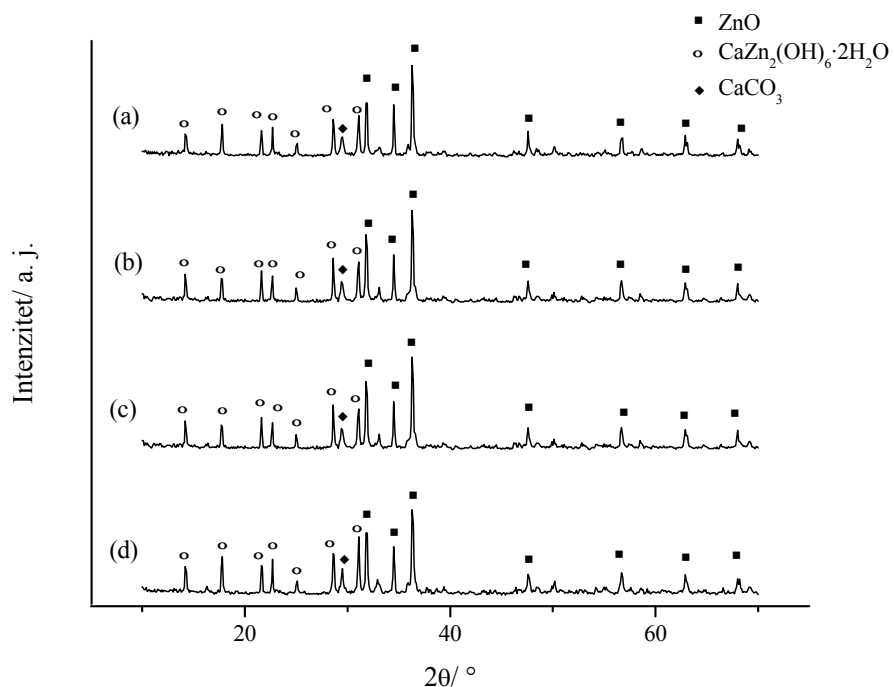
Identifikacija faza prisutnih u polaznim prahovima je takođe izvršena metodom rendgenske difraktometrije praha. Na slici 9 su prikazani difraktogrami $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO . U slučaju ZnO (slika 9e), svi difrakcioni maksimumi odgovaraju onima sa JCPDS kartice za ZnO fazu. Ovaj podatak ukazuje da polazni ZnO ne sadrži druge faze. Difraktogram dobijen skeniranjem polaznog ZnO praha je ispoljavao intenzivnije i uže pikove nego nakon mehanohemijskog tremena, što ukazuje na visok stepen njegove kristaliničnosti. U radovima Šćepanović i sar. (2006) i Zdujić i Milošević (1992) je pokazano je da mehaničkom aktivacijom ZnO praha dolazi do smanjenja i širenja difrakcionih maksimuma što je posledica formiranja kristalnih defekata i smanjenja veličine čestica. U slučaju $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (slika 9d), pored difrakcionih maksimuma koji odgovaraju $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (JCPDS 44–1481), primećeno je prisustvo difrakcionog maksimuma na $2\theta = 29,4^\circ$, čiji položaj odgovara položaju pika za CaCO_3 fazu.



Slika 9 Difraktogrami sintetisanih: KP (a), MH2 (b), MH1 (c), polazni $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (d) i ZnO (e)

4.1.1.1 Uticaj vremena trajanja mehanohemijske sinteze

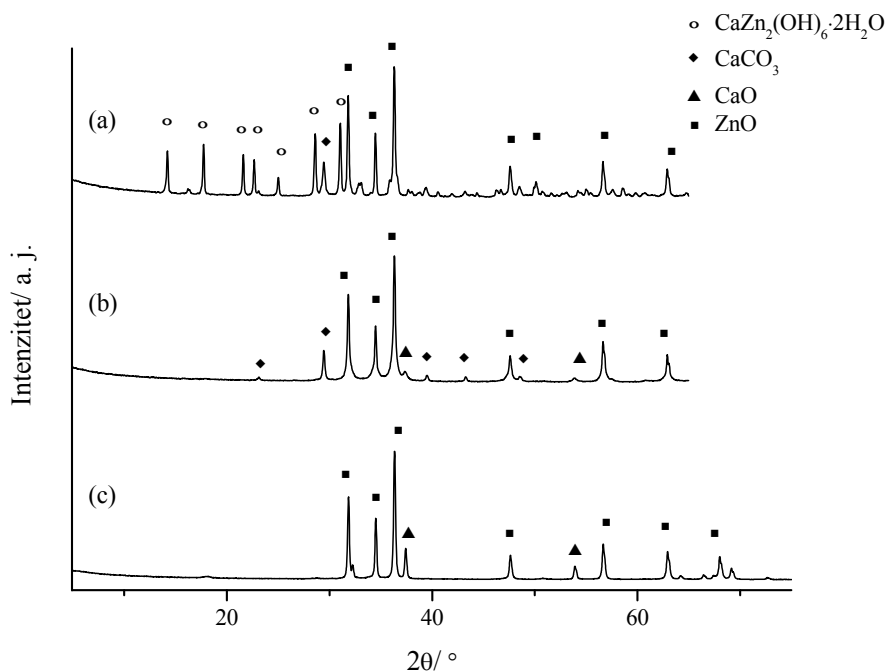
Na slici 10 prikazani su rezultati rendgenske strukturne analize u zavisnosti od vremena mlevenja prahova Ca(OH)_2 i ZnO sa dodatkom vode. Tokom vremena dolazi do neznatnog smanjenja pikova karakterističnih za ZnO dok se povećavaju pikovi koji odgovaraju $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ što govori da mehanohemijom dolazi do obrazovanja kalcijum cink hidroksid dihidrata i da se njegova količina povećava sa vremenom. Nema značajne promene intenziteta pika CaCO_3 posle 2, 3, 5 i 7 h, iz čega se može zaključiti da se tokom mlevenja ne stvara u većoj količini, već da je njegovo prisustvo posledica reagovanja Ca(OH)_2 sa CO_2 iz vazduha na samom početku reakcije, kao i od sadržaja u polaznom prahu.



Slika 10 Difraktogrami prahova dobijenih mehanohemijom reakcijom Ca(OH)_2 i ZnO sa dodatkom vode tokom 2 (a), 3 (b), 5 (c) i 7 h (d)

4.1.1.2 Uticaj temperature kalcinacije

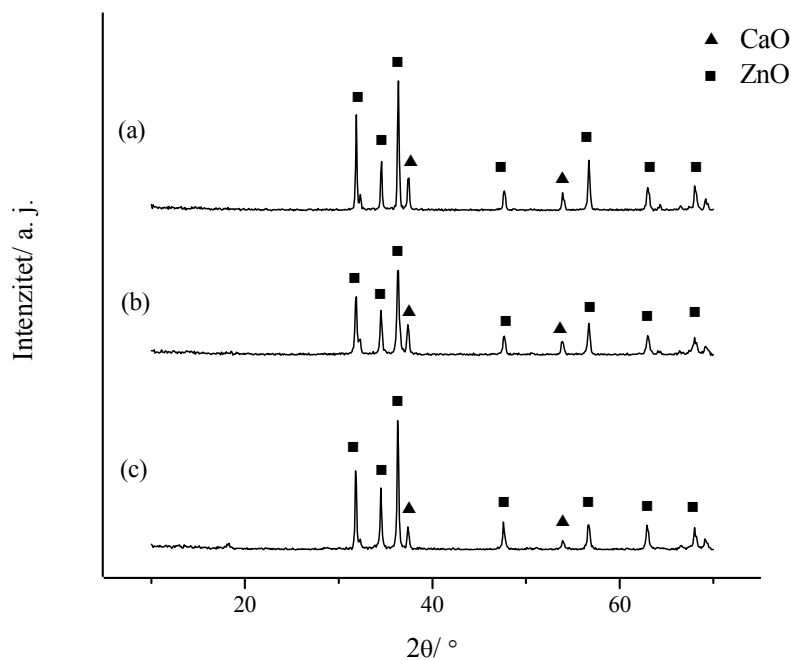
Temperatura žarenja, tj. prevođenja prekursora u mešoviti oksid bi, na osnovu literaturnih podataka, trebalo da bude 400 °C (Rubio-Caballero i sar., 2009). Međutim, analizom difraktograma kalcinisanog praha MH1 na 400 °C (slika 11b) zaključuje se da na ovoj temperaturi ne dolazi do potpune razgradnje prekursora do oksida i da prah pored ZnO i CaO sadrži i fazu CaCO₃, dok na 700 °C dolazi do potpune transformacije do oksida CaO·ZnO (slika 11c) i zato je u daljem radu izabrana temperatura od 700 °C za temperaturu kalcinacije.



Slika 11 Difraktogrami prahova dobijenih mehanohemijskom reakcijom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO sa dodatkom vode (a), žarenim na 400 °C (b) i 700 °C (c)

Nakon kalcinacije na 700 °C, XRD analiza pokazuje da, bez obzira na način sinteze katalizatora, dolazi do formiranja smeše oksida CaO (JCPDS 37–1497) i ZnO (slika 12). Dodatni pikovi koji se nakon žarenja mogu primetiti kod MH_{2700} uzorka na $2\theta = 37,3$ i $53,6$ odgovaraju položajima pikova karakterističnim za fazu CaO , što potvrđuje pretpostavke o amorfizaciji jedinjenja kalcijuma tokom mehanohemijskog

tretmana. Naime, ovom metodom faza ne može biti detektovana ukoliko je prisutna u maloj, količini, slabo je kristalisala ili je jako dispergovana u masi, što ne znači da faza nije prisutna. Kada se u sistemu pretpostavlja prisustvo čvrste faze koja nije mogla biti detektovana, za nju se kaže da je rendgeno amorfna (Putanov, 1995). Kalcinacijom dolazi do razgradnje i kristalizacije amorfne CaCO_3 faze.



Slika 12 Difraktogrami: KP₇₀₀ (a), MH₂₇₀₀ (b) i MH₁₇₀₀ (c)

4.1.2 Termijska analiza (TGA)

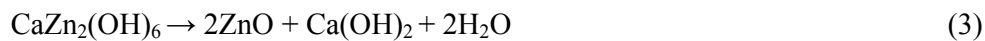
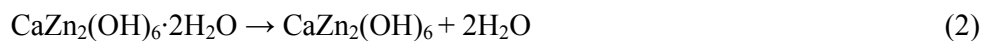
Teorijski, TGA kriva razlaganja $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pokazuje dva gubitka mase. Prvi, dominantni gubitak mase između 130 i 200 °C odgovara gubitku kristalne vode i prelasku $\text{Zn}(\text{OH})_2$ u ZnO (gubitak mase od 23,3 %), dok drugi, na oko 415 °C, odgovara prelasku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u CaO (gubitak mase od 5,8 %) (Sharma i sar., 1986; Wang i sar., 2008).

Na slici 13 prikazane su TGA krive sintetisanih prahova. TG kriva KP je približna teorijskoj, pri čemu gubitak mase od 3,2 % na 700 °C, odgovara količini prisutnog CaCO₃ (Roschat i sar., 2016) u polaznom Ca(OH)₂ (slika P1, Prilog). Prvi gubitak mase iznosi 18,9 %, a drugi 4,2 %.

Prvi gubitak mase kod MH1, koji iznosi 12,9 %, ukazuje da sinteza CaZn₂(OH)₆·2H₂O nije potpuna, što je u saglasnosti sa rezultatima XRD analize. Drugi gubitak mase iznosi oko 4,7 %. Takođe, prisutna je veća količina CaCO₃ (gubitak mase oko 7,0 %), što ukazuje da tokom mehanohemijskog tretmana Ca(OH)₂ reaguje sa CO₂ iz vazduha. Pretpostavlja se da do stvaranja karbonata dolazi na samom početku mlevenja pošto je nakon ispitivanja uticaja njegovog nastanka stajanjem CaZn₂(OH)₆·2H₂O u atmosferi vazduha dve nedelje (Rubio-Caballero i sar., 2009) zaključeno da je kalcijum cink hidroksid dihidrat stabilan.

Na simultanoj TGA/DSC krivoj (slika14) ovog uzorka tri oblasti gubitka mase su uočljiva (prvi i drugi se preklapaju) koji odgovaraju dekompoziciji u četiri stupnja. Prekursor se termički razlaže prema hemijskim jednačinama (2)–(5) unutar naznačenih temperaturnih intervala

1) gubitak mase ispod 200 °C kome odgovara endotermni pik na 162 °C na DSC krivoj:



2) gubitak mase između 200 i 400 °C kome odgovara endotermni pik na 380 °C:



3) gubitak mase do 700 °C, praćen endotermnim pikom na DSC na 678 °C:



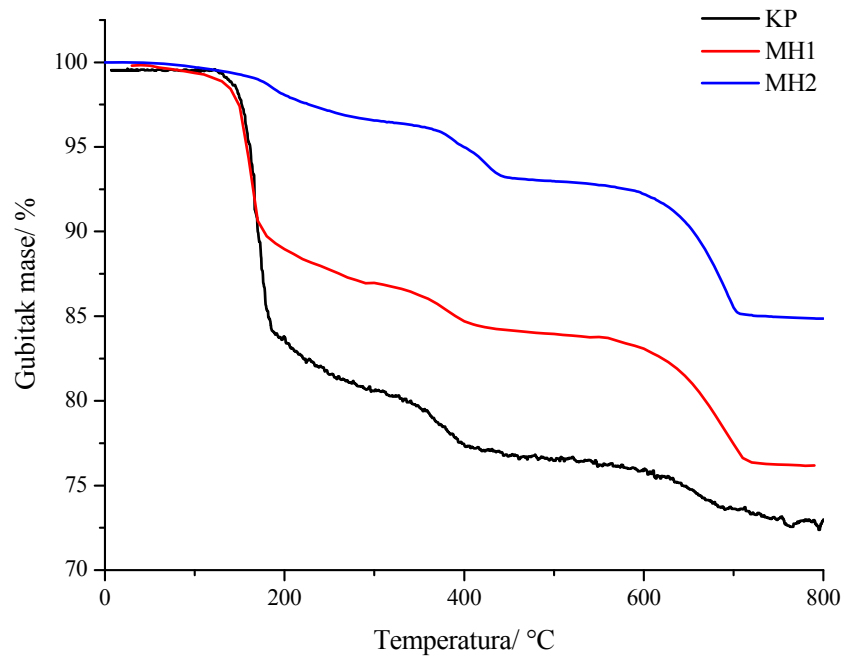
Ukoliko je prisutna površinski vezana voda, ona se najčešće oslobađa na temperaturama do 100 °C.

Za uzorak sintetisan sa dodatkom vode ispitan je i efekat otvaranja posude na stvaranje karbonata tokom mlevenja. Naime, jedna sinteza je rađena u "zatvorenim uslovima", tj. posuda nije otvarana, dok je druga posuda otvarana tokom naznačenih perioda mlevenja. Rezultati TG analize ova dva uzorka (slika P2, Prilog) otkrili su da je ista količina CaCO₃ prisutna u oba slučaja, što ukazuje na to da se njegovo formiranje odvija na samom početku mlevenja (Kalinkin i sar., 2005).

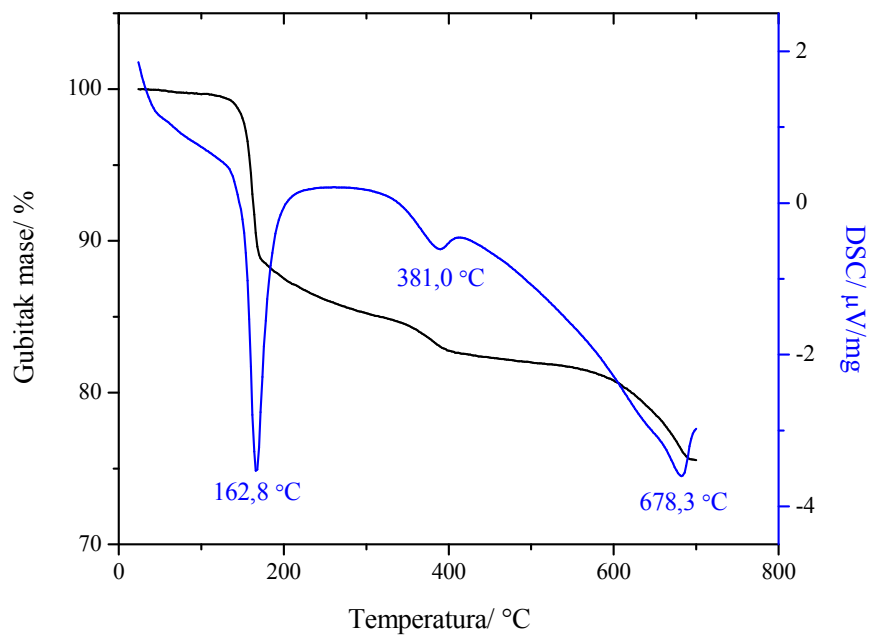
Kod MH2 se, takođe, uočavaju tri oblasti gubitka mase pri zagrevanju do 800 °C. Prvi gubitak mase do 200 °C iznosi oko 3,4 %, drugi do 400 °C oko 3,5 %, dok za treći koji odgovara razlaganju CaCO₃ gubitak mase iznosi oko 8,0 %.

Prisustvo veće količine CaCO₃ od prisutne u polaznom Ca(OH)₂ uočeno je kod oba katalizatora dobijena mehanohemijski. Reakcijom Ca(OH)₂ sa CO₂ iz vazduha onemogućava se njegova reakcija sa ZnO i H₂O i potpuna sinteza CaZn₂(OH)₆·2H₂O, što je u saglasnosti sa rezultatima XRD analize. Takođe, veća količina karbonata nastaje u uzorku sintetisanom bez dodatka vode, jer se Ca(OH)₂ ne troši u reakciji formiranja CaZn₂(OH)₆·2H₂O, čime je omogućen njegov duži kontakt sa vazduhom i samim tim, nastajanje veće količine karbonata.

Urađena je i TG analiza polaznog Ca(OH)₂, čime je potvrđeno da polazni prah već sadrži određenu količinu CaCO₃ (slika P1, Prilog). Temperatura na kojoj čist CaCO₃ prelazi u CaO iznosi 785 °C, dok je u kombinaciji sa ZnO ili Ca(OH)₂ ta temperatura znatno niža, ispod 700 °C (Ngamcharussrivichai i sar., 2008), što se može videti i iz TG analize polaznog Ca(OH)₂. Sniženje potrebne temperature za prevođenje CaCO₃ u CaO može istovremeno biti i posledica mehanohemijskog tretmana (Zdujić, 2001).



Slika 13 Poređenje TGA krivih prahova sintetisanih različitim metodama



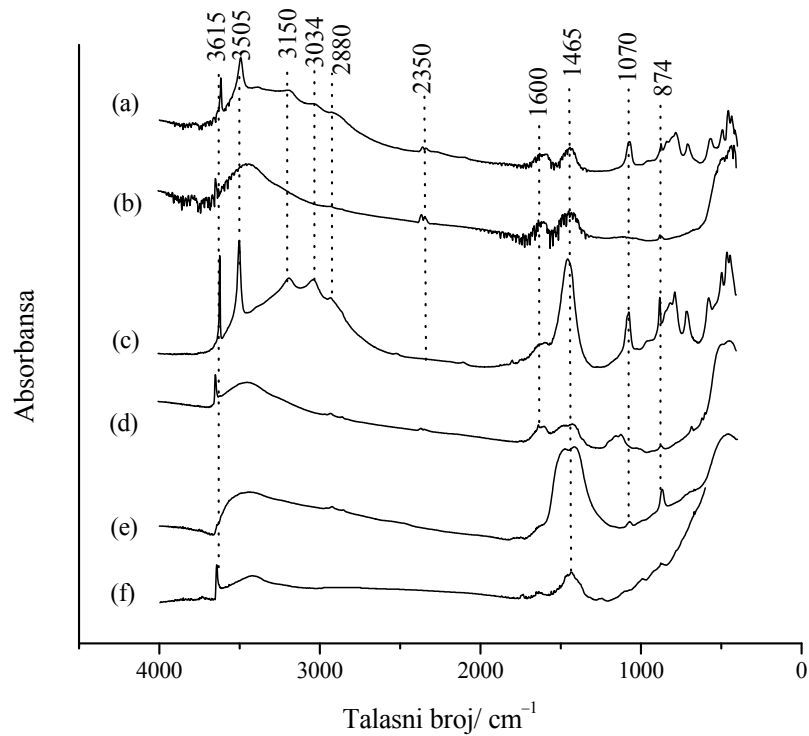
Slika 14 TGA-DSC krive prekursora sintetisanog mlevenjem prahova $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO sa dodatkom stehometrijski potrebne količine vode

4.1.3 Infracrvena spektroskopija (FTIR)

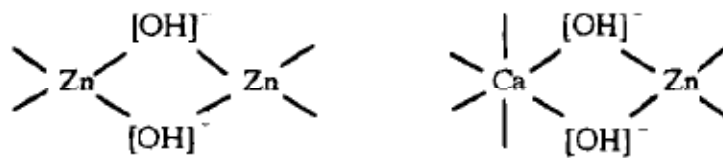
Za određivanje vrste veza zastupljenih u čvrstoj fazi korišćena je infracrvena spektroskopija. Snimanje spektara urađeno je u srednjoj oblasti infracrvenog spektra, u opsegu $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Analizom FTIR rezultata (slika 15) mogu se uočiti trake koje odgovaraju tačno određenim vrstama veza. Trake karakteristične za $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ su uočljive kod KP i MH1. Trake koje odgovaraju talasnim brojevima na 3500 cm^{-1} i 3620 cm^{-1} i odnose se na vibracije istezanja hidroksilne grupe OH^- koja je vezana na dva načina (slika 16) (Lin i sar., 1995; Ouanji i sar., 2016). Traka slabijeg intenziteta na 3643 cm^{-1} se pripisuje O – H grupama iz $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Jedva primetna traka na 940 cm^{-1} ukazuje na širenje O – H veze (slika 17), koja formira most između atoma metala (Nakamoto, 1997). Široka traka koji je vidljiva u regionu $3400\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ je posledica istezanja molekula vode, dok se traka na 1600 cm^{-1} odnosi na vibracije molekula vode iz kristalne rešetke i ovaj pik je prisutan kod svih sintetizovanih uzoraka (manje izražen kod MH2). Trake na talasnim dužinama 3150 , 3034 i 2880 cm^{-1} pripisuju se istezanju OH grupa iz H_2O molekula (Lin i sar., 1995). Traka na 564 cm^{-1} odgovara vibraciji Zn–O veze koja je u skeletu ZnO_4 , dok se vibracije veze Zn–O–H uočavaju na vrednostima talasnog broja od 1070 cm^{-1} . Prisustvo karbonata u svim uzorcima je potvrđeno širokom trakom centriranom na 1465 cm^{-1} , koja odgovara vibracijama istezanja O–C–O (Lopez Granados i sar., 2007; Rubio-Caballero i sar., 2009). Povećanje intenziteta traka na 1465 cm^{-1} kod uzoraka dobijenih mlevenjem polaznih prahova, u odnosu na uzorak dobijen taložnom metodom, ukazuje na prisustvo veće količine karbonata.

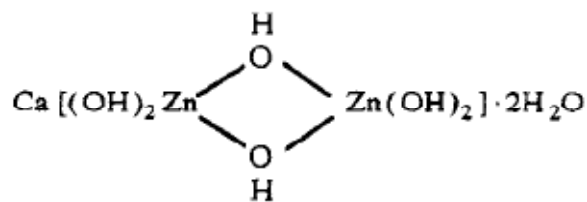
Nakon žarenja na $700\text{ }^\circ\text{C}$, prisustvo karbonata (traka na 1465 cm^{-1} , manje izražena nego kod nekalciniranih uzoraka), kao i hidroksilne grupe iz $\text{Ca}(\text{OH})_2$ posledica je brze reakcije CaO sa H_2O i CO_2 iz vazduha čime je pokazano da je za ove reakcije potrebno samo nekoliko minuta (tokom pripreme uzorkaza za analizu) (Lopez Granados i sar., 2007). Vibracija istezanja Ca–O veze se pojavljuje kao traka na frekvenciji od 528 cm^{-1} (Lani i sar., 2016). Za trake na vrednostima talasnih brojeva manjih od 500 cm^{-1} se pretpostavlja da se odnose na veze u oksidima kalcijuma i cinka (Lin i sar., 1995). Iz FTIR analize se može zaključiti da tokom termičke aktivacije na $700\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do uklanjanja hidroksilnih i karbonatnih grupa.



Slika 15 FTIR spektri: KP (a), KP₇₀₀ (b), MH1 (c), MH1₇₀₀ (d), MH2 (e) i MH2₇₀₀ (f)



Slika 16 Pozicije [OH]⁻ jona u molekulu kalcijum cink hidroksid dihidrata (Lin i sar., 1995)

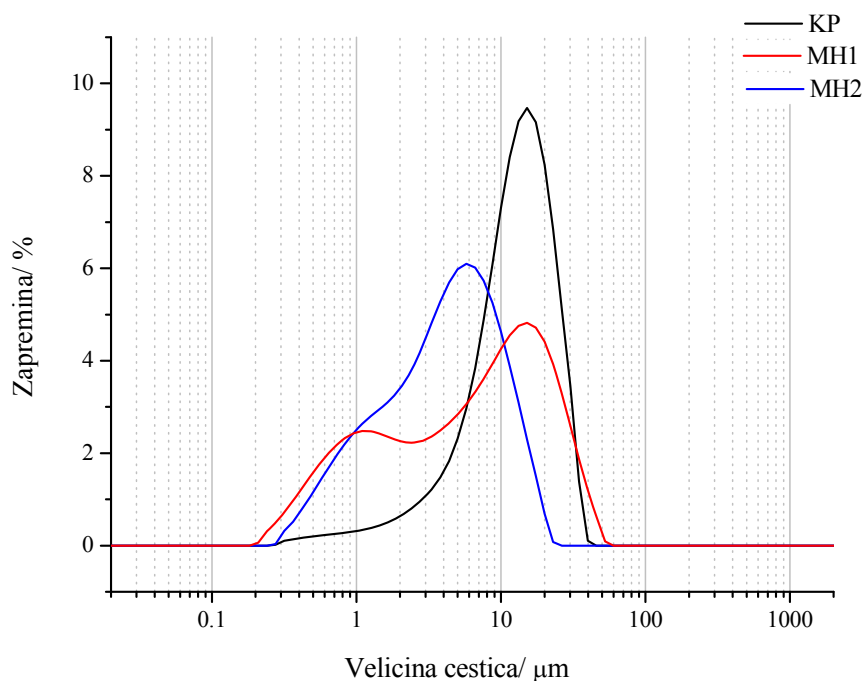


Slika 17 O–H grupa koja formira most između atoma metala (Lin i sar., 1995)

4.1.4 Raspodela veličina čestica (PSD)

Uočljiva je razlika između katalizatora dobijenog taložnom metodom i mehanohemijским tretmanom sa dodatkom vode, kao i niže vrednosti srednjeg prečnika za uzorke dobijene mehanohemijским putem (slika 18). Naime, mehanička energija koja se unosi u sistem troši se na usitnjavanje sastavnih faza i narušavanje kristalne strukture i to prevashodno ZnO.

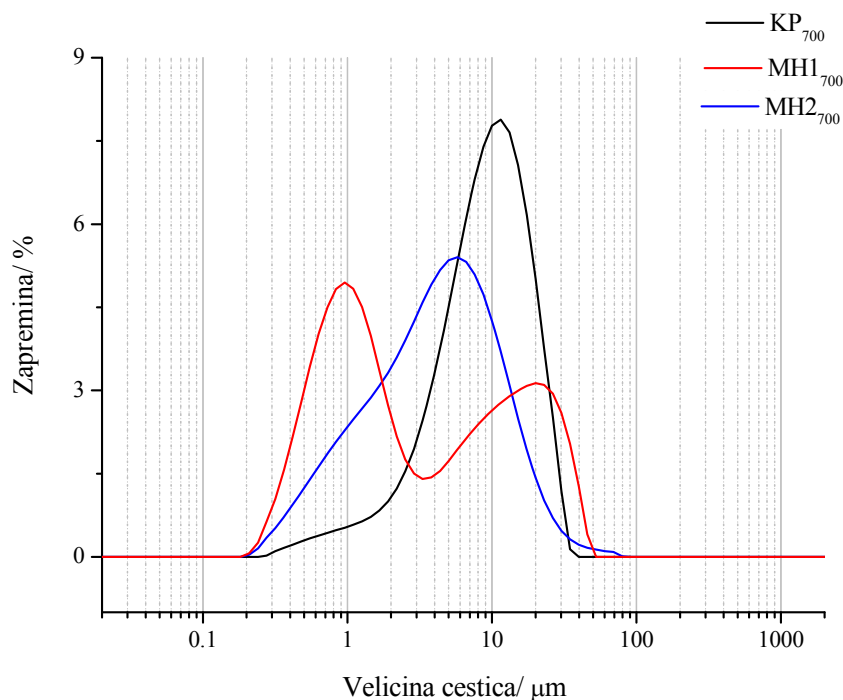
Rezultati pokazuju da 10 % čestica MH1 ima prečnike manje od 0,67 μm , 50 % čestica su reda veličine približno 6,25 μm , dok 90 % čestica ima prečnike manje od 22,62 μm (tabela 7).



Slika 18 Raspodela veličina čestica prahova sintetisanih različitim metodama

Raspodele veličina čestica uzoraka nakon kalcinacije na 700 $^{\circ}\text{C}$, prikazane su na slici 19. Značajna razlika je uočljiva između katalizatora dobijenog taložnom metodom i mehanohemijским tretmanom sa dodatkom vode. Raspodela veličina čestica KP₇₀₀ je uniformna sa veličinama čestica u opsegu 0,2–30 μm , dok se za MH1₇₀₀ dobija

bimodalna raspodela veličine čestica i veći deo čestica je u rasponu 0,2–3, a ostatak 3–40 μm .



Slika 19 Raspodela veličina čestica prahova sintetisanih različitim metodama nakon kalcinacije na 700 °C

Tabela 7 Raspodele veličine čestica po zapremini i izmerene vrednosti specifičnih površina

Uzorak	Raspodela veličina čestica			Specifična površina (m^2g^{-1})
	$d_{0,1}$ (μm)	$d_{0,5}$ (μm)	$d_{0,9}$ (μm)	
KP	3,98	12,01	22,93	0,92
KP ₇₀₀	2,61	8,58	18,60	1,26
MH1	0,67	6,25	22,62	3,04
MH1 ₇₀₀	0,51	1,94	22,15	4,70
MH2	0,84	3,90	10,53	2,87
MH2 ₇₀₀	0,77	3,82	11,69	3,09

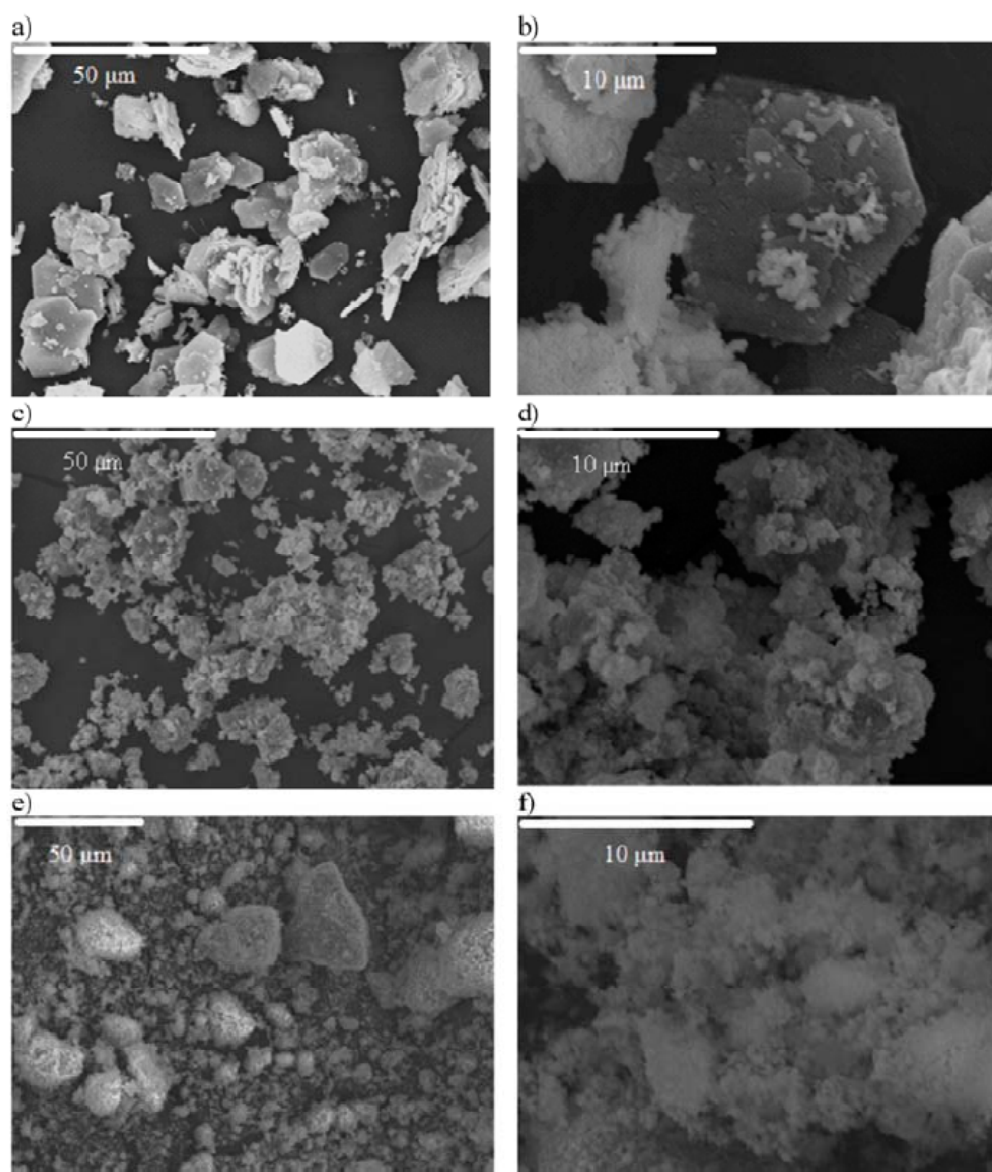
Srednje vrednosti veličine čestica KP, MH1 i MH2 uzoraka su 12,0, 6,2 i 3,9 μm , a nakon kalcinacije su smanjene na 8,6 i 3,8 μm za KP₇₀₀ i MH1₇₀₀, redom, dok je za MH2₇₀₀ ostala praktično ista (3,8 μm). Smanjenje veličina čestica je posledica

uklanjanja H₂O i CO₂ žarenjem CaZn₂(OH)₆·2H₂O i CaCO₃. Dakle, raspodela veličina čestica se pomera ka manjim vrednostima za KP₇₀₀ i MH1₇₀₀, što nije slučaj sa MH2₇₀₀.

4.1.5 SEM analiza

Mikrostruktura CaO·ZnO uzoraka sintetizovanih različitim metodama dobijena skenirajućom elektronskom mikroskopskom (SEM) analizom je ukazala na morfološke promene u zavisnosti od uslova sinteze. Na prikazanim snimcima uočljive su razlike u mikrostrukturi dobijenih prahova koje su posledica različitih metoda sinteze. Razlika u morfologiji se može videti iz SEM slika katalizatora sintetizovanog taložnom metodom i katalizatora dobijenog mehanohemijski uz dodatak H₂O. SEM slike KP₇₀₀ ukazuju na čestice pločastog, poligonalnog oblika, dok je kod MH1₇₀₀ uočljiva aglomeracija okruglih čestica, manjih od 1µm, uključujući i nano čestice. Postojanje sitnih čestica zajedno sa velikim aglomeratima može biti objašnjenje bimodalne raspodele veličine čestica. Na slikama katalizatora MH2₇₀₀ su uočene sitne čestice raspoređene na površini većih, nepravilnih, pločastih čestica. Za glatke, pločaste čestice, uočljive kod KP₇₀₀ i MH2₇₀₀ katalizatora, se pretpostavlja se da odgovaraju ZnO (Liu i sar., 2011b), dok je fini prah od sitnijih čestica CaO rasut na površini (Vujicic i sar., 2010).

Rezultati EDS analize dobijeni mapiranjem uzorka sa potvrdili da je raspodela ravnomerna za mlevene i kalcinisane uzorke (tabela 8). Atomijski odnosi Zn/Ca kod MH1₇₀₀ i MH2₇₀₀ su iznosili 1,9 i 1,92 što je blizu teorijske vrednosti za prekursor kalcijum cink hidroksid dihidrat. Međutim, EDS mapiranjem površine KP₇₀₀ odnos Zn/Ca od 3,60 je daleko viši od očekivanog, koji se najverovatnije javlja usled neravnomerne distribucije ZnO i CaO, što se podudara sa rezultatima Rubio-Caballero i sar. (2009) gde je nakon žarenja na 400 °C kalcijum cink hidroksid dihidrata, sintetisanog metodom koprecipitacije, odnos Zn/Ca iznosio 3,9. Bolja disperzija CaO je postignuta kod mehanohemijski pripremljenih katalizatora, što je najizraženije kod MH1₇₀₀, gde CaO potpuno prekriva ZnO.



Slika 20 SEM slike: KP₇₀₀ (a) i (b), MH₂₇₀₀ (c) i (d) i MH₁₇₀₀ (e) i (f)

Tabela 8 Prosečan sadržaj (at.%) elemenata u sintetizovanim katalizatorima

Element	Katalizator		
	KP ₇₀₀	MH ₁₇₀₀	MH ₂₇₀₀
Ca	15,8	16,8	14,0
Zn	56,8	32,0	26,9
O	27,4	51,2	59,1

4.1.6 Baznost

Bazna jačina katalizatora je u mnogom studijama bila od presudnog značaja za katalitičku aktivnost oksida metala i njihovih smeša (Bancquart i sar., 2001; Lee i sar., 2014).

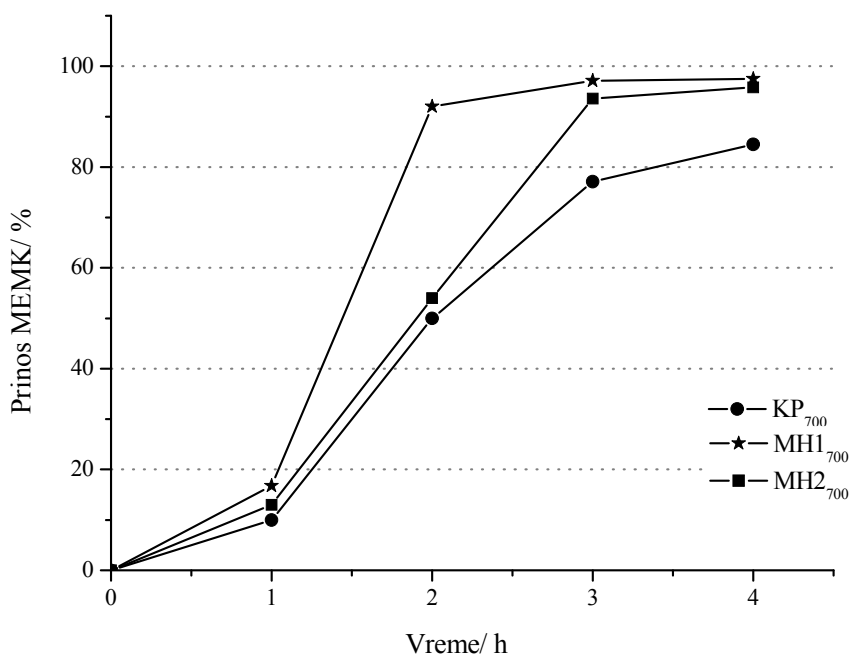
Baznost katalizatora svih žarenih katalizatora H^- je bila između 9,3 i 10,0 i povećava se u nizu $KP_{700} < MH2_{700} < MH1_{700}$. Veća baznost postignuta je kod katalizatora dobijenih mehanohemijски (MH1₇₀₀ i MH2₇₀₀), u odnosu na KP₇₀₀. Bolja disperzija CaO na površini ZnO može značajno povećati baznost katalizatora. Povećana baznost mehanohemijски sintetizovanih katalizatora se može pripisati i načinu pripreme. Prema istraživanju Watanabe i sar. (1995) baznost zemnoalkalnih hidroksida može biti povećana nakon mlevenja.

4.1.7 Aktivnost katalizatora u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja

Najpre je ispitana katalitička aktivnost nekalciniranih uzoraka. KP (sušen 45 min na 100 °C radi uklanjanja površinske vlage) nije pokazao aktivnost u metanolizi suncokretovog ulja, što ukazuje da $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ ne može da katalizuje reakciju između metanola i triglicerida, kao ni $CaCO_3$ (Martin Alonso i sar., 2010). MH1 je pokazao slabu aktivnost (prinos MEMK 23 % nakon 4 h), dok je MH2 takođe bio neaktivan, čime je pokazano da samo mehanička aktivacija smeše prahova nije dovoljna za dobijanje aktivnih katalizatora. Martin Alonso i sar. (2010) pokazali su da ni $Ca(OH)_2$, ni $CaCO_3$ nisu aktivni u reakciji transesterifikacije triglicerida sa metanolom, dok su Kouzu i sar. (2008a) pokazali da $Ca(OH)_2$ ima veoma nisku aktivnost (12 % prinos nakon 1 h reakcije).

Nakon kalcinacije na 700 °C, svi katalizatori su se pokazali kao aktivni u reakciji transesterifikacije (slika 21). Aktivacija na 700 °C je potrebna da bi se uklonili kristalna voda, hidroksidi i karbonati (pokazano FTIR analizom) što kao posledicu ima razlaganje kalcijum cink hidroksid dihidrata na dve faze CaO i ZnO, tj. dobijanje mešovitog oksida CaO·ZnO. Katalizatori sintetizovani različitim metodama su pokazali

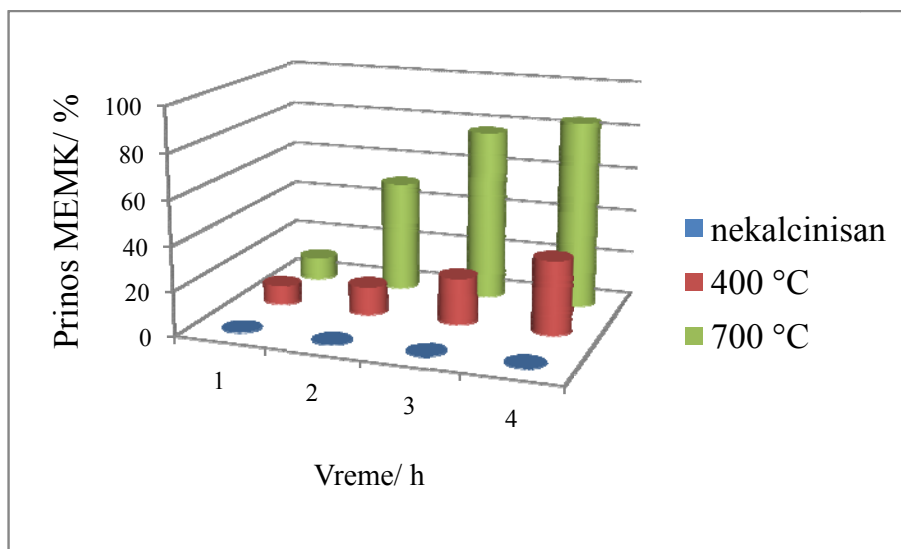
razlike u aktivnosti tokom reakcije transesterifikacije. Najbolji prinos MEMK pokazao je MH1₇₀₀, sa 92 % nakon 2 h i 97,5 % nakon 4 h. Visok prinos je postignut i sa MH2₇₀₀ katalizatorom, ali je potrebno duže vreme (3 h) da se postigne prinos preko 90 %. Dobijeni rezultati jasno ukazuju da je MH1₇₀₀ aktivniji u odnosu na MH2₇₀₀, i da je kraće vreme potrebno da se postigne željeni prinos. Katalizator dobijen taložnom metodom je manje aktivan u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, dajući prinos MEMK od samo 84 % nakon 4 h trajanja reakcije.



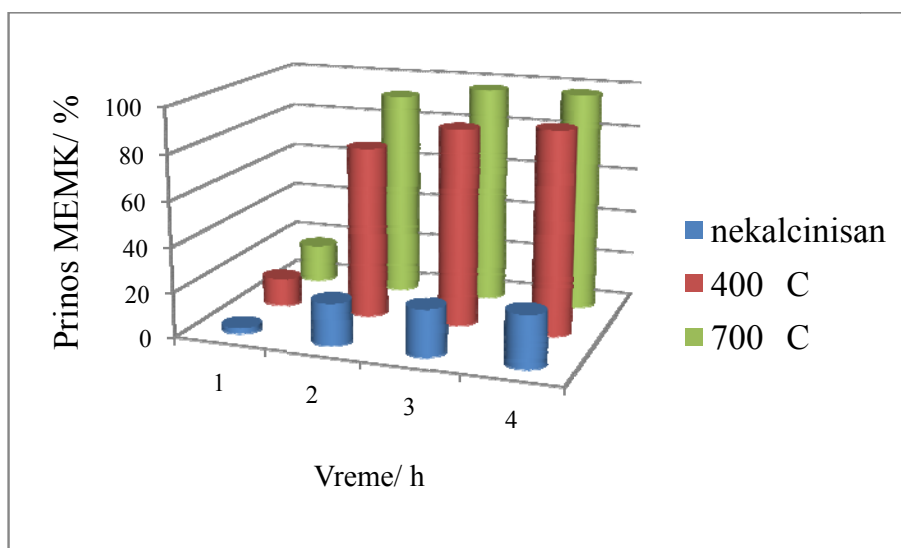
Slika 21 Prinos MEMK u zavisnosti od vremena reakcije sa sintetizovanim katalizatorima. Reakcioni uslovi: 70 °C, molski odnos metanola i suncokretovog ulja 10:1 i 2 mas.% katalizatora

Pripremljen MH1 i KP žareni su i na 400 °C i testirani u metanolizi suncokretovog ulja – nakon 4 h trajanja reakcije postignuti su prinosi od 89,6 i 33,1 % (slike 22 i 23), što ukazuje da je temperature od 700 °C ipak pogodnija. Temperatura aktivacije katalizatora od 400 °C je izabrana na osnovu literaturnih navoda (Rubio-Caballero i sar., 2009, 2013), odakle se može zaključiti da je ova temperature dovoljna za prevođenje prekursora u smešu oksida. Međutim, u ovom slučaju, nakon aktivacije

na 400 °C, i dalje je prisutan CaCO_3 (kao i određene količine Ca(OH)_2), što se može videti i iz TG i FTIR analize, za čije prevođenje u CaO su potrebne više temperature. Kod primene katalizatora kalciniranih na nižoj temperaturi, potrebno je duže vreme reakcije da bi se postigao maksimalni prinos estara, koji ni nakon 4 h ne dostigne vrednost od 90 % .



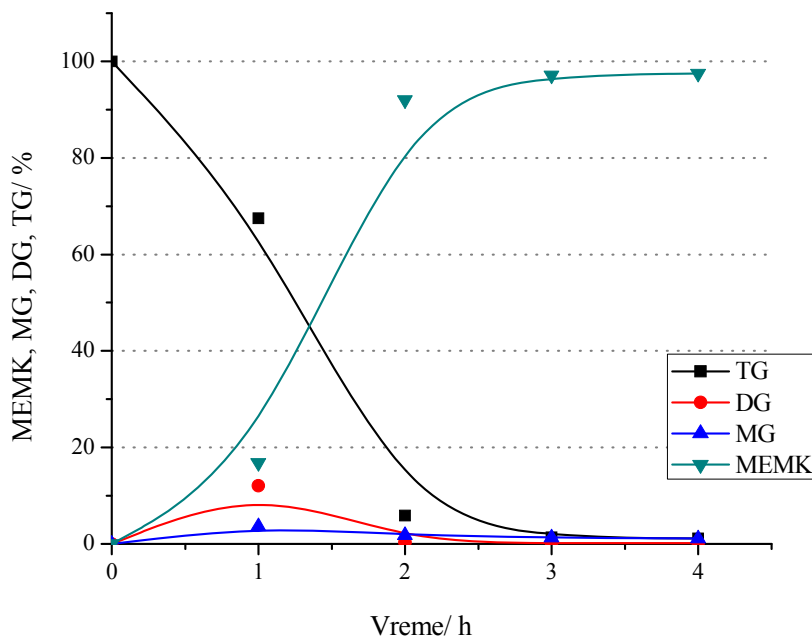
Slika 22 Prinos MEMK u zavisnosti od vremena trajanja reakcije i temperature kalcinacije praha dobijenog taložnom metodom, na temperaturi 70 °C



Slika 23 Prinos MEMK u zavisnosti od vremena trajanja reakcije i temperature kalcinacije sintetisanog mehanohemijski sa dodatkom vode, na temperaturi 70 °C

U svim slučajevima, nakon žarenja na 700 °C, dobijena je smeša oksida CaO·ZnO, dok je nakon žarenja na 400 °C i dalje prisutan CaCO₃. Razlika u aktivnosti katalizatora dobijenih mehanohemijski i katalizatora dobijenog taložnom metodom može biti povezana kako sa raspodelom veličine čestica, tako i sa boljom disperzijom CaO i ZnO i baznosti katalizatora. Pokazano je da postoji odnos između veličine čestica i vremena potrebnog da se postigne određeni prinos. Naime, veća brzina reakcije kod katalizatora sa manjom veličinom čestica je posledica veće spoljašnje površine katalizatora i smanjenog otpora difuzije triglicerida iz tečne faze ka površini katalizatora. Osim toga, može se zaključiti da veća baznost katalizatora povećava konverziju triglicerida, tj. prinos MEMK (Kouzu i sar., 2008a). Kod svih uzoraka je uočen indukcionni period, iz razloga što je u prisustvu čvrstog katalizatora reakcija u početku limitirana prenosom mase.

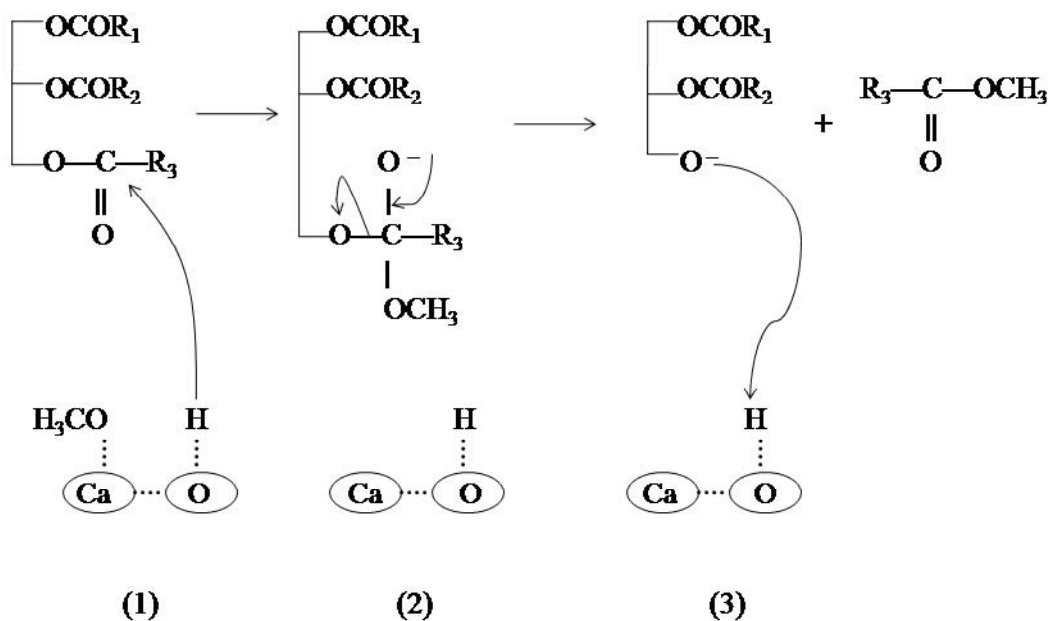
Promena sastava reakcione smeše u toku reakcije metanolize suncokretovog ulja na 70 °C pri molskom odnosu metanol:ulje 10:1 i sa 2 mas.% MH1₇₀₀ katalizatora prikazana je na slici 24, i sa nje se vidi da promena sadržaja MEMK ima sigmoidni oblik. Ovakav oblik reakcionih krivih karakterističan je za reakcije sa promenljivim mehanizmom (Lukić, 2015, Stamenković, 2008). U početnom periodu sadržaj MEMK se sporo povećava, potom naglo raste, da bi na samom kraju došlo do uspostavljanja ravnoteže. Udeo triglicerida u reakcionoj smeši se smanjuje sa napredovanjem reakcije, i to najpre sporo, zatim brže da bi ostao konstantan u fazi ravnoteže, dok su udeli međuproizvoda, monoglicerida (MG) i diglicerida (DG), od samog početka reakcije veoma mali, zatim se neznatno povećavaju do dostizanja maksimuma, pa potom opadaju, nakon čega i oni ostaju konstantni (Lukić, 2015). Na početku reakcije brzina metanolize TG je mala kao posledica maseno-prenosnih ograničenja trofaznog sistema koji se sastoji iz dve nemešljive tečne faze (ulje i metanol) i čvrste faze (katalizator). Nakon tog perioda, sledi period brže reakcije, dok se u završnoj fazi reakcije brzina reakcije smanjuje i na kraju dostiže ravnoteža reakcije (Miladinović, 2013).



Slika 24 Promena sastava reakcione smeše sa napredovanjem reakcije transesterifikacije katalizovane $MH1_{700}$ (reakcioni uslovi: 70 °C, molski odnos metanola i suncokretovog ulja 10:1 i 2 mas.% katalizatora)

4.1.8 Mehanizam reakcije

Mehanizam reakcije transesterifikacije katalizovane sa CaO je proučavan od strane mnogih istraživača (Boey i sar., 2011, Kawashima i sar., 2009, Marinković i sar., 2016). Kao što se vidi sa slike 25, metoksidni jon, koji je vezan za površinu katalizatora, reaguje sa karbonilnim ugljenikovim atomom triglicerida i nastaje tetraedarski intermedijer, iz kojeg nastaje molekul metil estera i anjon diglicerida. Zatim anjon diglicerida reaguje sa protonovanim katalizatorom, pri čemu se formira diglicerid i regeneriše se katalizator. Ciklus se nastavlja sve dok sva tri karbonilna centra triglicerida ne reaguju sa metoksidnim jonima da bi dali jedan mol glicerola i 3 mola metil estara. Kalcijum digliceroksid, koji nastaje reakcijom između CaO i glicerola, neki autori smatraju katalizatorom u reakciji transesterifikacije (Kouzu i sar., 2008b).



Slika 25 Mehanizam reakcije transesterifikacije (Kesić i sar., 2016)

4.1.9 Stabilnost katalizatora

Glavni aspekt u razvoju heterogenih katalizatora jeste prevazilaženje problema izluživanja aktivnih komponenata. Ako je veliko izluživanje aktivne komponente tada počinju da deluju kao homogeni katalizatori. Pošto je pokazano da se CaO delimično rastvara u metanolu (Martin Alonso i sar., 2010, Lopez Granados i sar., 2009a) MH1₇₀₀ je tretiran sa metanolom pod istim eksperimentalnim uslovima kao u transesterifikaciji suncokretovog ulja, kako bi se procenilo da li dolazi do njegovog izluživanja. Nakon razdvajanja katalizatora i metanola filtracijom, metanol je tretiran sa suncokretovim uljem pri istim uslovima na kojima se odigravala reakcija transesterifikacije (temperatura 70 °C, vreme trajanja reakcije 4 h i molski odnos metanola i ulja od 10:1). Prinos MEMK je iznosio 0,51 %, što znači da je izluživanje zanemarljivo.

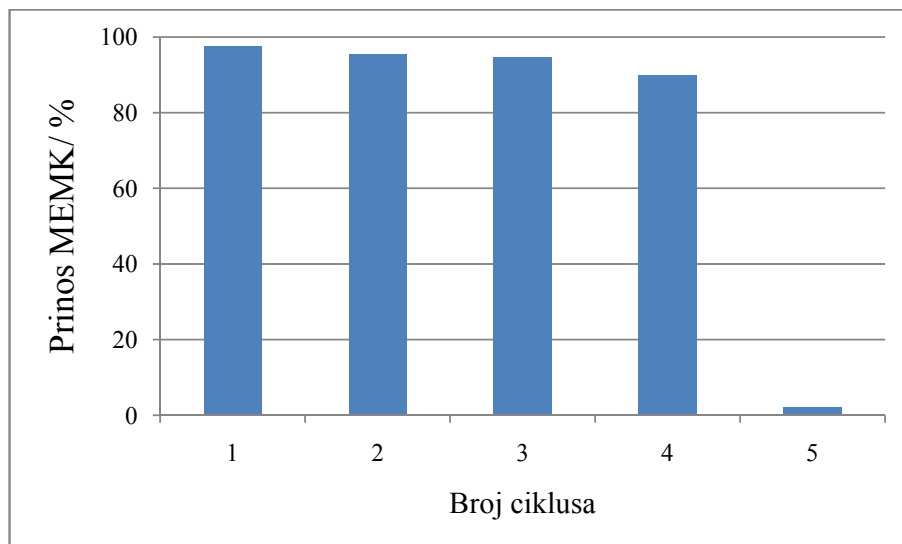
Podaci o rastvorljivosti katalizatora u metanolu su veoma važni za primenu katalizatora. Količina jona Ca²⁺ prisutnih u metanolu je određena nakon 2 h kontakta metanola i katalizatora na 60 °C i uklanjanja katalizatora nakon toga filtracijom. Koncentracije rastvorenog Ca²⁺ iz KP₇₀₀, MH1₇₀₀ i MH2₇₀₀ su redom iznosile 4,32, 8,90 i 48,7 mg l⁻¹. Lopez Granados i sar. (2009a) pokazali su da rastvorljivost CaO u

metanolu iznosi 134 i 169 mg^l⁻¹ nakon 1 i 3 h vremena kontakta, što je ekvivalentno koncentraciji Ca²⁺ od 96 i 121 mg^l⁻¹. To pokazuje da su svi katalizatori, tj. mešoviti oksid CaO·ZnO, sintetizovani u ovom radu stabilniji od čistog CaO i da mešoviti oksid stabilizuje CaO kao aktivnu komponentu i smanjuje proces izluživanja.

4.1.10 Ponovno korišćenje katalizatora

Korišćenje heterogenih katalizatora pojednostavljuje proces transesterifikacije, zbog jednostavnog razdvajanja od reakcione smese, čime je omogućena njihova regeneracija i višestruko korišćenje, uz smanjenje količine otpada, negativnog uticaja na životnu sredinu, kao i cene biodizela kao finalnog proizvoda. Iz tog razloga, testirana je mogućnost recikliranja najaktivnijeg katalizatora. Kako se kao najaktivniji pokazao katalizator dobijen mehanohemijским tretmanom smeše prahova Ca(OH)₂ i ZnO sa dodatkom stehiometrijski potrebne količine vode, i žaren na 700 °C, a pri tom je pokazano u prethodnom poglavlju da je izluživanje ovog uzorka zanemarljivo, ispitana je mogućnost njegove ponovne upotrebe u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja. Katalizator je nakon metanolize filtriran i ponovo korišćen za testiranje aktivnosti u sintezi biodizela, pri istim reakcionim uslovima, bez regeneracije. Reakcije metanolize je ponovljena još četiri puta, pri čemu je visoka aktivnost (90 %) zadržana i u naredna tri ciklusa, dok je u petom ciklusu naglo opala.

Deaktivacija heterogenih baznih katalizatora je predmet mnogih istraživanja, a kada je u pitanju reakcija transesterifikacije, postoje različita mišljenja o razlozima gubitka aktivnosti. Pad prinosa biodizela nakon uzastopnih korišćenja može biti posledica rastvaranja aktivne komponente i deaktivacije aktivnih centara na površini katalizatora usled trovanja organskim molekulima prisutnim u reakcionoj smeši (Mootabadi i sar., 2010). U dosadašnjim istraživanjima, broj uzastopnih ciklusa korišćenja CaO, pri kojima ne dolazi do značajnog smanjenja njegove katalitičke aktivnosti varira i kreće se od tri (Kouzu i sar. 2008a) do trinaest ciklusa (Wei i sar., 2009).



Slika 26 Ponovno korišćenje MH1₇₀₀ katalizatora u transesterifikaciji suncokretovog ulja (reakcioni uslovi: 70 °C, 300 min⁻¹, molski odnos metanola i ulja od 10:1, količina katalizatora 2 mas.%, vreme trajanja reakcije 4 h)

4.2 Poređenje katalitičke aktivnosti CaO·ZnO katalizatora sa različitim odnosima CaO:ZnO

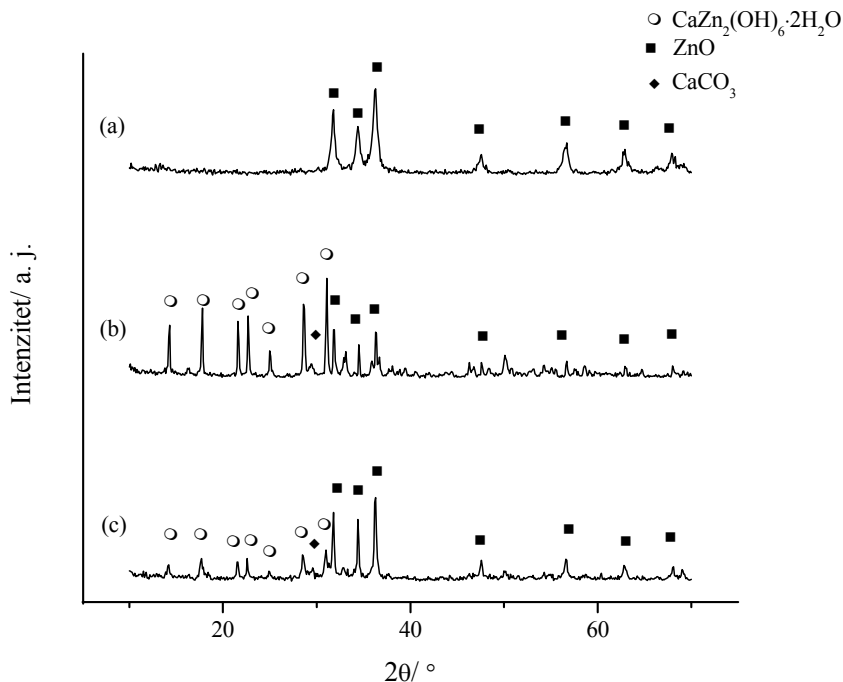
Sa ciljem da se izbegne prisustvo karbonata u sintetisanim prekursorima katalizatora, korišćen je CaO (dobijen prethodnim kalcinisanjem Ca(OH)₂), a i zbog mogućnosti povećanja baznosti katalizatora. Naime, pokazano je da se metodom hidriranja i žarenja može povećati baznost katalizatora, kako čistog CaO (Yoosuk i sar., 2010a, 2010b), tako i CaO·MgO (Yoosuk i sar., 2011). Takođe, kako se u literaturi navodi da je optimalni odnos CaO i ZnO od 1:4 u mešovitim oksidima (Ngamcharussrivichai i sar., 2008), sintetisan je i uzorak sa ovim odnosom.

4.2.1 Rendgenska strukturalna analiza (XRD)

Metodom difrakcije X-zraka na prahu izvršena je identifikacija faza tj. kvalitativna analiza, kao i u slučaju prahova sintetisanih različitim metodama.

Rezultati svih sintetisanih uzoraka su prikazani na slici 27. Analizom difraktograma može se zaključiti da se tokom mlevenja sa dodatkom vode zaista odigrava reakcija nastanka $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jer se karakteristične difrakcione linije, $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mogu identifikovati kod oba uzorka sintetisana na ovaj način. Pored toga, na difraktogramima uzoraka MH3 i MH5 prisutni su i pikovi koji potiču od neizreagovanog polaznog cink oksida. Intenzivniji pikovi na vrednostima 2θ od $31,8^\circ$, $34,5^\circ$ i $36,3^\circ$ kod MH5 potiču usled dodavanja ZnO u višku na početku reakcije.

Sastav uzorka dobijenog mehanohemijskim tretmanom smeše prahova CaO i ZnO bez dodatka vode se može pretpostaviti ako se uzme u obzir da se radi o mehanohemijskoj sintezi. Energija koja se tokom mehanohemijske sinteze unosi u sistem prvo se troši na usitnjavanje prahova, pri čemu dolazi do opadanja veličine kristala. Mehanohemijski tretman dovodi do deformacije kristala i narušavanja kristalne strukture što može dovesti do amorfizacije materijala (Balaž i sar., 2013). Posledica ovih procesa je širenje pikova koji potiču od ZnO, kao i odsustvo pikova jedinjenja kalcijuma.

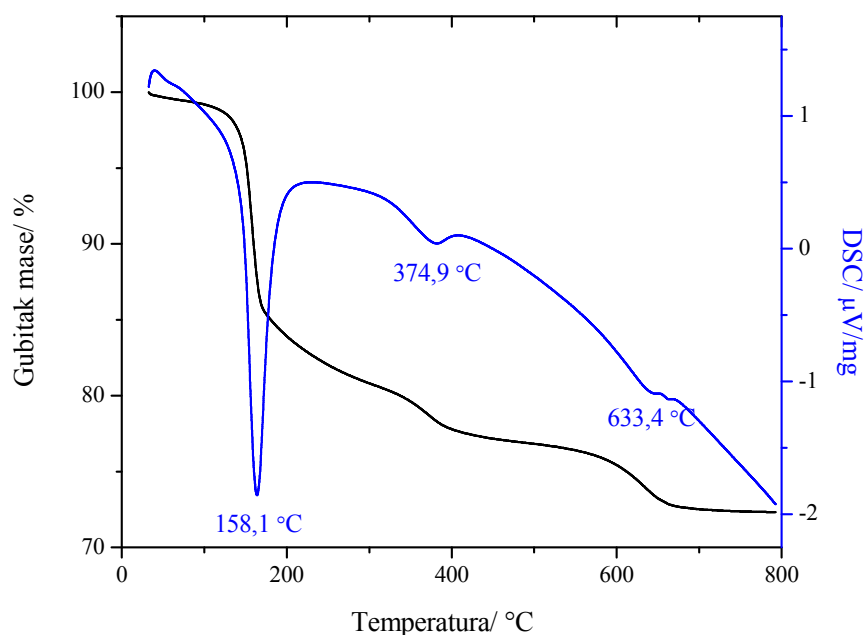


Slika 27 Difraktogrami prahova: MH4 (a), MH3 (b) i MH5 (c)

4.2.2 Termijska analiza (TGA)

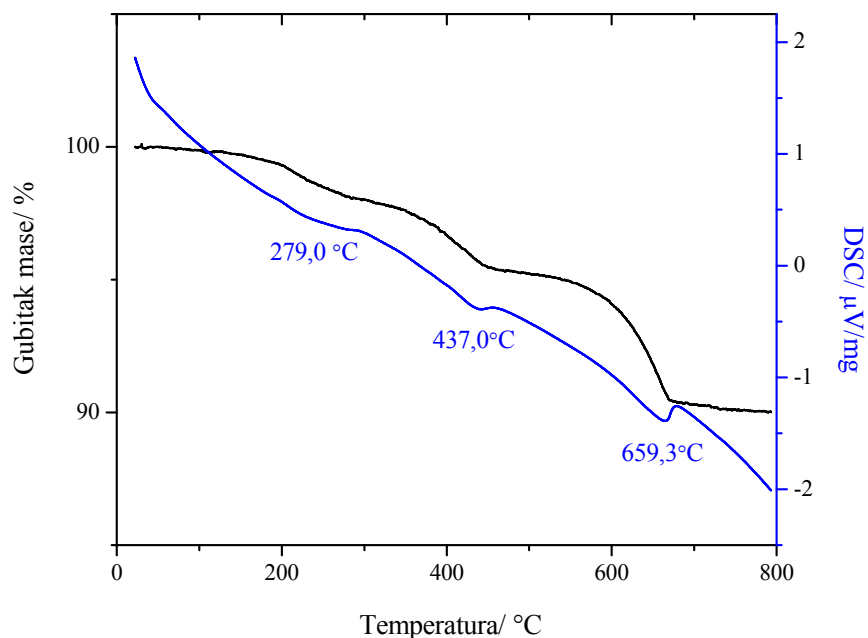
Rezultati TGA sintetisanih prahova, slike 28–30, pokazuju da se kod sva tri uzorka gubitak mase odigrava u tri koraka.

Na TGA krivoj praha MH3 (slika 28) mogu se uočiti tri stupnja gubitka mase. Prvi stupanj je u intervalu temperatura od 120 °C do 200 °C, praćen endotermnim efektom na 158 °C i on odgovara razlaganju $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i gubitku kristalne vode. Drugi stupanj gubitka mase na TG krivoj je u temperaturnom intervalu od 200 °C do 500 °C, sa oštrim pikom na DSC krivoj koji odgovara temperaturi od 374 °C. Neslaganje između teorijske i eksperimentalne vrednosti gubitka mase kalcijum cink hidroksid dihidrata je posledica prisustva CaCO_3 , tj. reakcije polaznog CaO sa CO_2 iz vazduha što se manifestuje gubitkom mase u intervalu od 500 °C do 700 °C sa gubitkom mase od 4,7 % i može se pripisati razgradnji kalcijum karbonata na CaO i CO_2 . Na temperaturama iznad 700 °C, ne uočava se značajniji gubitak mase tokom zagrevanja.



Slika 28 TGA/DSC kriva prekursora MH3

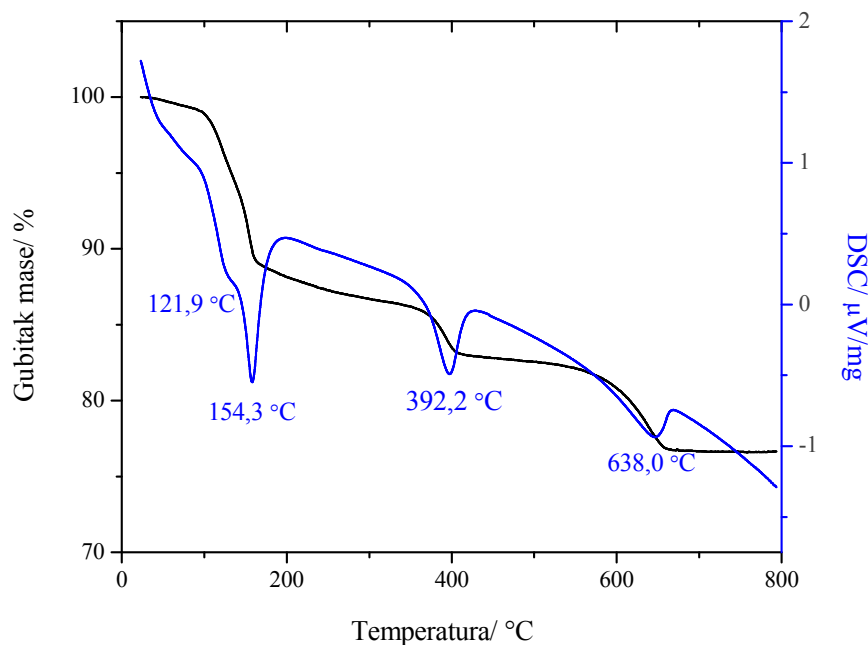
Ukupan gubitak mase za ispitivani opseg temperatura između 25 °C i 800 °C je približno 9,7 % za prekursor MH4 (slika 29), što je moguće objasniti transformacijom kalcijum hidroksida i karbonata u kalcijum oksid, kao i dekompozicijom cink hidroksida u oksid, iz čega se može zaključiti da je mlevenjem prahova CaO i ZnO u atmosferi vazduha došlo da reakcije CaO sa CO₂ i H₂O i ZnO sa H₂O. Međutim, tokom mlevenja je došlo da amorfizacije jedinjenja kalcijuma i zato njihovo prisustvo nije moglo biti detektovano rendgenskom analizom. Kod ovog uzorka se uočava nešto veća količina nastalog karbonata, nego kod uzorka pripremljenog sa dodatkom vode, isto kao i kod prekursora sintetisanih sa Ca(OH)₂ kao polaznim prahom.



Slika 29 TGA/DSC kriva prekursora MH4

Četiri karakteristična endotermna pika se mogu uočiti na temperaturama od 122, 154, 392 i 638 °C kod uzorka MH5 (slika 30). Prvi pik na DSC zapisu odgovara gubitku kristalne vode, a drugi prelasku cink hidroksida u oksid (Ouanji i sar., 2016). Svaka pomenuta pojava ima zaseban pik na DSC krivoj, koji se kod ostalih uzoraka preklapaju. Treći i četvrti pik, na 392 i 638 °C, odgovaraju temperaturama razlaganja Ca(OH)₂ i CaCO₃ do CaO. Niža temperatura razlaganja kalcijum karbonata, u odnosu

na literaturne vrednosti od 785 °C (Ngamcharussrivichai i sar., 2008) i ovde se uočava, kao i kod uzoraka koji su sintetisani korišćenjem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kao polaznog praha. Kao što je već pomenuto u delu kada je kao polazni prah korišćen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do nastanka karbonata dolazi na samom početku mehanohemijske sinteze, ali je njegova količina značajno smanjena korišćenjem CaO kao polaznog praha, čime je omogućena potpunija sinteza $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prekursora.



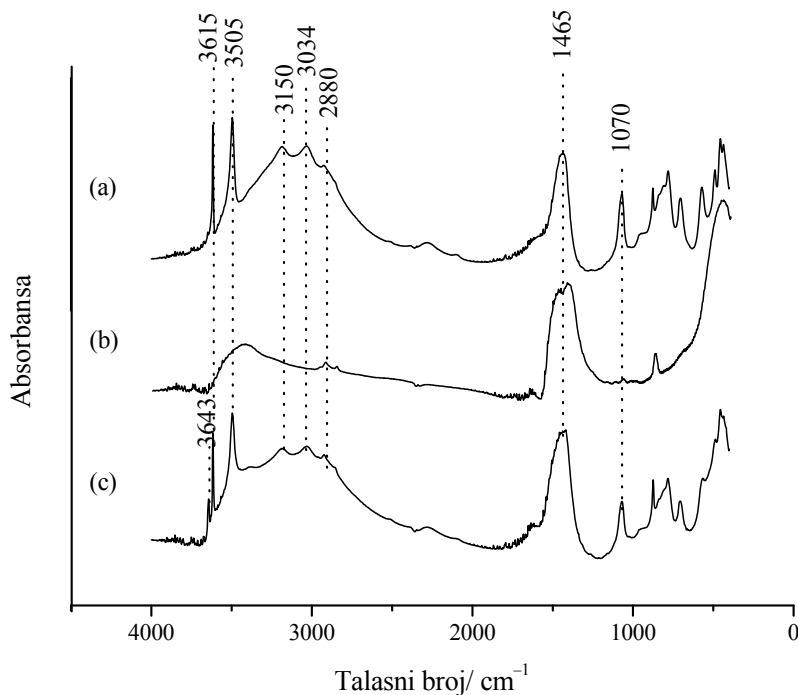
Slika 30 TGA/DSC kriva prekursora MH5

Ukupan gubitak mase u ispitivanom temperaturnom intervalu između 25 i 800 °C je iznosio 27,6 mas.%, 9,7 mas.% i 23,2 mas.% za uzorke MH3, MH4 i MH5, redom, što se može pripisati gubitku kristalne vode (kod MH3 i MH5), dehidroksilaciji cink i kalcijum hidroksida i dekompoziciji kalcijum karbonata do kalcijum oksida.

Kako je uočeno nastajanje kalcijum karbonata, iako u manjoj meri nego kada je kao polazni prah korišćen $\text{Ca}(\text{OH})_2$, izabrana je temperatura kalcinacije od 700 °C, sa ciljem potpunog prevođenja sintetisanih prekursora u mešoviti oksid.

4.2.3 Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Na slici 31 su prikazani FTIR spektri MH3, MH4 i MH5 prekursora dobijenih korišćenjem CaO kao polaznog praha. Poređenjem navedenih spektara prisustvo karbonata je najpre moguće ustanoviti na osnovu vibracija koje se zapažaju na vrednostima talasnih brojeva od oko 1465 cm^{-1} (Lopez Granados i sar., 2007; Rubio-Caballero i sar., 2009). U sva tri spektra zapažaju se trake CO_3^{2-} grupe. Od karbonatnih jona potiču i trake na 874 i 712 cm^{-1} (Nakamoto, 1997) koje se mogu uočiti kod MH4, dok se traka na 2350 cm^{-1} koja potiče od asimetričnog istežanja CO_2 uočava kod uzoraka sintetisanih sa dodatkom vode.



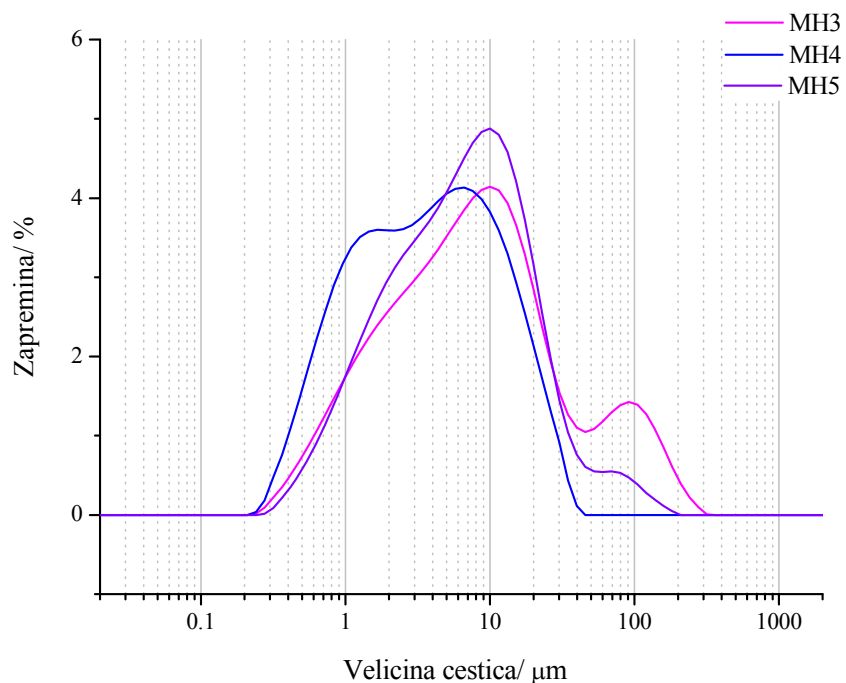
Slika 31 FTIR spektri uzoraka MH3 (a), MH4 (b) i MH5 (c)

Spektri MH3 i MH5 pored traka karakterističnih za CO_3^{2-} grupu sadrže i intenzivnu traku koja se proteže od 3000 do 3700 cm^{-1} i traku na 1623 cm^{-1} koje odgovaraju vibracijama OH^- grupe, kao i oštre trake na 3500 i 3620 cm^{-1} koje odgovaraju istežućoj vibraciji OH^- jona kristalne rešetke (Lin i sar., 1995), što je u

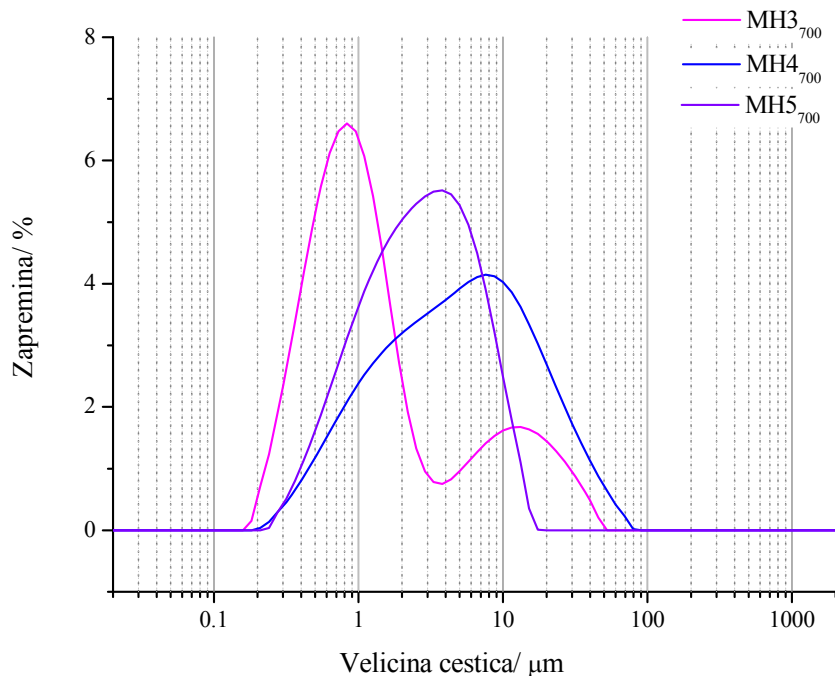
saglasnosti sa rezultatima XRD i TG analize da je u ovim sistemima došlo do obrazovanja kalcijum cink hidroksid dihidrata.

4.2.4 Raspodela veličina čestica (PSD)

Analizom raspodele veličine čestica prahova dobijenih mehanohemijским tretmanom uočljiva je razlika između prekursora sintetisanih sa i bez dodatka vode sa molskim odnosom CaO:ZnO od 1:2. Raspodela veličina čestica MH4 je približno uniformna, sa 90 % čestica sa prečnicima manjim od 14,52 μm , dok je za MH3 raspodela bimodalna, sa 90 % čestica sa prečnicima veličine ispod 60,52 μm . Nakon kalcinacije na 700 $^{\circ}\text{C}$, raspodela veličine čestica pomera se ka manjim vrednostima za uzorke sintetisane sa dodatkom vode, dok je za uzorak mleven bez dodatka vode ostala skoro ista (slika 33). Efekat smanjenje veličine čestica se može očekivati kao posledica dehidroksilacije i dekarbonizacije tokom žarenja, kao što je objašnjeno u poglavlju 4.1.4.



Slika 32 Raspodela veličina čestica uzoraka sa CaO kao polaznim prahom



Slika 33 Raspodela veličina čestica sintetisanih uzoraka sa CaO, nakon kalcinacije na 700 °C

Tabela 9 Raspodele veličine čestica po zapremini i izmerene vrednosti specifičnih površina

Uzorak	Raspodela veličina čestica			Specifična površina (m ² g ⁻¹)
	d _{0,1} (μm)	d _{0,5} (μm)	d _{0,9} (μm)	
MH3	1,09	2,93	60,52	2,05
MH3 ₇₀₀	0,81	4,64	20,92	2,82
MH4	0,70	3,44	14,52	3,33
MH4 ₇₀₀	0,36	0,95	12,60	7,62
MH5	1,17	6,02	22,02	2,02
MH5 ₇₀₀	0,68	2,48	7,30	3,81

4.2.5 Baznost

Katalizator sintetisan mlevenjem CaO i ZnO u odnosu 1:2 sa dodatkom vode kalcinisan na temperaturi od 700 °C jedini ima baznu jačinu u opsegu $11,0 < H^- < 18,4$. Sa ostalim kalcinisanim katalizatorima nije došlo do promene boje indikatora bazne jačine $H^- = 11$ (tabela 10). Porast baznosti se, dakle, uočava u nizu $MH3_{700} < MH4_{700} < MH5_{700}$. Katalizatori sa prisutnom većom količinom CaO poseduju aktivne centre veće baznosti, ali se i ta vrednost razlikuje kod katalizatora sa istim odnosom CaO i ZnO u zavisnosti da li je tokom sinteze prekursora dodavana voda. Bolja disperzija CaO na površini ZnO može značajno povećati baznost katalizatora, što se postiže kada je u prekursorskom prahu došlo do nastajanja kalcijum cink hidroksid dihidrata.

Žarenjem $Ca(OH)_2$ i njegovim korišćenjem kao polaznog materijala pri sintezi katalizatora povećana je baznost katalizatora u odnosu na katalizator kod kog je korišćen $Ca(OH)_2$ i koja je iznosila $9,3 < H^- < 10,0$ (odnos Ca:Zn od 1:2).

Tabela 10 Bazna jačina serije katalizatora (H^-) sintetisanih korišćenjem CaO

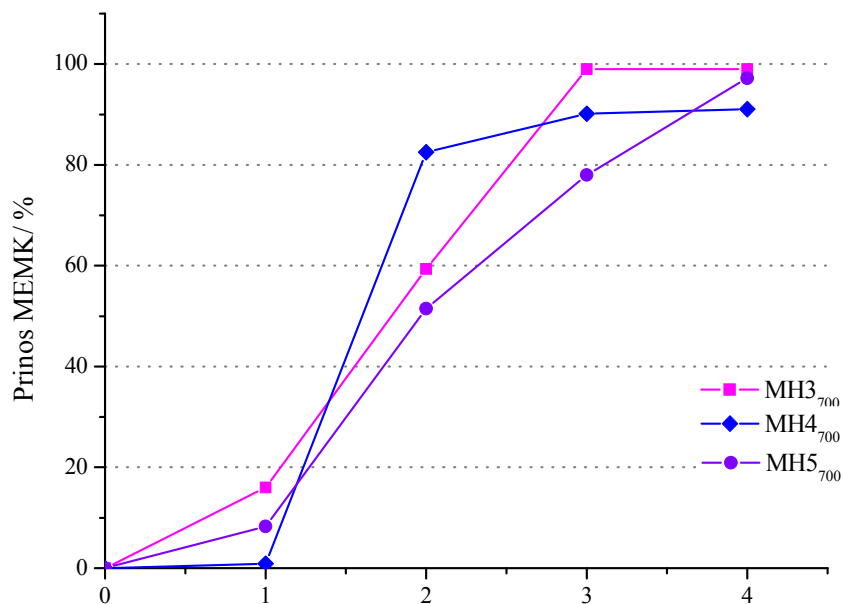
Katalizator	Bazna jačina(H^-)
MH3 ₇₀₀	$11,0 < H^- < 18,4$
MH4 ₇₀₀	$10,0 < H^- < 11,0$
MH5 ₇₀₀	$9,3 < H^- < 10,0$

4.2.6 Katalitička aktivnost

Među uzorcima sintetisanim mehanohemijski sa različitim odnosima Ca/Zn, koristeći CaO dobijen nakon kalcinacije $Ca(OH)_2$ kao polazni prah MH3₇₀₀ poseduje najveću katalitičku aktivnost u metanolizi suncokretovog ulja (slika 34). Katalizatori pripremljeni mlevenjem sa dodatkom vode pokazuju veću aktivnost nakon 4 h trajanja reakcije. Početna brzina reakcije je veća kod uzoraka sa atomskim odnosom Ca/Zn od 1:2. Međutim, iako je velika početna brzina ostvarena korišćenjem MH4₇₀₀, nakon 3 h reakcija dostiže svoj maksimum sa prinosom MEMK od 91 %. Bolje katalitičke osobine uzoraka sintetisanih sa dodatkom vode mogu se pripisati nastanku kalcijum cink hidroksid dihidrata kao prekursora i iako je nakon 2 h reakcija nešto sporija kod ovih

katalizatora, nakon 3 h sa MH3₇₀₀, i 4 h sa MH5₇₀₀ postižu se prinosi od 99 % MEMK. Može se zaključiti da je kod ovih uzoraka više dostupnih aktivnih baznih centara omogućilo veće prinose biodizela. Kao što je i u prethodnom poglavlju pokazano, dodatak vode tokom mlevenja poboljšava katalitičke osobine, tj. kada je u prekusorskim prahovima došlo do nastajanja kalcijum cink hidroksid dihidrata, dolazi do stabilizacije i bolje raspodele čestica CaO u mešovitom oksidu. Očigledno je da je baznost MH3₇₀₀ najviša, a to je osobina koja može znatno uticati na katalitičku aktivnost u sintezi biodizela (Bancquart i sar., 2001).

I ovde se može uočiti da u početnom periodu ne dolazi do značajne promene sastava reakcione smeše, što se može pripisati maseno-prenosnim ograničenjima koja se javljaju kao posledica male raspoložive aktivne specifične površine katalizatora u trofaznom sistemu (Miladinović i sar., 2014).



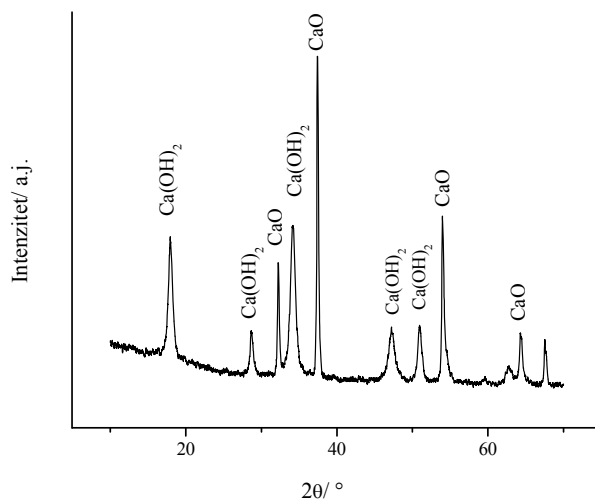
Slika 34 Prinos MEMK sa sintetizovanim katalizatorima, reakcioni uslovi 70 °C i 1 bar, molski odnos metanola i suncokretovog ulja 10:1 i 2 mas.% katalizatora

4.3 Uticaj dodatka K_2CO_3 tokom mehanohemijske sinteze

Kao polazni prah za mehanohemijsku sintezu $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ testiran je i negašeni kreč poreklom iz južne Srbije. Takođe je ispitan uticaj dodatka kalijum karbonata tokom mehanohemijske sinteze. Cilj dodatka K_2CO_3 kao promotora ima za cilj ubrzanje mehanohemijske sinteze, povećanje baznosti katalizatora, a ujedno i ispiranja biodizela. Naime dodatkom Na_2CO_3 pri metanolizi suncokretovog ulja sa CaO , odnosno $CaO \cdot ZnO$ može se značajno smanjiti izluživanje CaO , čime je omogućeno simultano odigravanje reakcije i ispiranja biodizela (Alba-Rubio i sar., 2012; Rubio-Caballero i sar., 2013).

4.3.1 Rendgenska strukturna analiza (XRD)

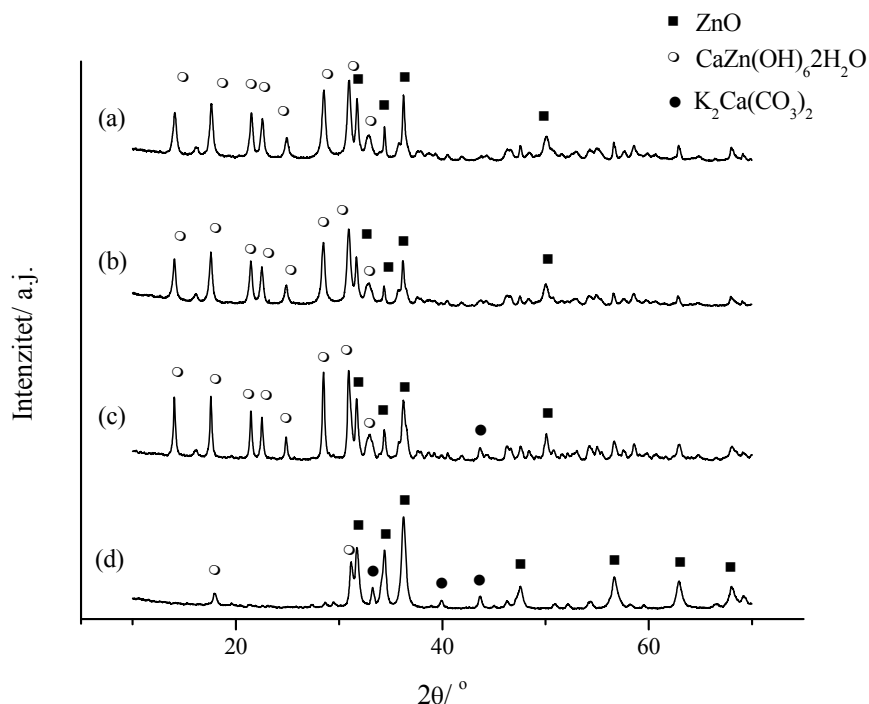
Na difraktogramu uzorka negašenog kreča (slika 35) uočavaju se difrakcioni pikovi koji su karakteristični za faze CaO (JCPDS 37–1497) i $Ca(OH)_2$ (JCPDS 44–1481), pa se može zaključiti da se on sastoji od faza CaO i $Ca(OH)_2$, kao i da se ne uočavaju pikovi koji bi se mogli pripisati $CaCO_3$ fazi.



Slika 35 Difraktogram negašenog kreča korišćenog kao polazni materijal za sintezu $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$

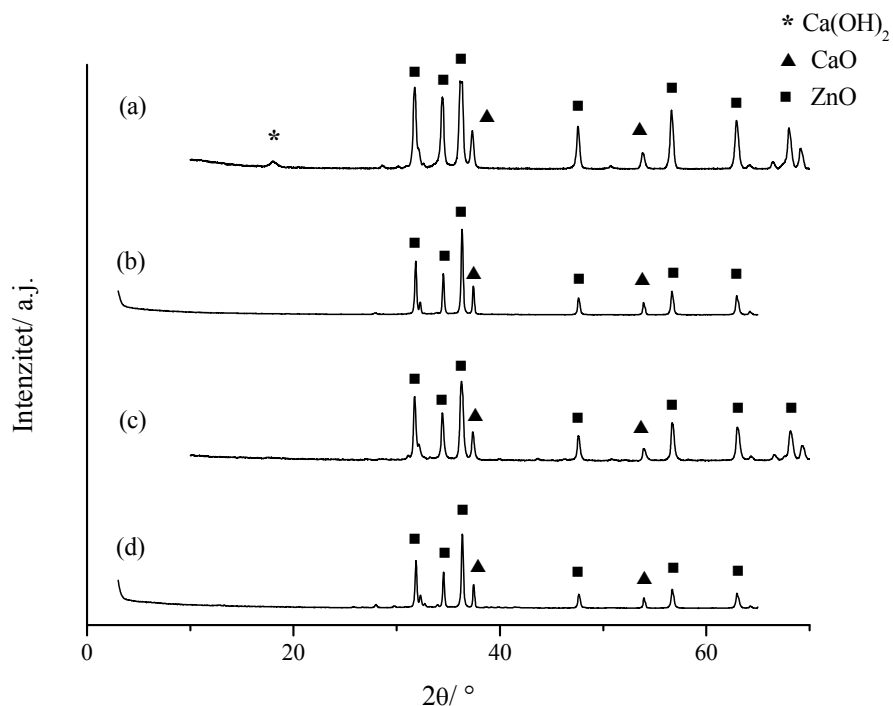
Fazni sastav i struktura četiri sintetisana uzorka sa različitim količinama dodatog K_2CO_3 tokom mehanohemijjskog tretmana ispitani su XRD analizom. Difraktogrami prekusorskih prahova su prikazani na slici 36, dok su difraktogrami uzoraka nakon kalcinacije na temperaturi od $700\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 3 h prikazani na slici 37.

XRD analize uzoraka mlevenih sa ili bez dodatka K_2CO_3 pokazuju karakteristične pikove $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ (JCPDS 25–1499) i ZnO (JCPDS 36–1451) ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$) (JCPDS 25–1449). Poređenjem uzoraka $CaO \cdot ZnO \cdot K_2CO_3$ katalizatora sa različitim količinama dodatog K_2CO_3 (slika 36) uočljivo je da su kod katalizatora MH8 pikovi karakteristični za $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ najintenzivniji, dok su kod MH9 ti pikovi najslabijeg intenziteta. Pikovi su najslabiji kod uzorka sa najvećom koncentracijom K_2CO_3 . Izgleda da prisustvo manje količine K_2CO_3 (molski odnos $K_2CO_3:CaO \leq 2:10$) favorizuje formiranje $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$. Sa povećanjem količine dodatog K_2CO_3 (molski odnos $K_2CO_3:CaO$ od 4:10) znatno se smanjuje intenzitet pikova $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$, što ukazuje da prisustvo K_2CO_3 do određene količine ima pozitivan uticaj na formiranje $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$. Takođe treba napomenuti da prisustvo čistog K_2CO_3 (JCPDS 49–1093) nije identifikovano u svim analiziranim uzorcima. Kod uzoraka sa odnosom K:Ca od 2 i 4 uočeno je i prisustvo male količine mešanog karbonata kalijuma i kalcijuma formule $K_2Ca(CO_3)_2$ (JCPDS 83–1921). Mehanohemijjskom tretmanom prahova CaO , ZnO i K_2CO_3 sa dodatkom vode nastaju višefazni sistemi.



Slika 36 Difraktogrami sintetisanih uzoraka sa različitim količinama dodatog K_2CO_3 : MH6 (a), MH7 (b), MH8 (c) i MH9 (d)

Rezultati XRD analize uzoraka nakon kalcinacije na $700\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi vazduha su predstavljeni na slici 37. Poređenjem difraktograma uzoraka žarenih na $700\text{ }^\circ\text{C}$ nisu registrovane značajne promene u odnosu intenzitetu pikova prisutnih faza. Kalcinacija na visokoj temperaturi dovodi do formiranja ZnO i CaO faza, sa neznatnim količinama $Ca(OH)_2$, dok prisustvo jedinjenja K nije uočeno, iako je se u literaturi navodi da su temperature iznad $900\text{ }^\circ\text{C}$ (Li i sar., 2013) i ispod $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Shan i sar., 2016) potrebne za razlaganje K_2CO_3 . Može se zaključiti da mehanički tretaman dovodi do amorfizacije ne samo kalcijum, nego i kalijum karbonata (Rojac i sar., 2009). Difraktogrami mešovityh oksida pripremljeni sa dodatkom K_2CO_3 su jako slični.

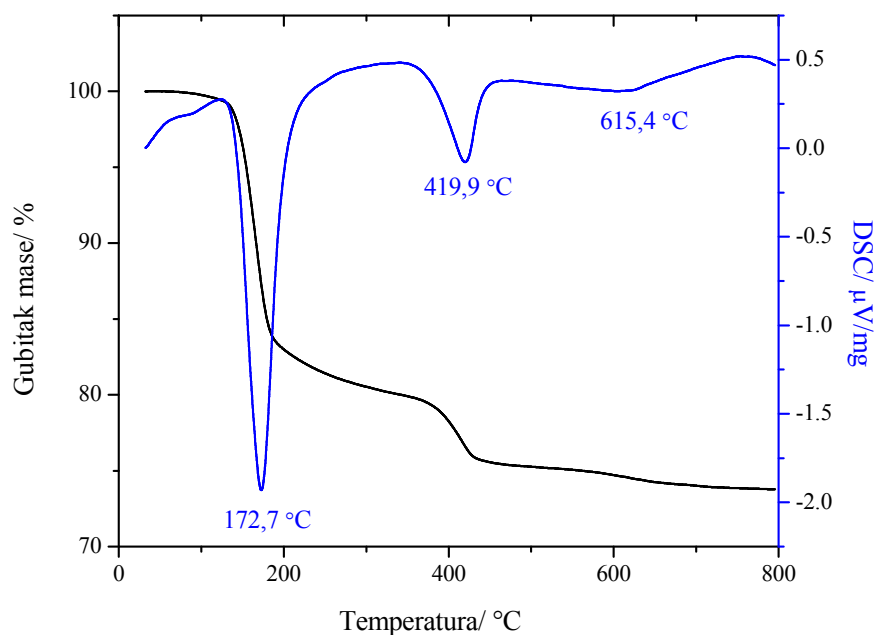


Slika 37 Difraktogrami sintetisanih uzoraka sa različitim količinama dodatog K_2CO_3 , nakon kalcinacije: MH6₇₀₀ (a), MH7₇₀₀ (b), MH8₇₀₀ (c) i MH9₇₀₀ (d)

4.3.2 Termijska analiza (TGA)

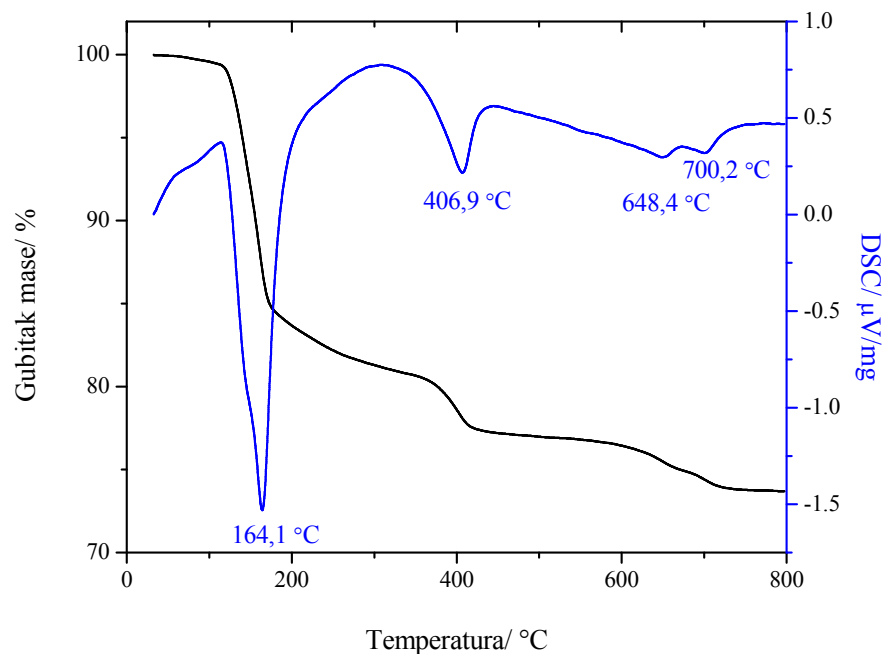
Rezultati simultane TGA/DSC analize MH6 (slika 38) pokazuju tri stupnja gubitka mase i pojavu odgovarajućih endotermnih pikova. Prvi gubitak mase od oko 19,9 %, praćen pikom na DSC krivoj na temperaturi od 172 °C, potiče od gubitka kristalne vode i razlaganja $Zn(OH)_2$. Drugi, širi pik nalazi se u regionu od 350 do 450 °C, sa maksimumom na 420 °C i odgovara razlaganju kalcijum hidroksida iz kalcijum cink hidroksid dihidrata. U temperaturnom intervalu do 700 °C smanjenje mase od 1,4 % odgovara gubitku CO_2 iz kalcijum karbonata nastalom tokom mehanohemijske sinteze. Dalji porast temperature ne dovodi do nekih značajnih toplotnih efekata što ukazuje na faznu i toplotnu stabilnost sistema, bez prelaza koji odgovaraju faznoj transformaciji i nastanku nove faze. Korišćenjem negašenog kreča kao polaznog praha omogućena je potpunija sinteza kalcijum cink hidroksid dihidrata, nego kada su upotrebljeni $Ca(OH)_2$ (poglavlje 4.1.2) ili CaO dobijen žarenjem $Ca(OH)_2$ na 700 °C

(poglavlje 4.2.2) i značajno je smanjena količina nastalog CaCO_3 . Može se zaključiti da je negašeni kreč otporniji na dejstvo CO_2 pri izloženosti vazduhu na početku mehanohemijjskog tretmana od žarenog komercijalnog $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Slika 38 TGA/DSC krive uzorka MH6

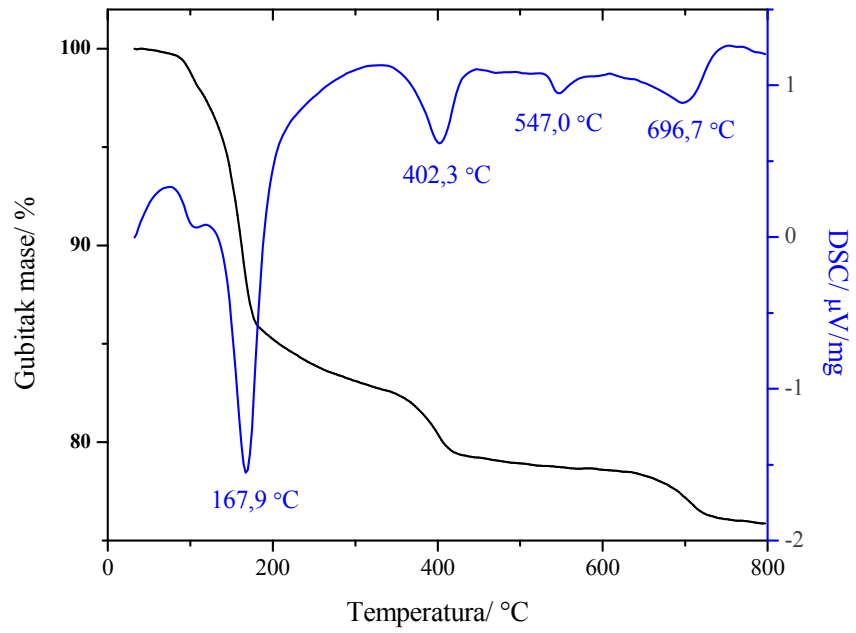
Termogravimetrijska analiza uzorka MH7 (slika 39), dobijenog dodavanjem K_2CO_3 (molski odnos $\text{K}_2\text{CO}_3:\text{CaO}$ od 1:10) tokom mehanohemijske sinteze, pokazuje četiri temperaturna intervala gubitka mase, kojima odgovaraju četiri endoterna procesa na DSC krivoj pri zagrevanju do 800 °C.



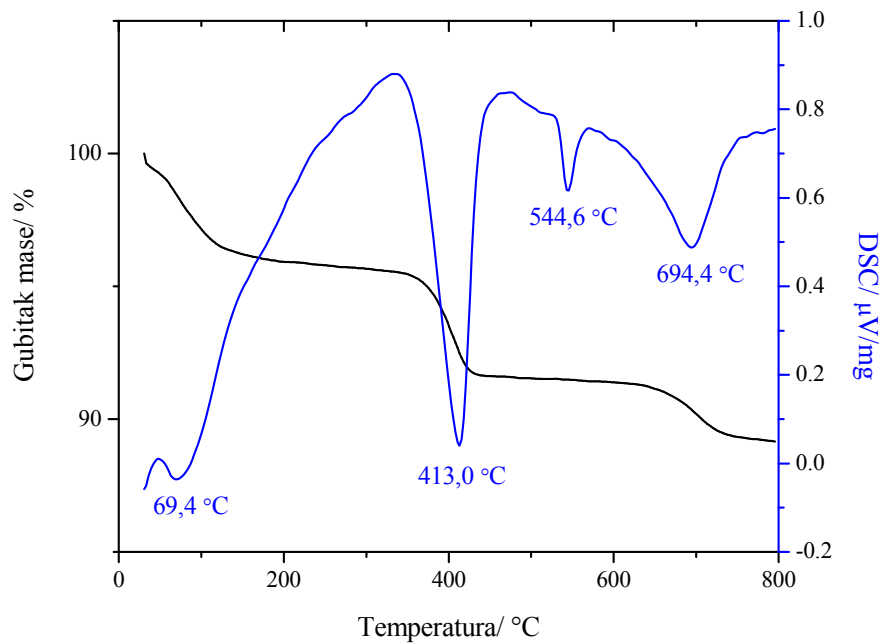
Slika 39 TGA/DSC krive uzorka MH7

Termijska analiza uzorka MH8 prikazana je na slici 40. Na DSC krivoj uočavaju se karakteristični pikovi za kalcijum cink hidroksid dihidrat: endotermni pik u temperaturnom opsegu 100–200 °C koji odgovara gubitku kristalne vode i razlaganju cink hidroksida sa maksimumom na 168 °C, praćen gubitkom mase od 16,8 % i endotermni pik u narednom intervalu sa maksimumom na 402 °C usled razlaganja kalcijum hidroksida (gubitak mase 4,5 %). Dva endotermna pika u temperaturnom opsegu 500–700 °C odgovaraju razlaganju kalcijum karbonata.

Termogravimetrijska analiza praha MH9 (slika 41) pokazuje manji gubitak mase nego kod ostalih uzoraka koji se odigrava u četiri, odnosno pet stupnjeva pri zagrevanju do 800, odnosno 1000 °C (Prilog, slika P3).



Slika 40 TGA/DSC kriva uzorka MH8



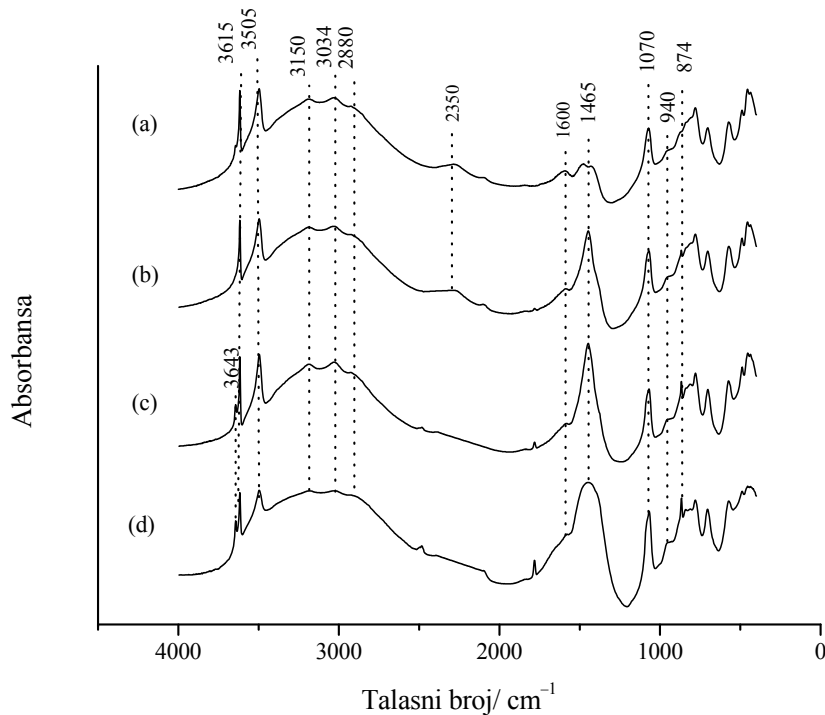
Slika 41 TGA/DSC kriva uzorka MH9

Kod uzoraka sa dodatkom K_2CO_3 javlja se još jedna oblast gubitka mase, na oko $550\text{ }^\circ\text{C}$, praćena odgovarajućim endotermnim efektom na DSC krivoj, koji je posledica razlaganja nastalog mešovitoj karbonata kalijuma i kalcijuma (Straka i sar., 2014, Winbo i sar., 1998). Dolazi do razdvajanja pikova na DSC krivoj pri razlaganju slobodnog $CaCO_3$ i $CaCO_3$ iz mešovitoj karbonata. Na DSC krivoj uzoraka MH8 i MH9 (slika P3, u Prilogu) prilikom zagrevanja do $1000\text{ }^\circ\text{C}$ karakterističan endotermni pik razgradnje kalijum karbonata se odvija na temperaturama od 900 i $902\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.3 Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Radi potpunijeg definisanja uticaja količine dodatog K_2CO_3 u toku mehanohemijske sinteze kalcijum cink hidroksid dihidrata na strukturu izvršena je IC spektroskopska analiza. Sva četiri uzorka su pokazala iste karakteristične trake koje odgovaraju funkcionalnim grupama $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$. Sa slike 42 se može videti povećanje intenziteta traka na 1465 cm^{-1} sa povećanjem količine dodatog K_2CO_3 . Literaturni podaci ukazuju da karbonati koji potiču od K_2CO_3 daju traku na vrednosti talasnog broja 1457 cm^{-1} (Chen i sar., 2015), dok se takođe pominju vrednosti talasnih brojeva od 1541 i 1385 cm^{-1} koje potiču od karbonatne grupe i K_2CO_3 (Lukić i sar., 2010), redom. Na FTIR spektru uočeno je prisustvo traka u rasponu od 1380 do 1550 cm^{-1} koje su karakteristične za karbonate, a potiču od prisustva kalijum i kalcijum karbonata. Pored ove, osnovne trake, prisustvo karbonata se može detektovati i trakama na frekvencijama od 874 i 712 cm^{-1} , kao i na frekvenciji od 2350 cm^{-1} koja odgovara asimetričnom istezanju CO_2 (Nakamoto, 1997). Apsorpciona traka na 1600 cm^{-1} se pripisuje H–OH vibracijama savijanja površinski adsorbovane vode, dok širok opseg traka na vrednostima između 3000 i 3500 cm^{-1} odgovara vibracijama istezanja O–H (Nakamoto, 1997). Detektovanjem karakterističnih traka za $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ primećene su dve oštre trake na 3615 i 3505 cm^{-1} koje se pripisuju vibracijama istezanja OH, dok se traka koja je karakteristična za vibracije istezanja O–H molekula $Ca(OH)_2$ može videti na frekvenciji od 3643 cm^{-1} . Slabo primetna traka koja se pripisuje vibracijama savijanja OH grupe koja formira most između dva atoma metala se uočava na 940 cm^{-1} (Ouanji i sar., 2016). Vibracija savijanja Zn– O–H može se uočiti na 1070

cm^{-1} , dok se trake karakteristične za vibracije istezanja na frekvencijama od 3150, 3034 i 2880 cm^{-1} pripisuju O–H grupi iz molekula vode (Lin i sar., 1995).



Slika 42 FTIR analiza uzoraka sintetisanih sa dodatkom K_2CO_3 : MH6 (a), MH7 (b), MH8 (c) i MH9 (d)

4.3.4 Raspodela veličina čestica (PSD)

Karakteristične veličine čestica prahova, predstavljene su u tabeli 11, dok su raspodele veličine čestica u zavisnosti od intenziteta rasute svetlosti predstavljene su na slici 43.

Sve krive raspodele su bimodalne, pri čemu je veličina jednog dela čestica u rasponu 1–2 μm , a drugog oko 20 μm . Pretpostavka je da manje čestice pripadaju odgovarajućim česticama neizreagovanih oksida i karbonata, dok se za kalcijum cink hidroksid dihidrat može reći da se sastoji od čestica veće veličine.

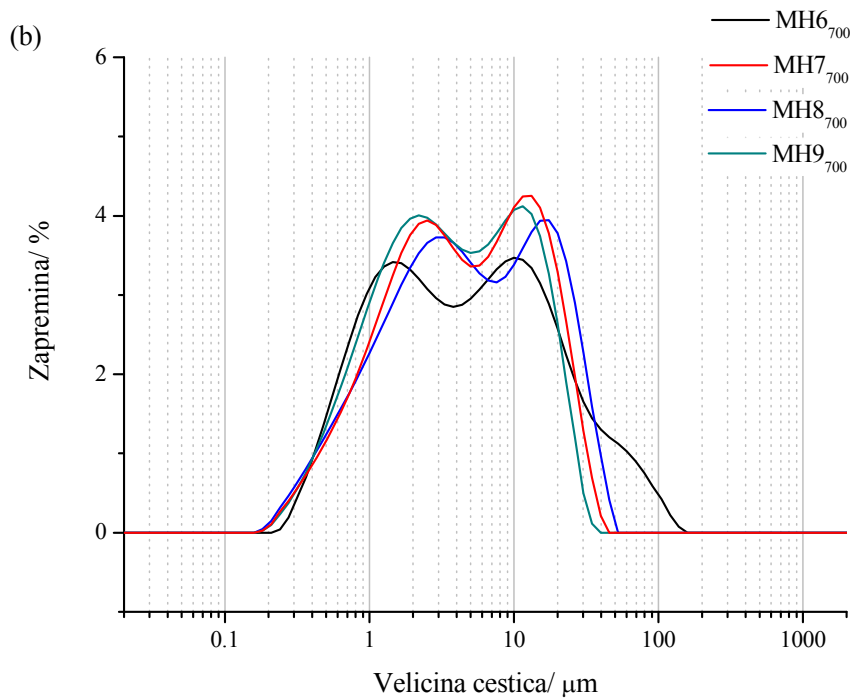
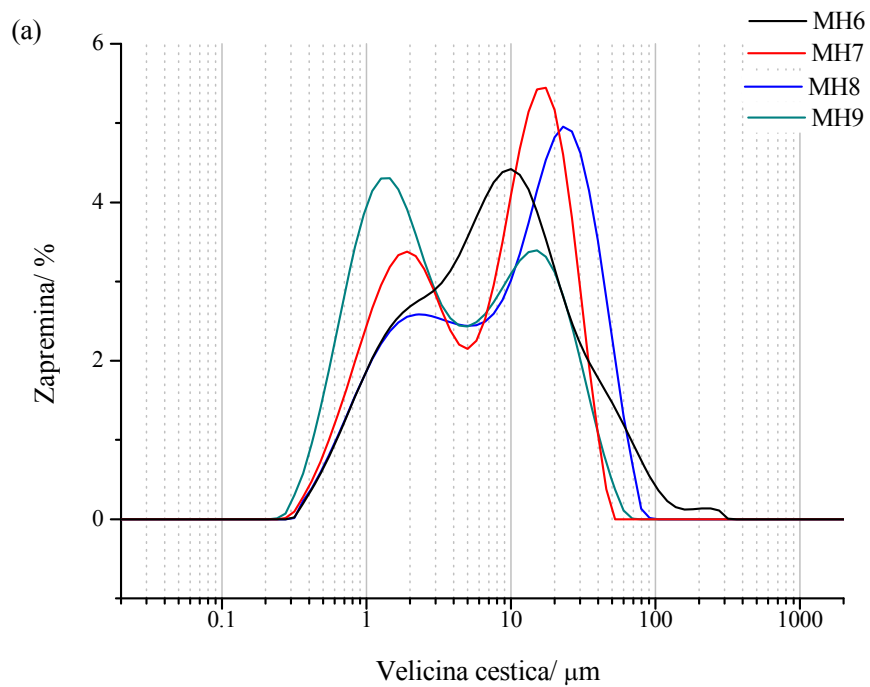
Kada se porede krive za sisteme MH8 i MH9 vidi se da je kod MH8 dominantniji maksimum koji odgovara većim veličinama čestica, dok je kod MH9 pik sa manjim veličinama čestica dominantniji. Kao potvrda ovog zapažanja sledi da je i specifična površina MH9 od 3,35 m²/g (tabela 11) veća u odnosu na onu koja odgovara MH8 (1,87 m²/g). Iz ovoga se može izvući zaključak koji je potvrđen i rezultatima XRD i TG analize da kod sistema sa odnosom K₂CO₃: CaO od 4:10 nije došlo do formiranja CaZn₂(OH)₆·2H₂O.

Nakon kalcinacije kod sistema MH8 uočeno je povećanje specifične površine, dok je kod MH9 uočeno smanjenje sa 3,35 na 2,87 m²/g. Ovo je posledica toga što kod sistema u kome je došlo do stvaranja CaZn₂(OH)₆·2H₂O dolazi do njegovog razlaganja i stvaranja CaO·ZnO·K₂CO₃, nasuprot tome, kod sistema MH9 dolazi samo do razlaganja CaCO₃ nastalog na početku mehanohemijske reakcije, kao i manjih količina nastalih Ca(OH)₂ i Zn(OH)₂.

Takođe, nema veće razlike u raspodeli veličina čestica kada se poredi raspodela veličina čestica MH6₇₀₀ sa uzorkom za čiju sintezu je upotrebljen Ca(OH)₂ (MH1₇₀₀). Na osnovu ovih podataka može se zaključiti da bez obzira na to da li se u sintezi prekursora polazi od CaO ili Ca(OH)₂ praha, kao i da li se dodaje ili ne K₂CO₃ polaznoj smeši prahova zajedno sa vodom, da se nakon kalcinacije na 700 °C dobija uzorak sa veoma sličnom bimodalnom raspodelom veličina čestica, što je posledica usitnavanja čestica tokom mehanohemijskog tretmana.

Tabela 11 Raspodele veličine čestica po zapremini i izmerene vrednosti specifičnih površina

Uzorak	Raspodela veličina čestica			Specifična površina (m ² g ⁻¹)
	d _{0,1} (μm)	d _{0,5} (μm)	d _{0,9} (μm)	
MH6	0,88	3,03	11,54	2,95
MH6 ₇₀₀	0,73	4,31	27,87	3,06
MH7	0,96	6,97	22,98	2,31
MH7 ₇₀₀	0,80	4,09	14,47	3,01
MH8	1,12	9,86	35,28	1,87
MH8 ₇₀₀	0,76	4,41	21,22	3,01
MH9	0,71	3,12	21,04	3,35
MH9 ₇₀₀	0,84	3,98	17,13	2,87

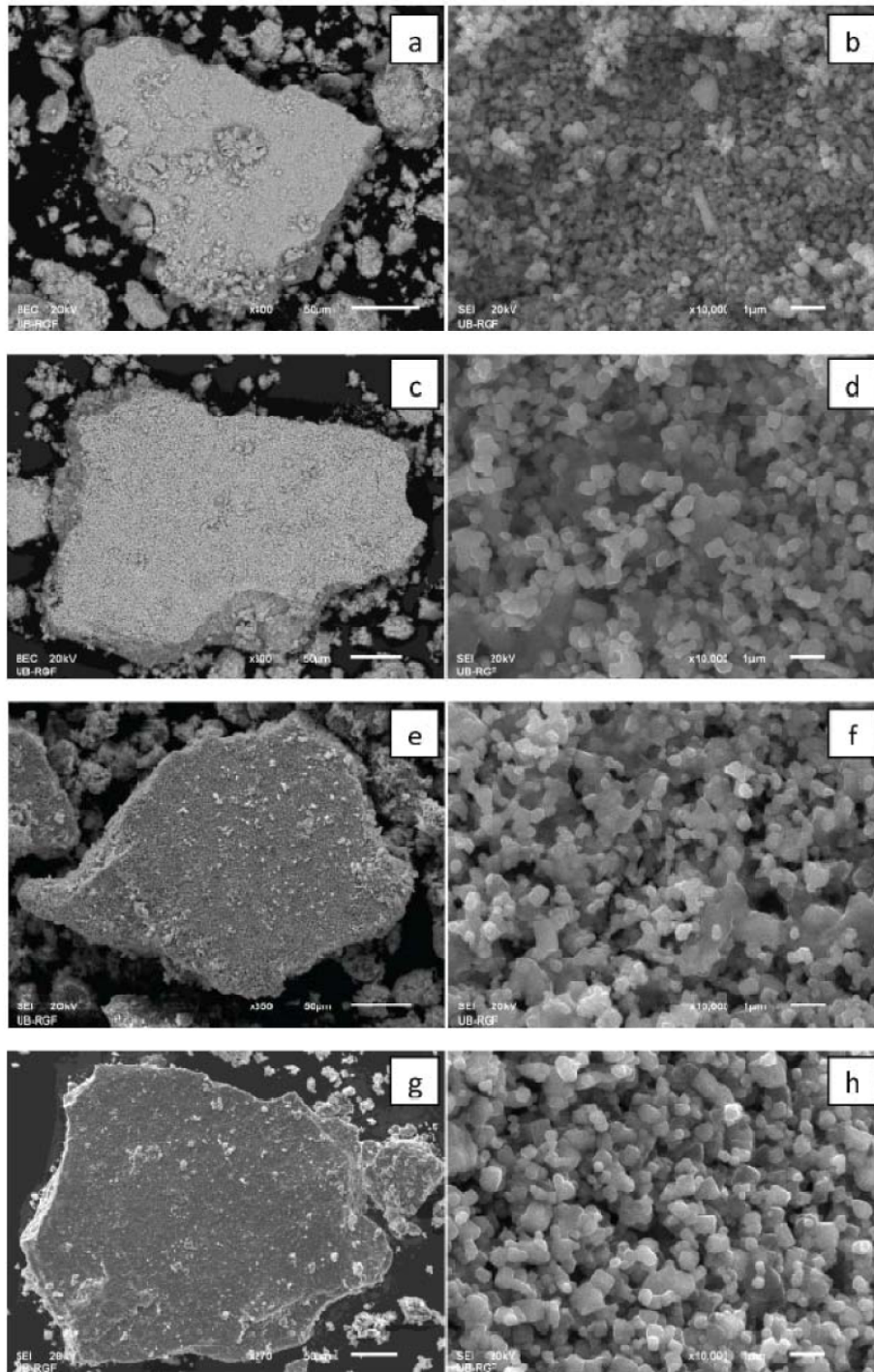


Slika 43 Raspodela veličina čestica uzoraka sa dodatkom K_2CO_3 tokom mlevenja, pre (a) i posle kalcinacije (b)

4.3.5 SEM analiza

Morfologija je analizirana na osnovu SEM fotografija sa dva različita uvećanja od 270–400× (zavisno od uzorka) i 10000×, slika 44. Uočeno je da, pri istim uslovima kalcinacije – morfologija, kao i prethodno prikazana raspodela veličina čestica – zavisi od sadržaja dodatog K_2CO_3 . Iako pri manjim uvećanjima izgleda da dodatak K_2CO_3 ne utiče bitno na mikrostrukturu (slika 44, pri većim uvećanjima su primećene male razlike, koje su vidljive na narednim slikama. Sa slike 44 je uočeno je da su čestice uzorka sintetisanog bez dodatka K_2CO_3 (MH6) male sferne čestice koje su organizovane u veće aglomerate, dok je analizom veličine čestica utvrđeno utvrđeno da je prosečna veličina čestica ovog praha 4,31 μm . Uticaj K_2CO_3 na morfologiju mešovityh oksida se ogleda u povećanju veličina čestica i promeni oblika. Čestice prahova sintetisanih sa dodatkom K_2CO_3 tokom mehanohemijске sinteze, i potom kalciniranih na 700 °C se sastoje od kristalita nešto nepravilnijih oblika i većih dimenzija u odnosu na prahove bez dodatka K_2CO_3 . Takođe, kod svih uzoraka se može uočiti formiranje aglomerata što je rezultat termičke aktivacije. Čestice praha su uglavnom aglomerisane, povezane jasno vidljivim vratovima, koji su obično karakteristični za procese sinterovanja. Pored njih uočavaju se neaglomerisane, sitnije čestice u znatno manjem procentu.

Podaci dobijeni analizom hemijskog sastava površine prikazani su u tabeli 12. Kod uzoraka MH7₇₀₀ i MH8₇₀₀ odnos Zn/Ca je 3,73 i 3,77 što približno odgovara vrednostima za žareni uzorak dobijen taložnom metodom (tabela 8), dok je povećanjem količine dodatog K_2CO_3 (kod uzorka MH9₇₀₀) taj odnos približniji početnom odnosu prahova i iznosi 1,95. Dodatak jedinjenja kalijuma (KOH u slučaju taložne metode, odnosno K_2CO_3 tokom mehanohemijskog tretmana) utiče na heterogenu distribuciju čestica CaO i ZnO nakon žarenja, kod uzoraka kod kojih je u prekursorском prahu došlo do nastanka $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$.



Slika 44 SEM slike: MH6₇₀₀ (a) i (b); MH7₇₀₀ (c) i (d); MH8₇₀₀ (e) i (f) i MH9₇₀₀ (g) i (h)

Tabela 12 Prosečni hemijski sastav površine (at.%) karakterističnih delova površine dobijen EDS metodom

Element	Katalizator			
	MH6 ₇₀₀	MH7 ₇₀₀	MH8 ₇₀₀	MH9 ₇₀₀
Ca	13,9	9,9	9,3	14,7
Zn	36,1	37,0	35,1	28,7
K	0,0	3,8	6,3	8,5
O	50,0	49,3	49,3	48,1

4.3.6 Baznost

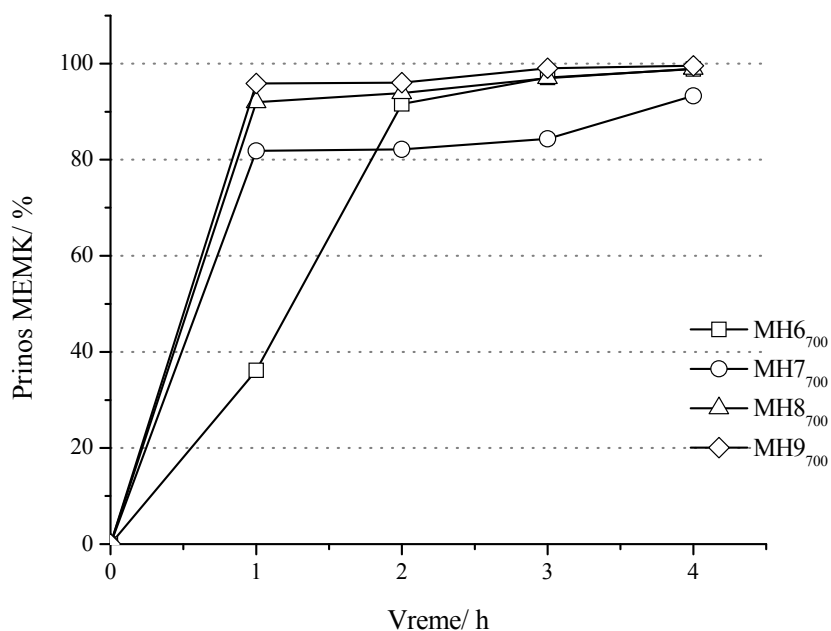
U tabeli 13 sumirani su rezultati ispitivanja jačine baznih centara termički aktiviranih uzoraka nakon mehanohemijskog tretmana. Svi sintetisani katalizatori menjaju boju fenolftaleina ($H^- = 9,3$) od bezbojne do ljubičaste, dok nijedan nije uspeo da promeni boju 4-nitroanilina ($H^- = 18,4$). Baznost raste u nizu: $MH7_{700} < MH6_{700} < MH8_{700} < MH9_{700}$. Glavni bazni centri zaslužni za aktivnost u reakciji transesterifikacije kod uzoraka se nalaze u opsegu 11,0–18,4, a ostali između 9,3 i 11,0 što znači da sintetisani prahovi imaju širok opseg raspodele jačine baznih centara, i da sadrže različite tipove baznih centara, što je posledica dodatka K_2CO_3 koji je jaka baza. Treba napomenuti i da se upotrebom praha CaO kao polaznog materijala umesto $Ca(OH)_2$ povećava jačina baznih centara sintetisanog katalizatora koja je kod MH1₇₀₀ bila u opsegu $H^- = 9,3$ i 10,0.

Tabela 13 Bazna jačina serije katalizatora (H^-) sa dodatkom K_2CO_3

Katalizator	Bazna jačina(H^-)
MH6 ₇₀₀	11,0 < H^- < 18,4
MH7 ₇₀₀	10,0 < H^- < 11,0
MH8 ₇₀₀	11,0 < H^- < 18,4
MH9 ₇₀₀	11,0 < H^- < 18,4

4.3.7 Katalitička aktivnost

Rezultati ispitivanja aktivnosti uzoraka sintetisanih mehanohemijskom metodom uz dodatak K_2CO_3 i naknadnim termijskim tretmanom prikazani su na slici 45, sa koje se uočava da se dodatak K_2CO_3 najviše manifestuje tokom prvih sat vremena reakcije tj. povećava početnu brzinu metanolize. Kao što se moglo i očekivati, povećanje baznosti tj. jačine baznih centara utiče na bržu reakciju između suncokretovog ulja i metanola. Svi uzorci koji sadrže kalijum karbonat poseduju visoku aktivnost sa prinosima biodizela većim od 80 % nakon 1 h reakcije na 70 °C, sa molskim odnosom metanola i ulja od 10:1 i sa količinom katalizatora od 2 mas.%. Eksperimentalni rezultati su pokazali da postoji veza između jačine baznih centara i katalitičke aktivnosti.



Slika 45 Prinos MEMK sa uzorcima sa i bez dodatka kalijum karbonata tokom mlevenja, reakcioni uslovi 70 °C i 1 bar, molski odnos metanola i suncokretovog ulja 10:1 i 2 mas.% katalizatora

Naime, MH7₇₀₀ je jedini uzorak koji nije promenio boju rastvora sa indikatorom bazne jačine $H^- = 11,0$, pa iako je u početnom periodu reakcija metanolize brža, prinos MEMK nakon 4 h je najmanji sa ovim katalizatorom. Dodatkom K_2CO_3 sigmoidni oblik

zavisnosti prinosa MEMK od vremena se praktično gubi i brzina nastajanja MEMK je velika od samog početka reakcije.

4.3.8 Izluživanje katalizatora i doprinos homogeno katalizovane reakcije

Izluživanje alkalnih i zemnoalkalnih metala u reakcionj smeši je bitan parametar za određivanje doprinosa homogene katalizovane reakcije i predstavlja 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. Luženje katalizatora praćeno je prevashodno određivanjem koncentracija kalijumovih i kalcijumovih jona u reakcionoj smeši, jer se iz literaturnih navoda zaključuje da do njega može doći tokom reakcije transesterifikacije (Costa Evangelista i sar., 2016; Čapek i sar., 2014; Lopez Granados i sar., 2009). Rezultati rastvorljivosti Ca, Zn i K u metanolu prikazani su u tabeli 14.

Tabela 14 Rastvorljivost Ca, Zn i K u metanolu na 60 °C (ppm)

Katalizator	Ca ²⁺	Zn ²⁺	K ⁺
MH6 ₇₀₀	62,4	7,1	–
MH7 ₇₀₀	39,7	1,9	406,9
MH8 ₇₀₀	8,4	3,6	405,5
MH9 ₇₀₀	23,3	4,5	1807,3

Mala rastvorljivost Ca i Zn je detektovana za sve uzorke, dok je ta rastvorljivost manja za uzorke sintetisane sa dodakom K₂CO₃ od uzorka sintetisanog bez K₂CO₃. Ovi rezultati su u skladu sa istraživanjima Rubio-Caballero i sar. (2013) koji pokazuju da je rastvorljivost Ca smanjena dodavanjem Na₂CO₃ reakcionoj smeši na početku transesterifikacije. Istovremeno, rastvorljivost K kod uzoraka MH7₇₀₀ i MH8₇₀₀ je praktično ista, dok je kod uzorka MH9₇₀₀ četiri puta veća. Ovi podaci su u korelaciji sa katalitičkom aktivnošću uzoraka i pokazuju da je prisustvo izluženog kalijuma u metanolu glavni faktor koji utiče na početnu brzinu reakcije metanolize. S obzirom na to da su koncentracije K jona u metanolu visoke, reakcija transesterifikacije se u ovom

slučaju ne može klasifikovati kao heterogeno katalizovana, jer je doprinos homogeno katalizovane reakcije značajan.

Dalji eksperimenti izluživanja su sprovedeni sa ciljem da se pojasne doprinosi homogeno i heterogeno katalizovanog procesa tokom metanolize suncokretovog ulja. Naime, nakon tretiranja sintetisanih uzoraka sa metanolom tokom 4 h na istim uslovima na kojima je izvođena reakcija transesterifikacije (70 °C, 300 rpm), i odvajanja katalizatora od metanola filtriranjem, izvršena je reakcija transesterifikacije korišćenog metanola sa suncokretovim uljem u reaktoru na 70 °C u tajanju od 4 h (molski odnos metanol:ulje od 10:1). Rezultati prikazani na slici 46 pokazuju da postoji doprinos homogeno katalizovane reakcije ukupnoj aktivnosti koji najvećim delom potiče od izluženog kalijuma. Veći prinos MEMK je postignut sa metanolskim rastvorom posle kontakta sa MH9₇₀₀ nego sa MH8₇₀₀, što je u saglasnosti sa ispitivanjima rastvorljivosti jona metala u metanolu, gde je pokazano da je količina izluženog kalijuma kod ovog uzorka 4 puta veća.

Takođe, ostatak čvrstih katalizatora nakon tretmana metanolom tokom 4 h na 70 °C je ispitan u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja na istim uslovima odvijanja reakcije. Suprotan efekat je uočen – čvrst ostatak katalizatora MH9₇₀₀ preostao nakon tretiranja metanolom je kao posledica manje katalitičke aktivnosti rezultirao manjim prinosom MEMK u poređenju sa čvrstim ostatkom MH8₇₀₀. Rezultati ovih testova definitivno ukazuju na doprinos homogeno katalizovane reakcije.

Kao što je već više puta pomenuto, glavna prednost korišćenja heterogenih katalizatora je njihova mogućnost regeneracije i ponovnog korišćenja u reakciji metanolize. Zbog manje rastvorljivosti u metanolu od ostalih uzoraka sintetisanih sa dodatkom K₂CO₃ MH8₇₀₀ je izabran za testiranje mogućnosti njegove ponovne upotrebe u reakciji metanolize suncokretovog ulja. Nakon završetka reakcije metanolize katalizator je odvojen od reakcione smeše filtriranjem i bez regeneracije ponovo korišćen za testiranje aktivnosti u sintezi biodizela, pri istim reakcionim uslovima. Već u drugom ciklusu došlo je do potpunog pada aktivnosti.

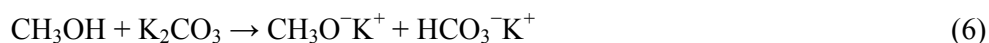
Detaljnijim ispitivanjem uzroka deaktivacije katalizatora sa K₂CO₃ bavili su se Liu i sar. (2011a). Ispitivanjem izluživanja, najveći sadržaj kalijuma prisutnog u metil estarskoj fazi je izmeren nakon 1 h trajanja reakcije, a zatim se postepeno smanjivao. Međutim, mnogo veći sadržaj K je izmeren u glicerolnoj fazi što je u saglasnosti sa

ispitivanjima Čapek i sar. (2014) koji su nakon ispitivanja stabilnosti katalizatora na bazi K ustanovili:

- izluživanje K ne može biti zanemareno pri ispitivanju aktivnosti čvrstih katalizatora,
- izluživanje i deaktivacija aktivne faze K dovode do smanjenja katalitičke aktivnosti i broja mogućih ponovnih korišćenja,
- glicerol igra ključnu ulogu u izluživanju K i
- glicerol lakše reaguje sa K od metanola, pri čemu nastaju gliceroksidi na bazi K.

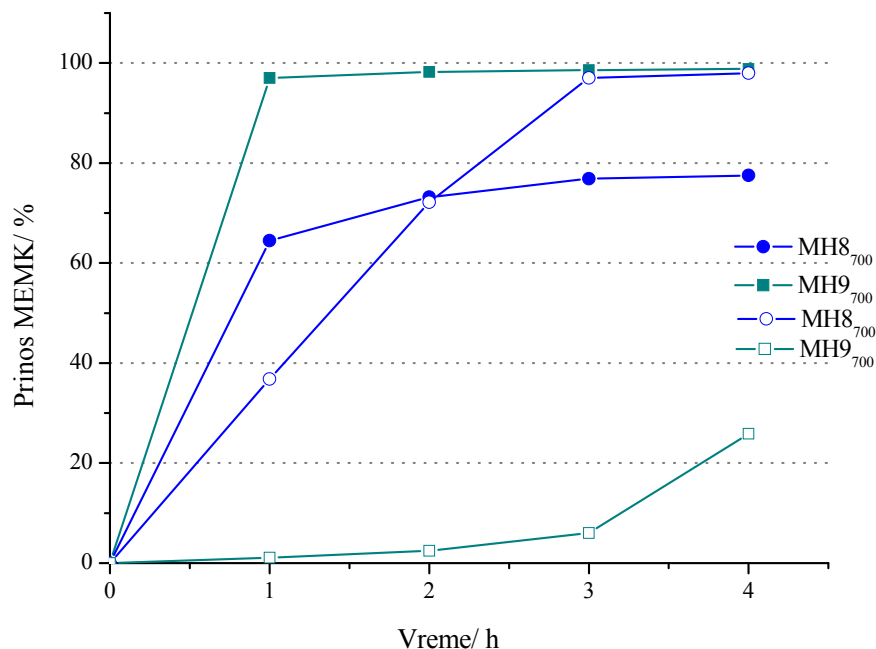
Iako katalizatori koji sadrže K_2CO_3 pokazuju visoku katalitičku aktivnost u reakcijama transesterifikacije, kao što je već pokazano u literaturi (tabela P2, Prilog), kritični aspekt njegove primene jeste stabilnost, tj. mogućnost ponovnog korišćenja.

Pored rastvaranja K_2CO_3 u metanolu, odigrava se i reakcija (Platonov i sar., 2002) u kojoj nastaje $KOCH_3$ koji je aktivan homogeni katalizator reakcije transesterifikacije (Singh i sar., 2006, Vicente i sar., 2004):



Ako je kojim slučajem tokom kalcinacije na $700\text{ }^\circ\text{C}$ deo K_2CO_3 prešao u K_2O dolazi do sledeće reakcije (Benjapornkulaphong i sar., 2009, da Costa Evangelista i sar., 2016), pri čemu i $KOCH_3$ i KOH (Mittelbach i sar., 1983, Vicente i sar., 2007) katalizuju reakciju metanolize, ali $KOCH_3$ pokazuje nešto veću aktivnost (Singh i sar., 2006, Vicente i sar., 2004):





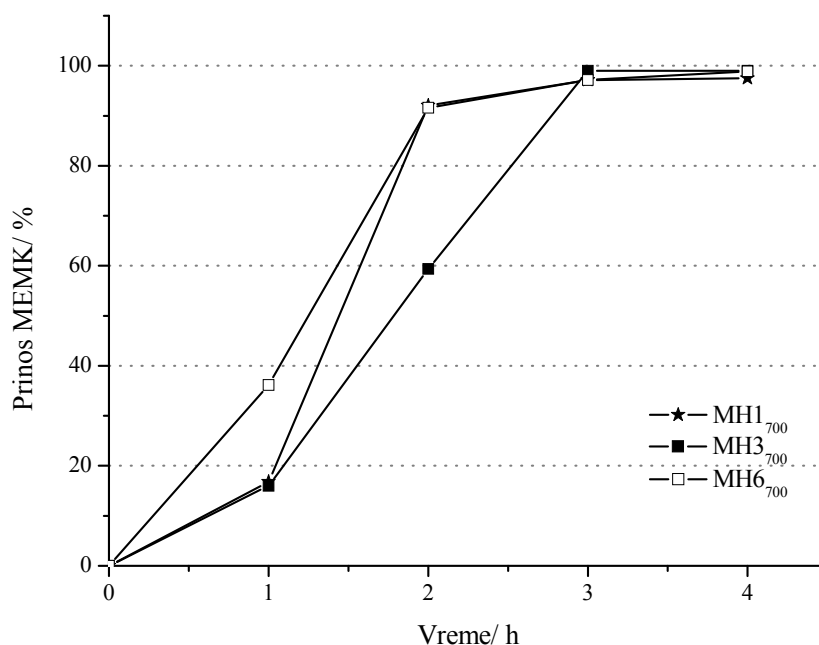
Slika 46 Prinos MEMK sa ostatkom čvrstih $K_2CO_3/CaO \cdot ZnO$ katalizatora nakon tretmana metanolom (otvoreni simboli) i tretiranim metanolom (puni simboli)

Izluživanje baznih katalizatora u reakcionoj smeši dovodi do formiranja sapuna, gubitka katalizatora i smanjenja prinosa pri pokušaju ponovnog korišćenja. Homogeni bazni katalizatori, kao što je već rečeno, imaju negativan uticaj kako ekonomski, tako što iznuđuju složen proces odvajanja finalnih proizvoda (biodizela i glicerola), tako i ekološki jer ispiranjem finalnih proizvoda dolazi do nastajanja većih količina otpadnih voda.

Ispitivanjima bazno katalizovane metanolize je utvrđeno da se reakcija transesterifikacije odigrava ako postoje metoksidni joni u reakcionoj smeši. Utvrđeno je da se kod svih $CaO \cdot ZnO$ sistema katalitička reakcija odigrava sporo zbog difuznih ograničenja, jer se stvara trofazni nemešljivi sistem ulje-metanol-katalizator, dok kod sistema sa dodatkom K_2CO_3 ovaj početni spori stupanj praktično iščezava.

4.4 Poređenje katalitičke aktivnosti CaO·ZnO sintetisanih korišćenjem različitih polaznih jedinjenja kalcijuma

Na slici 47 su sumirani rezultati aktivnosti CaO·ZnO katalizatora dobijenih korišćenjem različitih jedinjenja kalcijuma (Ca(OH)₂, CaO dobijen kalcinacijom Ca(OH)₂ i negašeni kreč) za dobijanje kalcijum cink hidroksid dihidrata kao prekursora. Može se zaključiti da korišćenje različitih polaznih prahova značajno utiče na aktivnost, što je već pokazano u brojnim radovima kako korišćenjem čistog CaO (Cho i sar., 2009; de Sousa i sar., 2016; Tang i sar., 2016; Martin Alonso i sar., 2010), tako i sa CaO na nosaču (Marinković, 2016).



Slika 47 Prinos MEMK sa katalizatorima sintetisanim korišćenjem različitih polaznih jedinjenja kalcijuma, reakcioni uslovi 70 °C, molski odnos metanola i suncokretovog ulja 10:1 i 2 mas.% katalizatora

Na slici se vidi da u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, prilikom korišćenja katalizatora dobijenih kalcinacijom prekursora CaZn₂(OH)₆·2H₂O na 700 °C, već posle 3 h dolazi do uspostavljanja ravnoteže i dobijanja maksimalnog prinosa metil estara masnih kiselina. Razlike su uočljive u početnom periodu reakcije. Kod uzorka dobijenog korišćenjem CaO iz negašenog kreča poreklom iz

južne Srbije i Ca(OH)_2 prinos od preko 90 % se postiže već nakon 2 h, dok je kod primene CaO dobijenog kalcinacijom komercijalnog Ca(OH)_2 potrebno duže vreme reakcije da bi se postigao maksimalni prinos.

5 ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji mehanohemijskom metodom dobijeni su prekursori katalizatora i nakon kalcinacije testirana je njihova aktivnost u metanolizi suncokretovog ulja.

Mehanohemijska sinteza vršena je iz smeše $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO sa dodatkom stehiometrijski potrebne količine vode za formiranje $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mlevenjem u kugličnom planetarnom mlinu tokom vremenskog perioda od 7 h. Radi poređenja, sinteza je izvršena i taloženjem iz 20 % rastvora KOH u koji su dodati $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO , kao i mlevenjem prahova bez dodatka vode. Dobijeni prahovi su višefazni, a nezavisno od njihovog faznog sastava svi sintetizovani prekursori žareni na $700\text{ }^\circ\text{C}$ prelaze u $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$.

Najveću katalitičku aktivnost među uzorcima sintetisanim različitim metodama pokazao je katalizator dobijen mehanohemijskim tretmanom prahova $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO sa dodatkom stehiometrijski potrebnom količinom vode za sintezu $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a potom žaren na $700\text{ }^\circ\text{C}$. Tako pripremljen katalizator je dao prinos MEMK od 97,5 % nakon 4 h reakcije metanolize suncokretovog ulja u šaržnom reaktoru (reakcioni uslovi – molski odnos ulje:metanol 1:10, na temperaturi $70\text{ }^\circ\text{C}$ i sa 2 mas.% katalizatora u odnosu na ulje). Takođe je pokazano da je ovaj katalizator praktično nerastvoran u metanolu i da je prinos MEMK 90 % nakon četvrtog korišćenja. Nakon kalcinacije na $700\text{ }^\circ\text{C}$, katalizator dobijen mehanohemijskim tretmanom sa dodatkom vode se pokazao aktivnijim od katalizatora dobijenog taložnom metodom, a razlozi različite aktivnosti sintetizovanih katalizatora se mogu objasniti razlikama u baznosti i raspodeli veličina čestica. Ove činjenice ukazuju na važnost načina sinteze katalizatora, koji znatno utiču na osobine katalizatora, kao i na aktivnost.

Eksperimentalna ispitivanja sinteze biodizela, transesterifikacijom suncokretovog ulja sa katalizatorima $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$ dobijenim različitim metodama pokazala su da je mehanohemija povoljnija prekursorska metoda za pripremu katalizatora na bazi mešovitih oksida zbog jednostavnosti procedure. Ujedno, ova metoda sinteze se pokazala kao daleko bolja i kada je u pitanju stabilnost katalizatora.

Kao polazna jedinjenja kalcijuma u mehanohemijskoj sintezi korišćeni su i CaO (dobijen žarenjem Ca(OH)_2) i negašeni kreč (za koji je utvrđeno da se sastoji od CaO i Ca(OH)_2), pošto je uočeno da zbog prisustva karbonata u polaznoj smeši prahova Ca(OH)_2 i ZnO, kao i reakcije Ca(OH)_2 sa CO_2 iz vazduha, nakon dodatka potrebne količine vode, potpuna konverzija u $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mehanohemijskim tretmanom nije moguća. Korišćenjem negašenog kreča kao polaznog praha omogućena je skoro potpuna sinteza $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, uz zanemarljivo nastajanje karbonata, a samim tim se taj uzorak nakon kalcinacije pokazao i kao najaktiviji u reakciji transesterifikacije u poređenju sa uzorcima sintetisanim korišćenjem drugih polaznih jedinjenja kalcijuma.

Ispitivanjem aktivnosti različitih serija katalizatora na bazi CaO·ZnO oksida utvrđeno je da je glavni faktor koji određuje aktivnost katalizatora u reakciji transesterifikacije njegova baznost.

Povećanje baznosti, a samim tim i aktivnosti katalizatora, moguće je dodatkom alkalijske, kao što je K_2CO_3 , koje bi ujedno i ubrzale proces mehanohemijske sinteze $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Iako se prisustvom K_2CO_3 u katalizatoru smanjuje otpor prenosu mase na početku reakcije koji je uočen za sve sintetisane CaO·ZnO uzorke, zaključeno je da je ovaj efekat posledica doprinosa homogeno katalizovane reakcije usled izluživanja kalijuma.

Mešoviti oksid CaO·ZnO kao katalizator se može koristiti nekoliko puta uzastopno pod istim reakcionim uslovima, dok kod uzoraka sintetisanih sa dodatkom K_2CO_3 dolazi do deaktivacije katalizatora i nastajanja sapuna već u drugom ciklusu.

Najvažniji zaključak koji se može izvesti iz ovih istraživanja je da mehanohemijska sinteza predstavlja dobar izbor za sintezu prekursora mešovitih oksida CaO·ZnO. Ono što je takođe veoma važno, je da je metoda brza, ne zahteva upotrebu skupih hemikalija, i da je ekološki bezbedna, kao i da se na ovaj način dobijaju aktivniji i stabilniji katalizatori za sintezu biodizela.

6 LITERATURA

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

Alba-Rubio A.C., Santamaría-Gonzalez J., Merida-Robles J.M., Moreno-Tost R., Martín-Alonso D., Jimnez-Lopez A., Maireles-Torres P., Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts, *Catalysis Today* 149 (2010) 281–287.

Albuquerque M.C.G., Jimenez-Urbistondo I., Santamaría-Gonzalez J., Merida-Robles J. M., Moreno-Tost R., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Azevedo D.C.S, Cavalcante Jr. C.L., Maireles-Torres P., CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008a) 35–43.

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

Albuquerque M.C.G., Azevedo D.C.S., Cavalcante Jr. C.L., Santamaría-Gonzalez J., Merida-Robles M., Moreno-Tost R., Rodriguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Maireles-Torres P., Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 300 (2009) 19–24.

Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A., Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chemistry* 12 (2010) 1493–1513.

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

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

Asikin-Mijan N., Lee H.V., Taufiq-Yap Y.H., Synthesis and catalytic activity of hydration-dehydration treated clamshell derived CaO for biodiesel production, *Chemical Engineering Research and Design* 102 (2015) 368–377.

Avhad M.R., Marchetti J.M., Innovation in solid heterogeneous catalysis for the generation of economically viable and ecofriendly biodiesel: A review, *Catalysis Reviews* 58(2) (2016) 157–208.

Avramović J. M., Optimizacija homogene bazno-katalizovane metanolize sncokretovog ulja u reaktoru sa ultrazvučnim mešanjem, Doktorska teza, Tehnološki fakultet u Leskovcu (2011).

Balaž P., Achimovičova M., Balaž M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J.M., Delogu F., Dutkova E., Gaffet E., Gotor F.J., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wieczorek-Ciurowa K., Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 7571–7637.

Bancquart S., Vanhove C., Pouilloux Y., Barrault J., Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts: I. Relationship between activity and basicity, *Applied Catalysis A: General* 218 (2001) 1–11.

Barakos N., Pasiadis S., Papayannakos N., Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst, *Bioresource Technology* 99(11) (2008) 5037–5042.

Bazargan A., Kostić M.D., Stamenković O.S., Veljković V.B., McKay G., A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production, *Fuel* 150 (2015) 519–525.

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

Boey P.-L., Maniam G.P., Hamid S.A., Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 15–22.

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

Boz N., Degirmenbasi N., Kalyon D.M., Transesterification of canola oil to biodiesel using calcium bentonite functionalized with K compounds, *Applied Catalysis B: Environmental* 138-139 (2013) 236–242.

Broseghini M., Gelisioa L., D’Incaua M., Azanza Ricardo C.L., Pugno N.M., Scardi P., Modeling of the planetary ball-milling process: The case study of ceramic powders, *Journal of the European Ceramic Society* 36 (2016) 2205–2212.

Burmeister C.F., Kwade A., Process engineering with planetary ball mills, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 7660–7667.

Castricum H.L., Bakker H., van der Linden B., Poels E.K., Mechanochemical Reactions in Cu/ZnO Catalysts Induced by Mechanical Milling, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 7928–7937.

Castro C.S., Garcia Junior L.C.F., Assal J.M., The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification, *Fuel Processing Technology* 125 (2014) 73–78.

Castro C.S., Ferreti C., Di Cosimo J.I., Assal J.M., Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction, *Fuel* 103 (2013) 632–638.

Chen G., Shan R., Shi J., Liu C., Yan B., Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts, *Energy Conversion and Management* 98 (2015) 463–469.

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

Choudhury H.A., Goswami P.P., Malani R.S., Moholkar V.S., Ultrasonic biodiesel synthesis from crude *Jatropha curcas* oil with heterogeneous base catalyst: Mechanistic insight and statistical optimization, *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 1050–1064.

Christensen M.W., Abo M., Du W., Liu D., Enzymes in biodiesel production, *World Congress on Industrial Biotechnology and Bioprocessing*, Toronto, Canada (2006).

Costa Evangelista J.P., Duarte Gondim A., Di Souza L., Souza Araujo A., Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 59 (2016) 887–894.

Čapek L., Hájek M., Kutálek P., Smoláková L., Aspects of potassium leaching in the heterogeneously catalyzed transesterification of rapeseed oil, *Fuel* 115 (2014) 443–451.

Danilović B.R., Avramović J.M., Ćirić J.T., Savić D.S., Veljković V.B., Proizvodnja biodiezela iz ulja mikroalgi, *Hemijska Industrija* 68(2) (2014) 213–232.

da Silva C., Vladimir Oliveira J., Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 31 (2014) 271–285.

D' Cruz A., Kulkarni M.G., Meher L.C., Dalai A.K., Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst, *Journal of the American Oil Chemists Society* 84 (2007) 937–943.

Degirmenbasi N., Boz N., Kalyon D.M., Biofuel production via transesterification using sepiolite-supported alkaline catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 150–151 (2014) 147–156.

Degirmenbasi N., Coskun S., Boz N., Kalyon D.M., Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles, *Fuel* 153 (2015) 620–627.

Demirbas A., Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 937–941.

de Sousa F.P., dos Reis G.P., Cardoso C.C., Mussel W.N., Pasa V.M.D., Performance of CaO from different sources as a catalyst precursor in soybean oil transesterification: Kinetics and leaching evaluation, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 1970–1977.

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

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

Đurišić-Mladenović N., Predojević Z., Škrbić B., Konvencionalna i napredna tečna biogoriva, *Hemijska industrija* 70(3) (2015a) 225–241.

Đurišić-Mladenović N., Predojević Z., Škrbić B., Priprema otpadnih ulja u proizvodnji biodizela radi smanjenja sadržaja slobodnih masnih kiselina, *Zaštita materijala* 56 (2015b) 141–149.

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

Farooq M., Ramli A., Subbarao D., Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts, *Journal of Cleaner Production* 59 (2013) 131–140.

Frey A.M., van Haasterecht T., de Jong K.P., Bitter J.H., Calcium Oxide Supported on Monoclinic Zirconia as a Highly Active Solid Base Catalyst, *ChemCatChem* 5(12) (2013) 3621–3628.

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

Gao L., Teng G., Xiao G., Wei R., Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst, *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 1283–1288.

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

Gryglewicz S., Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology* 70 (1999) 249–253.

Gude V.G., Patil P., Martinez-Guerra E., Deng S., Nirmalakhandan N., Microwave energy potential for biodiesel production, *Sustainable Chemical Processes* 1:5 (2013) 1–31.

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

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

Iso M., Chen B., Eguchi M., Kudo T., Shrestha S., Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 16 (2001) 53–58.

Istadi I., Prasetyo S.A., Nugroho T.S., Characterization of $K_2O/CaO-ZnO$ Catalyst for Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel, *Procedia Environmental Sciences* 23 (2015) 394–399.

Jindapon W., Kuchonthara P., Ngamcharussrivichai C., Biodiesel production over Ca, Zn, and Al mixed compounds in fixed-bed reactor: Effects of premixing catalyst extrudates with methanol, oil, and fatty acid methyl esters, *Fuel Processing Technology* 148 (2016) 67–75.

Kalinkin A.M., Kalinkina E.V., Zalkind O.A., Makarova T.I., Chemical Interaction of Calcium Oxide and Calcium Hydroxide with CO_2 during Mechanical Activation, *Inorganic Materials* 41(10) (2005) 1073–1079.

Karmee S.K., Chadha A., Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*, *Bioresource Technology* 96 (2005) 1425–1429.

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

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

Kaur N., Ali A., Kinetics and reusability of Zr/CaO as heterogeneous catalyst for the ethanolysis and methanolysis of *Jatropha crucas* oil, *Fuel Processing Technology* 119 (2014) 173–184.

Kesić Ž., Lukić I., Zdujić M., Mojović Lj., Skala D., Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: A review, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 22 (2016) 301–408.

Konwar L.J., Chutia S., Boro J., Kataki R., Deka D., Biochar Supported CaO As Heterogeneous Catalyst For Biodiesel Production, *International journal of Innovative Research & Development* 1(7) (2012) 186–195.

Kostic M.D., Bazargan A., Stamenkovic O.S., Veljkovic V.B., McKay G., Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by 4 calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell biochar, *Fuel* 163 (2016) 304–313.

Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., Hidaka J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel* 87 (2008a) 2798–2806.

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

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

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

Kulkani M.G., Dalai A.K., Waste cooking oil - an economical source of biodiesel: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 2901–2913.

Kumar D., Ali A., Nanocrystalline K-CaO for the transesterification of variety of feedstocks: Structure, kinetics and catalytic properties, *Biomass and Bioenergy* 46 (2012) 459–468.

Kumar D., Ali A., Transesterification of Low-Quality Triglycerides over a Zn/CaO Heterogeneous Catalyst: Kinetics and Reusability Studies, *Energy&Fuels* 27 (2013) 3758-3768.

Kusdiana D., Saka S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel* 80 (2001) 693–698.

Kusdiana D., Saka S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology* 91 (2004) 289–295.

Lani N.S., Ngadi N., Yahya N.Y., Raman R.A., Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production, *Journal of Cleaner Production* 146 (2017) 116–124.

Lara P.V., Park E.Y., Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth, *Process Biochemistry* 38 (2003) 1077–1082.

Lee D.W., Yoo B.R., Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 3947–3959.

Lee H.V., Juan J.C., Binti Abdullah N.F., Nizah MF R., Taufiq-Yap Y.H., Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible *Jatropha*-based biodiesel production, *Chemistry Central Journal* 8 (2014) 1–9.

Lee H.V., Juan J.C., Taufiq-Yap Y.H., Preparation and application of binary acid-base CaO-La₂O₃ catalyst for biodiesel production, *Renewable Energy* 74 (2015) 124–132.

Lee H.V., Juan J.C., Yun Hin T.-Y., Ong H.C., Environment-Friendly Heterogeneous Alkaline-Based Mixed Metal Oxide Catalysts for Biodiesel Production, *Energies* 9(8) (2016) 1–12.

León-Reina L., Cabeza A., Rius J., Maireles-Torres P., Alba-Rubio A.C., López Granados M., Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis, *Journal of Catalysis* 300 (2013) 30–36.

Li X., Zuo Y., Zhang Y., Fu Y., Guo Q., In situ preparation of K₂CO₃ supported Kraft lignin activated carbon as solid base catalyst for biodiesel production, *Fuel* 113 (2013) 435–442.

Li H., Niu S., Lu C., Li J., Calcium oxide functionalized with strontium as heterogeneous transesterification catalyst for biodiesel production, *Fuel* 176 (2016) 63–71.

Liang X., Gao S., Wu H., Yang J., Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 701–704.

Liao J., Senna M., Mechanochemical dehydration and amorphization of hydroxides of Ca, Mg and Al on grinding with and without SiO₂, *Solid State Ionics* 66(3–4) (1993) 313–319.

Limmanee S., Naree T., Bunyakiat K., Ngamcharussrivichai C., Mixed oxides of Ca, Mg and Zn as heterogeneous base catalysts for the synthesis of palm kernel oil methyl esters, *Chemical Engineering Journal* 225 (2013) 616–624.

Lin T.-C., Mollah M.Y.A., Vempati R.K., Cocke D.L., Synthesis and Characterization of Calcium Hydroxyzincate Using X-ray Diffraction, FT-IR Spectroscopy, and Scanning Force Microscopy, *Chemistry of Materials* 7 (1995) 1974–1978.

Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1107–1111.

Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Piao X., Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, *Fuel* 87 (2008a) 216–221.

Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S., He H., Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol, *Fuel* 87 (2008b) 1076–1082.

Liu H., Su L., Liu F., Li C., Uchechukwu Solomon U., Cinder supported K₂CO₃ as catalyst for biodiesel production, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 550–558.

Liu F., Zhang Y., Controllable growth of “multi-level tower” ZnO for biodiesel production, *Ceramics International* 37 (2011) 3193–3202.

Lopez Granados M., Zafra Poves M.D., Martin Alonso D., Mariscal R., Cabello Galisteo F., Moreno-Tost R., Santamaría J., Fierro J.L.G., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 327–336.

Lopez Granados M., Martin Alonso D., Alba-Rubio A.C., Mariscal R., Ojeda M., Brettes P., Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition, *Energy & Fuels* 23 (2009a) 2259–2263.

Lopez Granados M., Martin Alonso D., Sadaba I., Mariscal R., Ocon P., Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids:

The case of triglycerides methanolysis using CaO, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009b) 265–272.

Lukić I., Doktorska teza, Kinetika heterogene metanolize svežeg i korišćenog biljnog ulja, tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu (2015).

Lukic I., Krstic J., Jovanovic D., Skala D., Alumina/silica supported K_2CO_3 as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil, *Bioresource Technology* 100 (2009) 4690–4696.

Lukić I., Krstić J., Glišić S., Jovanović D., Skala D., Biodiesel synthesis using $K_2CO_3/Al-O-Si$ aerogel catalysts, *Journal of the Serbian Chemical Society* 75(6) (2010)789–801.

Ma F., Hanna M.A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* 70 (1999) 1–15.

MacLeod C.S., Harvey A.P., Lee A.F., Wilson K., Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production, *Chemical Engineering Journal* 135 (2008) 63–70.

Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F., Possible methods for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1300–1311.

Marinković D., Doktorska teza, Sinteza, karakterizacija i primena katalizatora $CaO/\gamma-Al_2O_3$ u metanolizi suncokretovog ulja, Tehnološki fakultet u Leskovcu (2016).

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

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

Martin Alonso D., Vila F., Ojeda M., Lopez Granados M., Santamaria-Gonzalez J., Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel, *Catalysis Today* 158 (2010) 114–120.

Mićić R.D., Bošnjak Kiralj M.S., Panić S.N., Tomić M.D., Jović B.D., Bosković G.C, Activation temperature imposed textural and surface synergism of CaO catalyst for sunflower oil transesterification, *Fuel* 159 (2015) 638–645.

Mićić R., Tomić M., Metode i hemizmi dobijanja biodizela, *Traktori i pogonske mašine* 16(3) (2011) 57–69.

Miladinović M., Doktorska teza, Metanoliza suncokretovog ulja katalizovana negašenim krečom, Tehnološki fakultet u Leskovcu (2013).

Miladinović M.R., Krstić J.B., Tasić M.B., Stamenković O.S., Veljković V.B., A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis, *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014) 1740–1752.

Miladinović M., Lukić I., Stamenković O., Veljković V., Skala D., Heterogena bazno katalizovana metanoliza biljnih ulja: presek stanja, *Hemijska industrija* 64(2) (2010) 63–80.

Minami E., Saka S., Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, *Fuel* 85 (2006) 2479–2483.

Mittelbach M., Worgetter M., Pernkonpf J., Junek H., Diesel fuel derived from vegetable oils: preparation and use of rape oil methyl ester, *Energy in Agriculture* 2 (1983) 369–384.

Mootabadi H., Salamatinia B., Bhatia S., Abdullah A.Z., Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts, *Fuel* 89 (2010) 1818–1825.

Moradi G., Mohadesi M., Hojabri Z., Biodiesel production by CaO/SiO₂ catalyst synthesized by the sol–gel process, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 113 (2014) 169–186.

Nakamoto K., *Infrared, Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.

Ngamcharussrivichai C., Totarat P., Bunyakiat K., Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil, *Applied Catalysis A: General* 341 (2008) 77–85.

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

Nurfitri I., Maniam G.P., Hindryawati N., Yusoff M.M., Ganesan S., Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: a review, *Energy Conversion and Management* 74 (2013) 395–402.

Ouanji F., Khachani M., Arsalane S., Kacimi M., Halim M., Hamidi A.E., Synthesis of biodiesel catalyst CaO·ZnO by thermal decomposition of calcium hydroxyzincate dihydrate $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: kinetic studies and calcination, *Monatshefte fur Chemie – Chemical Monthly* 147 (2016) 1693–1702.

Pasupulety N., Gunda K., Liu Y., Rempel G.L., Ng F.T.T., Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts, *Applied Catalysis A: General* 452 (2013) 189–202.

Paril P.D. Deng S., Transesterification of *Camelina sativa* oil using heterogeneous metal oxide catalysts 23 (2009) 4619–4624.

Patil P., Gude V.G., Pinappu S., Deng S., Transesterification kinetics of *Camelina sativa* oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave heating conditions, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 1296–1300.

Peterson G.R., Scarrah W.P., Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61 (1984) 1593–1597.

Platonov A.Yu., Evdokimov A.N., Kurzin A.V., Maiyoroova H.D., Solubility of Potassium Carbonate and Potassium Hydrocarbonate in Methanol, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47 (2002) 1175-1176.

Puna J.F., Gomes J.F., Bordado J.C., Neiva Correia M.J., Soares Dias A.P., Biodiesel production over lithium modified lime catalysts: Activity and deactivation, *Applied Catalysis A: General* 470 (2014) 451– 457.

Puspa Asri N., Machmudah S., Wahyudiono, Suprpto, Budikarjono K., Roesyadi A., Goto M., Palm oil transesterification in sub- and supercritical methanol with heterogeneous base catalyst, *Chemical Engineering and Processing* 72 (2013) 63–67.

Putanov P., Uvod u heterogenu katalizu, Srpska akademija nauka i umetnosti, Novi Sad 1995.

Ralphs K., Hardacre C., James S.L., Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 7701–7718.

Reddy C.R.V., Oshel R., Verkade J.G., Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides, *Energy Fuels* 20 (2006) 1310–1314.

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

Rojac T., Kosec M., Polomska M., Hilczer B., Šegedin P., Bencan A., Mechanochemical reaction in the K_2CO_3 – Nb_2O_5 system, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2999–3006.

Roschat W., Siritanon T., Yoosuk B., Promarak V., Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst, *Energy Conversion and Management* 108 (2016) 459–467.

Rubio-Caballero J.M., Santamaría-González J., Mérida-Robles J.M., Moreno-Tost R., Jiménez-López A., Maireles-Torres P., Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 339–346.

Rubio-Caballero J.M., Santamaría-González J., Mérida-Robles J., Moreno-Tost R., Alonso-Castillo M.L., Vereda-Alonso E., Jiménez-López A., Maireles-Torres P., Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanolysis, *Fuel* 105 (2013) 518–522.

Ruhul A.M., Kalam M.A., Masjuki H.H., Rizwanul Fattah I.M., Rehama S.S., Rashed M.M., State of the art of biodiesel production processes: a review of the heterogeneous catalyst, *RSC Advances* 5 (2015) 101023–101044.

Sadaba I., Lopez Granados M., Riisager A., Taarning E., Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions, *Green Chemistry* 17 (2015) 4133–4145.

Saka S., Kusdiana D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel* 80 (2001) 225–231.

Samart C., Chaiya C., Reubroycharoen P., Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 1428–1431.

Samart C., Sreetongkittikul P., Sookman C., Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI mesoporous silica, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 958–964.

Sawangkeaw R., Tejvirat P., Ngamcharassrivichai C., Ngamprasertsith S., Supercritical Transesterification of Palm Oil and Hydrated Ethanol in a Fixed Bed Reactor with a CaO/Al₂O₃ Catalyst, *Energies* 5 (2012) 1062–1080.

Semenčenko V.V., Mojović Lj.V., Petrović S.D., Očić O.J., Novi trendovi u proizvodnji bioetanola, *Hemijska industrija* 65(2) (2011) 103–114.

Shan R., Shi J., Yan B., Chen G., Yao J., Liu C., Transesterification of palm oil to fatty acids methyl ester using K₂CO₃/palygorskite catalyst, *Energy Conversion and Management* 116 (2016) 142–149.

Sharma R.A., Physico-Chemical Properties of Calcium Zincate, *Journal of the Electrochemical Society* 133(11) (1986) 2215–2219.

Sheng Ho W.W., Ng H.K., Gan S., Tan S.H., 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* 88 (2014) 1167–1178.

Skala D., Glišić S., Lukić I., Orlović A., Biodizel II : Novi koncept dobijanja biodizela - Transesterifikacija u natkritičnim uslovima metanola, *Hemijska industrija* 58 (4) (2004) 176–185.

Simonetti E.A.N., Thim G.P., Cortez G.G., Ca–Al Hydrotalcites as Catalysts for Methanolysis and Ethanolysis of Soybean oil, *Modern Research in Catalysis* 3 (2014) 117–127.

Singh A., He B., Thompson J., Van Gerpen J., Proces optimization of biodiesel production using alkaline catalysts, *Applied Engineering in Agriculture* 22(4) (2006) 597–600.

Soumanou M.M., Bornscheuer U.T., Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil, *Enzyme and Microbial Technology* 33 (2003) 97–103.

Stamenković O., Doktorska teza, Kinetika bazno-katalizovane metanolize suncokretovog ulja na niskim temperaturama, Tehnološki fakultet u Leskovcu (2008).

Stamenković O.S., Todorović Z.B., Veljković V.B., A Kinetic Study of Sunflower Oil Methanolysis Catalyzed by Barium Hydroxide, *Chemical Engineering & Technology* 37 (2014) 2143–2151.

Straka P., Náhunkova J., Zaloudková M., Analysis of unburned carbon in industrial ashes from biomass combustion by thermogravimetric method using Boudouard reaction, *Thermochimica Acta* 575 (2014) 188–194.

Sun C., Qiu F., Yang D., Ye B., Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K_2CO_3 as heterogeneous solid base catalyst, *Fuel Processing Technology* 126 (2014) 383–391.

Šćepanović M., Srećković T., Vojisavljević K., Ristić M.M., Modification of the Structural and Optical Properties of Commercial ZnO Powder by Mechanical Activation, *Science of Sintering* 38 (2006) 169–175.

Talebian-Kiakalaieh A., Saidina Amin N.A., Mazaheri H., A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil, *Applied Energy* 104 (2013) 683–710.

Tang Y., Yan T., Shen B., Li H., Jeje A., Synthesis of No-Glycerol Biodiesel through Transesterification Catalyzed by CaO from Different Precursors, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 94 (2016) 1466–1471.

Taufiq-Yap Y.H., Lee H.V., Hussein M.Z., Yunus R., Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 827–834.

Temuujin J., Mechanochemical treatment of Solid Mixtures - a Promising Way of Synthesizing Ceramic Precursors, *Химия в интересах устойчивого развития* 9 (2001) 589–595.

Teng G., Gao L., Xiao G., Liu H., Lv J., Biodiesel Preparation from *Jatropha curcas* Oil Catalyzed by Hydrotalcite Loaded With K_2CO_3 , *Applied Biochemistry and Biotechnology* 162 (2010) 1725–1736.

Teo S.H., Goto M., Taufiq-Yap Y.H., Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil with Ca and La mixed oxide catalyst in near supercritical methanol conditions, *Journal of Supercritical Fluids* 104 (2015) 243–250.

Teo S.H., Rashid U., Taufiq-Yap Y.H., Biodiesel production from crude *Jatropha Curcas* oil using calcium based mixed oxide catalysts, *Fuel* 136 (2014a) 244–252.

Teo S.H., Rashid U., Taufiq-Yap Y.H., Green nano-catalyst for methanolysis of non-edible *Jatropha* oil, *Energy Conversion and Management* 87 (2014b) 618–627.

Teo S.H., Taufiq-Yap Y.H., Rashid U., Islam A., Hydrothermal effect on synthesis, characterization and catalytic properties of calcium methoxide for biodiesel production from crude *Jatropha curcas*, *RSC Advances* 5 (2016) 4266–4276.

Thitsartarn W., Kawi S., An active and stable $CaO-CeO_2$ for transesterification of oil to biodiesel, *Green Chemistry* 13 (2011) 3423–3430.

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

Umdu E.S., Tuncer M., Seker E., Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al_2O_3 supported CaO and MgO catalysts, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2828–2831.

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

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

Veljković V.B., Avramović J.M., Stamenković O.S., Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(2) (2012) 1193–1209.

Verziu M., Coman S.M., Richards R., Parvulescu V.I., Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts, *Catalysis Today* 167 (2011) 64–70.

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

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

Viriya-empikul N., Krasae P., Nualpaeng W., Yoosuk B., Faungnawakij K., Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes, *Fuel* 92 (2012) 239–244.

Viriya-empikul N., Krasae P., Puttasawat B., Yoosuk B., Chollacoop N., Faungnawakij K., Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts, *Bioresource Technology* 101 (2010) 2765–2767.

Vujicic Dj., Comic D., Zarubica A., Micic R., Boskovic G., Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst, *Fuel* 89 (2010) 2054–2061.

Wan Omar W.N.N., Amin N.A.S., Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 2397–2405.

Wan Z., Hameed B.H., Transesterification of palm oil to methyl ester on activated carbon supported calcium oxide catalyst, *Bioresource Technology* 102 (2011) 2659–2664.

Wang S., Yang Z., Zeng L., Study of calcium zincate synthesized by solid-phase synthesis method without strong alkali, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 603–606.

Warabi Y., Kusdiana D., Saka S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Bioresource Technology* 91 (2004) 283–287.

Watanabe T., Liao J., Senna M., Changes in the Basicity and the Species on the Surface of $\text{Me}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2$ (Me = Ca, Mg, Sr) Mixtures Due to Mechanical Activation, *Journal of Solid State Chemistry* 115 (1995) 390–394..

Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Noda H., Fukuda H., Tominaga Y., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase, *Journal of American Oil Chemists' Society* 77 (2000) 355–360.

Watcharathamrongkul K., Jongsomjit B., Phisalaphong M., Calcium oxide based catalysts for ethanolysis of soybean oil, *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 32(6) (2010) 627–634.

Watkins R.S., Adam F.L., Wilson K., Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications, *Green Chemistry* 6 (2004) 335–340.

Wei Z., Xu C., Li B., Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2883–2885.

Wen Z., Yu X., Tu S.T., Yan J., Dahlquis E., Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ mixed oxides, *Bioresource Technology* 101 (2010) 9570–9576.

Wilson K., Lee A.F., Rational design of heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis, *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 884–897.

Winbo C., Rosen E., Heim M., Thermal Analytical Study of the decomposition of $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$, *Acta Chemica Scandinavica* 52 (1998) 431–434.

Witoon T., Bumrungsalee S., Vathavanichkul P., Palitsakun S., Saisriyoot M., Faungnawakij K., Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst, *Bioresource Technology* 156 (2014) 329–334.

Wu H., Zhang J., Liu Y., Zheng J., Wei Q., Biodiesel production from *Jatropha* oil using mesoporous molecular sieves supporting K_2SiO_3 as catalysts for transesterification, *Fuel Processing Technology* 119 (2014) 114–120.

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* 109 (2013) 13–18.

Xavier C.S., Sczancoski J.C., Cavalcante L.S., Paiva-Santos C.O., Varela J.A., Longo E., Siu Li M., A new processing method of $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powders: Photoluminescence and growth mechanism, *Solid State Sciences* 11 (2009) 2173–2179.

Xia S., Guo X., Mao D., Shi Z., Wu G., Lu G., Biodiesel synthesis over the CaO-ZrO_2 solid base catalyst prepared by a urea–nitrate combustion method, *RSC Advances* 4 (2014) 51688–51695.

Xie W., Huang X., Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst, *Catalysis Letters* 107 (2006) 53–59.

Xie W., Li H., Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (1– 2) (2006) 1–9.

Xie W., Peng H., Chen L., Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2005) 24–32.

Xie W., Peng H., Chen L., Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General* 300 (2006) 67–74 .

Xu C., De S., Balu A.M., Ojeda M., Luque R., Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications, *Chemical Communications* 51 (2015) 6698–6713.

Yan S., Lu H., Liang B., Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production, *Energy Fuels* 22 (2008) 646–651.

Yan S., Kim M., Salley S.O., Ng K.Y.S., Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum, *Applied Catalysis A: General* 360 (2009) 163-170.

Yan S., Kim M., Mohan S., Salley S.O., Ng K.Y.S., Effects of preparative parameters on the structure and performance of Ca-La metal oxide catalysts for oil transesterification, *Applied Catalysis A: General* 373 (2010) 104-111.

Yang C.-C., Chien W.-C., Wang C.L., Wu C.-Y., Study the effect of conductive fillers on a secondary Zn electrode based on ball-milled ZnO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mixture powders, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 435–445.

Yoo S.J., Lee H.-S., Veriansyah B., Kim J., Kim J.-D., Lee Y.-W., Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts, *Bioresource Technology* 101 (2010) 8686–8689.

Yoosuk B., Udomsap P., Puttasawat B., Krasae P., Improving transesterification activity of CaO with hydration technique, *Bioresource Technology* 101 (2010b) 3784–3786.

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

Yoosuk B., Udomsap P., Puttasawat B., Hydration–dehydration technique for property and activity improvement of calcined natural dolomite in heterogeneous biodiesel production: Structural transformation aspect, *Applied Catalysis A: General* 395 (2011) 87–94.

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

Zabeti M., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K., Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology, *Applied Catalysis A: General* 366 (2009b) 154–159.

Zdujić M.V., Milošević O.B., Mechanochemical treatment of ZnO and Al₂O₃ powders by ball milling, *Materials Letters* 13 (1992) 125–129.

Zdujić M., Mehanohemijski tretman neorganskih materijala, *Hemijska Industrija* 55 (5) (2001) 191–206.

Zhang P., Han Q., Fan M., Jiang P., A novel waste water scale-derived solid base catalyst for biodiesel production, *Fuel* 124 (2014) 66–72.

Zhu H., Wu Z., Chen Y., Zhang P., Duan S., Liu X., Mao Z., Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process, *Chinese Journal of Catalysis* 27(5) (2006) 391–396.

Zhu X.-M., Yang H.-X., Ai X.-P., Yu J.-X., Cao Y.-L., Structural and electrochemical characterization of mechanochemically synthesized calcium zincate as rechargeable anodic materials, *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 607–612.

7 PRILOG

Tabela P1. Literaturni pregled katalizatora na bazi CaO

Katalizator	Priprema katalizatora	Količina (mas.% u odnosu na masu ulja)	Ulje	Reakcioni uslovi	Sadržaj MEMK-prinos, % (konverzija)	Stabilnost katalizatora	Ref.
Čist CaO							
CaO	Komercijalni CaO $T_{\text{kalc.}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h	1	Suncokretovo ulje	60 °C, 13:1, 1,5 h 1000 min ⁻¹	P> 90	Prinos opao na 80% nakon drugog korišćenja, i taj prinos ostvaren i nakon osmog ciklusa	Lopez-Granados i sar. (2007)
CaO	Komercijalni CaO $T_{\text{kalc.}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h	1	Suncokretovoulje	60 °C 6:1 4 h, 900 min ⁻¹	P=98	-	Veljković i sar. (2009)
CaO	Kalcinacija krečnog kamena $T_{\text{kalc.}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,5 h (He)	1	Ulje soje, korišćeno biljno ulje	65 °C, 14:1 2 h (N ₂)	P=99	Prinos preko 90% nakon drugog ciklusa.	Kouzu i sar. (2008)
Nanokristalni CaO	Komercijalni	1,3	Ulje soje	23–25 °C, 27:1 24 h Intenzivno mešanje	K=99	Osam ciklusa bez smanjenja katalitičke aktivnosti	Reddy i sar. (2006)
CaO	Komercijalni	0,2 ^a	Suncokretovo ulje	50 °C, 12:1 10 h	K>90	25% CaO rastvoreno nakon 7,3 h.	Arzamendi i sar. (2008)

Nastavak tabele P1

CaO	Različiti prekursori $T_{\text{kalc.}} = 500\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2h (N_2) ($T_{\text{opt.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)	0,3	Tributirin	60 $^{\circ}\text{C}$, 6:1, 2 h 200 min^{-1}	K=95	Konverzija preko 95% i nakon 5 korišćenja.	Cho i sar. (2009)
CaO	Kalcinacija različitih prekursora: CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kreč, $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ $T_{\text{sus.}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, preko noći $T_{\text{kalc.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 h	1,38	Ulje soje ^b	70 $^{\circ}\text{C}$ 9:1 10 h 150 min^{-1}	K=96,3	-	Watcharatham rongkul i sar. (2010)
CaO	Komercijalni CaO	8	Ulje soje	65 $^{\circ}\text{C}$, 12:1, 3 h 800 min^{-1}	P>95	Najbolji rezultati postignuti dodavanjem 2,03% vode u metanol.	Liu i sar. (2008a)
CaO	CaO uronjen u rasvor amonijum karbonata tokom 30 min $T_{\text{kalc.}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,5	<i>Jatropha curcas</i> ulje	70 $^{\circ}\text{C}$, 9:1, 2,5 h	K=93	-	Zhu i sar. (2006)
CaO	$T_{\text{kalc.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h hidratacija (60 $^{\circ}\text{C}$ tokom 6 h) $T_{\text{sus.}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, preko noći $T_{\text{kalc.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h	7	Palmino ulje	60 $^{\circ}\text{C}$ 15:1 1 h 500 min^{-1}	P=93,9	0,456 mg CaO rastvoreno u ml biodizela, dok je količina Ca u fazi glicerol- metanol 0,975 mg/mL	Yoosuk i sar. (2010b)
CaO kao nosač							
Li-CaO	Impregnacija $T_{\text{sus.}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 h	27	Gliceril tributirat	60 $^{\circ}\text{C}$, -, 3 h	K=100	-	Watkins i sar. (2004)
LiNO ₃ /CaO NaNO ₃ /CaO KNO ₃ /CaO	Impregnacija $T_{\text{sus.}} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h $T_{\text{kalc.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h	5	Ulje uljane repice	60 $^{\circ}\text{C}$, 6:1, 3 h 600 min^{-1}	K=99	Nema značajnog pada konverzije nakon 5 korišćenja; izluživanje Ca 200–600 ppm.	MacLeod i sar. (2008)

Nastavak tabele P1

Li/CaO	Impregnacija $T_{\text{suš.}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, preko noći $T_{\text{kalc.}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2h	0,2	Suncokretovo ulje	60 °C (N ₂), 14:1, 3 h 1000 min ⁻¹	P=90	Zavisno od temperature kalcinacije, dolazi do većeg ili manjeg izluživanja.	Martin Alonso i sar. (2009)
Li/CaO	Impregnacija $T_{\text{kalc.}} = 575\text{ i }800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h	5	Ulje uljane repice	65 °C, 12:1, 4 h 600 min ⁻¹	P=93,1 i 96,8	Dolazi do brže deaktivacije katalizatora Li/CaO nego čistog CaO.	Puna i sar. (2014)
K-CaO	Mokra impregnacija	7,5	Korišćena bijna ulja	65 °C, 12:1, 1,25–2,5 h 600 min ⁻¹	K=98+2	Analiza jona metala pokazuje minimalne koncentracije u MEMK; većina izluženih jona metala je prisutna u glicerolu.	Kumar i Ali (2012)
K ₂ CO ₃ /nano CaO	Impregnacija (u ultrazvučnom kupatilu) $T_{\text{suš.}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 16 h $T_{\text{kalc.}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h	3	Ulje repice	65 °C, 9:1, 8 h 600 min ⁻¹	P=97,7 ±1,7	Aktivnost katalizatora se nije smanjila nakon regeneracije i ponovnog korišćenja 5 puta.	Degirmenbasi i sar. (2015)
Zr/CaO	Impregnacija $T_{\text{suš.}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{kalc.}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$	5	<i>Jatropha curcas</i> ulje	65 °C i 75 °C ^b 15:1 i 21:1 ^b 1,75 i 6 ^b h 500 min ⁻¹	P=99	Nakon regeneracije, katalizator je korišćen u 4 ciklusa na istim reakcionim uslovima pri čemu je uočeno postepen pad katalitičke aktivnosti.	Kaur i Ali (2014)
Zn/CaO	Mokra impregnacija $T_{\text{kalc.}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h	5	Korišćeno ulje 0,3 mas.% sadržaj vode i 1,8 mas.% SMK	65 °C, 9:1, 0,75 h 500 min ⁻¹	P=99	Katalizator se može koristiti do 5 puta bez značajnog pada aktivnosti. Izluživanje Ca u biodizelu 5 ppm, u glicerolu 120 ppm.	Kumar i Ali (2013)

Nastavak tabele P1

CaO na nosačima							
CaO/SBA-15	Impregnacija $T_{\text{sus.}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{kalc.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h (pre reakcije dodatno $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h (He))	1	Suncokretovo ulje	60 (N ₂) °C, 12:1, 5 h 1250 min ⁻¹	K=95	Nakon 1 h tretmana katalizatora sa metanolom, izluživanje zanemarljivo.	Albuquerque i sar. (2008a)
CaO/mezoporozna silika	Mokra impregnacija $T_{\text{kalc.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h	5	Ulje soje	60 °C, 16:1 8 h Intenzivno mešanje	K=95,2	-	Samart i sar. (2010)
CaO/SiO ₂	Sol-gel metoda $T_{\text{sus.}} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 h $T_{\text{kalc.}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h	6	Kukuruzno ulje	60 °C, 16:1 8 h 600 min ⁻¹	K=85,6	Konverzija biodizela nakon petog ciklusa iznosila 62,6%	Moradi i sar. (2014)
CaO- bimodalna porozna silika	Sol-gel metoda $T_{\text{sus.}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h $T_{\text{kalc.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h	5	Palmino ulje	60 °C, 12:1, 1 h -	P=94,2	Sadržaj MEMK 88,9% nakon 5 uzastopnih korišćenja katalizatora	Witoon i sar. (2014)
CaO/Al ₂ O ₃	Mokra impregnacija Ca(NO ₃) ₂ /Al ₂ O ₃ $T_{\text{kalc.}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h	10 15-20	Palmino ulje i kokosovo ulje	60 °C, 65:1 3 h Intenzivno mešanje	P=94	-	Benjapornkula phong i sar. (2009)
CaO/Al ₂ O ₃	impregnacija $T_{\text{kalc.}} = 718\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h	3,5	Palmino ulje	65 °C, 12:1 5 h Intenzivno mešanje	P=95	Nakon drugog ciklusa prinos metil estara skoro 91 %	Zabeti i sar. (2009b)

Nastavak tabele P1

CaO/Al ₂ O ₃	Mokra impregnacija CaO na kiseloj, baznoj i neutralnoj Al ₂ O ₃ T _{kalc.} = 550 °C, 6 h (N ₂)	3	Ulje soje	150 °C, 9:1 6 h 500 min ⁻¹	P=90	Neznatna količina aktivne komponente se izlužuje. Na neutralnoj alumini dolazi do formiranja CaDG tokom reakcije.	Pasupulety i sar. (2013)
CaO/Al ₂ O ₃	Sol-gel metoda T _{suš.} = 120 °C, 18 h T _{kalc.} = 500 °C, 6 h	2	Ulje mikroalge <i>Nannochloropsis oculata</i>	50 °C 30:1 4 h, 1100 min ⁻¹	P=97,5	Isti prinos u drugom ciklusu, bez naknadnog tretmana katalizatora.	Umdu i sar. (2009)
CaO/MgO	Impregnacija T _{kalc.} = 700 °C, 8 h (N ₂)	2	ulje uljane repice	64,5 °C, 18:1, 6 h 950 min ⁻¹	K=92	Uspešno može da se koristi 3 puta, u četvrtom ciklusu opada aktivnost	Yan i sar. (2008)
CaO/ZnO	Mokra impregnacija T _{kalc.} = 600 °C, 6 h Pre reakcije: T _{kalc.} = 800 °C, 1 h (He)	1,3	Suncokretovo ulje	60 °C 12:1 2 h (N ₂) 1000 min ⁻¹	P>90	Ne dolazi do izluživanja katalizatora.	Alba-Rubio i sar. (2010)
CaO/pepeo	Mokra impregnacija T _{suš.} = 115 °C, 6 h T _{kalc.} = 850 °C, 2 h	6	Palmino ulje	45 °C, 12:1, 3 h 700 min ⁻¹	P=79,8 (K=97,0)	Konverzija i prinos opali na 53,8 i 38,9 % nakon četvrtog korišćenja.	Sheng Ho i sar. (2014)
CaO/aktivni ugalj	Impregnacija T _{suš.} = 100°C, 12 h T _{kalc.} = 540°C, 2 h	5,5	Palmino ulje	190 °C, 15:1 1,20 h	80,98%	Sadržaj MEMK 81,0 %, 80,1 % i 65,3 %, nakon prvog, drugog i trećeg korišćenja	Wan i sar. (2011)
CaO/zeolit (CaO/NaY)	Mikrotalasno zračenje T _{kalc.} = 600 °C, 2 h	3	Ulje soje	65 °C, 9:1, 3 h 300 min ⁻¹	P=95%	-	Wu i sar. (2013)

Nastavak tabele P1

CaO u mešovitim oksidima							
CaO·ZnO (Ca/Zn odnos 0,25)	Koprecipitacija u prisustvu Na ₂ CO ₃ , T _{sus.} = 120 °C, preko noći T _{kalc.} =800 °C, 2h	10	Palmino ulje	60 °C 30:1 1h Intenzivno mešanje	P>94%	Katalizator CaO·ZnO se može koristiti 3 puta sa prinosom MEMK preko 90 % .	Ngamcharussrivichai i sar. (2008)
CaO–ZnO	Koprecipitacija, T _{kalc.} = 400 °C, 1h (He)	3	Suncokretovo ulje	60 °C, 12:1, 0,75 h 1000 min ⁻¹	P>90	Nema izluživanja	Rubio-Caballero i sar. (2009)
CaO–ZnO	Koprecipitacija, T _{kalc.} = 400 °C , 1h (He)	3	Suncokretovo ulje ^b	78 °C, 20:1, 3h 600 min ⁻¹	P>95	Dodavanje Na ₂ CO ₃ smanjuje izluživanje Ca; Sadržaj Ca, Na u biodizelu manji od 5 ppm	Rubio-Caballero i sar. (2013)
MgO/CaO	Koprecipitacija T _{sus.} = 120 °C, 24 h T _{kalc.} = 800 °C, 1h (He)	62°	Etil butirat	60 °C (N ₂), 4:1, 1h (3h) 1250 min ⁻¹	K=43,5 (60)	Nije uočeno izluživanje aktivne faze	Albuquerque i sar. (2009)
MgCa oksid (Mg:Ca odnos 3,8)	Koprecipitacija T _{kalc.} = 800 °C, 6h	2,5	Suncokretovo ulje	60 °C, 12:1, 3h 1250 min ⁻¹	P=92	Nije uočeno izluživanje aktivne faze	Albuquerque i sar. (2008b)
CaMgO i CaZnO	Koprecipitacija T _{kalc.} = 800 i 900 ° , 6 h	4	<i>Jatropha curcas</i> ulje	65 °C, 15:1 6 h	K >80 (83 i 81)	CaMgO i CaZnO se mogu koristiti 4 puta uzastopno bez značajnog smanjenja aktivnosti	Taufiq-Yap i sar. (2011)
Mešoviti oksid CaO·MgO	Kalcinacija dolomita T _{kalc.} = 800 °C, 2 h	6	Palmino ulje	60 °C, 30:1, 3 h	P=98	Može se ponovo koristiti u reakciji sa prinosom MEMK preko 90 %	Ngamcharussrivichai i sar. (2010)

Nastavak tabele P1

Mešoviti oksid CaMgZn (Ca:Mg:Zn 3:1:1)	Koprecipitacija $T_{\text{kalc.}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2h	6	Palmino ulje	60 °C, 20:1, 2 h Intenzivno mešanje	97,5	-	Limmanee i sar. (2013)
CaO–La ₂ O ₃	Koprecipitacija $T_{\text{sus.}}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h $T_{\text{kalc.}}=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 h (+ 1 h N ₂)	5	Ulje soje	58 °C, 20:1, 1 h 450 min ⁻¹	P=94,3	Nakon stajanja na vazduhu 12 h, aktivnost katalizatora opala sa 94,3 na 34,5 %	Yan i sar. (2009)
CaO–La ₂ O ₃	Koprecipitacija $T_{\text{sus.}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, preko noći $T_{\text{kalc.}}=950\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h	3	<i>Jatropha</i> ulje	160 °C, 25:1, 3 h	P=98,8	Katalizator je stabilan nakon 4 korišćenja sa zanemarljivim izluživanjem Ca ²⁺ jona.	Lee i sar. (2015)
CaO–CeO ₂	Koprecipitacija $T_{\text{sus.}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, preko noći $T_{\text{kalc.}}=650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 h	5	Palmino ulje	85 °C, 20:1 3 h (2 h) 1500 min ⁻¹	P=95 (P>90)	Malo izluživanje; može se koristiti do 18 puta sa prinosom preko 90 %.	Thitsartarn i Kawi (2011)
CaO–ZrO ₂	Metoda sagorevanja	1,25	Ulje soje	65 °C 25:1 3 h 500 min ⁻¹	P=98	Uočeno neznatno izluživanje	Xia i sar. (2014)
CaO–NiO CaO–Nd ₂ O ₃	Koprecipitacija $T_{\text{sus.}}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$, preko noći $T_{\text{kalc.}}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h	5	<i>Jatropha curcas</i> ulje	65 °C, 15:1, 6 h	P>80 (86,3 i 82,2)	Katalizatori se mogu koristiti u 6 ciklusa bez značajnog pada aktivnosti.	Teo i sar. (2014a)
CaO iz prirodnih i otpadnih sirovina							
CaO	Ljuska jaja $T_{\text{sus.}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 h $T_{\text{kalc.}}=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h	3	Ulje soje	65 °C 9:1 3 h	P>95	Može se koristiti 13 puta bez vidljivog gubitka aktivnosti.	Wei i sar. (2009)

Nastavak tabele P1

CaO	Otpad ljuske jaja i dve vrste ljuštura puževa $T_{\text{kalc.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h	10	Palmino ulje	60 $^{\circ}\text{C}$, 18:1, 2 h	P>90	-	Viriya-empikul i sar., (2010)
CaO	Pepeo semena palme $T_{\text{kalc.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h	3	Suncokretovo ulje	65 $^{\circ}\text{C}$, 9:1 5 h 900 min^{-1}	P=99	Može se ponovo koristiti bez ikakvog tretmana u tri uzastopna ciklusa bez značajnog pada aktivnosti.	Kostić i sar. (2016)
CaO/čađ	Mokra impregnacija $T_{\text{kalc.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$	3	<i>Mesuaferrea L.</i> ulje	65 $^{\circ}\text{C}$, 12:1 6 h	P=96	-	Konwar i sar. (2012)
CaO–MgO–Fe ₂ O ₃ –Al ₂ O ₃ –SiO ₂	Mulj otpadnih voda $T_{\text{sus.}} = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 h $T_{\text{kalc.}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2,5 h	1	Ulje soje	70 $^{\circ}\text{C}$, 12:1, 5 h	P=93	-	Zhang i sar. (2014)
CaO	Hidratacija-dehidratacija $T_{\text{sus.}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 h $T_{\text{kalc.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h	1	Palmino ulje	65 $^{\circ}\text{C}$, 9:1, 2 h 900 min^{-1}	P=98	Prinos 98% i nakon drugog ciklusa	Asikin-Mijan i sar. (2015)
Kalcijum metoksid, gliceroksid i glicerolat kao katalizatori u reakciji transesterifikacije							
Ca(OCH ₃) ₂	Rekcija kalcijuma sa metanolom na 65 $^{\circ}\text{C}$ tokom 4 h	2	Ulje soje	65 $^{\circ}\text{C}$, 1:1 ^d 2 h 900 min^{-1}	P=98	Zadržava aktivnost i nakon 20 ciklusa	Liu i sar. (2008b)
Ca(OCH ₃) ₂	CaO sa anhidrovanim metanolom 65 $^{\circ}\text{C}$ tokom 8 h u atmosferi N ₂ $T_{\text{sus.}} = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h	2	<i>Jatropha curcas</i> ulje	65 $^{\circ}\text{C}$, 15:1, 1,5 h 900 min^{-1}	P=95	Reakcija ponovljena 5 puta sa prinosom biodizela od 86 %.	Teo i sar. (2014b)

Nastavak tabele P1

Kalcijum gliceroksid	Mešanje CaO sa metanolom i glicerolom	0,7	Suncokretovo ulje	60 °C, 14:1, 2 h	P>90	-	León-Reina i sar. (2013)
CaO	Komercijalni CaO $T_{\text{kalc.}} = 1000 \text{ °C}$, 2 h						
Kalcijum gliceroksid	Mešanje CaO sa metanolom i glicerolom	2	Suncokretovo ulje	60 °C, 12:1, 2 h	99 K=83,4	Kalcijum glicerolat najstabilniji pri kontaktu sa atmosferskim vazduhom, dok se kalcijum gliceroksid može koristiti u 5 ciklusa bez pada aktivnosti.	Reyero i sar. (2014)
Kalcijum glicerolat	$T_{\text{sus.}} = 60 \text{ °C}$, preko noći Mešanje Ca(OH) ₂ i glicerola $T_{\text{sus.}} = 60 \text{ °C}$, preko noći				29,9		
Katalizatori na bazi CaO korišćeni u natkritičnim uslovima alkohola							
CaO	Komercijalni CaO	3	Suncokretovo ulje	252 °C, 41:1, 0,1 h intenzivno mešanje	P=100	-	Demirbas (2007)
CaO	Komercijalni	1	Ulje uljane repice	200–220 °C, 40:1, 0,17 h Horizontalno mešanje	P=96	Rastvoreno 1060,5 mg CaO po kg biodizela i 6749,79 mg CaO po kg glicerola.	Yoo i sar. (2010)
CaO·La ₂ O ₃ mešoviti oksid	koprecipitacija $T_{\text{kalc.}} = 800 \text{ °C}$, 6 h	1	<i>Jatropha curcas</i> ulje	240 °C (8,2 MPa), 21:1, 0,17 h	P=93	Može se koristiti četiri puta bez značajnog pada aktivnosti.	Teo i sar. (2015)
CaO/KI/γ-Al ₂ O ₃	Kombinacija impregnacije i koprecipitacije $T_{\text{sus.}} = 100\text{--}105 \text{ °C}$, preko noći $T_{\text{kalc.}} = 650 \text{ °C}$, 4 h	3	Palmino ulje	290 °C, 24:1, 1 h	P=95	-	Puspa Asri i sar. (2013)

Nastavak tabele P1

CaO u ultrazvučnim i uslovima mikrotalasne iradijacije							
CaO	Komercijalni CaO $T_{\text{kalc.}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h	3	palmino ulje	65 °C 9:1 1 h 20 kHz, 200 W / 800 min ⁻¹	P=77,3/5,5	Uočen umeren pad aktivnosti nakon trećeg korišćenja katalizatora. izluživanje CaO : 1,0 mg/L	Mootabadi i sar. (2010)
CaO	Komercijalni CaO $T_{\text{kalc.}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h	5,5	<i>Jatropha curcas</i> ulje	65 °C, 11:1, 2, 5 h 35 kHz, 35 W	P=96	-	Choudhury i sar. (2014)
komercijalni CaO, mikrokristalni CaO, ultrazvučno tretirani CaO	Komercijalni CaO; mešanje CaO sa destilovanom vodom na temperaturi ključanja, $T_{\text{suš.}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{kalc.}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 h; ultrazvučno tretiran CaO sa metanolom 1 h	300 ^a	Suncokretovo, ulje uljane repice i ulje soje	75 °C, 4:1, 2 h 1200 min ⁻¹	-	Izluživanje Ca ²⁺ : nakon drugog ciklusa 325 ppm, a nakon trećeg 825 ppm. Kod termički aktiviranih katalizatora izluženi Ca ²⁺ generiše aktivni kalcijum alkoksid, dok kod ultrazvučno aktiviranog katalizatora izluženi Ca ²⁺ obrazuju sapune kalcijuma sa masnim kiselinama koje se nalaze u biljnom ulju.	Verziu i sar. (2011)
Nano CaO	Komercijalni	3	Ulje soje	65 °C, 7:1 1 h 2,45 GHz/350 min ⁻¹	K=96,6	-	Hsiao i sar. (2011)

^a ekvivalentno količini 0,2% NaOH, ^b etanoliza, ^c količina u mg, ^d zapreminski odnos metanol:ulje

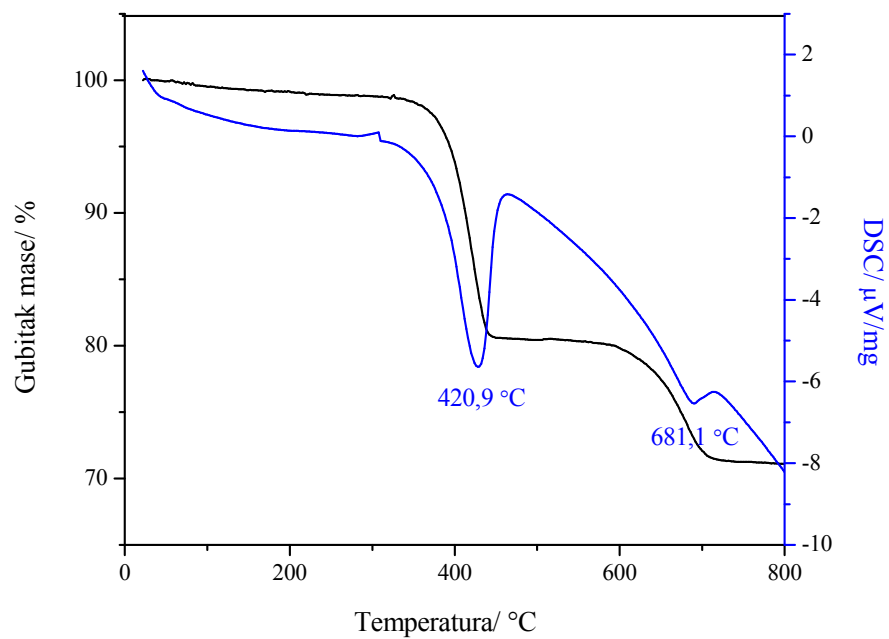
Tabela P2 Pregled dosadašnjih istraživanja procesa bazno katalizovane metanolize sa K_2CO_3 kao aktivnom komponentom

Katalizator	Priprema katalizatora	Količina (mas.% u odnosu na masu ulja)	Ulje	Reakcioni uslovi	Sadržaj MEMK-prinos, % (konverzija)	Stabilnost katalizatora	Ref.
K_2CO_3	Komercijalni	*	Suncokretovo ulje	50 °C, 12:1, 1,8 h	K> 90	55% K_2CO_3 rastvoreno nakon 5 h reakcije	Arzamendi i sar. (2008)
K_2CO_3 /ugarak	Impregnacija $T_{sus}=105$ °C, 1 h $T_{kalc}=500-600$ °C, 5 h	17,4	Ulje kineskog drveta	65 °C, 12:1, 1 h 600 min ⁻¹	K=99,5	Izluživanje K u glicerolu je glavni razlog deaktivacije katalizatora	Liu i sar. (2011a)
$K_2CO_3/Al_2O_3/SiO_2$	Sol-gel metoda $T_{sus}=150$ °C $T_{kalc}=600$ °C, 12 h	2	Suncokretovo ulje	120 °C, 30:1, 2 h 1000 min ⁻¹	P=97,7	Ponovnim korišćenjem katalizatora pokazano da se javlja izluživanje kalijuma što dovodi do smanjenja aktivnosti.	Lukić i sar. (2009)
K_2CO_3/Al_2O_3	Impregnacija $T_{sus}=120$ °C, preko noći $T_{kalc}=500$ °C, 3 h	2	Ulje soje	65 °C, 15:1, 6 h intenzivno mešanje	K=48	-	Xie i Li (2006)
K_2CO_3 /hidroksiapatit	Impregnacija $T_{sus}=105$ °C, 10 h $T_{kalc}=600$ °C, 5 h	8	Palmino ulje	65 °C 9:1, 1,5 h 800 min ⁻¹	P=96,4	Visok prinos biodizela je postignut i nakon 8 ciklusa. Neznatna deaktivacija je uočena zbog izluživanja K^+ .	Chen i sar. (2015)
K_2CO_3 /nano CaO	Impregnacija (u ultrazvučnom kupatilu) $T_{sus}=120$ °C, 16 h $T_{kalc}=500$ °C, 3 h	3	Ulje repice	65 °C, 9:1, 8 h 600 min ⁻¹	P=97,7 ±1,7	Aktivnost katalizatora se nije pogoršala nakon regeneracije i ponovnog korišćenja 5 puta.	Degirmenbasi i sar. (2015)

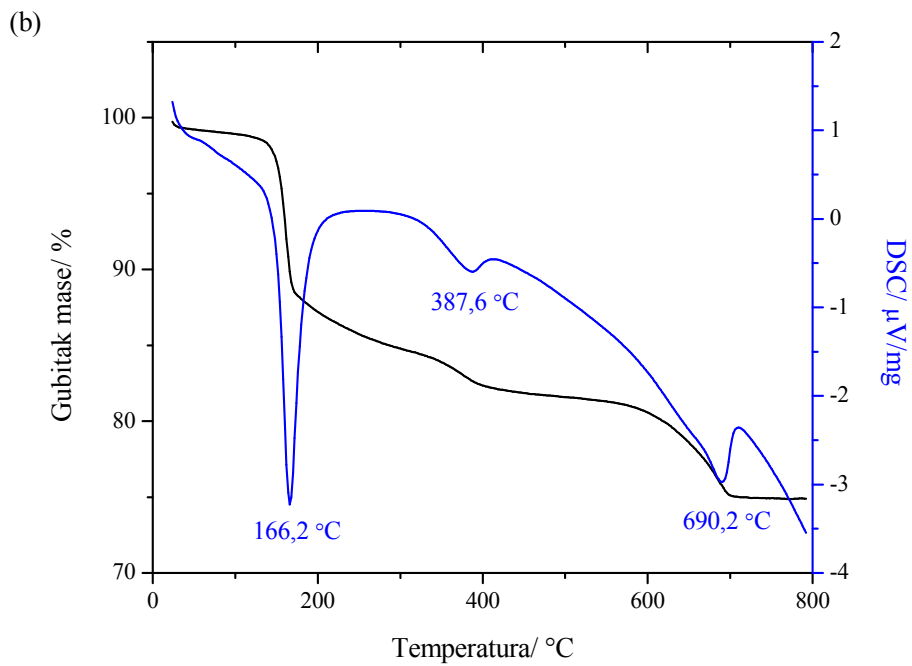
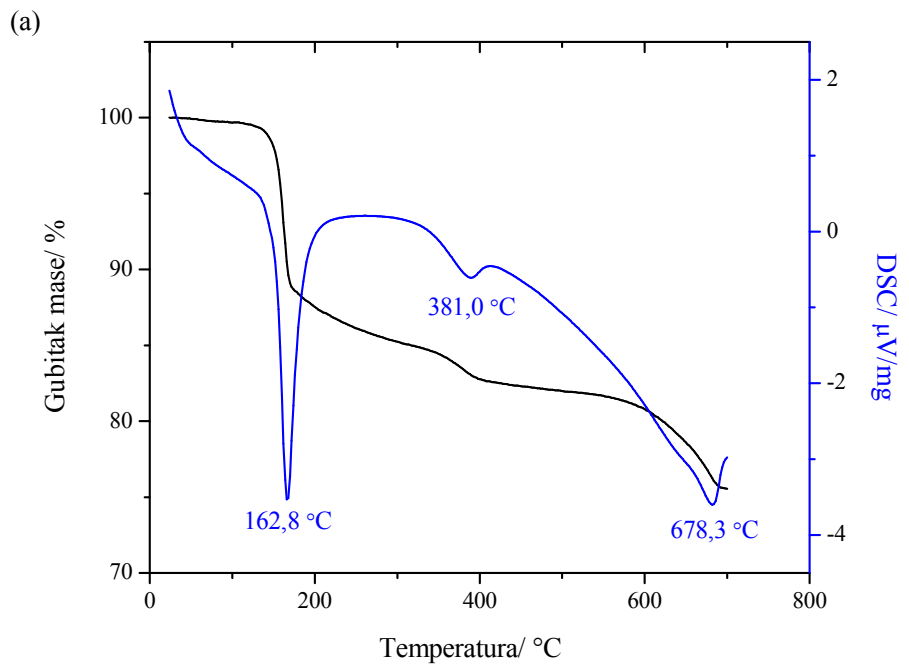
Nastavak tabele P2

K_2CO_3/MgO	Sinteza u čvrstom stanju $T_{sus}=80\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h $T_{kalc}=600\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h	1	Ulje soje	70 °C, 6:1, 2 h -	P=99,5	Mali pad aktivnosti nakon 6 ciklusa korišćenja	Liang i sar. (2009)
K_2CO_3/ZnO	Impregnacija $T_{kalc.}=600\text{ }^\circ\text{C}$, 5 h	3	Ulje soje	65 °C, 10:1, 9 h -	K=74	-	Xie i Huang (2006)
$K_2CO_3/sepiolit$	Impregnacija $T_{sus}=100\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h $T_{kalc}=500\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h	3	Ulje repice	65 °C, 6:1, 8 h 600 min^{-1}	P=98,5±0,6	Katalizator je zadržao aktivnost i nakon 5 korišćenja.	Degirmenbasi i sar. (2014)
$K_2CO_3/bentonit$	Impregnacija $T_{kalc.}=500\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h	3	Ulje repice	65 °C, 6:1, 7 h 600 min^{-1}	P=95	-	Boz i sar. (2013)
$K_2CO_3/paligorskit$	Impregnacija $T_{sus}=105\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h $T_{kalc.}=550\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h	5	Palmino ulje	65 °C, 15:1, 3.5 h 800 min^{-1}	P=97,0	Nakon 8 korišćenja, katalizator i dalje poseduje značajnu aktivnost (preko 80%). Deaktivacija se može pripisati izluživanju .	Shan i sar. (2016)
$K_2CO_3/hidrotalcit$	Mešanje u avanu $T_{sus}=65\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h $T_{kalc}=600\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h	3	<i>Jatropha curcas</i> ulje	65 °C, 12:1, 3 h -	P=96,7	Nakon 5 ciklusa, prinos preko 92%.	Teng i sar. (2010)

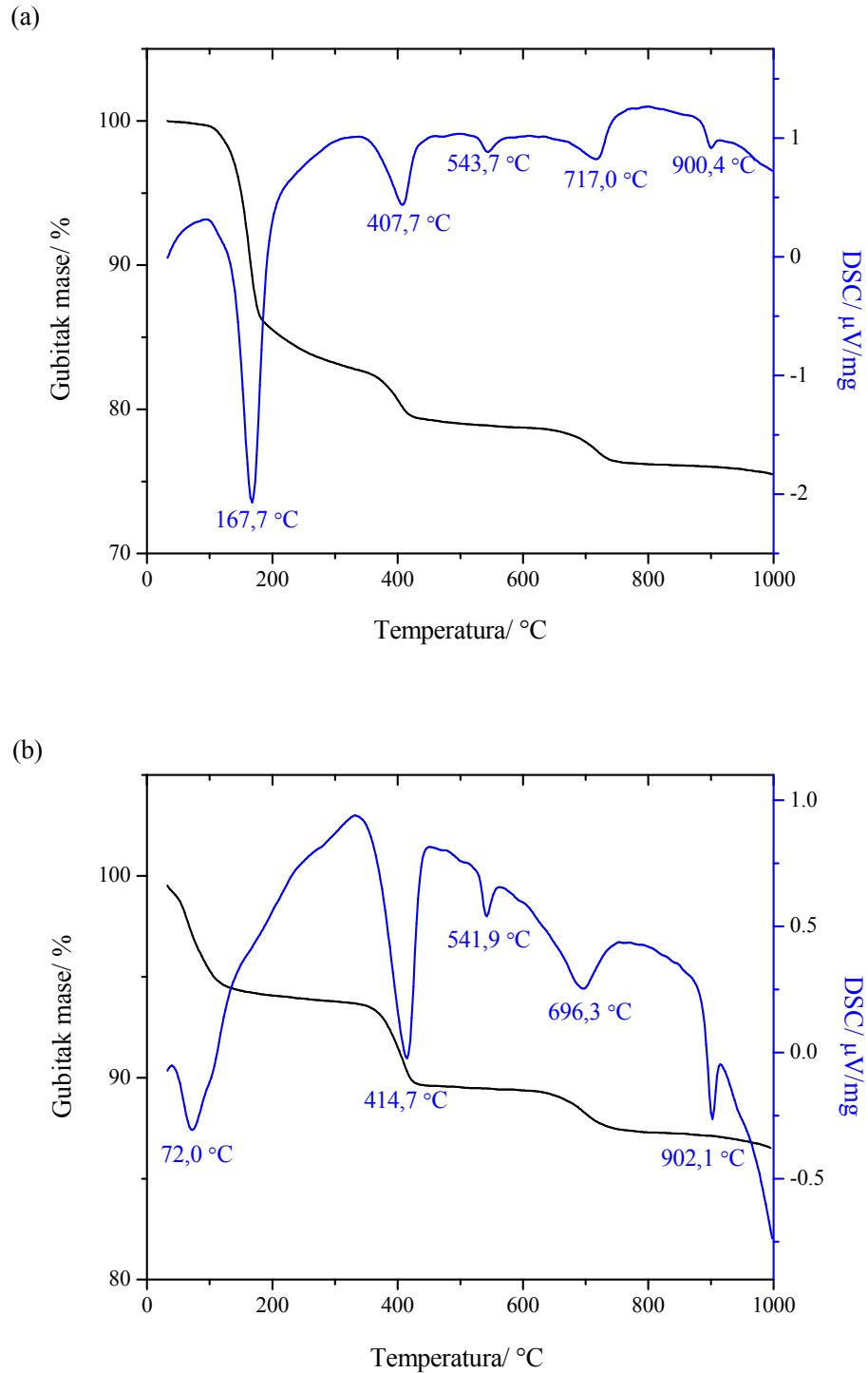
Slika P1 TGA-DSC krive polaznog Ca(OH)_2 praha



Slika P2 Poređenje TGA-DSC krive za uzorak dobijen mehanohemijskim tretmanom prahova $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ZnO sa dodatkom vode bez otvaranja (a) i sa otvaranjem posude (b) tokom mlevenja



Slika P3 TGA-DSC krive za uzorak dobijen mehanochemijskim tretmanom prahova CaO i ZnO sa dodatkom vode uz dodatak K_2CO_3 : sa molskim odnosom K_2CO_3 :CaO od 2 :10 (a) i sa sa molskim odnosom K_2CO_3 :CaO od 4 :10 (b)



BIOGRAFIJA

Željka Kesić rođena je u Beogradu 13.04.1984. gde je završila osnovnu i srednju školu. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu, upisala je školske 2003/04 godine, smer Hemijsko inženjerstvo, gde je diplomirala 2010. godine. Školske 2011/2012. godine upisala je doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerzitet u Beogradu, smer Hemijsko inženjerstvo. Ispite na doktorskim studijama položila je sa prosečnom ocenom 10,0, a 10. oktobra 2013. godine odbranila je sa ocenom 10 i Završni ispit pod nazivom: „Mehanohemijska sinteza CaO·ZnO katalizatora i analiza njegove aktivnosti u procesu heterogeno katalizovane sinteze biodizela“.

Od februara 2011. zaposlena je na Tehnološko-metalurškom fakultetu, na Katedri za organsku hemijsku tehnologiju kao istraživač pripravnik, a potom i kao istraživač saradnik na projektu integralnih i interdisciplinarnih istraživanja “Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima“ br. III 45001 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Прилог 1

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Жељка Кесић

Број индекса 4024/2011

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

Синтеза и карактеризација катализатора на бази мешовитих оксида калцијума и других метала и испитивање њихове активности у процесу хетерогено катализоване синтезе биодизела

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 13.07.2017.

Прилог 2

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: **Жељка Кесић**

Број индекса: **4024/2011**

Студијски програм: **Хемијско инжењерство**

Наслов рада: **Синтеза и карактеризација катализатора на бази мешовитих оксида калцијума и других метала и испитивање њихове активности у процесу хетерогено катализоване синтезе биодизела**

Ментор: **др Љиљана Мојовић**

Потписани: **Жељка Кесић**

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 13.07.2017.

Прилог 3

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и карактеризација катализатора на бази мешовитих оксида калцијума и других метала и испитивање њихове активности у процесу хетерогено катализоване синтезе биодизела

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ③ Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис докторанда

У Београду, 13.07.2017.

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.