



UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



Nikola I. Stojković

**SULFATIMA I FOSFATIMA
MODIFIKOVAN ZrO_2 KAO KATALIZATOR
U IZABRANIM INDUSTRIJSKI
ZNAČAJNIM PETROHEMIJSKIM
PROCESIMA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Niš, 2017.



UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



Nikola I. Stojković

**SULFATIMA I FOSFATIMA
MODIFIKOVAN ZrO_2 KAO KATALIZATOR
U IZABRANIM INDUSTRIJSKI
ZNAČAJNIM PETROHEMIJSKIM
PROCESIMA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Tekst ove doktorske disertacije stavlja se na uvid javnosti, u skladu sa članom 30., stav 8. Zakona o visokom obrazovanju ("Sl. Glasnik RS", br. 76/2005, 100/2007 – autentično tumačenje, 97/2008, 44/2010, 93/2012, 89/2013 i 99/2014)

NAPOMENA O AUTORSKIM PRAVIMA:

Ovaj tekst smatra se rukopisom i samo se saopštava javnosti (član 7. Zakona o autorskim i srodnim pravima, "Sl. Glasnik RS", br. 104/2009, 99/2011 i 119/2012).

Nijedan deo ove doktorske disertacije ne sme se koristiti ni u kakve svrhe, osim za upoznavanje sa njenim sadržajem pre odbrane disertacije.

Niš, 2017.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS



Nikola I. Stojković

**SULPHATED AND PHOSPHATED
ZIRCONIA AS CATALYSTS IN SELECTED
INDUSTRIALLY SIGNIFICANT
PETROCHEMICAL PROCESSES**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2017.

MENTOR:

dr Aleksandra R. Zarubica,

redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Aleksandar Bojić

redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

dr Zora Grahovac

redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

dr Radomir Ljupković

naučni saradnik Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

dr Milan Momčilović

naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane:



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални / графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Никола И. Стојковић
Ментор, МН:	Александра Р. Зарубица
Наслов рада, НР:	СУЛФАТИМА И ФОСФАТИМА МОДИФИКОВАН ZrO_2 КАО КАТАЛИЗАТОР У ИЗАБРАНИМ ИНДУСТРИЈСКИ ЗНАЧАЈНИМ ПЕТРОХЕМИЈСКИМ ПРОЦЕСИМА
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	српски/енглески
Земља публиковања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2017.
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, ФО:	11 поглавља, 242 стране, 299 цитата, 27 табела, 72 слике
Научна област, НО:	Хемија
Научна дисциплина, НД:	Примењена и индустријска хемија
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Изомеризација, Сулфати, Трансестерификација, Фосфати, Цирконијум(IV)-оксид
УДК	[549.76 + 666.195 + 544.478] : 665.71 [549.755 + 666.195 + 544.478] : 665.71
Чува се, ЧУ:	Библиотека
Важна напомена, ВН:	Дисертација је део истраживања пројекта ОН 172061 МПНТР РС. Коришћене лабораторије: Лабораторија за примењену и индустријску хемију и Лабораторија за органску анализу и синтезу Департмана за хемију Природно-математичког факултета у Нишу, Лабораторија технолошког факултета у Новом Саду и Лабораторије Института за нуклеарне науке "Винча", Универзитета у Београду.
Извод, ИЗ:	Нове регулативе везане за бензин онемогућавају употребу многих адитива, па је све теже обезбедити високу октанску вредност уз поштовање свих прописа. У том смислу, све већи индустријски значај се придаје реакцијама изомеризације у циљу добијања бензина виших октанских бројева. Биодизел се већ широко користи као алтернатива фосилном дизелу, пре свега зато што нису потребне никакве измене већ постојећих мотора. Међутим, при производњи биодизела на индустријском нивоу још увек постоје значајни еколошки и економски проблеми. ZrO_2 је катализатор који се у различите сврхе користи у индустрији, и то пре свега због повољних текстуалних, структуралних, морфолошких и површинских особина.

	<p>Нарочито је занимљив јер се лако може модификовати киселим групама и металима. Тако модификован катализатор је у једном броју истраживања показао особине које га чине погодним за употребу у катализи (ин)директно петрохемијски значајних индустријских процеса изомеризације <i>n</i>-алкана и трансестерификације биљних уља. У овој дисертацији, ZrO_2 је модификован сулфатима и фосфатима, а затим је извршена његова детаљна карактеризација и поређење са немодификованим катализатором. Узорци катализатора су тестирани у реакцијама изомеризације <i>n</i>-пентана и <i>n</i>-хексана, и у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља метанолом.</p> <p>Реакције су обављане при различитим условима, тј. извршени су тестови утицаја великог броја параметара на ток реакције и њен принос, односно на ефикасност катализатора при датим условима. Извршени су и кинетички тестови, а у реалним реакционим условима је одређена и стабилност киселих група на површини катализатора. Карактеристике катализатора су затим доведене у везу са његовом активношћу, да би се одредило колики је утицај одређене особине катализатора на његову ефикасност, односно добијени принос.</p>
Датум прихватања теме, ДП:	12.01.2015.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО: Председник:	
Члан:	
Члан:	
Члан:	
Члан, ментор:	

Образац Q4.09.13 - Издање 1



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	monograph
Type of record, TR :	textual / graphic
Contents code, CC :	doctoral dissertation
Author, AU :	Nikola I. Stojković
Mentor, MN :	Aleksandra R. Zarubica
Title, TI :	SULPHATED AND PHOSPHATED ZIRCONIA AS CATALYSTS IN SELECTED INDUSTRIALLY SIGNIFICANT PETROCHEMICAL PROCESSES
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian/English
Country of publication, CP :	Serbia
Locality of publication, LP :	Serbia
Publication year, PY :	2017.
Publisher, PB :	author's reprint
Publication place, PP :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, PD :	11 chapters, 242 pages, 27 tables, 72 pictures, 299 references.
Scientific field, SF :	Chemistry
Scientific discipline, SD :	Applied and Industrial Chemistry
Subject/Key words, S/KW :	Isomerization, Phosphate(s), Sulfate(s), Transesterification, Zirconia
UC	[549.76 + 666.195 + 544.478] : 665.71 [549.755 + 666.195 + 544.478] : 665.71
Holding data, HD :	Library
Note, N :	This dissertation is part of the research performed within the project ON 172061. Laboratories used: Laboratory for applied and industrial chemistry and Laboratory for organic analysis and synthesis of the Department of chemistry of the Faculty of Science and Mathematics in Nis, Laboratory of the Technological Faculty in Novi Sad and laboratories of the Institute for nuclear sciences "Vinca", University of Belgrade.
Abstract, AB :	New rules connected with gasoline have banned many additives, so it is becoming increasingly difficult to maintain a high octane value of the fuel while simultaneously respecting the imposed limitations. Thus the reactions of <i>n</i> -alkane isomerization to yield higher octane numbers gasolines have increased importance. Biodiesel is widely used as a fossil diesel substitute, mainly because of its ecological value and because there is no need for changing the existing motors in any way. However, industrial production of biodiesel still suffers from a number of ecological and economical setbacks.

	<p>ZrO₂ is a catalyst which is widely used in industry, mainly because of its favorable textural, structural, morphological and surface properties. It can easily be modified with acidic groups and metals. The catalyst modified in such a way has shown certain properties which make it suitable for use in (in)directly petrochemically important industrial processes such as isomerization of <i>n</i>-alkanes and transesterification of vegetable oils. In this dissertation, ZrO₂ was modified with sulfates and phosphates and then characterized in detail and its properties were compared to the unmodified catalyst.</p> <p>Catalyst samples were tested in the reactions of isomerization of <i>n</i>-pentane and <i>n</i>-hexane, as well as the reaction of transesterification of sunflower oil with methanol. Reactions were performed under a wide range of conditions in order to determine the influence of a large number of reaction parameters on the flow and yield of the reaction. Kinetics of reactions were also examined and stability of the acid groups on the catalyst surface was determined under realistic conditions. Catalyst properties were then correlated with their activities in order to determine the influence that the particular property has on the efficiency of the catalyst and thus its yield.</p>
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	12.01.2015.
Defended on, DE :	
Defended Board, DB :	
President:	
Member:	
Member:	
Member:	
Member, Mentor:	

Образац Q4.09.13 - Издање 1

Подаци о докторској дисертацији

Ментор: др Александра Зарубица, редовни професор, Департман за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу

Наслов: Сулфатима и фосфатима модификован ZrO_2 као катализатор у изабраним индустријски значајним петрохемијским процесима

Нове регулативе везане за бензин онемогућавају употребу многих адитива, па је све теже обезбедити високу октанску вредност уз поштовање свих прописа. У том смислу, све већи индустријски значај се придаје реакцијама изомеризације у циљу добијања бензина виших октанских бројева.

Биодизел се већ широко користи као алтернатива фосилном дизелу, пре свега зато што нису потребне никакве измене већ постојећих мотора. Међутим, при производњи биодизела на индустријском нивоу још увек постоје значајни еколошки и економски проблеми. ZrO_2 је катализатор који се у различите сврхе користи у индустрији, и то пре свега због повољних текстуралних, структуралних, морфолошких и површинских особина.

Нарочито је занимљив јер се лако може модификовати киселим групама и металима. Тако модификован катализатор је у једном броју истраживања показао особине које га чине погодним за употребу у катализи (ин)директно петрохемијски значајних индустријских процеса изомеризације *n*-алкана и трансестерификације биљних уља. У овој дисертацији, ZrO_2 је модификован сулфатима и фосфатима, а затим је извршена његова детаљна карактеризација и поређење са немодификованим катализатором. Узорци катализатора су тестирани у реакцијама изомеризације *n*-пентана и *n*-хексана, и у реакцији трансестерификације сунцокретовог уља метанолом.

Реакције су обављане при различитим условима, тј. извршени су тестови утицаја великог броја параметара на ток реакције и њен принос, односно на ефикасност катализатора при датим условима. Извршени су и кинетички тестови, а у реалним реакционим условима је одређена и стабилност киселих група на површини катализатора. Карактеристике катализатора су затим доведене у везу са његовом активношћу, да би се одредило колики је утицај одређене особине катализатора на његову ефикасност, односно добијени принос.

Научна област: Хемија

Научна дисциплина: Примењена и индустријска хемија

Кључне речи: Изомеризација, Сулфати, Трансестерификација, Фосфати, Цирконијум(IV)-оксид

УДК: [549.76 + 666.195 + 544.478] : 665.71

[549.755 + 666.195 + 544.478] : 665.71

CERIF
класификација:

P305 Хемија животне средине; P352 Површинска хемија и хемија танких слојева; P360 Неорганска хемија; P400 Физичка хемија; T150 Технологија материјала

Тип лиценце
Креативне
заједнице:

CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor: dr Aleksandra Zarubica, Full professor, Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, University of Nis

Title: Sulphated and phosphated zirconia as catalysts in selected industrially significant petrochemical processes

Abstract: New rules connected with gasoline have banned many additives, so it is becoming increasingly difficult to maintain a high octane value of the fuel while simultaneously respecting the imposed limitations. Thus the reactions of *n*-alkane isomerization to yield higher octane numbers gasolines have increased importance. Biodiesel is widely used as a fossil diesel substitute, mainly because of its ecological value and because there is no need for changing the existing motors in any way. However, industrial production of biodiesel still suffers from a number of ecological and economical setbacks. ZrO₂ is a catalyst which is widely used in industry, mainly because of its favorable textural, structural, morphological and surface properties. It can easily be modified with acidic groups and metals. The catalyst modified in such a way has shown certain properties which make it suitable for use in (in)directly petrochemically important industrial processes such as isomerization of *n*-alkanes and transesterification of vegetable oils. In this dissertation, ZrO₂ was modified with sulfates and phosphates and then characterized in detail and its properties were compared to the unmodified catalyst.

Catalyst samples were tested in the reactions of isomerization of *n*-pentane and *n*-hexane, as well as the reaction of transesterification of sunflower oil with methanol. Reactions were performed under a wide range of conditions in order to determine the influence of a large number of reaction parameters on the flow and yield of the reaction. Kinetics of reactions were also examined and stability of the acid groups on the catalyst surface was determined under realistic conditions. Catalyst properties were then correlated with their activities in order to determine the influence that the particular property has on the efficiency of the catalyst and thus its yield.

Scientific Field: Chemistry

Scientific Discipline: Applied and Industrial Chemistry

Key Words: Isomerization, Phosphate(s), Sulfate(s), Transesterification, Zirconia

UDC: [549.76 + 666.195 + 544.478] : 665.71
[549.755 + 666.195 + 544.478] : 665.71

CERIF
Classification:

P305 Environmental chemistry; P352 Surface and boundary layer chemistry; P360 Inorganic chemistry; P400 Physical chemistry; T150 Material technology

Creative
Commons
License Type:

CC BY-NC-ND

Ova doktorska disertacija je urađena u okviru projekta ON 172061 „Kombinatorne biblioteke heterogenih katalizatora, prirodnih proizvoda, modifikovanih prirodnih proizvoda i njihovih analoga: put ka novim biološki aktivnim agensima“ Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Sinteza i priprema katalizatora koji su korišćeni u ovoj disertaciji izvršene su u Laboratoriji za primenjenu hemiju Departmana za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu. Test reakcije izomerizacije *n*-alkana, analiza proizvoda reakcije i karakterizacije katalizatora vršene su u Laboratorijama Tehnološkog fakulteta, Prirodno-matematičkog i Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, kao i na Institutu za nuklearne nauke "Vinča", Univerziteta u Beogradu. Test reakcije sinteze biodizela, kao i analiza proizvoda reakcije izvršeni su u Laboratoriji za organsku analizu i sintezu i Laboratoriji za primenjenu hemiju Departmana za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu.

Najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru, prof. dr Aleksandri Zarubica, na ukazanom poverenju, pomoći i podršci u toku postdiplomskih studija i prilikom izrade ove disertacije.

Najsrdahnije se zahvaljujem i članovima komisije, prof. dr Aleksandru Bojiću, prof. dr Zori Grahovac, dr Radomiru Ljupkoviću i dr Milanu Momčiloviću.

Zahvalnost dugujem i šefu projekta, prof. dr Niku Raduloviću, za obezbeđivanje uslova za rad na disertaciji i pomoći pri analizi rezultata.

Zahvaljujem se i kolegama istraživačima sa projekta i Departmana, kao i svojoj porodici i prijateljima na pomoći, podršci i razumevanju.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	6
2.1. Goriva za industriju i saobraćaj.....	7
2.1.1. Benzin.....	11
2.1.1.1. Sastav i karakteristike.....	11
2.1.1.2. Standardi kvaliteta benzina	13
2.1.2. Dizel	15
2.1.2.1. Sastav i karakteristike.....	17
2.1.2.2. Standardi kvaliteta dizela	19
2.1.3. Biogoriva: Biodizel i Bioetanol.....	21
2.1.3.1. Fizičko-hemijske i gorivne karakteristike i standardi kvaliteta biodizela ...	26
2.1.3.2. Sirovine za proizvodnju biodizela.....	35
2.1.3.2.1. Tradicionalne sirovine za proizvodnju biodizela (jestiva ulja)	36
2.1.3.2.2. Alternativne sirovine	38
2.1.3.2.3. Otpadna (korišćena) ulja	38
2.1.3.2.4. Životinjske masti i ulja.....	40
2.2. Kataliza i njena primena u odabranim industrijskim značajnim procesima.....	40
2.2.1. Kataliza: Osnovi.....	40
2.2.2. Heterogena kataliza	42
2.2.3. Pregled katalizatora za proces izomerizacije <i>n</i> -alkana.....	45
2.2.4. Primena heterogenih katalizatora u procesu izomerizacije <i>n</i> -alkana (industrijski proces i tehnološka šema)	50
2.2.5. Pregled katalizatora za proces dobijanja biogoriva/biodizela – proces od (in)direktnog značaja za (petro)hemijsku industriju	54
2.2.4.1. Bazna kataliza	54
2.2.4.2. Kisela kataliza	55
2.2.6. Primena heterogenih katalizatora za dobijanje biodizela – od (in)direktnog značaja za petrohemijsku industriju (industrijski proces i tehnološka šema)	59
3. EKSPERIMENTALNI DEO	63
3.1. Ciljevi i predmet istraživanja	64
3.2. Sinteza katalizatora	65

3.3. Ispitivanje fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora	68
3.3.1. Teksturalna svojstva katalizatora - ispitivanje	68
3.3.2. Strukturna svojstva katalizatora - ispitivanje	69
3.3.3. Određivanje termičkih/termijskih svojstava katalizatora	70
3.3.4. Morfološka svojstva katalizatora - ispitivanje	70
3.3.5. Ispitivanje površinskih (kiselinsko-baznih) svojstava katalizatora	70
3.4. Test reakcije - primena katalizatora	71
3.4.1. Reakcije izomerizacije	71
3.4.1.1. Postavka reakcije (tzv. reakcioni set-up).....	71
3.4.1.2. Analiza proizvoda reakcije	71
3.4.2.1. Reakcije transesterifikacije – dobijanje biogoriva, proces od (in)direktnog značaja za (petro)hemijsku industriju.....	73
3.4.2.1. Postavka reakcije (tzv. reakcioni set-up).....	73
3.4.2.2. Ispitivanje ponovne upotrebe katalizatora.....	74
3.4.2.3. Ispitivanje uticaja prisustva masnih kiselina (SMK) i vode.....	75
3.4.2.4. Ispitivanje izdvajanja sulfata	76
3.4.2.5. Karakterizacija sirovine za proces transesterifikacije (suncokretovog ulja) 76	
3.4.2.6. Analiza dobijenih MEMK	78
4. REZULTATI I DISKUSIJA	80
4.1. Fizičko-hemijska svojstva katalizatora	81
4.1.1. Teksturalna svojstva katalizatora	81
4.1.1.1. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan fosfatima – teksturalna svojstva	82
4.1.1.2. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan sulfatima – teksturalna svojstva.....	91
4.1.2. Morfološka svojstva katalizatora	97
4.1.2.1. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan fosfatima – morfološka svojstva	97
4.1.2.2. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan sulfatima – morfološka svojstva	98
4.1.3. Strukturna svojstva katalizatora	101
4.1.3.1. Katalizator na bazi ZrO_2 – nemodifikovan – strukturna svojstva	102
4.1.3.2. Katalizator na bazi ZrO_2 – modifikovan fosfatima – strukturna svojstva..	105
4.1.3.3. Katalizator na bazi ZrO_2 – modifikovan sulfatima – strukturna svojstva ..	107
4.1.4. Termijska svojstva katalizatora	113
4.1.4.1. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan fosfatima – termijska svojstva	115
4.1.4.2. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan sulfatima – termijska svojstva	118
4.1.5. Površinska svojstva katalizatora.....	120

4.1.5.1. Katalizator na bazi ZrO ₂ modifikovan fosfatima – površinska svojstva....	121
4.1.5.2. Katalizator na bazi ZrO ₂ modifikovan sulfatima – površinska svojstva....	125
4.2. Test reakcije – primena katalizatora u procesima od direktnog i/ili indirektnog značaja za (petro)hemijisku industriju.....	130
4.2.1. Primena katalizatora u reakcijama izomerizacije <i>n</i> -alkana (<i>n</i> -heksana i <i>n</i> -pentana)	130
4.2.1.1. Uticaj fizičko-hemijskih svojstava katalizatora na prinos ukupnih proizvoda/glavnih proizvoda.....	130
4.2.1.2. Uticaj temperature reakcije na aktivnost i selektivnost katalizatora na bazi sulfatima modifikovanog ZrO ₂ u reakciji izomerizacije <i>n</i> -heksana.....	136
4.2.1.3. Korelacija između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora na bazi fosfatima modifikovanih ZrO ₂ i prinosa ukupnih proizvoda/glavnog proizvoda	138
4.2.1.4. Korelacija između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora na bazi sulfatima modifikovanih ZrO ₂ i prinosa ukupnih proizvoda/glavnog proizvoda	140
4.2.1.5. Izomerizacija <i>n</i> -pentana – testiranje katalizatora tipa: SZ-P-T i PZ-P-T tokom vremena reakcije/procesa	146
4.2.1.6. Izomerizacija <i>n</i> -heksana – testiranje katalizatora tipa: SZ-P-T i PZ-P-T tokom vremena reakcije/procesa	152
4.2.2. Primena katalizatora u reakcijama transesterifikacije radi dobijanja biogoriva – u procesu od (in)direktnog značaja za (petro)hemijisku industriju	156
4.2.2.1. Korelacija između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora i prinosa ukupnih proizvoda/glavnih proizvoda.....	156
4.2.2.2. Uticaj molarnog odnosa metanol:ulje	160
4.2.2.3. Uticaj brzine mešanja	162
4.2.2.4. Uticaj količine/mase katalizatora	164
4.2.2.5. Uticaj udela slobodnih masnih kiselina i vode.....	166
4.2.2.5.1. Uticaj udela slobodnih masnih kiselina.....	168
4.2.2.5.2. Uticaj udela vode.....	171

4.2.2.6. Testiranje katalizatora u ciklusima i regeneracija katalizatora	172
4.2.2.7. Izdvajanje sulfata iz/sa površine katalizatora	176
4.2.2.8. Kinetika reakcije transesterifikacije	180
5. ZAKLJUČAK	190
6. LITERATURA	198
7. IZVOD	226
8. SUMMARY	229
9. BIOGRAFIJA	232
10. BIBLIOGRAFIJA	234
11. IZJAVE AUTORA	239



1. UVOD

Ekonomska kriza koja je zahvatila mnoge delove sveta u sprezi sa čestim političkim nestabilnostima, kao i otvorenim sukobima u regionima sa tradicionalno najvećim rezervama nafte, uzrokuje velike promene u cenama sirove nafte, a time i njenih derivata. Najveći udeo u emisiji štetnih gasova u atmosferu potiče upravo iz sagorevanja fosilnih goriva, pa se stalno uvode nova i strožija pravila koja bi trebalo da na različite načine ograniče njihovo delovanje ili samu emisiju. Fosilna goriva su neobnovljiv, ograničeni resurs, za koji postoje predviđanja da će biti iscrpljen u narednih nekoliko decenija.

Benzin, kao gorivo koje je najčešće u svakodnevnoj upotrebi takođe podleže sve strožim ograničenjima u smislu emisija u atmosferu i sadržaja raznih štetnih materija. Noviji ekološki standardi uvode stroga pravila o smanjenju i/ili zabrani sadržaja sumpora, jedinjenja olova, aromatičnih ugljovodonika i oksigenovanih jedinjenja u benzinu. Ovo negativno utiče na gorivatska svojstva benzina, naročito njegov oktanski broj, pa je potrebno pronaći nove načine/metode za povećavanje oktanskog broja, koji neće imati negativan uticaj na životnu sredinu. U te svrhe, proces (hidro)izomerizacije ugljovodonika dugog normalnog/ravnog lanca u cilju dobijanja smeše ugljovodonika sa razgranatim lancima (izomera), samim tim i većim oktanskim brojem, sve više dobija na značaju. Ekonomska i industrijska vrednost/energetska efikasnost procesa izomerizacije, kao i njen uticaj na životnu sredinu, zavise od katalizatora koji se upotrebljava.

Zato naučna i tehničko-tehnološka zajednica ulažu napore u cilju pronalaženja odgovarajućih zamena za fosilna goriva, posebno za dizel, imajući u vidu njegovu visoku potrošnju, naročito u transportnom sektoru. Biogoriva su obnovljiva goriva koja se dobijaju iz prirodnih sirovina i mnogostruko su manje štetna po životnu sredinu u poređenju sa gorivima fosilnog porekla. Proizvodnja biogoriva je u porastu u razvijenim zemljama, kao i nekim zemljama u razvoju i nastaviće se sa takvim trendom, u velikoj meri zbog državnih (ili regionalnih) regulativa i zakona koji podrazumevaju obavezne minimalne udele biogoriva, kao i konstantnog poošttravanja standarda vezanih za redukciju emisije štetnih gasova.

Katalizatori za proces izomerizacije bi trebalo da imaju visoku aktivnost, da obezbeđuju dobijanje razgranatijih proizvoda i da budu otporni na nečistoće. Ne treba zaboraviti i potrebu za što blažim parametrima procesa u cilju smanjenja njegove cene, kao i na što manji negativan uticaj na životnu sredinu. Najčešće se tradicionalno upotrebljavaju različite varijacije katalizatora na bazi platinom promotorovanog aluminijum(III)-oksida i zeolita. S obzirom na povoljne fizičko-hemijske karakteristike,

cirkonijum(IV)-oksid bi mogao imati zadovoljavajuću aktivnost i selektivnost u reakciji izomerizacije normalnih alkana.

Dva najzastupljenija biogoriva današnjice su bioetanol i biodizel. Iako se bioetanol trenutno više koristi, biodizel ima veliku ekonomsku prednost, jer pri njegovoj upotrebi nije potrebna modifikacija postojećih ili proizvodnja novih motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Najrašireniji proces dobijanja biodizela je transesterifikacija ulja ili masti (smeša triglicerida) alkoholima kratkog lanca (najčešće metanol, (dosta) ređe etanol), pri čemu se dobijaju estri viših masnih kiselina i pomenutih alkohola. Termin "biodizel" podrazumeva mešavine različitih estara masnih kiselina, a njegov tačan sastav zavisi od upotrebene sirovine. Ovako dobijeno gorivo se može koristiti u standardnim dizel motorima i ima niz prednosti u odnosu na dizel fosilnog porekla, i to počev od tehničko-tehnološkog aspekta, preko povoljnijih gorivnih karakteristika, a i u smislu očuvanja životne sredine.

Reakcija transesterifikacije u cilju dobijanja biodizela se uglavnom vrši u prisustvu katalizatora koji mogu biti kiseli ili bazni i homogeni ili heterogeni. Danas, najčešće industrijski upotrebljavana kataliza, jakim tečnim bazama (puno ređe tečnim kiselinama) ima niz ekonomskih, tehničkih i ekoloških problema i ograničenja. Upotreba heterogenih katalizatora donosi brojne prednosti, kao što su: lakše odvajanje proizvoda i samog katalizatora iz dobijene reakcione smeše, mogućnost ponovne upotrebe katalizatora, smanjenje količine otpadnih materija, itd.

Bazno katalizovana transesterifikacija je favorizovana u industrijskoj proizvodnji biodizela pre svega zbog mnogo veće brzine, blažih parametara reakcije i manje primenjene količine katalizatora i alkohola. Međutim, velika mana bazne katalize je mala efikasnost u transesterifikaciji smeša triglicerida (ulja i masti), koje sadrže značajne količine/zapremine vode i/ili slobodnih masnih kiselina. Najekonomičnija sirovina za proizvodnju biodizela su upotrebljavana ulja, koja sadrže velike količine/zapremine vode i slobodnih masnih kiselina, pa se zato moraju podvrgnuti kiselo katalizovanoj transesterifikaciji.

S obzirom na veliki broj katalizatora koji se mogu koristiti u reakciji transesterifikacije, kao i na često vrlo različit sastav sirovine, od velikog značaja za efikasnost procesa, a time i njegovu ekonomsku vrednost je i određivanje optimalnih parametara procesa/reakcije. Pri visokim temperaturama reakcije, proces je brži, ali se za

dostizanje visoke temperature mora upotrebiti neko od postojećih goriva. Najčešće se u ove svrhe koriste goriva fosilnog porekla, što je negativno sa ekološkog aspekta jer doprinosi povećanju emisije štetnih gasova u atmosferu. Osim temperature reakcije, postoje i drugi parametri od velikog značaja za prinos glavnog proizvoda (odnosno čijim se variranjem prinos u velikoj meri menja): brzina mešanja, količina katalizatora, molski udeo metanola i ulja, vreme reakcije, itd.

Cirkonijum(IV)-oksid je materijal koji, pre svega zbog svoje strukture i hemijske inertnosti, ima široku primenu u različitim oblastima industrije, i to u osnovnom obliku/neizmenjen ili dopiran. Sulfatima i fosfatima modifikovani cirkonijum(IV)-oksidi su kiseli i imaju povoljne strukturne i teksturalne osobine, pa se mogu upotrebiti kao efikasni katalizatori u industrijskim procesima izomerizacije *n*-alkana, kao i u proizvodnji biodizela iz sirovina sa visokim sadržajem vode i slobodnih masnih kiselina.

U ovoj disertaciji, obavljeno je istraživanje cirkonijum(IV)-oksida modifikovanog sulfatnim i fosfatnim grupama kao katalizatora u reakcijama izomerizacije *n*-alkana i transesterifikacije ulja. U cilju ispitivanja uticaja fizičko-hemijskih osobina katalizatora na prinos glavnih proizvoda u izabranim reakcijama, katalizatori su sintetisani iz različitih prekursora, pri različitim uslovima sinteze i promotorovani različitim kiselim grupama. Zatim je izvršena njihova kompletna karakterizacija, koja je obuhvatila određivanje teksturalnih, strukturnih, morfoloških i površinskih osobina katalizatora.

Katalizatori su ispitani u reakcijama izomerizacije *n*-pentana i *n*-heksana, a zatim su njihove fizičko-hemijske osobine dovedene u vezu sa aktivnostima (u slučaju izomerizacije i selektivnostima) u svim test reakcijama. Dobijeni ZrO₂ - bazirani materijali su takođe ispitani kao katalizatori u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja uz pomoć metanola, pri čemu su, u cilju određivanja optimalnih parametara procesa/reakcije pri upotrebi datog katalizatora varirani: vreme reakcije, temperatura, brzina mešanja, molski odnos ulja i metanola, maseni udeo katalizatora, i dr.

Imajući u vidu da je kao najveći nedostatak kiselinama modifikovanih cirkonijum(IV)-oksida kao katalizatora, navedena njihova brza deaktivacija (zbog (navodnog) otpuštanja kiselih grupa sa površine katalizatora), u ovoj disertaciji izvršeni su i testovi u cilju određivanja mogućnosti ponovne upotrebe katalizatora i to sa ili bez dodatne obrade/regeneracije između reakcionih ciklusa. Takođe je izvršeno i određivanje

masenog procenta/udela kiselih grupa koje katalizator otpušta u realnim reakcionim uslovima.

2. TEORIJSKI DEO



2.1. Goriva za industriju i saobraćaj

Dobijanje energije iz čoveku lako dostupnih izvora je proces, koji se usavršava već hiljadama godina i jedan je od glavnih nosilaca tehnološkog napretka. Korišćeni izvori energije su imali različite forme, počevši od drveta upotrebljavanog za kuvanje i grejanje, uglja za ranu metaluršku obradu, do moderne upotrebe najrazličitijih vrsta goriva u svim aspektima života čoveka.

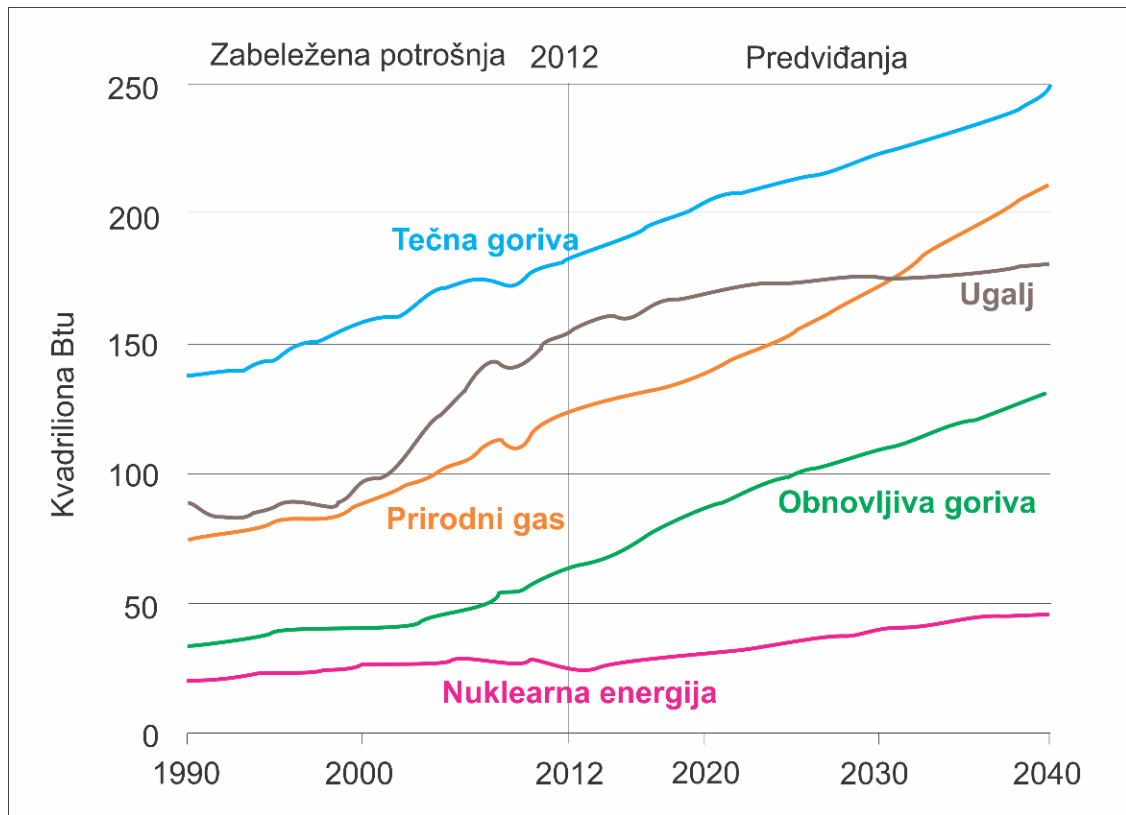
Izvori energije se mogu razvrstati u tri grupe:

1. **Fosilna goriva**, neobnovljivi izvori energije, formirani u toku geološkog razvitka zemlje, a uključuju: naftu, ugalj, prirodni gas, uljane škriljce, bitumen, itd.,
2. **Nuklearni izvori energije**, koji koriste cepanje jezgra atoma za dobijanje energije,
3. **Obnovljivi izvori energije**: biomasa, solarna energija, hidroenergija, geotermalna energija, energija vetra i talasa [1].

U poslednjih stotina godina, sa ubrzanom industrijalizacijom došlo je do naglog i velikog povećanja upotrebe goriva fosilnog porekla, pre svega zbog njihove dostupnosti i visokog energetske sadržaja, a uprkos velikom zagađenju životne sredine koje prouzrokuju. Upotreba fosilnih goriva je omogućila lako povezivanje udaljenih krajeva sveta, ubranu ekonomsku ekspanziju industrijalizovanih zemalja i bila primarni uzrok potrošački orijentisanih ekonomija i visokog životnog standarda stanovnika razvijenih zemalja. Ovo je dovelo do situacije u kojoj su industrijski najrazvijenije zemlje kao što su Sjedinjene Američke Države (sredinom 20 veka trošile čak 25% svetske proizvodnje nafte), Velika Britanija i Nemačka postale veliki uvoznici nafte od zemalja bogatih naftom. Veliki izvoznici nafte su bliskoistočne zemlje i neke afričke i južnoameričke zemlje (članovi Organizacije zemalja izvoznika nafte nazvane OPEC), a u novije vreme i Rusija i Indonezija. U poslednjih petnaest godina došlo je do naglog uvećanja potrošnje fosilnih goriva zemalja u razvoju, naročito Kine i Indije [2].

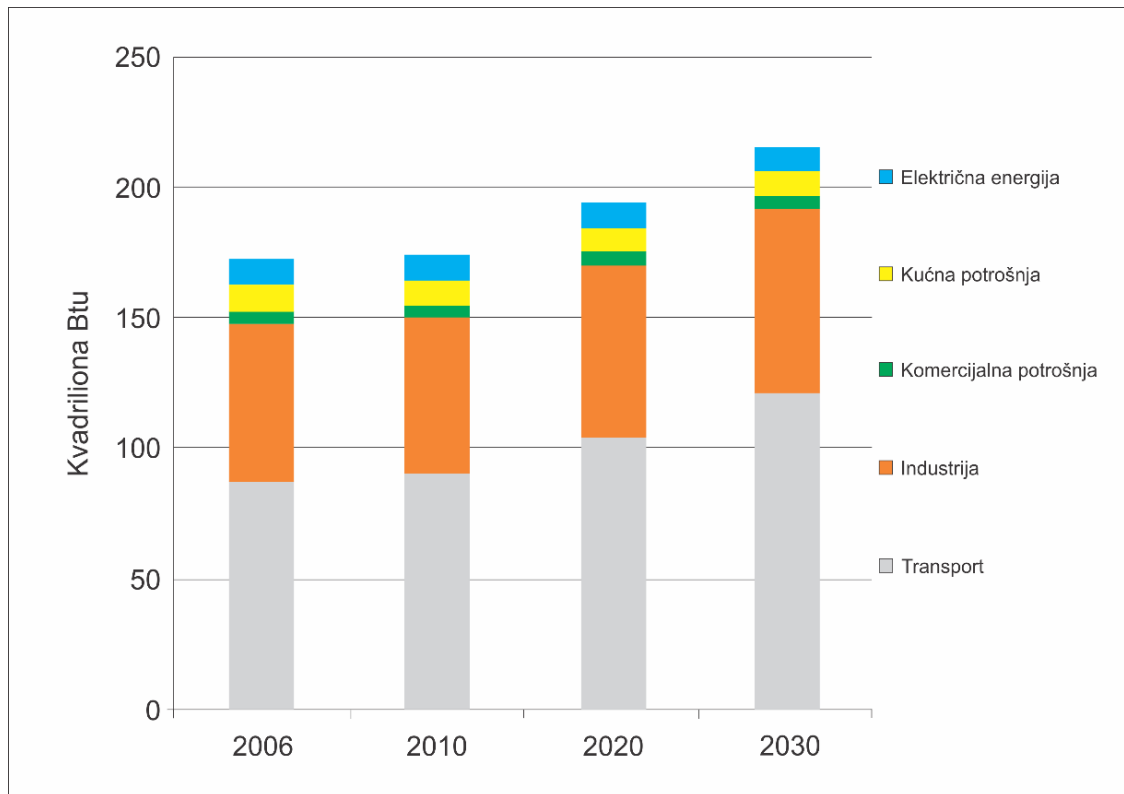
Iako naučna javnost sve češće upozorava na ekološku štetu koja se nanosi životnoj sredini sagorevanjem fosilnih goriva, i donosi brojne i sve strože ekološke propise vezane za njihovu upotrebu, goriva fosilnog porekla su i dalje najviše korišćena

goriva, a njihova potrošnja je u stalnom porastu, kao što se može videti na Slici 2.1. [2, 3].



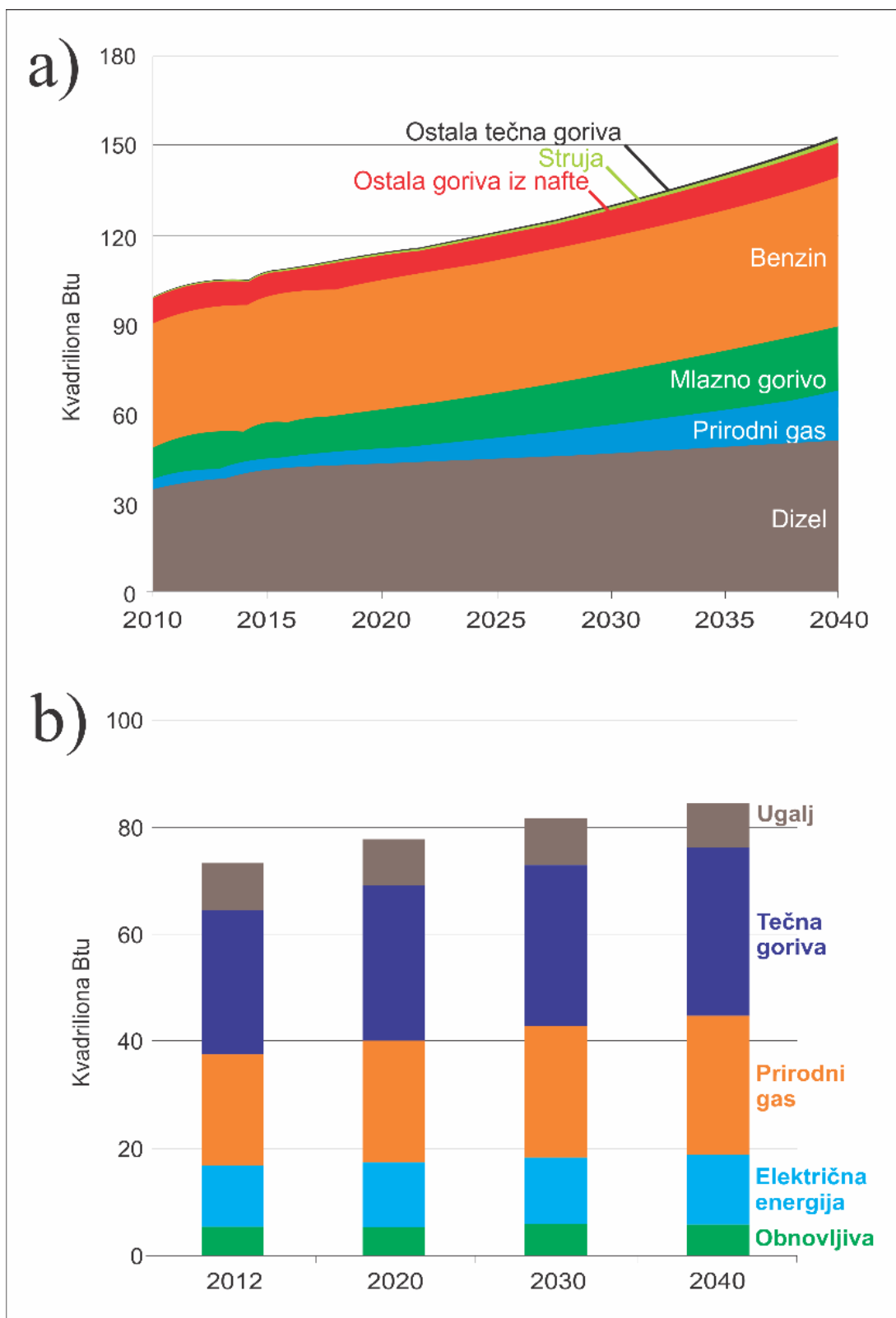
Slika 2.1. Ukupna svetska potrošnja energenata, od 1990 godine sa projekcijom do 2040 godine, u kvadrilionima Btu [3]

Smatra se da danas potrošnja tečnih fosilnih goriva obuhvata oko 30% ukupne potrošnje energije. Tečna fosilna goriva obuhvataju sve derivate nafte koji se koriste kao goriva u bilo koje svrhe. Najveći udeo u potrošnji tečnih fosilnih goriva imaju benzin i dizel, dok se u mnogo manjoj meri troše mlazno gorivo, petrolej, itd. Tečna fosilna goriva se koriste za dobijanje energije u razne svrhe, a najviše za različite vidove transporta i u industriji, kao što je prikazano na Slici 2.2. [4].



Slika 2.2. Svetska potrošnja tečnih goriva po sektorima [4]

Kao što se vidi sa Slike 2.2., više od 90% tečnih derivata nafte se potroši u industrijske i transportne svrhe, a stručnjaci predviđaju i dalji trend rasta njihove potrošnje. U transportnom sektoru, više od 96% energije dobije se iz benzina, dizela i mlaznog goriva, a samo vrlo mali procenat dolazi iz drugih izvora (Slika 2.3. a)). Što se tiče industrijske potrošnje energije, situacija je dosta drugačija. Sa Slike 2.3. b)) vidi se da tečna fosilna goriva i ovde imaju najveći udeo u potrošnji, ali je on ovde samo 35%, prirodni gas oko 29%, a električna energija oko 15%. Za razliku od transportnog sektora, ovde je značajan i udeo obnovljivih izvora energije u potrošnji [3, 4].



Slika 2.3. a) Energetska potrošnja svjetskog transportnog sektora po energetskom izvoru, sa projekcijama do 2040 godine, u kvadrilionima Btu; b) Energetska potrošnja industrijskog sektora industrijski razvijenih zemalja (članica OECD), sa projekcijama do 2040 godine u kvadrilionima Btu [3]

2.1.1. Benzin

Razvoj motora sa unutrašnjim sagorevanjem je započet u Nemačkoj krajem 19. veka. Početkom dvadesetog veka došlo je do naglog razvoja motora sa pogonom na benzin, što se vremenski poklopilo sa povećanim eksploatacijom nafte. Tako je do 1920 godine u SAD već bilo oko 9 miliona vozila sa pogonom na benzin [5]. Kao što se vidi u prethodnom poglavlju, benzin je jedno od najzastupljenijih goriva današnjice, a najviše se koristi u transportu, jer pokreće standardne motore sa unutrašnjim sagorevanjem.

2.1.1.1. Sastav i karakteristike

Benzin se dobija frakcionom destilacijom sirove nafte u rafinerijama. Osim benzina, u ovom procesu se iz nafte, zahvaljujući razlici u tačkama ključanja dobija još i dizel, kerozin, i mnogi drugi derivati nafte (Tabela 2.1.) [5].

Benzin ima sastav koji se može dosta razlikovati u zavisnosti od tipa nafte iz koje je dobijen i procesa izomerizacije, reforminga, tečnog katalitičkog krekovanja i drugih procesa kroz koje je prošao prilikom njegovog dobijanja iz sirovine. Uglavnom sadrži smešu alkana, alkena ($C_5 - C_{10}$) i cikloalkana, kao i manje količine aromatičnih jedinjenja [6]. Benzin može sadržati i nepoželjna jedinjenja (nečistoće) koje se dele na:

- sumporna jedinjenja kao što su: vodonik sulfid i merkaptani (tioli),
- kiseonična jedinjenja kao što su: alkil fenoli, tiofenoli i organske kiseline,
- jedinjenja azota,
- nezasićeni ugljovodonici [7].

Ova jedinjenja mogu imati različite negativne efekte: Loš miris, korozivni efekat, smanjenje oktanskog broja, stvaranje smole koja može da zapuši delove motora, itd. Postoji veliki broj hemijskih i industrijskih procesa koji su posvećeni utklanjanju ovih jedinjenja iz benzina [7].

S obzirom na pomenute varijacije u sastavu, benzin može imati i različite karakteristike. Karakteristike benzina koje utiču na njegov kvalitet kao goriva su:

- oktanski broj (OB),
- termička efikasnost,

- zapaljivost,
- sklonost ka stvaranju naslaga u motoru [5, 7].

Tabela 2.1. Derivati nafte dobijeni frakcionom destilacijom u rafineriji [5]

Frakcija	Destilacioni opseg (°C)	Broj atoma ugljenika
Gas	<20	C ₂ -C ₄ i cikloalkani
Etar	20-60	C ₅ -C ₆ i aromatična jedinjenja
Ligroin (laka nafta)	60-100	C ₆ -C ₇ i aromatična jedinjenja
Prirodni benzin	40-205	C ₅ -C ₁₀ i aromatična jedinjenja
Mlazno gorivo	105-265	C ₈ -C ₁₄ i aromatična jedinjenja
Kerozin	175-315	C ₁₀ -C ₁₆ i aromatična jedinjenja
Dizel 1	170-325	C ₉ -C ₁₈ i aromatična jedinjenja
Dizel 2	175-365	C ₁₀ -C ₂₀ i aromatična jedinjenja
Dizel 3	185-390	C ₁₂ -C ₂₄ i aromatična jedinjenja
Gasno ulje 1	>275	C ₁₂ -C ₇₀ i aromatična jedinjenja
Gasno ulje 2	>365	C ₂₀ -C ₇₀ i aromatična jedinjenja
Ulje za podmazivanje	nezapaljive tečnosti	Dugi lanci vezani za ciklične structure
Asfalt ili naftni koks	nezapaljive čvrste supstance	Policiklične strukture

Oktanski broj je najvažnija gorivna karakteristika benzina i predstavlja meru njegove otpornosti na preranu detonaciju (lupanje) u cilindru motora. Što je ova otpornost veća, veća je i energetska efikasnost goriva. Prerana detonacija u motoru dakle umanjuje energiju koja može biti razvijena u motoru, ali može da dovede i do preranog paljenja, koje je posledica kompresije nesagorelih gasova u cilindru, tako da oni dostignu tačku paljenja prerano, što obično za kratko vreme prouzrokuje ogromnu štetu na motoru [7, 8].

Po definiciji, oktanski broj je procenat izooktana (2,2,4-trimetilpentana) u smeši izooktana i *n*-heptana koji se u potpunosti slaže sa karakteristikama detonacije benzina. Tako benzin od 90 oktana odgovara detonacionim karakteristikama mešavine koja sadrži 90% izooktana i 10% *n*-heptana. Detonacione karakteristike se mere u laboratoriji u

specijalno opremljenim jednocilindričnim test motorima, po utvrđenim standardima. Oktanski broj zavisi od sastava benzina i može imati vrednosti od 0 do 100 [7- 9].

Termička efikasnost je povezana sa detonacijama u motoru i oktanskim brojem. Energetska efikasnost motora se povećava sa povećanjem kompresije. Ovo pak dovodi do povećane opasnosti od neželjenih detonacija. Optimalan benzin bi trebalo da dostigne visoku kompresiju bez prerane detonacije. Ovo zavisi od njegovih karakteristika, ali i od dizajna motora i kontrole paljenja. Najvišu termičku efikasnost postižu motori u kojima kompjuter kontroliše vreme/trenutak paljenja i odnos benzina i vazduha u smeši, i to u kombinaciji sa visokokvalitetnim benzinima [7, 8].

Zapaljivost je još jedna značajna karakteristika benzina. Zapaljivost benzina mora biti dovoljna da bi motor mogao da se pokrene na najnižoj propisanoj temperaturi. Ako zapaljivost nije dovoljna, motor će imati problema u pokretanju i biće sklon zastojsima. Suviše visoka zapaljivost prouzrokuje suviše veliku količinu pare koja može da zapuši pumpu.

Naslage u motoru mogu da utiču na efikasnost rada motora i emisiju gasova, a posledica su sastava benzina, tj. njegovog kvaliteta. Ove naslage se formiraju u karburatoru, injektorima benzina, ventilima, i komori za sagorevanje i to zbog previsokih temperatura sagorevanja, nepravilnosti u protoku, i nečistoća [8, 9].

2.1.1.2. Standardi kvaliteta benzina

Standardi kvaliteta benzina se odnose na njegove performanse u motorima, ali uključuju i određene ekološke (emisione standarde). Do sedamdesetih godina prošlog veka, većina standarda vezanih za benzin i druga goriva je bila isključivo odgovornost proizvođača i distributera. Danas, međutim, postoji grupa pravila i standarda koje postavljaju državne i međunarodne organizacije.

Među najranijim ograničenjima koja su postavljena rafinerijama je bilo smanjenje upotrebe tetraetil olova, jedinjenja koje je toksično, a u velikim količinama je dodavano benzinu radi povećavanja oktanskog broja. Trend pooštravanja propisa se nastavio do danas, naročito umanjnjem sadržaja materija, koje su štetna po okolinu ali uz održavanje kvaliteta (OB) benzina [10, 11].

Sadržaj benzena kao značajnog zagađivača, na primer, je smanjen na maksimalno 1% (Tabela 2.2.). Maksimalni dozvoljeni sadržaj olefina (alkena) se takođe stalno smanjuje, kao i sadržaj sumpora, koji sada mora biti ispod 10 ppm po evropskom standardu (Tabela 2.2.) [12]. Da bi se zadržao kvalitet benzina kao goriva, a ispoštovali sve oštriji standardi, proces dobijanja i rafinacije benzina je morao umnogome da bude izmenjen. Važeći evropski i američki standardi kvaliteta benzina su dati u Tabelama 2.2. i 2.3. [13, 14], respektivno.

Tabela 2.2. Važeći standard kvaliteta benzina u EU [13]

Parametar	Jedinica	Ograničenje	
		Minimum	Maksimum
Istraživački oktanski broj		95	—
Motorni oktanski broj		85	—
Pritisak pare u letnjem period	kPa	—	60
Destilacija:			
Procenat koji ispari na 100 °C	% v/v	46	—
Procenat koji ispari na 150 °C	% v/v	75	—
Sastav			
Alkeni	% v/v	—	18
Aromatični ugljovodonici	% v/v	—	35
Benzen	% v/v	—	1
Sadržaj kiseonika	% m/m	—	3,7
Oksigenati			
Metanol	% v/v	—	3
Etanol	% v/v	—	10
Isopropil alkohol	% v/v	—	12
Tercbutil alkohol	% v/v	—	15
Isobutil alkohol	% v/v	—	15
Etri sa pet ili više atoma ugljenika u molekulu	% v/v	—	22
Ostali oksigenati	% v/v	—	15
Sadržaj sumpora	mg/kg	—	10
Sadržaj olova	g/l	—	0,005

Poređenjem Tabela 2.2. i 2.3. može se zaključiti da se u Evropi i Americi kontrolišu sadržaji sličnih supstanci, ali da je evropski standard stroži, jer nalaže njihov niži sadržaj. Takođe, vidi se i da evropski standard obuhvata značajno veći broj supstanci čiji je sadržaj ograničen zakonom.

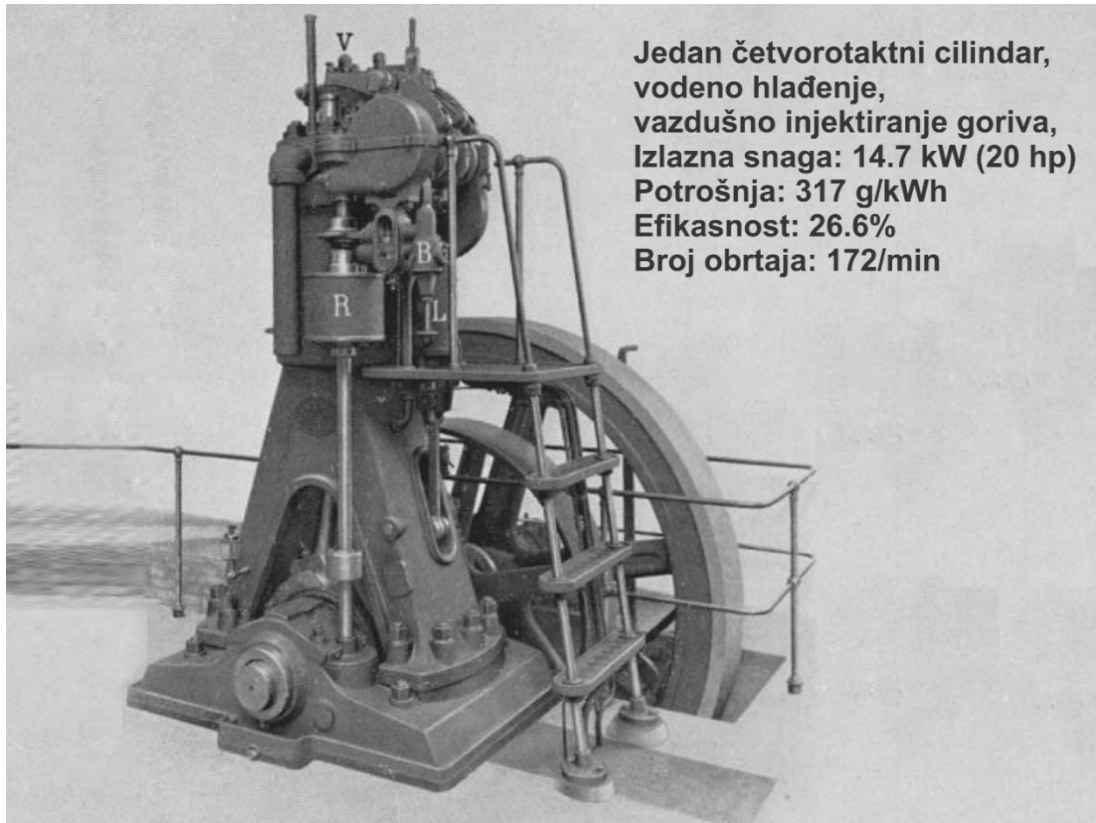
Tabela 2.3. Važeći standard kvaliteta benzina u SAD [14]

Karakteristika	Reformulisan benzin		Ostali benzini	
	Po galonu	Prosek	Po galonu	Prosek
Olovo	Ispod granice detekcije	-	Ispod granice detekcije	-
Sumpor, ppm, max	80 maks.	30	80	30
Zapalivost (letnje vreme)	Približno 48 kPa	-	54-62 kPa	-
Aromatična jedinjenja	25%	-	25%	-
Benzen	1,3 vol.%	0,95 vol.%	-	-
Ostali teški metali (mangan, itd.)	do/ispod granice detekcije	-	-	-
Toksični zagađivači vazduha iz mobilnih izvora 1	-	Umanjiti otrovne supstance za 330,000 tona do 2030	-	Umanjiti otrovne supstance za 330,000 tona do 2030
Toksični zagađivači vazduha iz mobilnih izvora 2	Benzen: 1,3 v.%	0,62 v.%	Rafinerija ili uvoznik ne sme da prekorači godišnji prosek od 1,3 v%	0,62 v%

2.1.2. Dizel

Prvi proizvod dobijen rafinisanjem sirove nafte, a koji je imao široku upotrebu je kerozin, korišćen uglavnom kao ulje za lampe. U to vreme (oko 1859. g.), na samom početku razvoja petrohemijske industrije, Rudolf Dizel je izumeo kompresioni motor koji je koristio prah uglja kao gorivo. Dizel je primetio da postoji velika količina tečnih nusproizvoda dobijanja kerozina iz nafte i da bi oni bili pogodni kao gorivo u njegovom motoru. Rudolf Dizel je redizajnirao motor tako da može da radi koristeći jednu od frakcija nafte kao gorivo, i pokrenuo prvi uspešni prototip 1895. godine. Dizel i njegovi

saradnici, kasnije i kompanija MANN su nastavili razvoj i poboljšavanje ovog tipa motora, a 1897. godine je motor patentiran u Velikoj Britaniji i Americi. Do danas ovaj tip motora, kao i gorivo koje koristi nose njegovo ime [15, 16].



Slika 2.4. Treći Dizelov test motor iz 1897. godine. [17]

Proces dobijanja dizela iz nafte je jednostavniji od procesa za dobijanje benzina, pa dizel u mnogim delovima sveta ima nižu cenu. Ova razlika u ceni se sve više izjednačava zbog uvođenja sve strožih ekoloških i standarda kvaliteta dizel goriva, naročito prelaskom na dizel sa ultra niskim sadržajem sumpora, što je dovelo do toga da je cena dizela u SAD, UK, Australiji i nekim drugim zemljama čak veća od cene benzina [18]. Treba napomenuti i da se, za razliku od benzina, dizel često koristi i kao gorivo za grejanje (mazut, ima sastav skoro identičan dizelu), pa se njegova cena zimi često uvećava. Dizel motori su jednostavniji, izdržljiviji i imaju višu energetska efikasnost u odnosu na motore koji rade na benzin [19].

2.1.2.1. Sastav i karakteristike

Slično benzinu, i sastav i karakteristike dizela, mogu biti različite i zavise od sastava nafte i procesa rafinacije. Uglavnom se dizel smatra za smešu ugljovodonika dobijenu iz nafte na temperaturama ključanja od 150 do 380 °C. Dizel se uglavnom sastoji iz alkana, cikloalkana i aromatičnih jedinjenja [20]. Gustina dizela je oko 0,85 kg/l, odnosno oko 18% veća od gustine benzina (0,72kg/l). Pri sagorevanju, dizel oslobađa energiju od oko 38,6 MJ/l, odnosno za oko 10% više od benzina (34,9 MJ/l) [21].

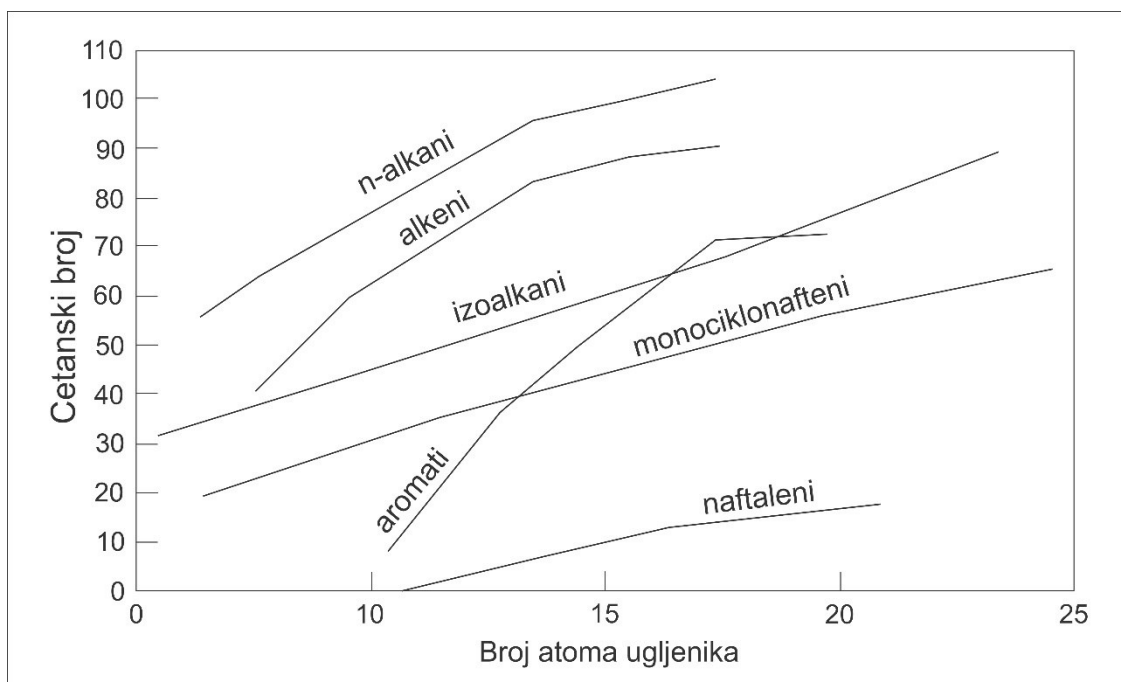
Karakteristike dizel goriva u smislu performansi motora i emisija u atmosferu:

- cetanski broj
- sadržaj aromata
- gustina
- sadržaj sulfata
- viskoznost
- niskotemperaturne osobine
- tačka paljenja [21, 22].

Cetanski broj je mera kašnjenja u paljenju goriva. Normalnom cetanu (*n*-cetan) je dodeljena vrednost cetanskog broja od 100, dok je heptametilnonanu dodeljena nominalna vrednost cetanskog broja od 15. Gorivo se testira u standardnom kompresionom motoru, a njegov cetanski broj određuje upoređivanjem kašnjenja u paljenju sa određenom mešavinom gore pomenutih referentnih goriva. Cetanski broj se izračunava na sledeći način:

$$\text{cetanski broj} = \% n\text{-cetana} + 0,15 \times \% \text{heptametilnonana} [22].$$

Viši cetanski broj znači da gorivo ima manje kašnjenje u paljenju, što umanjuje i procenat CO_x i nesagorelih ugljovodonika u emitovanim gasovima. Cetanski broj ugljovodonika koji se mogu naći u nafti je prikazan na Slici 2.5. [22]. Dakle, ugljovodonici koji imaju visok cetanski broj, te su stoga poželjni sastojci dizela, u što većem masenom udelu, su zasićeni (odnosno što manje nezasićeni) ugljovodonici dugog (što manje razgranatog) lanca.



Slika 2.5. Cetanski broj različitih vrsta ugljovodonika [19]

Sadržaj aromata u dizelu podrazumeva aromatična jedinjenja sa jednim ili više prstenova, kao i poliaromatična jedinjenja. Visok sadržaj aromata uzrokuje povećanu emisiju nesagorelih ugljovodonika, NO_x i drugih štetnih materija. Pored toga, aromatična jedinjenja (naročito ona sa malim prstenom) imaju negativan uticaj na cetanski broj smeše (dizela), pa su i iz ovog razloga nepoželjni [19].

Gustina je bitna osobina goriva jer utiče na vreme koje je potrebno da se dovoljna količina goriva ubrizga u cilindar. Pronalaženje optimalne gustine je važno, jer vreme ubrizgavanja utiče na emisiju NO_x i CO_x , (za)ostatak nesagorelih ugljovodonika, itd. Mali poremećaj u gustini dizela može imati jako negativne posledice po motor, naročito ako se loše gorivo dugo koristi.

Sadržaj sumpora u dizelu, kao i u benzinu, potiče iz sirove nafte i ima negativan uticaj po životnu sredinu jer sagorevanjem daje SO_2 , koji se dalje oksiduje u sulfate i sa vodom iz atmosfere formira kisele kiše. Sumpor u dizelu može da potiče i iz aditiva (kao kod benzina) [22].

Viskoznost goriva ima veliki uticaj na pumpu i sistem ubrizgavanja goriva. Ako je viskoznost previše velika, neće doći do dovoljne atomizacije goriva u cilindru, što će dovesti do slabog sagorevanja, a time i gubitka energije i efikasnosti motora, praćenog povećanim emisijama CO_x i ugljovodonika. Ako je viskoznost suviše niska, atomizovano

gorivo će popuniti samo jedan deo cilindra, što dovodi do problema sličnih onima iz prethodnog slučaja [19, 22].

Niskotemperaturne osobine ukazuju na ponašanje dizel motora po hladnom vremenu, kao jedne od najbitnijih osobina ovih motora. Naime, jedina veća mana dizela u odnosu na benzin su problemi pri paljenju i radu motora na nižim temperaturama, koji su kod dizel motora izraženiji nego kod benzinskih. U različitim delovima sveta i prema različitim standardima, mere se različite niskotemperaturne osobine goriva. Ovde se pre svega misli na tzv. tačku magljenja i tačku ubrizgavanja. Tačka magljenja je temperatura na kojoj u tečnom dizelu počinje da se formira vosak, koji može da zapuši filtere i cevi u motoru. Tačka magljenja je viša za goriva/dizel koje sadrže više alkana. Tačka ubrizgavanja se uglavnom definiše kao temperatura ispod koje gorivo počinje da gubi osobine tečnosti, te ne može da prođe kroz ubrizgavač [9, 12].

Tačka paljenja je temperatura do koje gorivo mora biti zagrejano da bi se dobila zapaljiva smeša para goriva i vazduha iznad površine tečnog goriva. Ova osobina nema uticaja na rad motora i emisije gasova, već je bitna samo radi sigurnosti u manipulisanju gorivom. Ako je tačka paljenja suviše niska to može dovesti do paljenja i eksplozije dok se gorivo prevozi ili skladišti [9, 12].

2.1.2.2. Standardi kvaliteta dizela

S obzirom na to da je dizel (mnogo) osetljiviji i stvara veće probleme na niskim temperaturama u poređenju sa benzinom, važeći evropski standard definiše karakteristike kvaliteta za šest grupa dizela razvrstanih po klimatskim uslovima, i čak deset grupa dizela razvrstanih po tipu vozila. Postoji specifikacija čak i za dizel koji se koristi u arktičkim uslovima, a svaka zemlja evropske unije ima definisane standarde letnjeg i zimskog dizela. Evropski dizel standardi su isuviše obimni da bi ovde bili navedeni, pa je samo osnovni evropski standard prikazan u Tabeli 2.4. Za razliku od evropskog, američki standard (primenjuje se u SAD i još nekim zemljama) koji je prikazan u Tabeli 2.5., uvodi uglavnom ograničenja sadržaja sumpora, a tipovi dizela su razvrstani po tipu vozila kome su namenjeni (npr. za brodove, teretne kamione, poljoprivredne mašine, itd.) [23, 24].

Tabela 2.4. Standardi kvaliteta dizela u EU [13]

Karakteristika	Jedinica	Ograničenje	
		Minimum	Maximum
Cetanski broj		51	—
Gustina na 15 °C	kg/m ³	—	845
Destilacija: 95 % v na temperaturi od:	°C	—	360
Policiklični aromatični ugljovodonici	% m	—	8
Sadržaj sumpora	mg/kg	—	10
MEMK sadržaj — EN 14078	% v	—	7,03

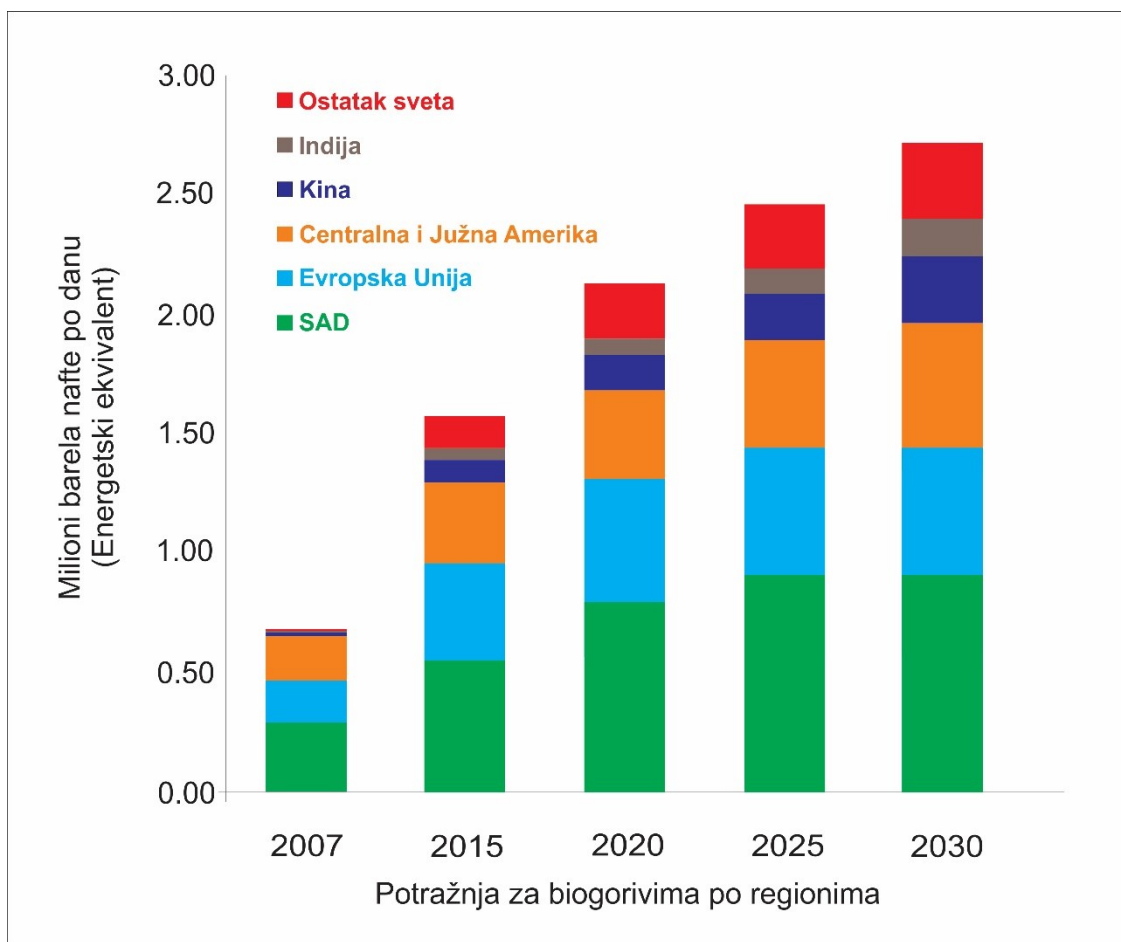
Tabela 2.5. Tipovi dizela i standardi kvaliteta u SAD [14]

Standard	Opis	Sadržaj sumpora (max, ppm)
Tip 1-D S15	Lako destilovano gorivo za upotrebu u dizel motorima sa	15
Tip 1-D S500	čestim i velikim promenama u brzini i tovaru ili kada su u	500
Tip 1-D S5000	pitanju abnormalno niske temperature. Veća zapaljivost od dizela tipa 2.	5000
Tip 2-D S15	Srednje destilovano gorivo za opštu upotrebu u dizel	15
Tip 2-D S500	motorima, posebno ako se radi o velikom tovaru i pri	500
Tip 2-D S5000	uniformnim brzinama, ili u dizel motorima koji ne zahtevaju visoku zapaljivost ili druge osobine dizela tipa 1.	5000
Tip 4-D	Teško destilovano gorivo ili mešavina destilata i zaostalog ulja, za upotrebu u dizel motorima pri malim i srednjim brzinama, pri uglavnom uniformnim brzinama i teretima.	

2.1.3 Biogoriva: biodizel i bioetanol

Kao što se može videti iz poglavlja 2.1. svetska potražnja za tečnim gorivima je u stalnom porastu, a kapacitet za ubrzano eksploataisanje tradicionalnih izvora fosilnih goriva se sve više smanjuje. Ovo dovodi do nesigurnosti u dostupnosti i ceni nafte. Treba imati u vidu i da su fosilna goriva ograničen (neobnovljiv) resurs, i različita ispitivanja pokazuju da će sirove nafte nestati za najviše 100 godina, a maksimum proizvodnje će biti dostignut najkasnije 2035 godine [25]. U razvijenim zemljama sve je vidljiviji zaokret ka gorivima dobijenim iz biomase koja su obnovljiva, imaju približnu energetska vrednost, znatno manje oštećuju životnu sredinu, a i cenom se sve više približavaju fosilnim gorivima.

Veliko povećanje proizvodnje biogoriva se dogodio u periodu od 2006 do 2007 godine, kada je njihova proizvodnja povećana za 37%. U poslednje dve godine, zbog novih zakona u SAD i Evropi koji daju visoke subvencije za proizvodnju biogoriva, očekuje se novi veliki porast u proizvodnji, i projekcije govore da bi do 2030. godine, tečna biogoriva trebalo da imaju udeo od bar 5% u transportnom sektoru [26]. Slika 2.6. pokazuje trend rasta potražnje za biogorivima po regionima. Vidi se da su SAD najveći potrošač biogoriva, zatim slede Evropska Unija i zemlje Centralne i Južne Amerike (Brazil je veliki proizvođač biodizela) [26, 27].

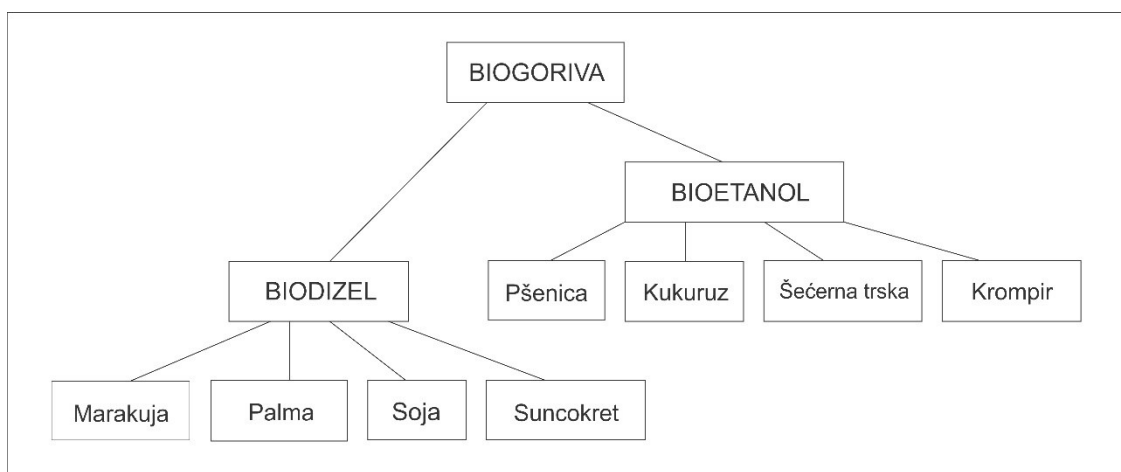


Slika 2.6. Potražnja za biogorivima po regionima [28]

Po definiciji, biogoriva su tečna ili gasovita goriva za transport koja su u najvećoj meri proizvedena iz biomase. Tečna biogoriva su: etanol, metanol, biodizel i Fischer-Tropchov dizel, a gasna biogoriva su vodonik i metan. Biogoriva se najviše koriste u vozilima (transport), a manji deo se koristi i za proizvodnju električne energije [27].

Najveća razlika između biogoriva i goriva dobijenih iz nafte je njihov sadržaj kiseonika. Biogoriva imaju od 10 do 45% masenih kiseonika, dok fosilna goriva praktično ne sadrže kiseonik. Zbog toga se hemijske osobine ove dve grupe goriva dosta razlikuju. Ovo prouzrokuje pre svega razlike u gustini i viskoznosti što dovodi do mnogih problema u smislu potrebe za skupom modifikacijom postojećih motora ili razvijanjem potpuno novih sistema, koji će pogodovati biogorivima, a ne gorivima fosilnog porekla [10].

Međutim, trenutno postoje dva tečna biogoriva koja mogu da, u velikoj meri, zamene fosilna goriva u transportu i to bez modifikacija motora, a to su: bioetanol kao zamena benzinu i biodizel kao zamena dizelu (Slika 2.7.) [10].



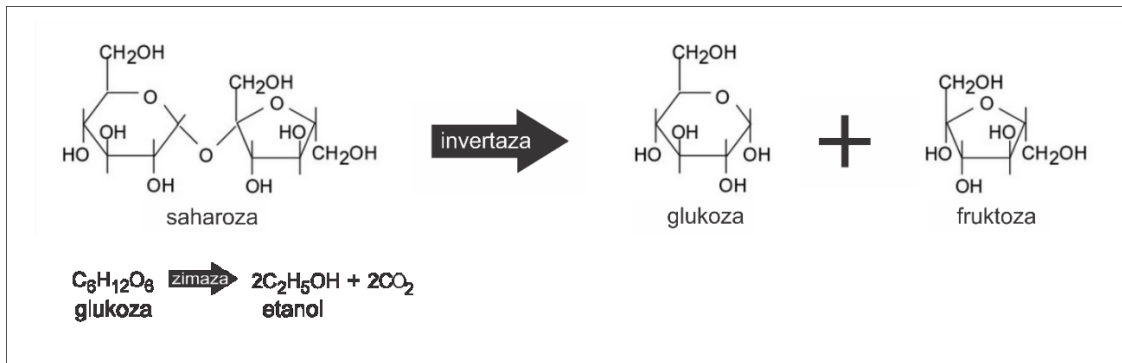
Slika 2.7. Tečna biogoriva korišćena u transportu i sirovine iz kojih se dobijaju [29]

Bioetanol je najrasprostranjenije tečno biogorivo. Dobija se iz biljaka bogatih šećerom (Slika 2.7.), i to tako što se ugljeni hidrati (hemiceluloza i celuloza) iz biomase hidrolizom prevode u šećere. Zatim se prosti šećeri anaerobnim procesom fermentacije, najčešće uz pomoć kvasaca prevode u etanol. Vrednost određene biomase kao izvora etanola se meri lakoćom i efikasnošću procesa fermentacije. Najpoželjnije biomase su šećerna trska i kukuruz, jer sadrže velike količine saharoze, čija je obrada daleko jeftinija u odnosu na celulozu koja ima kristalnu strukturu. Proces prevođenja saharoze u etanol prikazan je na Slici 2.8. Najpre enzim invertaza iz kvasca hidrolizuje saharozu, pri čemu nastaju glukoza i fruktoza, a zatim zimaza iz kvasca pretvara glukozu i fruktozu u etanol (Slika 2.8.) [29].

Etanol se kao gorivo koristi najviše u mešavini sa benzinom. Bioetanol u mešavini sa benzinom u udelu od 5%, prema standardu evropske unije EN228, može da se koristi u svim motornim vozilima bez ikakve modifikacije. Mnogi standardi podižu ovaj procenat na 10%. Sa određenim izmenama na motoru, procenat etanola se može povećati na 85% (E85) [30].

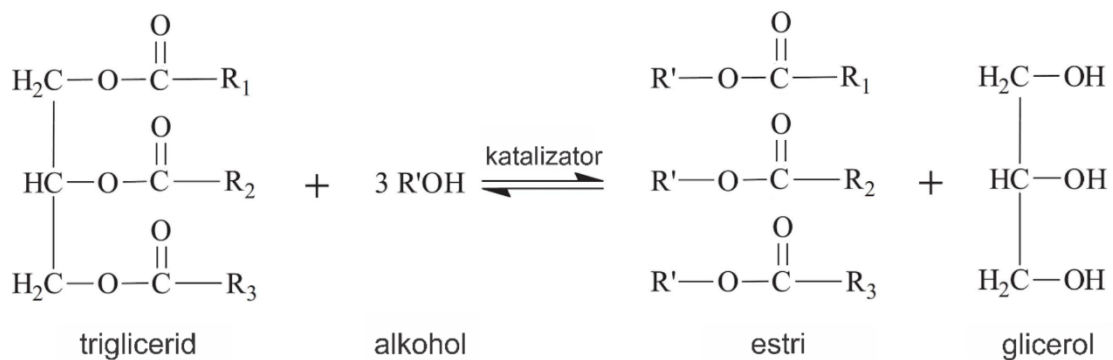
Biodizel je naziv koji se koristi za smešu estara masnih kiselina (MEMK) koja je dobijena reakcijom triglicerida (biljnih ulja i/ili životinjskih masti) sa alkoholom (najčešće metanolom) u procesu transesterifikacije (Slika 2.9.). Još je Rudolf Dizel razmatrao upotrebu biljnih ulja za pokretanje njegovog kompresionog motora, ali je naišao na probleme zbog prevelike viskoznosti ulja i visokog sadržaja kiseonika. Transesterifikaciona reakcija se upotrebljava da bi se dobilo gorivo koje je po fizičko –

hemijskim osobinama sličnije dizelu fosilnog porekla, pa se može koristiti u kompresionim motorima bez modifikacija [30, 31].



Slika 2.8. Prevođenje saharoze u etanol [29]

U reakciji se gotovo uvek koristi katalizator, u industriji najčešće NaOH ili KOH, a kao proizvod se osim biodizela, dobija i glicerol. Transesterifikacija je relativno jeftin način da se od velikih, razgranatih i kiseonikom bogatih molekula triglicerida dobiju jednolančani molekuli koji su po strukturi sličniji fosilnom dizelu, pa tako pogoduju upotrebi u dizel motorima.



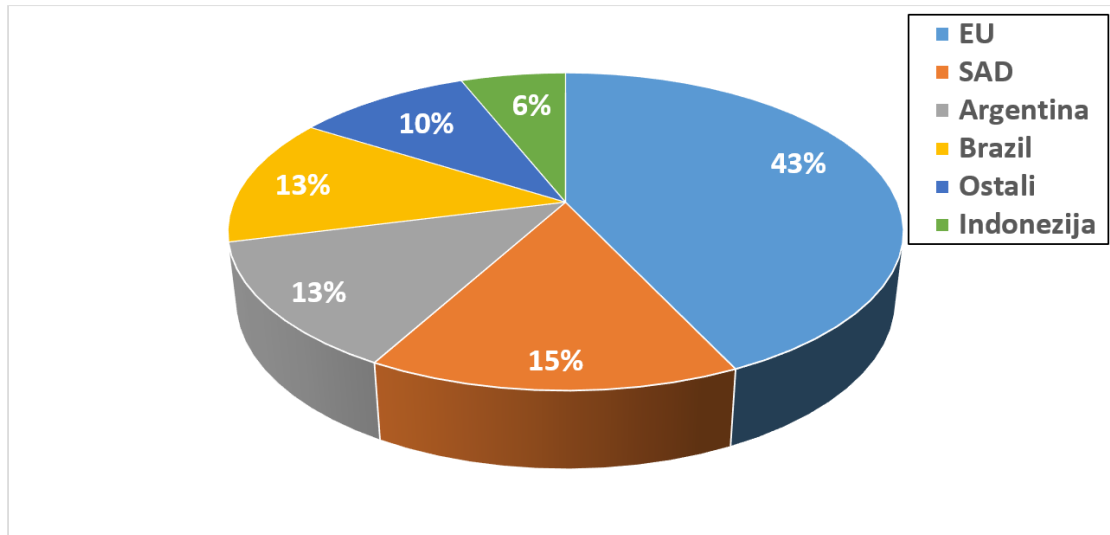
Slika 2.9. Dobijanje biodizela transesterifikacijom triglicerida

Kao što se vidi sa Slike 2.7., najvažnije sirovine za proizvodnju biodizela su soja, uljana repica, palmino ulje i suncokretovo ulje. Sastav biodizela zavisi u prvom redu od sirovine iz koje se dobija, i različit je u odnosu na fosilni dizel, iz čega proizilazi i niz razlika u fizičkim i hemijskim karakteristikama dva tipa goriva. Biodizel, na primer daje

nešto manju energiju u motoru što uzrokuje veću potrošnju, ali ima i niz prednosti u odnosu na fosilni dizel, a to su:

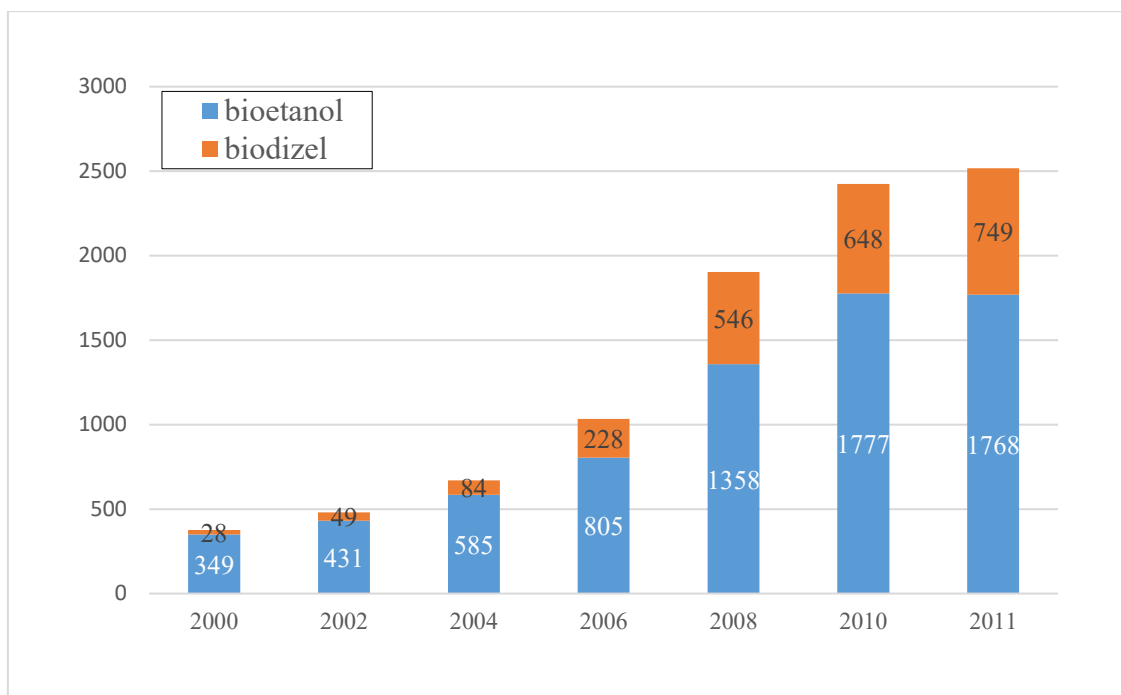
- niži sadržaj sumpora i aromatičnih jedinjenja, što uzrokuje i niže emisije većine otrovnih gasova,
- višu tačku paljenja što znači da je sigurniji za skladištenje,
- odlično podmazuje, što je posebno važno zbog sve manjeg dozvoljenog sadržaja sumpora - dizel vrlo malo podmazuje, a dodatak 1-2% biodizela rešava problem,
- biorazgradljiv je,
- dobija se iz obnovljivih izvora, a time se smanjuje zavisnost od fosilnih goriva i povećava razvoj ruralnih područja [31].

O fizičko-hemijskim svojstvima biodizela i njihovom poređenju sa fosilnim dizelom biće više reči u sledećem poglavlju. Biodizel se najviše proizvodi u Evropskoj uniji i SAD (Slika 2.10.), što je razumljivo s obzirom na visoke subvencije koje se u ovim zemljama izdvajaju za njegovu proizvodnju i korišćenje [31].



Slika 2.10. Udeo u svetskoj proizvodnji biodizela [32]

Na Slici 2.11. prikazano je poređenje u potrošnji bioetanola i biodizela kao goriva u transportu. Sa Slike 2.11. se vidi da je bioetanol daleko više upotrebljavano gorivo, ali i da korišćenje biodizela pokazuje veći trend rasta (2000. godine imao udeo manji od 10%, dok je već 2011. godine taj udeo porastao na skoro 30%) [32].



Slika 2.11. Svetska potrošnja bioetanol i biodizela kao goriva [32]

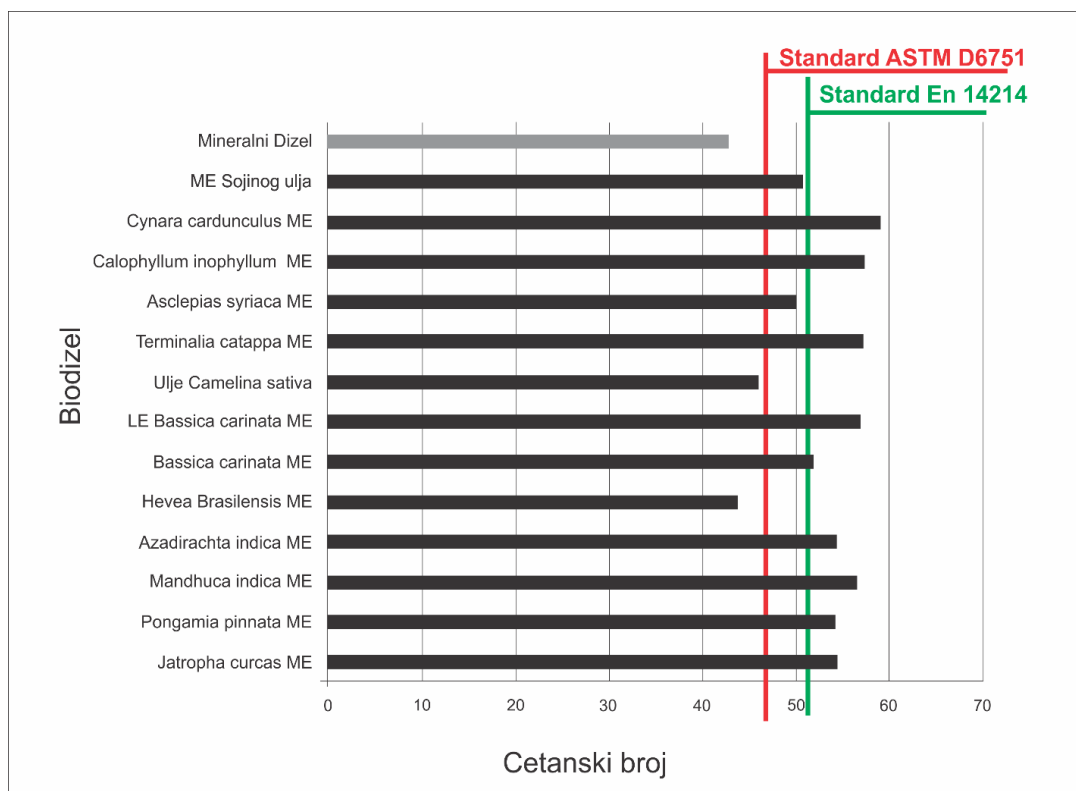
2.1.3.1. Fizičko-hemijske i gorivne karakteristike i standardi kvaliteta biodizela

Proces proizvodnje biodizela zavisi od mnogo faktora, pa se zbog toga dobijena goriva razlikuju po sastavu i karakteristikama. Ipak pošto se upotrebljavaju za sagorevanje u dizel motorima, neki standardi koji se tiču njihovih fizičkih i gorivnih karakteristika moraju biti ispoštovani. Samo biodizel koji zadovoljava sve parametre standarda koji je na snazi u datom regionu, može biti korišćen. Najkorišćeniji su evropski standard EN 14214 i američki standard ASTM D6751, a njihove specifikacije su prikazane u Tabeli 2.6. Vidi se da su zahtevane karakteristike uglavnom bliske po vrednostima, ali i da je evropski standard ipak stroži u mnogim parametrima [28, 32].

Cetanski broj

Cetanski broj (CB) je osnovna mera kvaliteta bilo kog dizel goriva. Definicija cetanskog broja data je u naslovu 1.1.2.1. Po standardu EN 1421, minimalni CB biodizela je 51 (Tabela 2.6.). Biodizeli uglavnom imaju veći CB od fosilnog dizela, kao što se vidi sa Slike 2.12. Sastav metil estara masnih kiselina (MEMK) diktira CB vrednosti biodizela, a pošto biodizeli dobijeni iz različitih sirovina imaju različiti masnokiselinski

sastav, imaće i različit CB. Sa Slike 2.12. vidi se da većina nabrojanih biljaka daje MEMK sa CB koji prelazi američki standard, ali dobar deo njih ne zadovoljava zahteve Evropske Unije. Sojino ulje, koje se u SAD u velikim količinama koristi za proizvodnju biodizela, na primer, daje MEMK čiji je CB isuviše mali da bi se mogao koristiti kao gorivo bez dodatnih modifikacija (Slika 2.12.). Što je kiselinski ostatak MEMK duži, a estar zasićeniji, veći je i CB (Tabela 2.7.) [33, 34].



Slika 2.12. Cetanski broj metil estara dobijenih iz različitih biljnih ulja [35]

Vrednost CB u velikoj meri zavisi od oksidacionog stanja pa odatle potiču velike razlike u Tabeli 2.7. Ne postoji značajna razlika u CB između estara dobijenih uz pomoć etanola i metanola, dok upotreba razgranatih alkohola (2-etilheksil alkohola), paradoksalno, uvećava CB. Ovo se objašnjava povećanjem dužine lanca [36, 37].

Tabela 2.6. Specifikacije biodizela po standardu EN 14214 i ASTM D6751 [33]

Broj	Karakteristika	Jedinica	ASTM 6751	EN 14214
1	Kalcijum + magnezijum	ppm($\mu\text{g/g}$)	5 maks.	6 maks.
2	Tačka paljenja (zatvorena posuda)	$^{\circ}\text{C}$	93 min	101 min
3	Kontrola alkohola:			
	(1) Sadržaj metanola	masenih %	0,2 maks.	0,2 maks.
	(2) Tačka paljenja	$^{\circ}\text{C}$	130 min	/
4	Voda i sediment	zapreminskih %	0,05 maks.	0,05 maks.
5	Kinematska viskoznost na 40°C	mm^2/s	1,9-6,0	3,5-5,0
6	Sulfonovan pepeo	masenih %	0,02 maks.	0,02 maks 0,001
7	Sumpor	masenih % (ppm)	0,0015 maks.	maks.
8	Korozija bakarne trake		3 maks.	1 maks.
9	Cetanski broj		47 min	51 min
10	Tačka magljenja	$^{\circ}\text{C}$	Potrebna	/
11	Ugljenični ostatak	masenih %	0,05 maks.	0,3 maks.
12	Kiselinski broj	mg KOH/g	0,5 maks.	0,5 maks.
13	Propustljivost hladnog natapanja	Sekundi	360 maks.	/
14	Slobodni glicerol	masenih %	0,02 maks.	0,02 maks
15	Ukupni glicerini	masenih %	0,240 maks.	0,25 maks 0,001
16	Sadržaj fosfora	masenih %	0,001 maks.	maks.
17	Destilaciona temperatura	$^{\circ}\text{C}$	360 maks.	/
18	Natrijum+kalijum	ppm($\mu\text{g/g}$)	5 maks.	5 maks.
19	Oksidaciona stabilnost	H	3 min.	6 min. 0,860-
20	Gustina (15°C)	g/cm^3	/	0,900
21	Ukupno zagađenje	mg/kg	/	24 maks
22	Sadržaj estara	masenih %	/	96,5 min.
23	Sadržaj monoglicerida	masenih %	/	0,8 maks.
24	Sadržaj diglicerida	masenih %	/	0,2 maks.
25	Sadržaj triglicerida	masenih %	/	0,2 maks.
26	Jodni broj	/	/	120 maks.
27	Sadržaj metil linoleata	masenih %	/	12 maks.
28	Polinezasićenost (4 ili više veza)	masenih %	/	1 maks.

Tabela 2.7. Cetanski broj MEMK koji su česti sastojak biodizela [36]

Broj	Metil estar	Cetanski broj
1	Laureat (C _{12:0})	62,0 ± 4,7
2	Miristat (C _{14:0})	69,5 ± 3,8
3	Palmitat (C _{16:0})	81,2 ± 7,1
4	Palmitoleat (C _{16:1})	53,8
5	Stearat (C _{18:0})	88,6 ± 10,6
6	Oleat (C _{18:1})	62,4 ± 5,9
7	Linoleat (C _{18:2})	42,1 ± 3,9
8	Linolenat (C _{18:3})	32,2
9	Erukat (C _{22:1})	76

Niskotemperaturne osobine

Ovo su osobine koje opisuju ponašanje goriva na niskim temperaturama i obuhvataju tačku magljenja i tačku ubrizgavanja, što je detaljnije objašnjeno u naslovu 1.1.2.1 Ove osobine su rezultat kristalizacije i kao takve zavise od tačke topljenja i rastvorljivosti goriva. Što MEMK imaju duže kiselinske ostatke, njihova tačka topljenja je viša. To znači da biodizeli koji se sastoje iz dužih MEMK imaju lošije niskotemperaturne osobine. Što je veći sadržaj nezasićenih MEMK u smeši, niže su tačke topljenja i gorivo ima bolje niskotemperaturne osobine. Jasno je dakle da i niskotemperaturne osobine zavise od sirovina iz kojih se proizvodi biodizel (Tabela 2.8.). Iz Tabele 2.8. se vidi značajna promena temperature magljenja (tačka magljenja) od -6 °C za MEMK dobijen iz Marakuje do 13 °C za MEMK dobijen iz goveđe masti [38, 39].

Tabela 2.8. Tačke magljenja biodizela dobijenih iz različitih sirovina i njihov masnokiselinski sastav [38, 39].

Broj	Ulje/mast	Sadržaj metil estara (masenih %)						Tačka magljenja	
		C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	Ostali	K	°C
1	Goveđa mast	23,9	17,5	43,9	2,3	0,1	12,3	286	13
2	Palma	39,5	4,1	43,2	10,6	0,2	2,4	283	10
3	Suncokret	6,1	4,2	24	63,5	0,4	1,8	274	1
4	Soja	10,7	3,2	25	53,3	5,4	2,5	272	-1
5	Laneno seme	6,7	3,7	21,7	15,8	52,1	0	268	-5
6	Maslina	10,7	2,6	78,7	5,8	0,7	1,5	268	-5
7	Šafranika	6,4	2,2	13,9	76	0,2	1,3	267	-6
8	Marakuja	4,3	1,9	61,5	20,6	8,3	3,1	267	-6

Oksidativna stabilnost

Biodizel je zbog različitog hemijskog sastava podložniji oksidaciji nego dizel fosilnog porekla. Dizel se sastoji uglavnom od nerazgranatih zasićenih i aromatičnih ugljovodonika, dok biodizel ima estarske grupe, a često i značajne količine nezasićenih masnokiselinskih ostataka. Karbonilne grupe i dvostruke C-C veze su lako podložne oksidaciji i uzrok su oksidativne nestabilnosti biodizela. Po pravilu, biodizeli koji sadrže veće količine nezasićenih masnih kiselina imaju nižu oksidativnu stabilnost [40].

Osim masnokiselinskog sastava biodizela, postoji još faktora koji mogu da utiču na njegove oksidativne osobine. Izloženost vazduhu i povišena temperatura, očigledno, promovišu oksidaciju. Visoka kiselost biodizela takođe favorizuje oksidaciju jer su kiseline inicijatori i katalizatori procesa. Joni Fe^{2+/3+} i Cu²⁺ takođe katalizuju oksidaciju, a vlaga (biodizel sadrži 15 do 25 puta više vode od fosilnog dizela) obezbeđuje prisustvo povoljnog rastvarača. Drugi bitni faktori su svetlost, prisustvo peroksida, antioksidanasa, itd [41].

Proizvodi oksidacije biodizela uključuju alifatične alkohole, aldehide, organske kiseline kratkog lanca, polimere, itd. Većina ovih proizvoda ima negativan efekat na osobine biodizela, jer dovodi do formiranja naslaga u nekim delovima motora, a posebno u filterima, što prouzrokuje kvarove [41].

Viskoznost

Jedan od glavnih razloga nemogućnosti upotrebe nemodifikovanih biljnih ulja kao goriva u dizel motorima je njihova previsoka viskoznost, što uzrokuje probleme u toku atomizacije goriva posle ubrizgavanja u komoru motora. Biodizeli imaju 8 do 10 puta manju viskoznost od ulja od kojih potiču. Uprkos tome, biodizeli i dalje imaju veću viskoznost nego fosilni dizel, a ovo može da izazove probleme kao što je uvećani pritisak prilikom ubrizgavanja goriva pre paljenja [42, 43]. Po EN 14214, minimalna kinematska viskoznost biodizela na 40°C je 3,5-5,0 mm²/s (Tabela 2.6.) [33]. Osim od temperature, viskoznost zavisi i od masnokiselinskog sastava biodizela. Moguće je predviđanje viskoznosti biodizela u zavisnosti od njegovog sastava i temperature, pošto je svakom MEMK dodeljena određena standardna kinematska viskoznost u odnosu na temperaturu (Tabela 2.9.) [44]. Iz Tabele 2.9. se može zaključiti da se viskoznost MEMK povećava sa dužinom lanca i nivoom zasićenosti.

Mazivost

Obavezna desulfurizacija tečnih goriva u cilju zaštite životne sredine vremenom postaje sve zahtevnija. Osim sumpora, u procesima njegovog uklanjanja, izdvajaju se i mnoga druga polarna jedinjenja. Nastalo gorivo ima umanjenu mazivost, što ima negativan efekat na ubrizgivače goriva, pumpe i druge delove motora. Biodizel ima veću mazivost koja je posledica njegovog masnokiselinskog sastava. Prisustvo nezasićenih MEMK poboljšava mazivost goriva [45, 46].

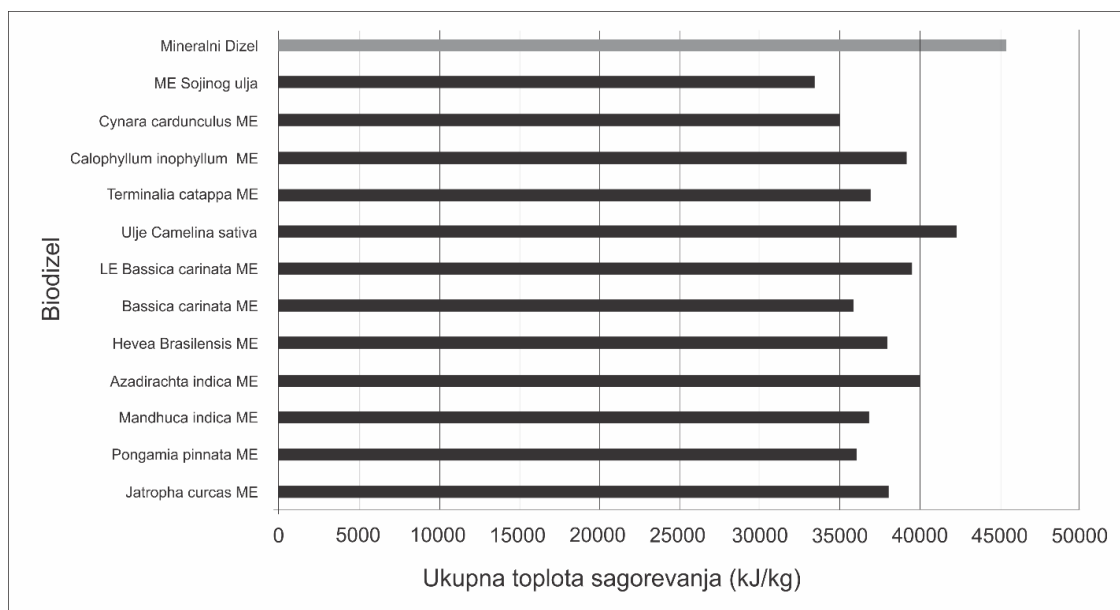
Zbog toga je biodizel povoljan za održavanje motora u dobrom stanju i smatra se da udvostručava vek trajanja motora u poređenju sa standardnim niskosumpornim dizelom. Biodizel se koristi kao dodatak (aditiv) koji poboljšava mazivost niskosumpornog dizela. Istraživanja su pokazala da samo 1% biodizela poboljšava mazivost dizela za 30% [45, 46].

Tabela 2.9. Kinematska viskoznost nekih MEMK na različitim temperaturama [44]

MEMK	Temperatura (°C)											
	20	37,8	40	60	70	98,9	20	37,8	60	75	80	98,9
	Kinematska viskoznost (mm ² /s)						Gustina (g/ml)					
C _{8:0}	1,59	1,21	1,2	0,91	0,82	0,62	0,878	0,862	0,842	0,829	0,824	0,809
C _{10:0}	2,44	1,77	1,7	1,28	1,13	0,83	0,873	0,858	0,840	0,827	0,820	0,807
C _{12:0}	3,54	2,49	2,3	1,72	1,5	1,07	0,869	0,855	0,838	0,826	0,82	0,807
C _{14:0}	5,20	3,46	3,2	2,32	1,95	1,36	0,867	0,853	0,836	0,825	0,82	0,807
C _{16:0}		4,69	4,3	2,99	2,5	1,7		0,852	0,835	0,825	0,820	0,807
C _{18:0}		5,88	5,6	3,67	3,11	2		0,852	0,836	0,824	0,82	0,808
C _{18:1}	7,23		4,5		2,6		0,875	0,86				
C _{18:2}	5,58		3,6		2,25		0,890	0,875				
C _{18:3}	4,84		3,3		2,09							
C _{22:1}	12,5		7,2		3,92							

Toplotna vrednost

Još jedna važna osobina goriva je njihov energetska sadržaj. Toplotna vrednost se određuje na različite načine, a najčešće se meri ukupna toplota sagorevanja (UTS). Postoje jednačine koje omogućavaju računanje UTS biodizela ako se zna njihova gustina, viskoznost i tačka paljenja. UTS biodizela, naravno, zavisi od masnokiselinskog sastava, goriva (Slika 2.13.). Postoji metoda za izračunavanje UTS biodizela u zavisnosti od njihovog sastava koja je vrlo precizna (greška od svega 1.71%). Kao što se vidi sa Slike 2.13., većina biodizela ima značajno manju toplotnu vrednost, odnosno energetska sadržaj u odnosu na fosilni dizel. Ovo u praksi znači da će isti motor trošiti neznatno manje količine dizela u odnosu na biodizel da bi prešao istu razdaljinu pri istim uslovima i brzini [47, 48].



Slika 2.13. Ukupna toplota sagorevanja MEMK iz raličitih sirovina i fosilnog dizela [35]

Tačka paljenja

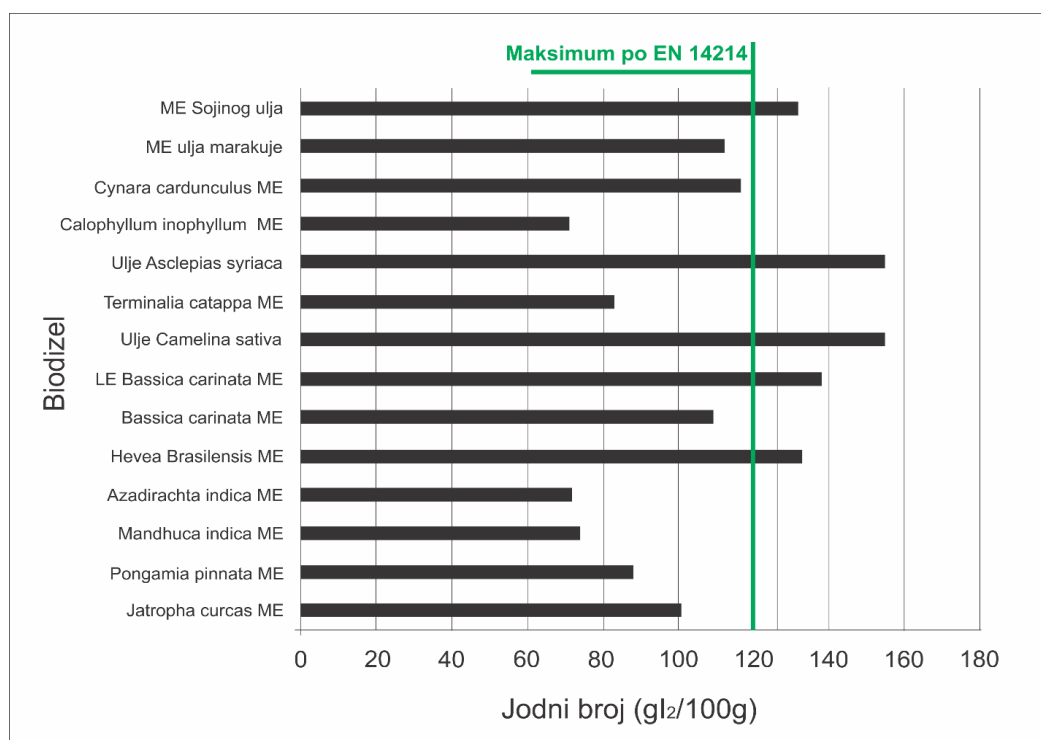
Tačka paljenja biodizela je viša od 423 K, u poređenju sa 350 K za fosilni dizel [49]. Ovo biodizele čini sigurnijim, pošto su manje podložni nekontrolisanom sagorevanju u toku skladištenja ili transporta. Tačke paljenja po standardima EN 14214 i ASTM 6751 su 120°C (393K) i 130°C (403K), respektivno. U biodizelu postoji opasnost od (za)ostatka alkohola posle proizvodnje, što dovodi do značajnog smanjenja tačke paljenja [50].

Gustina

Biodizel ima veću gustinu u odnosu na fosilni dizel, što dovodi do problema u motorima, najčešće vezanim za pumpe za gorivo i filtere. Sistemi za ubrizgavanje mere zapreminu, tako da će blago uvećana masa goriva biti ubrizgana u komoru. Ovi problemi se rešavaju mešanjem biodizela i dizela, ili kompjuterskim regulisanjem ubrizgavanja. Viskoznost i gustina su povezani. Postoje metode za izračunavanje gustine i viskoznosti biodizela u zavisnosti od temperature i sastava [51, 52].

Jodni broj

Jodni broj (JB) je masa joda koja reaguje sa 100 grama ispitivanog uzorka. Jodom se vrši adicija na sve dvostruke veze u uzorku, pa je JB ustvari mera ukupne nezasićenosti svih jedinjenja u uzorku. Postoji linearna zavisnost između stepena nezasićenosti i JB. Za biodizel, JB je funkcija ukupne nezasićenosti, koja potiče od nezasićenosti masnih kiselina koje čine trigliceride ulja – sirovine. Ako se zna JB biodizela mogu se predvideti mnoge njegove osobine. Na primer, zna se da će biodizel sa visokim JB imati nisku oksidativnu stabilnost, što je opasno i može uzrokovati ozbiljne probleme. EN 14214 standard postavlja maksimum JB od 120 (Tabela 2.6.), što znači da favorizuje sirovine koje sadrže uglavnom zasićene masne kiseline (npr. uljana repica, palmino ulje), dok neke od najkorišćenijih sirovina (soja i suncokret) ne zadovoljavaju ove kriterijume (Slika 2.14.) [53].



Slika 2.14. Jodni brojevi metil estara nekih biljnih ulja [35]

Sadržaj glicerola, mono-, di- i triglicerida

Kako je transesterifikacija reverzibilna reakcija, mala količina mono- i di-acilglicerola, kao i neizreagovanih triglicerida zaostaje u rezultujućoj smeši biodizela i glicerola. Sagorevanje ovih jedinjenja u motoru dovodi do formiranja jednog broja nepoželjnih supstanci, kao što su akrolein, jedan od sastojaka petrohemijskog smoga [54]. Povećana viskoznost biodizela je indikator prisustva većih količina mono-, di- i triglicerida [55].

Prečišćavanje biodizela posle transesterifikacije služi da odvoji MEMK od ostalih supstanci iz smeše. Glicerol je jednako bitan proizvod transesterifikacije kao i biodizel, pa ga je važno efikasno odvojiti i prečistiti da bi čitav proces bio isplativ. Prečišćavanje smeše proizvoda uključuje različite tehnike: pranje vodom ili kiselinom, destilaciju, uparavanje, upotrebu adsorbenata i membrana, itd. Maksimalni dozvoljeni sadržaj ovih supstanci u biodizelu je dat u Tabeli 2.6. [38].

2.1.3.2. Sirovine za proizvodnju biodizela

Hemijski sastav metil-estara masnih kiselina (MEMK) i posledično njegove fizičke i hemijske osobine zavise prvenstveno od sastava sirovine koja se koristi za proizvodnju biodizela. Pri izboru sirovine, i hemijski i ekonomski aspekti procesa, moraju biti uzeti u razmatranje. Među velikim brojem biljnih ulja, jestiva ulja kao što su sojino, suncokretovo, palmino i ulje uljane repice su najviše korišćena [56]. U vreme kada je proizvodnja biodizela tek počinjala uljana repica je bila najbolji izbor sirovine, i po nekim podacima još uvek preovladava sa preko 80% udela u ukupnoj proizvodnji biodizela. Na drugom mestu je suncokretovo ulje sa preko 10%, a na trećem, sojino ulje [56, 57]. Pošto se ova ulja takođe u velikim količinama koriste u ljudskoj ishrani, ekološke i humanitarne organizacije se često protive upotrebi raspoloživog privrednog zemljišta za uzgoj ovih biljnih vrsta u svrhu proizvodnje goriva, a ne ishrane. Mnoga istraživanja preporučuju upotrebu nekonvencionalnih ulja u proizvodnji biodizela kao zamenu za ova jestiva ulja. U zavisnosti od masnokiselinskog profila, svaka vrsta ulja će dati biodizel različitog sastava.

Ulja i masti zaostali posle industrijskih i komercijalnih procesa u kojima su se koristila se nazivaju korišćenim uljima i takođe mogu biti upotrebljeni za proizvodnju

biodizela [58]. Iako životinjske masti imaju hemijski sastav koji je umnogome sličan sastavu biljnih ulja, njihova upotreba u svrhu proizvodnje biodizela je mnogo manje istražena.

Tabela 2.10. Masnokiselinski sastav i prinosi za neka ulja i masti [56]

Sirovina za ulje/mast	Maseni procenat ulja	Masnokiselinski profil						
		Laurinska	Palmitinska	Stearinska	Oleinska	Linoleinska	Linolna	Arahinska
Soja	15-20		7,0-11,0	2,0-6,0	19,0-34,0	5,0-11,0	43,0-56,0	<1,0
Suncokret	25-35		3,0-6,0	1,0-3,0	15,0-35,0	1,5	44,0-75,0	0,6-4,0
Uljana repica	38-46		4,9	1,6	33,0	7,4	20,4	
Palmino seme	44-65	40,0-52,0	7,0-9,0	1,0-3,0		11,0-19,0	0,5-2,0	
Palma	30-60		32,0-45,0	2,0-7,0	38,0-52,0		5,0-11,0	
Kikiriki	45-55		6,0-9,0	3,0-6,0	52,0-60,0		13,0-27,0	2,0-4,0
Maslina	45-70		7,0-16,0	1,0-3,0	65,0-80,0		4,0-10,0	0,1-1,3
Kukuruz	48		8,0-12,0	2,0-5,0	19,0-49,0	<2	34,0-62,0	
Kokos	63-65	44,0-52,0	8,0-11,0	1,0-3,0	5,0-8,0		0-1,0	0-0,5
Seme pamuka	18-25		20	2	35	0,1-2,1	42	0,5
Seme lana	40-44		4,0-7,0	2,0-5,0	12,0-34,0	35,0-60,0	17,0-24,0	0,3-1,0
Ricinus	45-50		2,0	1,0	7,0		5,0	
Karanja	27-39		3,7-7,9	2,4-8,9	44,5-71,3		10,8-18,3	2,2-4,7
Madhuca indica	35-42		20,0-25,0	20,0-25,0	41,0-51,0		10,0-14,0	0-3,3
Barbadoški	30-40		12,0-17,0	5,0-9,5	37-63		19-41	0,3
Oraščić								
Nim	40-50		13,6-16,2	14,4-24,0	49-62		2,3-15,8	0,8-3,4
Pirinač	15-23		12,0-18,0	1,0-3,0	40,0-50,0	0,5-1,0	29,0-42,0	<2,5
Susam			7,0-9,0	4,0-5,0	40,0-50,0		35,0-45,0	0,4-1,0
Duvan	30-4		9,6	6,3	21,7		55,6	
Aleurites fordii	16-18		4,0	1,0	8,0	3,0	4,0	
Moringa oleifera	35-40		6,5	6,0	72,2		1,0	4,0
Passiflora incarnate	18-28		8,8-11,0	2,2-3,1	13,6-16,9	0,3-0,4	67,8-74,3	
Kafa			34	7	9		44	
Jojoba	45-50				0,55-0,77			28,0-31,0
Ovčja mast			24-32	20-25	37-43		2-3	
Svinjska mast			28-30	12-18	40-50	0-1	7-13	
Pileća mast			17,4	12,4	54,7	0,7	8,0	0,3

2.1.3.2.1. Tradicionalne sirovine za proizvodnju biodizela (jestiva ulja)

Sojino ulje (*Glycine max*). Svetska proizvodnja soje prelazi količinu od 220 miliona tona godišnje i u stalnom je porastu. Sojino ulje spada u grupu najkorišćenijih ulja u prehrambene svrhe. SAD, Brazil i Argentina proizvode najveće količine sojinog

ulja. U SAD, sojino ulje je primarna sirovina za proizvodnju biodizela. Zasad soje zahteva jako malu količinu azota, što čini proces proizvodnje biodizela relativno isplativim i energetski efikasnim. Ipak, energija koja se upotrebi da bi se sirovo sojino ulje pretvorilo u biodizel je još uvek 27% veća od energije koja se dobija iz proizvedenog biodizela, a većinom još uvek dolazi iz fosilnih goriva [59]. Poređenje između biodizela dobijenog iz sojinog ulja i mineralnog dizela (fosilnog dizela) je pokazalo da su sve značajne gorivne karakteristike slične, a većina njih je u maloj meri bolja kod biodizela [60]. Ipak, sagorevanjem biodizela se u atmosferu ispušta/emituje znatno manja količina CO_x, NO_x, ugljovodoničnih gasova i dima. Kao i kod većine drugih sirovina za proizvodnju biodizela, i kod upotrebe sojinog ulja se koristi homogena bazna kataliza, ali i neki drugi katalizatori. U jednom konkretnom slučaju, Mg-Al katalizator je pokazao jako veliku aktivnost (konverzija ulja od 97%) [61].

Suncokretovo ulje (*Helianthus annuus*). Suncokretovo ulje se smatra za jednu od najvažnijih sirovina za proizvodnju biodizela. Suncokret je biljka iz koje se može dobiti relativno velika količina ulja, a prilično je otporan na klimatske uslove i može da se uzgaja u skoro svim delovima sveta [56]. Sa druge strane, suncokret je neosetljiv na đubrenje u poređenju sa sojom, a njegov prinos ulja je nešto manji [59]. Najbolji uslovi reakcije za transesterifikaciju suncokretovog ulja su: odnos metanola i ulja od 9:1; 0,28% masenih kalijum hidroksida kao katalizatora i reakciona temperatura od 70° C [62].

Palmino ulje (*Elaeis Guineensis*). Iz ploda palme se mogu dobiti dve različite vrste ulja: sirovo palmino ulje i ulje semenki palme. Sirovo palmino ulje se dobija iz spoljne pulpe ploda palme, i polučvrsto je na sobnoj temperaturi [56]. Ulje semenki palme se dobija iz dve ili tri semenke koje se nalaze u jezgru ploda. Malezija je najveći svetski proizvođač palminog ulja, a ova zemlja ima i vrlo organizovan program za proizvodnju biogoriva iz palminog ulja, i to još od 1982. godine. U Maleziji je jedan tip biodizela koji se dobija iz ulja ploda i semenki palme (B5) već godinama prisutan na tržištu kao finansijski potpuno konkurentna zamena fosilnom dizelu [63]. Količina MEMK koja se dobija transesterifikacijom iz palminog ulja je dosta visoka - oko 6000 l ulja daje oko 4800 l biodizela. Jedina mana ulja dobijenih iz palme kao sirovine za proizvodnju biodizela je visoka količina SMK koja otežava korišćenje najjeftinije transesterifikacije sa tečnim bazama kao katalizatorima, tako da je potrebno uvođenje još jednog koraka procesa koji će ukloniti pomenute SMK pre same transesterifikacije [64].

2.1.3.2.2. Alternativne sirovine

Kao što je pomenuto u prethodnom poglavlju i kao što se može videti iz do sada izloženog, ulja koja se tradicionalno najviše koriste za proizvodnju biodizela su takođe i ulja koja se u najvećoj meri koriste u ljudskoj ishrani. Kako se broj ljudi na planeti Zemlji stalno i sve brže uvećava, a glad je sve raširenija, pogotovo u nerazvijenim zemljama, potražnja za jestivim uljima uslovljava uvećanja njihove cene. Zbog toga mnogi naučnici i ustanove stavljaju akcenat na pronalaženje odgovarajuće zamene za ulja koja se danas najviše koriste u proizvodnji biodizela. Ova zamena bi trebalo da bude biljka koja je bogata uljem, ali se ne koristi (ili se ne koristi u značajnim količinama) u ljudskoj ishrani.

Veliki broj biljaka je testiran u svrhu pronalaženja potencijalne nove sirovine: Susamovo ulje (*Sesamum indicum*), ulje semenki pamuka (*Gossypium hirsutum*), kukuruzovo ulje (*Zea mays*), ulje semenki marakuje (*Passiflora edulis*), ulje pirinča (*Oryza sativa*), ulje barbadoskog orašćića (*Jatropha curcas*), ulje indijske breze (*Pongamia pinnata*), ulje Nima (*Azadirachta indica*), ulje mahue (*Madhuca indica*), ulje Jojobe (*Simmondsia chinensis*), ulje kafe (*Coffea arabica*), ulje algi (*Cyanobacteria*), ulje Karanje (*Pongamia glabra*), ulje duvana (*Nicotiana tabacum*) i tako dalje. Životinjske masti i otpadna ulja se takođe mogu koristiti za proizvodnju biodizela, pogotovo što im njihova niska cena daje ekonomsku prednost [56, 65].

2.1.3.2.3. Otpadna (korišćena) ulja

Kao što je već spominjano u dosadašnjim razmatranjima, biljna ulja koja su prethodno korišćena u industriji ili za pripremu hrane mogu biti potom iskorišćena za dobijanje biodizela. Ogromne količine/zapremine korišćenih ulja se mogu sakupiti na dnevnoj bazi. Korišćena ulja imaju različit sastav i osobine u poređenju sa svežim uljima, što je rezultat procesa kroz koje ona prolaze tokom termičke obrade u cilju pripreme hrane (kuvanje, prženje, pečenje, itd.). Fizičke promene koje su rezultat ovih procesa su najčešće: uvećana viskoznost, uvećan specifičan toplotni kapacitet, promene u površinskom naponu i promene u boji [66]. Ove promene dolaze kao posledica reakcija koje se odvijaju u toku termičke obrade, a dele se na tri tipa: termolitičke, oksidativne i hidrolitičke [66, 67]. Pored očiglednih fizičkih nečistoća u upotrebljavanim uljima koje treba ukloniti pre početka procesa konverzije u biodizel, ova ulja sadrže i velike količine SMK i vode koje takođe treba ukloniti ako se koristi transesterifikacija homogenim

baznim katalizatorima [66, 68]. Rafinisana ulja obično sadrže manje od 0,5% SMK, dok korišćena ulja sadrže obično između 0,5 i 15%, mada ovaj procenat nekada može da bude i znatno veći [31]. Smatra se da su dodatni koraci u cilju uklanjanja SMK i vode iz korišćenih ulja potrebni, ako je kiselinski broj veći od 2, a sadržaj vode veći od 0,1% masenih [69].

Ovi dodatni koraci mogu da uključe veći broj različitih hemijskih i mehaničkih procesa, npr. tretman SMK bazama u cilju neutralizacije, a zatim uklanjanje dobijenih sapuna dekantovanjem ili destilacijom [66]. Kiselo-katalizovana transesterifikacija ulja bogatih SMK uz promenu uslova reakcije je predložena kao alternativa ili dopuna bazno katalizovanom procesu. Esterifikacija SMK metanolom u prisustvu sumporne kiseline se često koristi za tretman korišćenih ulja u cilju uklanjanja SMK pre ulaska u sam proces transesterifikacije [70].

Tabela 2.11. Uslovi reakcije i prinos transesterifikacije korišćenih ulja homogenom baznom katalizom [71, 72]

Sirovina	Molarni odnos alkohola prema ulju	Tip i količina katalizatora (%)	Reakciono vreme (min)	Temperatura reakcije (°C)	Prinos MEMK (%)
Upotrebljeno kokosovo ulje	Metanol (6:1)	NaOH (0,5%)	-	60-65	94
Upotrebljeno ulje za kuvanje	Metanol (4,8)	NaOH (0,6%)	60	65	Max
Upotrebljeno ulje ricinusa	Etil alkohol (28 ml na 100 ml ulja)	NaOH (0,08%)	20	60	94,5
Upotrebljeno suncokretovo ulje	Metanol (6:1)	KOH (1%)	30	25	Max
Upotrebljeno ulje za kuvanje	Metanol (6:1)	KOH (1%)		65	Max
Upotrebljeno ulje za kuvanje	Metanol (7,8-8,1)	KOH (0,75%)	80-90	30-50	88-90
Upotrebljeno ulje za kuvanje	Etanol (30%)	KOH (1,2%)	30	35	78,5
Upotrebljeno ulje za kuvanje	Metanol (7,5-1)	Natrijum metoksid (1%)	60	60	>95%
Upotrebljeno suncokretovo ulje	Metanol (4,5:1)	KOH (9%) i Natrijum metoksid (1-10%)	60	60	Max

Uslovi reakcije transesterifikacije korišćenih ulja i prinosi biodizela pri upotrebi najčešće korišćenih baznih i kiselih katalizatora su prikazani u Tabelama 2.11. i 2.12. [71, 72].

Tabela 2.12. Uslovi reakcije i prinos transesterifikacije korišćenih ulja homogenom kiselom katalizom [72]

Sirovina	Molarni odnos alkohola prema ulju	Tip i količina katalizatora (%)	Reakciono vreme (min)	Temperatura reakcije (°C)	Prinos MEMK (%)
Upotrebjeno ulje za kuvanje	Metanol (3,6:1)	H ₂ SO ₄ (0,1%)	40	65	79,3
Upotrebjeno ulje za kuvanje	Metanol (3,6:1)	KOH (0,4%)	24	50	91,9
Upotrebjeno ulje za kuvanje	Etanol (3,6:1)	H ₂ SO ₄ (0,1%)	40	73	66,9
Upotrebjeno ulje za kuvanje	Etanol (3,6:1)	KOH (0,4%)	24	50	28,9

2.1.3.2.4. Životinjske masti i ulja

Sirove i korišćene životinjske masti i ulja takođe mogu da budu korišćene za proizvodnju biodizela. Životinjske masti se takođe koriste za kuvanje, posle čega su najčešće dostupne samo u mešavini sa biljnim uljima. Životinjske masti od kojih se može praviti biodizel uključuju: goveđi loj [73], svinjsku mast [74], pileću mast [75] i riblje ulje [76]. Cena životinjskih masti je manja od cene biljnih ulja, ali je njihova dostupna količina tako mala da nema potencijal da zadovolji potrebe za biodizelom [77]. Ipak, životinjske masti se često koriste u mešavini sa korišćenim ili sirovim biljnim uljima [78].

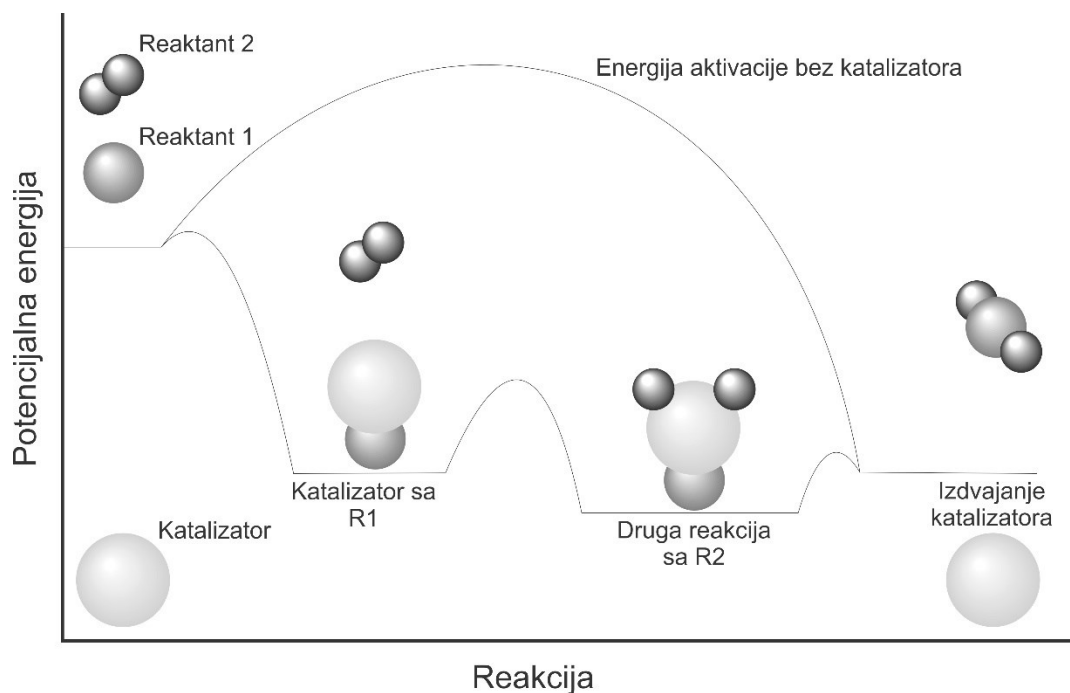
Životinjske masti imaju niži procenat vode i manje SMK u poređenju sa biljnim uljima, tako da su MEMK dobijeni iz njih čisti, imaju visok cetanski broj i antikorozivne osobine [79].

2.2. Kataliza i njena primena u odabranim industrijski značajnim procesima

2.2.1. Kataliza: Osnovi

Kataliza podrazumeva uticaj na ubrzavanje (u ređim slučajevima, usporavanje) hemijske reakcije primenom katalizatora. Katalizator utiče na povećanje brzine reakcije smanjujući energiju aktivacije, bez uticaja na ravnotežu.

Katalitička reakcija je proces u kome reaktanti formiraju vrstu kompleksa sa katalizatorom, stvarajući tako, energetski povoljniji put za formiranje proizvoda (Slika 2.15.). Posle završetka reakcije, oslobađa se katalizator u istom obliku, kao pre početka reakcije, i kao takav može da se primeni u sledećem ciklusu.



Slika 2.15. Primer katalitičke reakcije sa energetskim dijagramom [80]

Ipak, katalizator se ne može koristiti u beskonačnom broju ciklusa. Posle određenog vremena, dolazi do njegove deaktivacije, što je posledica promena u njegovoj strukturi i odigravanja eventualnih sporednih reakcija. Deaktiviran katalizator se može ponovo aktivirati/regenerisati posebnim postupcima ili zameniti svežim katalizatorom. Postoji nekoliko podela katalize, a najočiglednija je podela na: homogenu i heterogenu katalizu [80].

Homogena kataliza je vrsta katalitičke reakcije u kojoj se katalizator i reaktanti nalaze u istoj fazi. Kako se većina reakcija u industriji obavlja u tečnoj fazi, ovo praktično znači i da katalizator mora da bude tečan, odnosno rastvoran u fazi, u kojoj se vrši reakcija. Tipični primeri homogene katalize su: metalne soli organskih kiselina, karbonilna jedinjenja Co, Fe i Rh i organometalni kompleksi [81].

Heterogena kataliza je tip katalitičke reakcije u kojoj se katalizator i reaktanti nalaze u različitim fazama. Najčešći heterogeni katalizatori su: neorganska čvrsta jedinjenja, kao što su: metalni oksidi, sulfidi i druge soli, jonoizmenjivači i enzimi.

Često se spominje i elektrokataliza kao vrsta heterogene katalize, koja uključuje transfer elektrona (oksidoredukciju), zatim fotokataliza, koja može biti homogena i/ili heterogena i u kojoj katalizator ili reaktanti adsorbuju svetlost; biokataliza, itd.

Danas je kataliza afirmisana kao veoma važna multidisciplinarna naučna oblast, koja se izučava/primenjuje u brojnim naučnim institucijama. O njenom značaju, kao primenjenoj nauci, najbolje govori podatak da više od 80% industrijski značajnih procesa, koji se danas koriste u hemiji, petrohemiji i biohemiji, kao i u proizvodnji polimera i zaštiti životne sredine, koristi katalizator u nekom (svom) stadijumu [82].

2.2.2. Heterogena kataliza

Iako su katalitičke reakcije prisutne od najranijih procesa proizvodnje, koje je čovek izumeo (npr. fermentacija), prvi zvanično potvrđen slučaj heterogene katalize je dokumentovao Louis Jacques Thenard, u Parizu, 1813. godine. On je prevođenjem amonijaka preko usijanih metala (zlata, srebra, gvožđa, platine ili bakra), postigao razlaganje na azot i vodonik [82].

Prvi, industrijski primenjen, primer heterogene katalize je proizvodnja sumporne kiseline "kontaktnim procesom" oksidacije SO_2 preko usijane platine, izvučene u tanke žice (1831. god.). Heterogeni katalizatori mogu funkcionisati na različite načine, ali postoje (neke) osnove, koje su zajedničke za sve katalizatore. Katalizator, dakle, funkcioniše tako što se prvo uspostavlja intermedijerno stanje sa reaktantom/reaktantima (Slika 2.15.). To znači da će na površini katalizatora koncentracija reaktanata biti povećana, što će dovesti do povećanog broja efektivnih sudara, odnosno smanjenja aktivacione energije, koja vodi do povećanja brzine reakcije. Da bi ih vezao/adsorbovao na svojoj površini, katalizator mora imati visoki afinitet prema reaktantima. Centri na površini katalizatora koji mogu da se intermedijerno vežu za reaktante se nazivaju katalitički aktivnim centrima. Što je veća specifična površina katalizatora i broj aktivnih centara na njegovoj površini, katalizator je efikasniji [82].

Postoje različite vrste katalizatora koje se koriste u velikom broju procesa. Najčešći heterogeni katalizatori su metali i njihovi oksidi. Oni mogu da postoje kao jednokomponentni materijali, ali se češće upotrebljavaju sa drugim metalima ili oksidima, koji mogu biti u funkciji promotora i/ili stabilizatora/(nosača). Aktivnost katalizatora nije uvek ista i zavisi od uslova u reakcionoj smeši (redoks stanje, kiselost, fizičko-hemijske osobine, itd.).

Iako gotovo svi metali i njihovi oksidi mogu da se koriste kao čvrsti katalizatori, najbolju katalitičku aktivnost imaju prelazni metali, što je posledica njihove povećane reaktivnosti zbog nepopunjenih d-orbitala. Neki od heterogenih katalizatora, koji se koriste u industriji su prikazani u Tabeli 2.13. [83, 84].

Tabela 2.13. Neki od katalizatora koji se koriste u industriji [84]

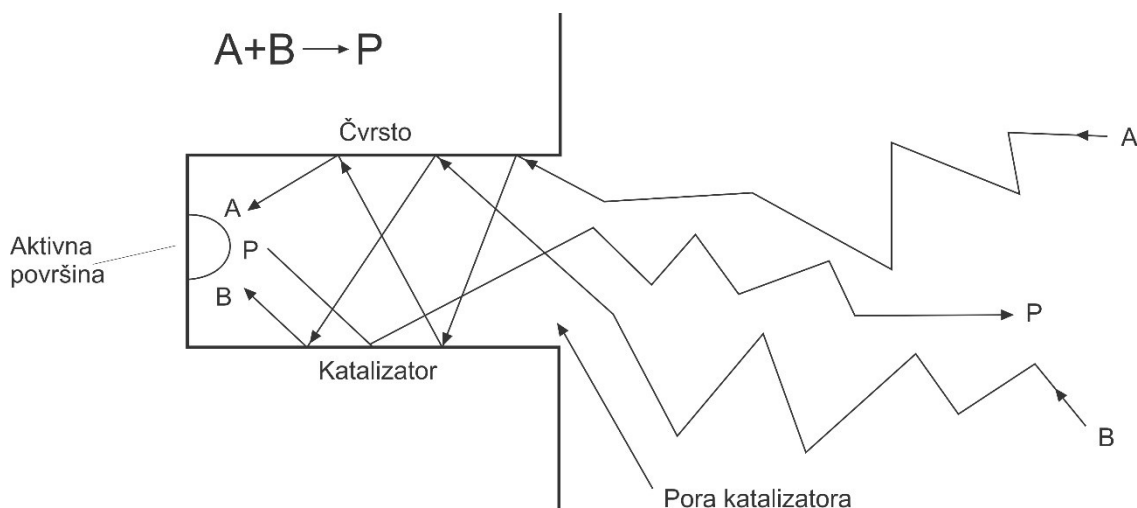
Proces	Katalizator	Komentar
Sinteza amonijaka	Fe sa promotorom	Sadrži K i druge nosače
Oksidacija amonijaka	Pt/Rh	
Fisher-Tropsch-ova sinteza	Fe ili Co na nosaču	Uključuje promotore kao što je K
Gasni reforming metana	Ni na nosaču (Al ₂ O ₃)	Različiti nosači i promotori
Sinteza metana	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	
Oksidacija metana	Bi/Mo	Bi/Mo u višku vazduha
Reforming ugljovodonika	Pt/Re/nosač	
Tretman izduvnih gasova	Pt/Pd/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	
Selektivna redukcija NO _x	V ₂ O ₅ /TiO ₂ /nosač	Redukcioni agens, obično amonijak ili urea
Oksidacija etilena	Ag/ α -Al ₂ O ₃	
Otvrdnjavanje masti	Ni/Al ₂ O ₃	(Pre)redukovani katalizator u biljnom ulju

Vidi se da su neki od katalizatora metali, ali većina ima nosače od metalnih oksida, koji uglavnom imaju ulogu nosača zbog povećanja specifične površine [85].

Aktivna površina katalizatora

Imajući u vidu činjenicu da heterogena katalitička reakcija protiče formiranjem i raskidanjem veza između površine katalizatora i reaktanata, razumljivo je da su aktivna površina i struktura heterogenih katalizatora od najvišeg/velikog značaja po njegovu efikasnost. Velika specifična površina materijala utiče na povećanje njegove katalitičke aktivnosti. Mnogi od metalnih oksida, koji se koriste kao čvrsti katalizatori su vrlo

porozni materijali, pa se značajan deo njihove površine nalazi u unutrašnjosti/unutrašnja površina. Zbog toga treba uzeti u obzir i dimenzije (prečnik i zapreminu) pora, jer molekuli reaktanata mogu biti isuviše veliki da prodru u/na unutrašnju površinu, što može značajno da umanja aktivnost katalizatora (Slika 2.16.) [86]. Slično, ako su proizvodi suviše (sterno) veliki molekuli, oni mogu (vrlo) brzo nakon početka reakcije, blokirati pristup unutrašnjosti pora.



Slika 2.16. Šematski prikaz ulaska molekula reaktanata A i B u poru katalizatora i desorpcije proizvoda P i njegovog izlaska/difuzije iz pore [86]

Heterogeni katalizatori mogu imati različite tipove aktivnih centara na površini, a svaki od njih može da katalizuje jednu reakciju ili grupu reakcija. Kao što je već spomenuto u ovom poglavlju, najčešće katalitički aktivne vrste su metali, oksidi i sulfidi. Metali se najviše koriste kao aktivne vrste pri katalizi ugljovodonika. Oksidi (najčešće oksidi metala) se koriste u reakcijama selektivne oksidacije, ali često i za reakcije koje zahtevaju kiseline (ili baze), kao što je npr. katalitička izomerizacija ugljovodonika. Sulfidi se mogu koristiti, kada i reaktanti sadrže sumpor (npr. hidrodesulfurizacija).

Kataliza je vrlo široka naučna oblast, a broj reakcija je jako veliki, kao i broj i vrsta katalizatora, koji vremenom postaju sve složeniji [82, 84].

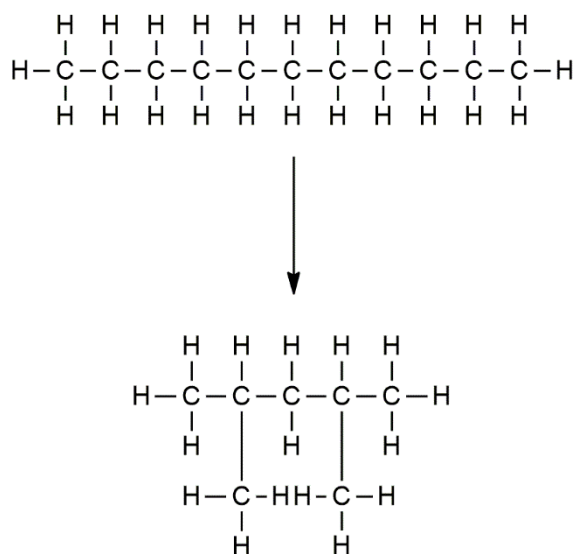
2.2.3. Pregled katalizatora za proces izomerizacije *n*-alkana

Benzin koji se kao frakcija sirove nafte dobije iz rafinerije najčešće nije kao takav pogodan za upotrebu kao motorno gorivo, jer sadrži suviše velike količine ugljovodonika sa nerazgranatim i dugim lancima. Oni utiču na smanjenje oktanskog broja benzina, što uzrokuje paljenje smeše benzina i vazduha pre varnice, odnosno nepoželjno lupanje u motoru [87]. Zato ovakav benzin mora da se podvrgne procesima, koji će rezultovati u povećanju oktanskog broja. Ovo se može postići dodavanjem određenih supstanci. Međutim, zbog zaštite životne sredine u novim propisima je umanjen dozvoljeni udeo sumpora, benzena (i aromatičnih jedinjenja, uopšte) i alkena, što ima uticaja na smanjenje oktanskog broja benzina [88].

Zato su sve značajniji procesi u kojima se iz niskooktanskog benzina dobija benzin, koji sadrži veće količine ugljovodonika kratkog lanca i razgranatih ugljovodonika, koji utiču na povećavanje oktanskog broja goriva. Ovi procesi su:

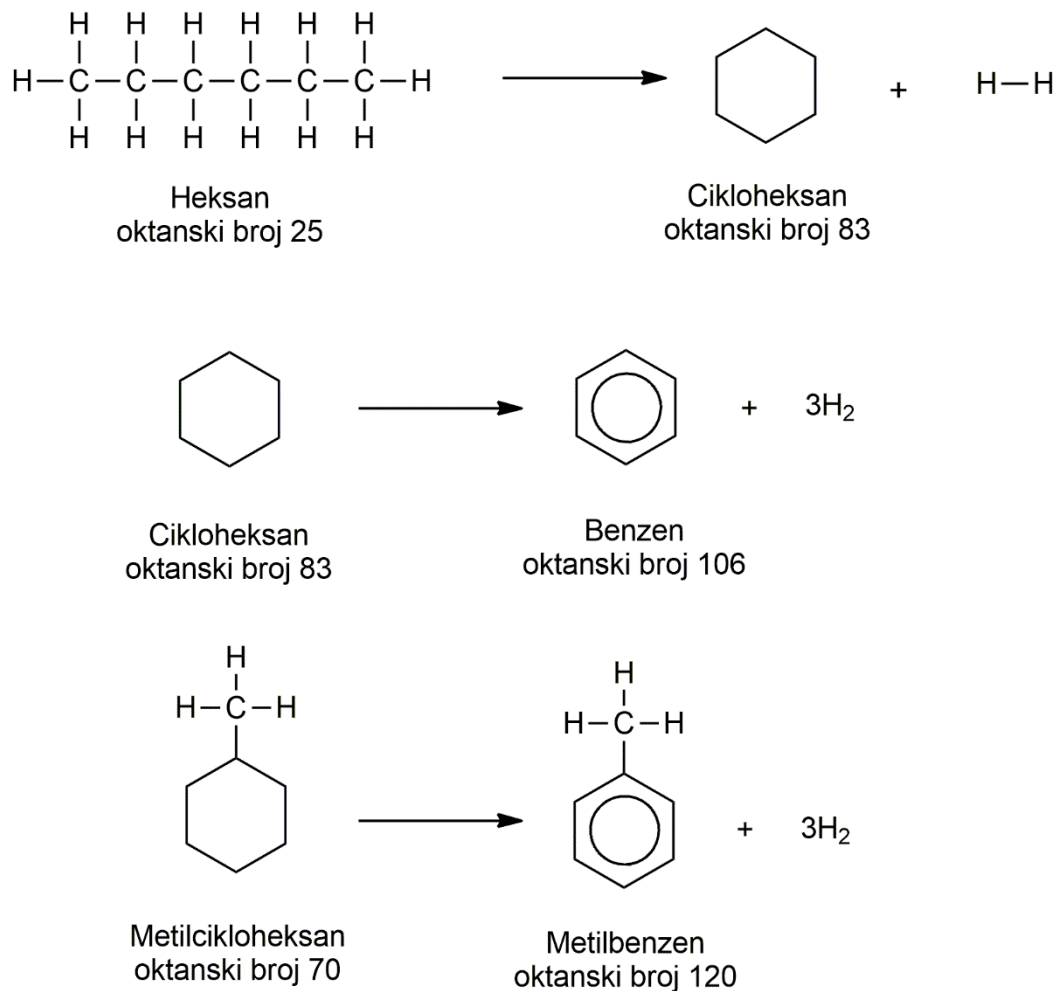
- krekovanje,
- reformiranje ("reforming"),
- izomerizacija [89].

Krekovanje je cepanje ugljovodonika sa 30 do 40 atoma ugljenika, pod uticajem visoke temperature i katalizatora, koji su najčešće zeoliti, ali mogu biti i oksidi metala, pri čemu se dobijaju razgranatiji i kraći ugljovodonici (Slika 2.17.) [89].



Slika 2.17. Primer krekovanja [86]

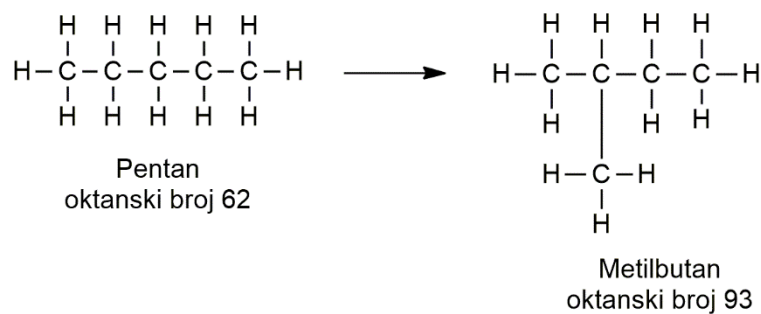
Reformiranje/reforming se vrši zagrevanjem benzina na 500 °C i prevođenjem preko fino usitnjene platine kao katalizatora. Ono dovodi do prevođenja ugljovodonika sa 6 do 10 atoma ugljenika u ciklične strukture i to prvo nezasićene, a potom, aromatične (Slika 2.18.) [90].



Slika 2.18. Primer reformiranja/reforminga [86]

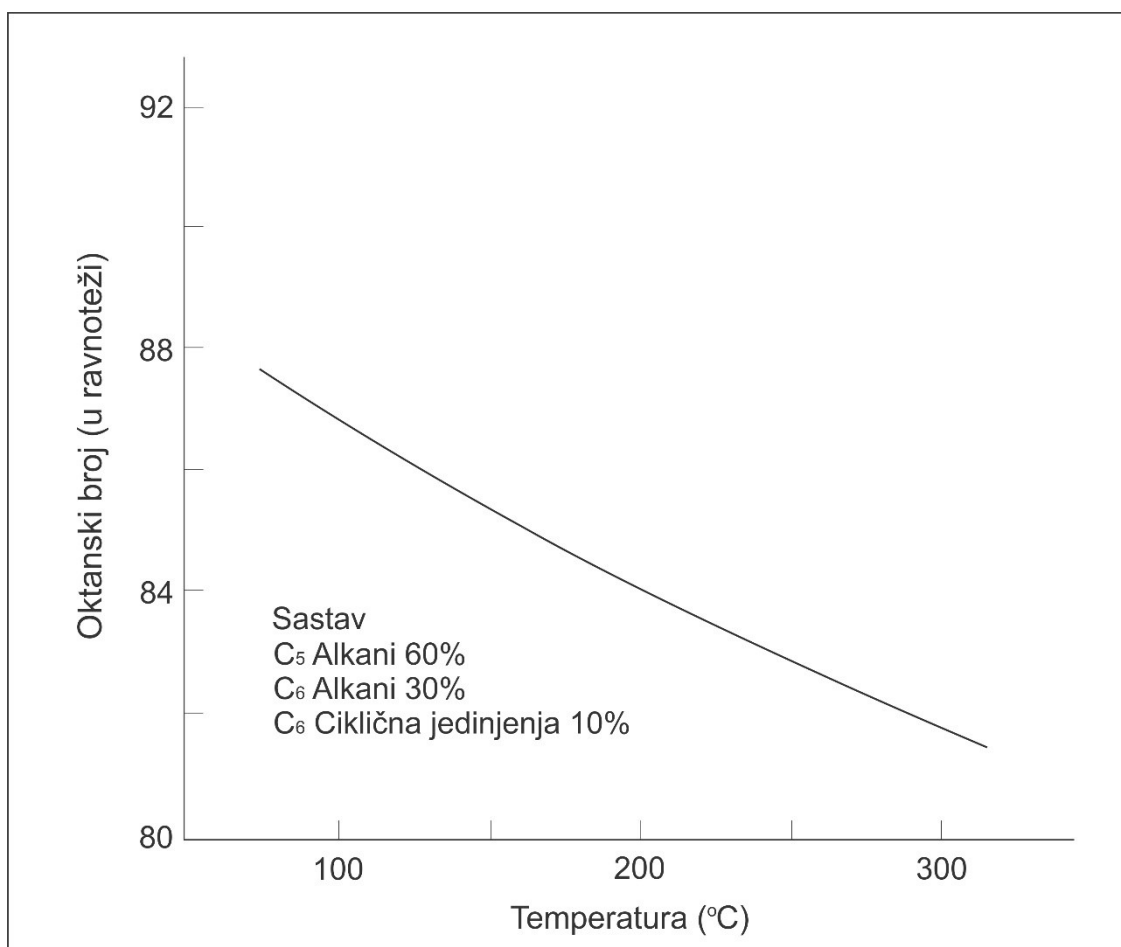
Kako proces reformiranja/reforminga prouzrokuje pojavu aromatičnih jedinjenja, čija je količina novim propisima značajno umanjena, u proizvodnji benzina se danas više koriste procesi izomerizacije i krekovanja [91].

Izomerizacija je proces u kome se nerazgranati/normalni/ravni ugljovodonici (uglavnom) sa 4, 5 i 6 atoma ugljenika, prevode u razgranate ugljovodonike sa višim oktanskim brojem (Slika 2.19.) [86].



Slika 2.19. Primer izomerizacije [86]

Frakcija koja se odvaja iz sirove nafte na temperaturama do 80 °C se naziva laka nafta ili laki benzin, i ona se prebacuje u izomerizacionu jedinicu u rafineriji. Izomerizacije pomenutih ugljovodonika su blago egzotermne reakcije, pa pritisak nema uticaja na reakciju. Reakcija je ravnotežna, pa je konverzija reaktanata ograničena (Slika 2.20.) [92].



Slika 2.20. Zavisnost OB od temperature reakcije izomerizacije [92]

Dakle, prinos proizvoda može biti veći na nižim temperaturama, ali je zato reakcija sporija. Zbog ovoga je važno odabrati vrlo efikasan katalizator. Za izomerizaciju se uvek koristi čvrsti, tj. heterogeni katalizator. Standardni katalizatori za izomerizaciju, koji se i najviše koriste u industriji su:

- platina deponovana na hloridima dopiranom aluminijum(III)-oksidu (Al_2O_3),
- platinom dopirani/impregnisani zeoliti [92].

Platina deponovana na hloridima dopiranom aluminijum(III)-oksidu se sastoji od oksida metala (Al_2O_3) sa 8 do 10% hlora/hlorida, koji su uzrok kisele funkcije katalizatora. Platina (Pt) se na matriks Al_2O_3 nanosi u masenom procentu od 0,3 do 0,5%, pa se katalizator smatra bifunkcionalnim. Reakcija se odvija na oko 130 °C, da bi se sprečilo izdvajanje hlora i ravnoteža pomerila u stranu stvaranja razgranatih ugljovodonika. U većini danas aktivnih reaktora se izomerizacija vrši upravo ovim katalizatorom. Poznate izomerizacione tehnologije su PenexTM (C_5/C_6) i ButamerTM (C_4) (UOP) [93]. Ovaj proces je osetljiv na nečistoće. Prisustvo vode i amonijaka nepovratno deaktivira aktivne centre katalizatora. Sumpor ima sličan efekat, ali je on u ovom slučaju reverzibilan. Zbog ovih problema, sirovina mora biti podvrgnuta strogom (pred)tretmanu i sušenju pre uvođenja u reaktor. Osim toga, upotreba hlora uzrokuje koroziju opreme i predstavlja opasnost po životnu sredinu [94, 95].

Platinom dopirani/impregnisani zeolit je patentiran pod raznim nazivima, između ostalog HYSOPAR i HS-10TM. Kristalizovana siliko-aluminatna struktura zeolita obezbeđuje kiselost, dok (metalna) platina na površini, omogućava transfer vodonika. Zeolit je otporan na nečistoće u sirovini, i manje kiseo, što umanjuje štetu po opremu i životnu sredinu, ali i aktivnost katalizatora, pa se reakcija mora odigravati na temperaturama većim od 250 °C, što je ekonomski nepovoljno. U Tabeli 2.14., može se videti poređenje između ova dva standardna katalizatora [96, 97].

Tabela 2.14. Operacioni uslovi izomerizacije dva standardna katalizatora [97]

Parametar	Pt/Cl ₂ - Al ₂ O ₃	Pt/Zeolit
Temperatura (°C)	120-180	250-270
Pritisak (bar)	20-30	15-30
Brzina (h ⁻¹)	1-2	1-2
H ₂ /HC (mol/mol)	0,1-0,2	2-4
Oktanski broj	83-84	78-80

Radi se na poboljšavanju kiselosti, a time i efikasnosti zeolita kao katalizatora i zameni platine nekim od jeftinijih, a približno jednako efikasnih metala. Neki katalizatori u fazi istraživanja, sadrže bimetalne sisteme. Izvesna vrsta zeolita impregnisana sa Pt i Ni je pokazala jednaku ili veću aktivnost u odnosu na standardni zeolit impregnisan platinom [98, 99]. Dopiranje standardnog Pt/zeolit katalizatora malom količinom Al/oksida je značajno povećalo prinos izomerizacije *n*-heptana [100]. Vršeno je i nanošenje drugih metala, kao što su: Cr i Pd, i korišćenje nestandardnih Y-zeolita, mada je bimetalna kombinacija: Ni-Pt pokazala najbolju aktivnost [101].

Sulfatima modifikovan cirkonijum(IV)-oksid ima veliki potencijal kao katalizator za reakcije izomerizacije i to zbog velike ukupne kiselosti površine, zbog koje je (nekada) nazivan “super-kiselinom” [102, 103]. Istraživanja vršena 1962. godine su pokazala da Pt modifikovan SO₄-ZrO₂ pokazuje visoku efikasnost u izomerizaciji *n*-alkana [104]. Superkisela svojstva SO₄-ZrO₂ su dokazana, kada je u reakciji izomerizacije *n*-butana, pokazao visoku konverziju reaktanta na sobnoj temperaturi [105].

Od tada je izvršen veliki broj istraživanja i modifikovanog i nemodifikovanog SO₄-ZrO₂ u izomerizaciji *n*-alkana. Nemodifikovani SO₄-ZrO₂ se smatra nepogodnim katalizatorom zbog niske selektivnosti i brze deaktivacije aktivnih centara. Ipak, nemodifikovani katalizator na bazi SO₄-ZrO₂ nije dovoljno istražen, već se prešlo na dodavanje/ugradnju metala, najčešće platine, na njegovu površinu. Platinom modifikovani katalizator SO₄-ZrO₂ je pokazao povećanu stabilnost i selektivnost ka razgranatim ugljovodonicima/izometima, a platinom modifikovani Al₂O₃ se pokazao kao inferioran u istoj reakciji, što se vidi u Tabeli 2.15. [106-109].

Tabela 2.15. Konverzija *n*-butana i ukupne selektivnosti proizvoda za različite katalizatore [109]

Katalizator	brzina (h ⁻¹)	H ₂ / <i>n</i> -C ₄	Konverzija	SC ₁	SC ₂	SC ₃	Si-C ₄	SC ₅
Pt/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	4	0	39,6	0,25	1,26	13,13	76,01	9,34
Pt/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	4	2	29,3	-	1,02	87	82,6	7,5
Pt/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	4	4	17,4	-	1,15	5,74	87,35	5,75
Pt/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	4	6	6	-	1,66	5	95	-
Pt/Al ₂ O ₃	0,36	6	3	3,33	20	13,33	53,3	10
Pt/Al ₂ O ₃ +SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	0,36	6	39,8	0,75	4,27	73,6	73,6	7,28

Promotorski efekti Fe i Mn su takođe istraženi, ali nisu dali zadovoljavajuće rezultate [110]. Kombinovani WO₃ – ZrO₂ katalizator impregnisan Pt je pokazao solidnu aktivnost i selektivnost pod relativno blagim uslovima reakcije. Međutim, u nekim od testiranih reakcija se pokazalo da se poboljšanje oktanskog broja, ostvaruje samo po cenu izdvajanja lakih gasova, ukoliko su temperatura i pritisak konstantni, pa je reakcija još uvek nepogodna za industrijsku upotrebu [111].

2.2.4. Primena heterogenih katalizatora u procesu izomerizacije *n*-alkana (industrijski proces i tehnološka šema)

U poglavlju 1.2.2. već je bilo reči o osnovima procesa izomerizacije, kao i najčešće korišćenim heterogenim katalizatorima. U industriji se danas u procesu izomerizacije, koriste tri tipa katalizatora:

- katalizatori bazirani na zeolitima,
- Al₂O₃ protomorovan hloridima,
- sulfatima modifikovan ZrO₂ [112].

Zajedničko za ove katalizatore je to što su (bi)funkcionalni i sadrže kisele grupe i/ili metalne funkcije, koje potiču od metalne komponente. Ovakvi katalizatori su efikasni u procesu izomerizacije i nisu štetni po životnu sredinu. Kiselost katalizatora se smatra ključnom osobinom katalizatora u ovom procesu, posebno ako se uzme u obzir i da je glavna sporedna reakcija hidrokrekovanje, koje takođe zavisi od kiselosti. Hidrokrekovanjem se dobijaju gasovi, koji su nepoželjni jer dovode do gubitaka u

prinosu tečnog proizvoda i stvaranja naslaga ugljenika koje deaktiviraju katalizator [112-115].

Veruje se da odnos reakcija izomerizacija/hidrokrekanje kod primene određenog konkretnog katalizatora zavisi od faktora kao što su:

- gustina i jačina kiselih centara,
- tip metala,
- veličina/dijametar pora nosača,
- reakcioni uslovi [116].

Većina autora veruje da gustina i jačina kiselih katalitički aktivnih centara igraju ključnu ulogu i da je ostvarivanje odgovarajućeg balansa između ove dve površinske osobine od najvišeg uticaja na prinos i (ukupnu) selektivnost reakcije. Visoka kiselost se smatra osnovom aktivnosti ovakvih katalizatora, ali neki autori tvrde da je za (ukupnu) selektivnost katalizatora (u cilju umanjenja (udela) sporedne reakcije hidrokrekanja), povoljno da on ima nisku kiselost, ali visoku aktivnost u reakciji hidrogenovanja/dehidrogenovanja [116, 117].

Danas u proizvodnji katalizatora i razvoju procesa izomerizacije *n*-alkana u cilju industrijskog poboljšavanja oktanskog broja benzina prednjači kompanija UOP, koja proizvodi sve tri vrste komercijalno upotrebljivanih katalizatora. Postoji veliki broj tehnoloških postrojenja koja se komercijalno upotrebljavaju za izomerizaciju lake nafte (benzina). Izbor tehnološkog procesa/postrojenja zavisi od:

- sastava sirovine za izomerizaciju (lake nafte, benzina),
- oktanskog broja koji se želi dostići u proizvodu,
- materijalnih sredstava (cene procesa) [118].

Tehnološka postrojenja za izomerizaciju se dele na:

- ***jednoprotočne***, u kojima se ugljovodonici samo jednom propuštaju kroz reaktor u kome se odvija izomerizacija, ovakvi procesi daju proizvode sa OB od 78 do 85;
- ***reciklirajuće***, u kojima nastaju proizvodi sa povišenim OB, ali je efikasnost nešto manja, jer se komponente sa nižim OB vraćaju na ulaz u reaktor uz pomoć frakcionacije i/ili adsorpcije molekulskim sitima, ovakvi procesi mogu da daju OB od 87 do 93 [118].

Kompanija UOP nudi industrijske procese za izomerizaciju uz primenu sva tri tipa katalizatora. U Tabeli 2.16. [119] dati su nazivi i osnovne karakteristike ovih procesa.

Tabela 2.16. Poređenje tehnoloških procesa izomerizacije pri upotrebi različitih katalizatora [119]

Tip katalizatora	Cl ₂ /Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	Zeolit
UOP proces	Penex	Par-Isom	
UOP katalizator	I-82, I-84, I-122	PI-242	Hs-10
ROB proizvoda	82-85	80-83	78-80
Tip šaržnog grejača	Izmenjivač pare	Izmenjivač pare	Standardni grejač
Sušenje gasa	Da	Ne	Ne
Postrojenje za neutralizaciju	Da	Ne	Ne

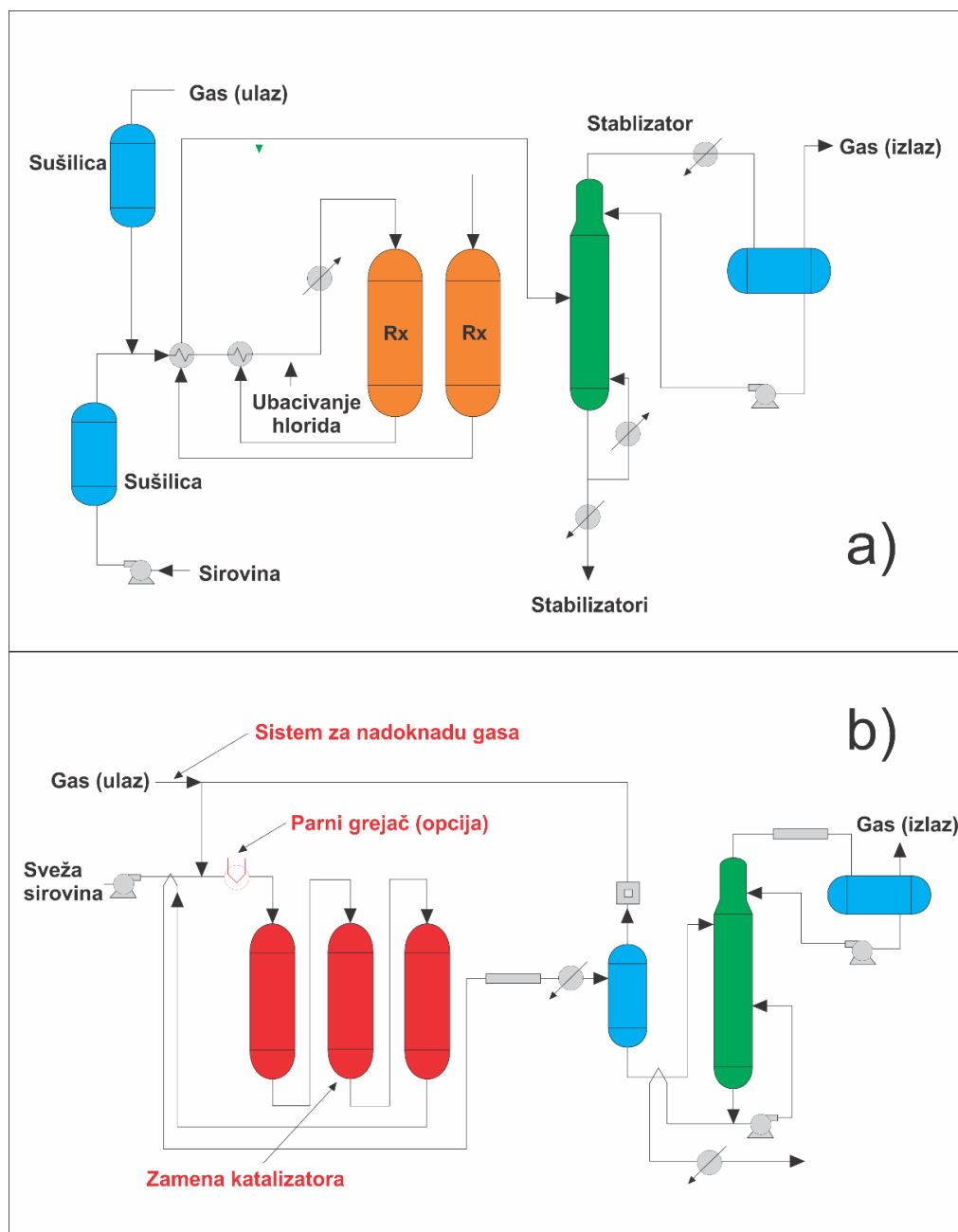
Od (svih) jednoprotočnih postrojenja/procesa koji koriste Cl₂/Al₂O₃ katalizator, Penex ima najviši izlazni OB i prinos. Zato je Penex danas najupotrebljavaniji industrijski proces izomerizacije. Par-Isom proces koristi SO₄²⁻/ZrO₂, koji je otporniji na zagađivače/katalitičke otrove, ali njegova primena daje manji prinos i proizvod sa nižim OB. Procesi koji koriste zeolit su najinferiorniji, što se tiče OB i prinosa [119].

Što se tiče recikliranja komponenti sa nedovoljno visokim OB, frakcionacija je popularnija od dve metode. Ona se obavlja uz pomoć kolona koje su nazvane DIH (deisohexanizer) i DIP (deisopentanizer). Molekulska sita se manje koriste, a najpopularnija su UOP MolexTM (tečna faza) i UOP IsoSivTM (gasna faza) [119].

Postoji veliki broj različitih tehnoloških procesa za izomerizacione reakcije, u zavisnosti od gore nabrojanih faktora. Treba imati na umu da su u Tabeli 2.16. date samo najosnovnije karakteristike nabrojanih tipova procesa. Na Slici 2.21., date su osnovne tehnološke šeme dva komercijalno najviše korišćena procesa izomerizacije, Penex (Slika 2.21. a)) i Par-Isom (Slika 2.21. b)) [120].

Penex tehnologija zasnovana na primeni katalizatora Cl₂/Al₂O₃ daje proizvod sa najvećim OB, ali je ovaj proces i najskuplji za postavljanje i izvođenje. Ipak, Penex postrojenja su se pokazala kao najisplativija u smislu da daju najveći profit na sredstva uložena za postavljanje, održavanje i sirovine. Par-Isom daje nešto manji prinos i neznatno manji OB proizvoda, ali je i cena postavljanja za 25% manja u odnosu na Penex

tehnologiju. Par-Isom-DIH sistem daje skoro isti OB proizvoda kao Penex-DIH i to zato što se manja aktivnost $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ katalizatora, nadoknađuje boljim recikliranjem ugljovodonika niskog OB iz kolone. Nešto manji prinos iz Par-Isom-DIH u odnosu na Penex-DIH proces se objašnjava hidrokrekovanjem, koje se više javlja kod upotrebe katalizatora $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, a ovaj efekat je uvećan zbog povećane reciklaže ugljovodonika. Industrijska postrojenja za izomerizaciju uz primenu zeolita kao katalizatora se, u novije vreme retko postavljaju, zbog najnižeg prinosa i OB proizvoda koji se postižu [119].



Slika 2.21. Osnovne tehnološke šeme:

a) Penex i b) Par-Isom procesa izomerizacije [121]

2.2.5. Pregled katalizatora za proces dobijanja biogoriva/biodizela – proces od (in)direktnog značaja za (petro)hemijsku industriju

2.2.5.1. Bazna kataliza

Veliki broj kiselih i baznih katalizatora, i to i homogenih i heterogenih se koristi u reakciji transesterifikacije ulja i masti, u cilju dobijanja biogoriva - biodizela. Od početka korišćenja ovog procesa u industriji pa do danas, najčešće upotrebljavana reakcija je bazno-katalizovana transesterifikacija primenom natrijum- ili kalijum-hidroksida kao homogenog (tečnog) katalizatora [122, 123]. Ovi katalizatori su favorizovani, jer su lako dostupni i jeftini. Reakcija se karakteriše visokom konverzijom reaktanata i može se izvesti na niskim temperaturama i pri atmosferskom pritisku [124]. Različiti molarni odnosi alkohola prema ulju se javljaju u istraživanjima i u praksi, ali se najviše koristi odnos od 6:1 [125]. Optimalna temperatura reakcije varira između: 25 i 120° C, u zavisnosti od grupe istraživača/(zaštićenog) procesa i/ili katalizatora koji je upotrebljavan [126-128].

Iako se za dobijanje biodizela u industriji, danas, skoro isključivo koriste gore pomenuti katalizatori, oni uzrokuju i veoma ozbiljne probleme. Naime, dobijeni biodizel i glicerol se moraju prečistiti velikim količinama/zapreminama tople vode da bi se uklonilo zaostali katalizator, što proces čini složenijim i povećava njegovu cenu. Uklanjanje dobijene mešavine vode i baze je vrlo problematično sa ekološkog aspekta [129]. Korišćenje heterogenog (čvrstog) baznog katalizatora eliminiše ovaj problem, pošto se on lako može ukloniti iz proizvoda filtracijom, posle čega se može ponovo upotrebiti u reakciji. Mnogi heterogeni bazni katalizatori su razvijani u ove svrhe, uključujući zeolite, okside zemnoalkalnih metala i hidrotalcite. CaO je privukao najviše pažnje, pre svega zbog svoje dostupnosti i stabilnosti u širokom opsegu reakcionih uslova [130].

Bazno-katalizovana transesterifikacija se može odvijati pri vrlo niskom nivou/udelu SMK u sirovini (maseni procenat varira između 0,5 i 2,5% po različitim autorima). Ukoliko je količina SMK suviše velika, potreban je dodatni korak kojim bi se uklonile SMK pre transesterifikacije [129-134].

2.2.5.2. Kisela kataliza

U kiselu-katalizovanoj transesterifikaciji, kiselina u tečnoj ili čvrstoj fazi se koristi da katalizuje reakciju između triglicerida i alkohola. U ovom slučaju, SMK ne predstavljaju problem, pošto one podležu esterifikaciji u isto vreme dok trigliceridi podležu transesterifikaciji i daju isti proizvod (MEMK) [135]. Kao jednostepeni proces, kiselu kataliza se u ovom slučaju, može smatrati povoljnijom i ekonomičnijom u odnosu na bazno-katalizovani proces. Konverzija reaktanata može da bude jako velika, ali je potreban dosta veći molarni odnos alkohola prema ulju. Temperatura reakcije može biti različita, ali je u proseku veća od temperature bazno-katalizovane transesterifikacije [125]. Kiselu-katalizovana reakcija je i dosta sporija i obično zahteva bar 24 h, što je daleko nepovoljnije od prosečne dužine bazno-katalizovane reakcije od 2 ili 3 h [58, 123].

Sumporna i hlorovodonična kiselina se najčešće koriste kao homogeni kiseli katalizatori transesterifikacije, iako neki autori prednost daju drugim kiselinama [129]. Kiseli katalizatori se u industriji koriste samo kada sirovina sadrži veliki procenat SMK, a i tada u manjem broju slučajeva. Iako imaju gore pomenute negativne osobine i zahtevaju veći maseni procenat/količinu katalizatora u odnosu na baznu homogenu katalizu, homogeni kiseli katalizatori, daju/obezbeđuju visoke prinose [67]. Konverzija reaktanata dostiže i 99 %, ali reakciono vreme može da dostigne i 70 h i maseni udeo katalizatora između 1 i 5 %, dok molarni odnos metanola prema ulju varira između 6:1 i 60:1. Bitno je naglasiti i da, kao i u slučaju tečnih baznih katalizatora, posle procesa zaostaje velika količina zagađene vode, čije je odlaganje/uklanjanje ekološki nepovoljno, a u obzir treba uzeti i koroziju opreme koja dolazi kao posledica upotrebe jakih kiselina [136].

Heterogena kiselu kataliza ima nekoliko prednosti u odnosu na baznu i homogenu kiselu katalizu. Čvrsti katalizatori se mogu lako izdvojiti iz proizvoda reakcije, što ih čini čistijim, a istovremeno omogućava recikliranje i ponovnu upotrebu katalizatora [137]. Povoljni su i za upotrebu u reaktorima kontinuiranog protoka, što čini proces znatno jeftinijim. Iako je kiselost ovih katalizatora ista ili veća nego kod homogenih kiselih katalizatora, njih je mnogo lakše odvojiti iz smeše proizvoda, pa tako ne prouzrokuju (ozbiljnije) ekološke probleme.

Uprkos ovim prednostima, istraživanja kiselih heterogenih katalizatora u cilju upotrebe u reakciji transesterifikacije nisu opsežna, i to uglavnom zbog očekivane male brzine procesa. Idealni heterogeni katalizator za ovaj proces bi trebalo da bude čvrsti material, koji je stabilan u širokom opsegu temperatura i pritiska i pri jakom mešanju, sa velikom specifičnom površinom i kiselošću. Veliki broj raznovrsnih materijala se ispituje u ove svrhe [124].

Zeoliti imaju kristalnu strukturu sačinjenu iz silicijuma, aluminijuma i kiseonika. Sadrže pore ujednačene veličine i strukture koja se može kontrolisati, jer različiti molarni odnosi Si i Al daju različite strukture i prečnike pora, kao i drugačije kisele osobine [124]. Ovo efektivno/praktično znači da zeoliti mogu da budu dizajnirani tako da odgovaraju određenoj reakciji. Zeolit može da bude tako napravljen da ima kristalnu strukturu, dimenzije pora i hidrofobnost, koja bi odgovarala molekulima supstrata, što bi omogućilo da selektivno prolaze/transportuju se kroz pore [138].

Ipak, veličina pora zeolita je relativno mala da bi omogućila ulazak/difuziju/transfer relativno velikim molekulima triglicerida, tako da se proces transesterifikacije uglavnom odvija na površini [139]. Ukoliko bi se promenio molarni odnos Si prema Al u cilju povećavanja veličine pora, da bi se praktično povećala aktivna površina, kiselost površine bi se smanjila, što će se negativno odraziti na prinos proizvoda katalitičke reakcije, pa problem ostaje nerešen [140].

Cirkonijum(IV)-oksid (ZrO_2) se koristi kao katalizator u mnogim reakcijama, jer može imati veliku kiselost, koja se može dalje uvećati modifikacijom njegove površine anjonima sulfata (SO_4^{2-}). Ovo se postiže nanošenjem sumporne kiseline na površinu ZrO_2 . Prema nekim istraživanjima, prinos biodizela dobijenog kiselokatalizovanom transesterifikacijom ulja semenki palme primenom sulfatima modifikovanog ZrO_2 je bio oko 90,3 %, dok je upotreba nemonifikovanog ZrO_2 pri istim uslovima, dala prinos od samo 54,5 % [141]. Kod upotrebe sulfatima modifikovanog ZrO_2 može postojati problem otpuštanja sulfatnih grupa sa površine katalizatora [142].

Umesto ugradnje sulfata, neki autori predlažu inkorporaciju WO_3 u strukturu cirkonijum(IV)-oksida, da bi uvećali njegovu površinsku ukupnu kiselost [143]. WO_3 se ne može otpustiti/izdvojiti iz materijala, a i ovakav katalizator se lako regeneriše kalcinacijom. Pomenuti WO_3/ZrO_2 katalizator ima veliku aktivnost i daje velike prinose u reakciji transesterifikacije ulja sa velikim udelom SMK. Ipak, SMK oksiduju WO_3 , što

uzrokuje probleme, pa je neophodno dalje istraživanje i poboljšanje ovog katalitičkog sistema [144].

Posebno sintetisani $ZrO_2-Al_2O_3$ katalizator je mehanički jači i ima veću kiselost od ZrO_2 . Ovakav katalizator, dalje impregnisan sa WO_3 ima veću aktivnost i daje bolje prinose od katalizatora WO_3/ZrO_2 , ali zahteva više radne temperature i duže vreme reakcije da bi dostigao visoku konverziju [145].

Titan(IV)-oksid (TiO_2) ima kisele osobine koje mogu biti dalje poboljšane impregnacijom sulfatima. Može se koristiti kao katalizator u transesterifikaciji ulja, ali su istraživanja na ovu temu još uvek ograničena. Aktivnost ovog katalizatora je proporcionalna njegovoj specifičnoj površini, a zahteva visoku temperaturu reakcije ($230\text{ }^\circ\text{C}$) da bi se dostigla ekonomski povoljna konverzija reaktanata [146]. Bilo je i pokušaja modifikacije TiO_2 korišćenjem SiO_2 , da bi se dalje povećala njegova specifična površina, ali su potrebne reakcione temperature visoke [147].

Kalaj(IV)-oksid (SnO_2) je još jedan nedovoljno istražen materijal, najviše zbog njegove komplikovane i problematične sinteze. Mezostruktura ovog materijala je nestabilna i raspada se u toku kalcinacije. Anjonski surfaktanti, kao što su: fosfati i sulfati se dodaju kalaj(IV)-oksidu da bi se povećala njegova stabilnost [148]. Kiselost sulfatima modifikovanog SnO_2 je veća od kiselosti sulfatima modifikovanog ZrO_2 , a samim time i njegova aktivnost u reakcijama esterifikacije [145]. Istraživanja na temu korišćenja SnO_2 u transesterifikaciji su ograničena, ali daju određene rezultate. Upotrebom sulfatima modifikovanog SnO_2 i dodatno modifikovanog sa SiO_2 , postignut je prinos transesterifikacije od 84 % za samo 2,5 h reakcionog vremena. Maseni udeo katalizatora je bio 3 %, a temperatura reakcije $150\text{ }^\circ\text{C}$ [149].

Heteropolikiseline (HPK) su jače kiseline od H_2SO_4 . One su stabilne, otporne na vodu i pokazuju visoku katalitičku aktivnost [150, 151]. Najčešće korišćene HPK su: $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ i $H_4SiMo_{12}O_{40}$ [152]. Da bi se povećala specifična površina, a tako i dostupnost aktivnih centara, katjoni kao što su: Cs^+ , NH_4^+ i Ag^+ se dodaju ovim kiselinama. Pošto su HPK blago rastvorne u smeši metanola i ulja, može doći do izvesnog efekta ispuštanja kiselina u smešu. Upotrebom $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ kao katalizatora, postignuta je konverzija od 87 %, pri temperaturi reakcije transesterifikacije od samo $65\text{ }^\circ\text{C}$, i to iz upotrebljivanih ulja sa visokim procentom

SMK. Vreme reakcije je bilo 14 h, a upotrebljen je i visoki molski odnos metanola prema ulju od 70:1 [153].

Katalizator baziran na ugljeniku je sintetisan zagrevanjem celuloze ili skroba na temperaturi ispod 500 °C, zatim njihovim uranjanjem u koncentrovanu sumpornu kiselinu i grejanjem na temperaturi od 150 °C, u struji azota u trajanju od 15 h [154]. Proizvedeni katalizator ima površinu bogatu sulfatnim i karboksilnim grupama i kiselost uporedivu sa kiselošću koncentrovane sumporne kiseline [155]. Istraživanja su pokazala da katalizator dobijen iz skroba ima veće dimenzije pora, koje omogućavaju bolji pristup triglicerida-reaktanata, kiselim katalitički aktivnim centrima. Njegova kiselost je, takođe, veća od kiselosti katalizatora dobijenog iz celuloze. Ipak, postoji mali broj istraživanja na temu upotrebe ovog katalizatora u cilju proizvodnje biodizela. U jednom od njih, navedeno je dostizanje konverzije od 92 % u transesterifikaciji korišćenih ulja primenom masenog udela katalizatora od 10%, pri reakcionoj temperaturi od 80 °C i molarnom odnosu metanola prema ulju od 30:1, za reakciono vreme od 8 h [154].

Sulfatima modifikovan SiO_2 je još jedan u nizu materijala, koji su nedovoljno istraženi kao katalizatori u reakcijama transesterifikacije ulja i metanola. Struktura SiO_2 sadrži velike mezopore, koje omogućavaju difuziju molekula triglicerida na/do aktivnih centara. Površina SiO_2 se može lako modifikovati organokiselim grupama (najčešće propilsulfonskom), što dovodi do nastajanja stabilnog čvrstog kiselog katalizatora. Dokazano je da ovakav katalizator može biti efikasan u esterifikaciji FFA, ali tek treba da bude testiran u reakciji transesterifikacije triglicerida [156].

Enzimi (lipaze) se u poslednje vreme često spominju kao mogući katalizatori za upotrebu u reakcijama transesterifikacije, kao i u još nekim industrijskim reakcijama. Ovaj tip katalizatora je pokazao veliki broj prednosti u odnosu na tradicionalne katalizatore: koristi se manje energije, dozvoljava transesterifikaciju sirovina sa velikim udelom SMK, lakše je ukloniti glicerol, itd. Ovaj proces je i ekološki povoljniji. U nedostatke katalize lipazama, spada njihova visoka cena, relativno dugo vreme reakcije i prinosi proizvoda koji variraju, ali su u proseku značajno manji u odnosu na industrijski bazno-katalizovani proces (sa NaOH) [157].

2.2.6. Primena heterogenih katalizatora za process dobijanja biogoriva/biodizela – proces od (in)direktnog značaja za (petro)hemijsku industriju (industrijski proces i tehnološka šema)

Kao što je već spomenuto, biljna ulja se ne mogu koristiti u dizel motorima, zbog previsoke viskoznosti, niske zapaljivosti i polinezasićenog karaktera [158]. Zbog toga je potrebna dodatna obrada ulja posebnim procesima, koji se dele na fizičke i hemijske. Pod fizičkim metodama se podrazumeva mikroemulzija i mešanje u cilju smanjivanja viskoznosti. Ovo međutim ne rešava probleme koji potiču od razlika u ostalim fizičko-hemijskim karakteristikama između ulja i dizela [159-161]. Hemijske metode su piroliza, transesterifikacija i tretman superkritičnim metanolom. Pregled prednosti i nedostataka svih metoda modifikacije biljnih ulja, u cilju njihove upotrebe u dizel motorima, dat je u Tabeli 2.17. [162-164].

Tabela 2.17. Metode za tretman biljnih ulja u cilju dobijanja biogoriva [162-164]

Proces	Prednost	Mana
Razblaživanje ili mikroemulzija	1. Jednostavan proces	1. Velika viskoznost 2. Loša zapaljivost 2. Mala stabilnost
Piroliza	1. Jednostavan proces 2. Ne zagađuje	1. Potrebna visoka temperatura 2. Skupa oprema 3. Niska čistoća
Transesterifikacija	1. Gorivne osobine bliske dizelu 2. Velika efikasnost Visoka konverzija 3. Niska cena 4. Povoljno za industrijsku proizvodnju	1. Potreban niski sadržaj MEMK i vode 2. Zagađenje zbog potrebe za ispiranjem i neutralizacijom proizvoda 3. Sporedne reakcije 4. Teško razdvajanje proizvoda reakcije
Superkritični metanol	1. Bez katalizatora 2. Kratko vreme reakcije 3. Visoka konverzija 4. Prilagodljivost	1. Visoka temperatura i pritisak 2. Visoka cena opreme 3. Visoka potrošnja energije

Transesterifikacija je danas najkorišćenija metoda za dobijanje biodizela iz biljnih ulja i životinjskih masti. O ovoj reakciji, mogućim katalizatorima i problemima, koji su vezani kako za samu reakciju, tako i za upotrebu određenog homogenog ili heterogenog katalizatora, već je bilo reči u poglavlju 1.2.3. Ovde je dat kratak pregled prednosti i nedostataka homogeno- i heterogeno-katalizovane transesterifikacije [165] (Tabela 2.18.).

Tabela 2.18. Poređenje homogeno- i heterogeno-katalizovane transesterifikacije [165]

Osobina	Homogena kataliza	Heterogena kataliza
Reakciona brzina	Brza i visoka konverzija	Osrednja konverzija
Post-tretman	Katalizator ne može da se izdvoji, mora da bude neutralizovan, a to vodi stvaranju zagađivača	Katalizator može da se izdvoji
Metodologija obrade	Ograničena upotreba	Kontinualni reaktor, kontinualna metodologija
Prisustvo vode/MEMK	Osetljiv	Nije osetljiv
Ponovna upotreba katalizatora	Nije moguća	Moguća
Cena	Komparativno visoka	Potencijalno jeftinija

Tehnološki proces proizvodnje biodizela transesterifikacijom se u mnogome razlikuje u zavisnosti od sastava sirovine (sadržaj vode i SMK) i od toga da li je u pitanju homogena ili heterogena kataliza. Međutim, neki koraci/delovi procesa su isti, a to su:

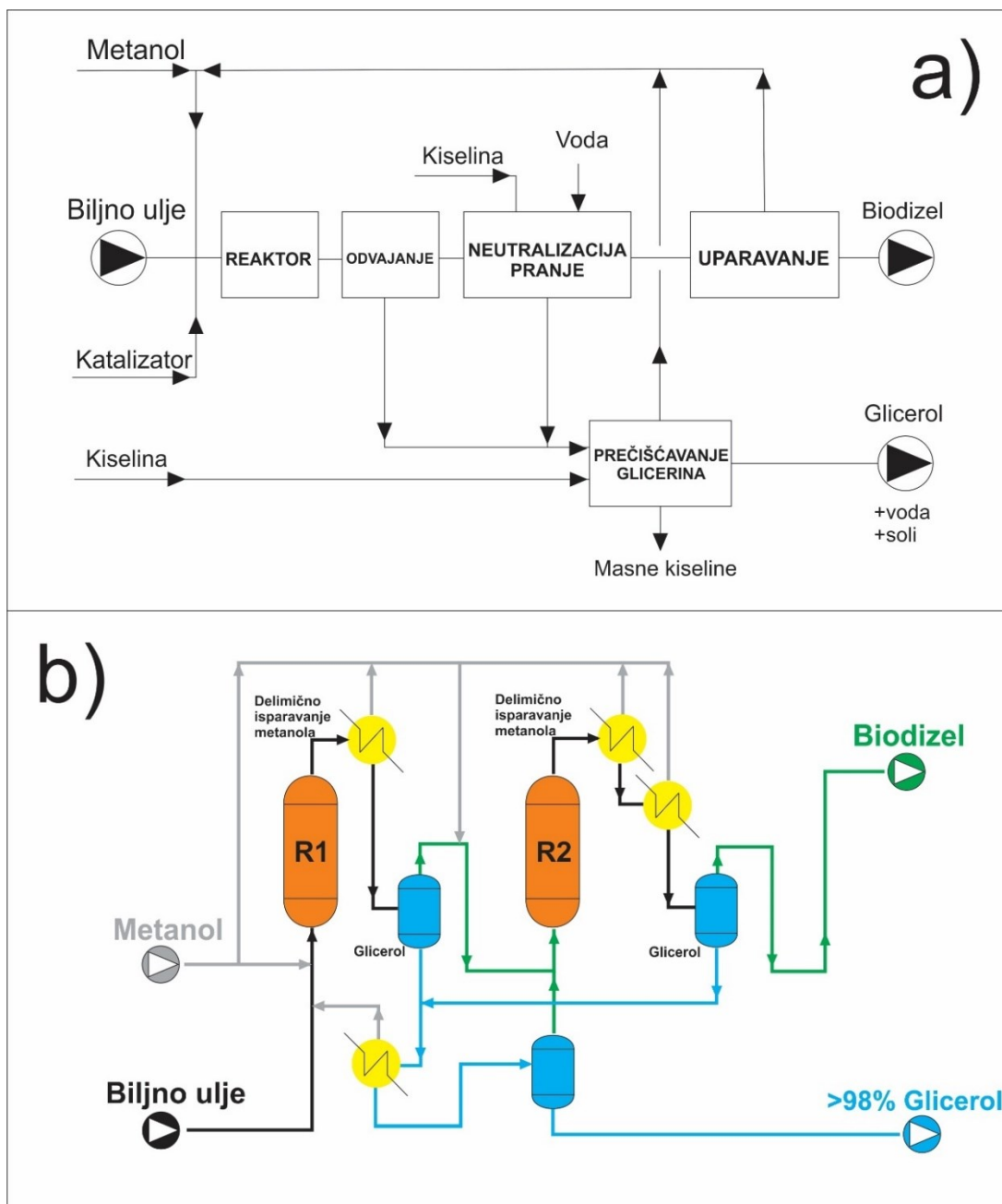
- predtretman sirovine,
- transesterifikaciona reakcija,
- odvajanje proizvoda,
- prečišćavanje proizvoda [165-167].

Reaktori se dele na šaržne i kontinualne, a ovi dalje na reaktore sa cisternama sa kontinualnim mešanjem i reaktore sa regulatorima protoka [31,168]. Biodizel se uglavnom proizvodi u kontinualnim reaktorima i to u reaktorima:

- sa kontrolom protoka,
- sa oscilatornim protokom,

- sa reaktivnom kolonom za destilaciju,
- sa dve faze (tečnost i gas) sa stalno visokom temperaturom,
- sa kombinovanom kontrolom protoka i mešanjem u cisterni [165-167].

Zbog navedenih nedostataka, industrijski najviše upotrebljavane homogene katalize, sve veći naponi se ulažu u usavršavanje procesa heterogeno-katalizovane transesterifikacije ulja u biodizel.



Slika 2.22. a) Uprošćena protočna šema heterogenog Esterfip-H procesa, b) opšta šema homogeno-katalizovane transesterifikacije [31, 169-171]

U postrojenju za proizvodnju biodizela (Diester Industrie) u Setu u Francuskoj se koristi heterogena kataliza, tehnološkim procesom, koji je nazvan Esterfip-H. Kao sirovina se koriste: ulje soje, suncokreta i uljane repice. Kao heterogeni katalizator se koristi mešavina oksida cinka i aluminijuma, a dobijeni biodizel je visokog kvaliteta i po evropskim standardima. Prinos je blizu 100 %, a čistoća MEMK veća od 99 %. Čistoća glicerola je veća od 98 %, što je znatno poboljšanje u odnosu na čistoću od 80 %, koja se dostiže pri homogenoj katalizi [169]. Sama reakcija se odigrava na višoj temperaturi i pritisku u odnosu na homogeno-katalizovan proces i sa velikim viškom metanola. Ovaj metanol se reciklira i vraća u proces. Uprošćena protočna šema proizvodnje biodizela heterogenim Esterfip-H procesom, prikazana je na Slici 2.22. a). Na Slici 2.22. b) se vidi opšta šema homogeno-katalizovane transesterifikacije [31, 169-171].

Najupadljivija razlika između dva procesa na Slici 2.22. je postojanje dva reaktora u Esterfip-H procesu, a kao što se može videti u Tabeli 2.17., upravo ovo je jedan od glavnih uzroka kvaliteta proizvoda [169].

Tabela 2.17. Glavne karakteristike biodizela dobijenog iz uljane repice Esterfip-H procesom [169]

	Biodizel iz reaktora 1	Biodizel iz reaktora 2	Evropske specifikacije
Sastav (% mas.)			
Metil-estri	94,1	98,3	>96,5
Monogliceridi	2	0,5	<0,8
Digliceridi	1,1	0,1	<0,2
Trigliceridi	1,6	0,1	<0,2
Slobodni glicerol	-	-	<0,02
Sadržaj metala (mg/kg)			
Grupa I (Na+K)	<2	<2	<5
Grupa II (Ca+Mg)	<2	<2	<5
Zn	<1	<1	-
Sadržaj fosfora (mg/kg)	<10	<10	<10
Kiselinski broj (mg KOH/kg)	<0,3	<0,3	<0,5

3. EKSPERIMENTALNI DEO



3.1. Ciljevi i predmet istraživanja

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje fosfatima i sulfatima modifikovanog ZrO_2 kao katalizatora u odabranim industrijski značajnim reakcijama: izomerizacije *n*-alkana i transesterifikacije biljnog ulja, radi određivanja optimalnih reakcionih/procesnih parametara, kao i uspostavljanja korelacije između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora i njihovih radnih performansi u odabranim reakcijama.

Ciljevi ove doktorske disertacije se mogu podvesti pod:

- Određivanje strukturnih, teksturalnih, morfoloških i površinskih karakteristika ZrO_2 modifikovanog sulfatnim i fosfatnim grupama u zavisnosti od vrste/prirode prekursora i metode sinteze, modifikacije i aktivacije;
- Uspostavljanje korelacije između pomenutih fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora i njihovih aktivnosti u reakcijama izomerizacije *n*-heksana i *n*-pentana, i transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom; određivanje optimalnih katalizatora za dobijanje što većeg prinosa glavnog proizvoda i ukupne selektivnosti u oba procesa;
- Određivanje optimalnih procesnih parametara za proces izomerizacije *n*-alkana sa većim brojem C-atoma (izbor katalizatora, temperatura procesa, molarni odnos reaktanata, izbor nosećeg gasa, itd.)
- Određivanje optimalnih procesnih parametara (vreme, temperatura, mešanje, itd.) transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom u cilju povećanja prinosa glavnog proizvoda. Utvrđivanje uticaja faktora kao što su visok sadržaj slobodnih masnih kiselina i vode;
- Određivanje mogućnosti ponovne upotrebe katalizatora u procesu, tj. rada katalizatora u ciklusima i različitih vrsta regeneracije. Ispitivanje izdvajanja kiselih aktivnih grupa sa površine katalizatora i uticaja ovog fenomena na katalitičku efikasnost;
- Ispitivanje kinetike procesa transesterifikacije;

3.2. Sinteza katalizatora

Za istraživanja vezana za industrijski značajne reakcije: izomerizacije *n*-alkana i transesterifikacije triglicerida, korišćeni su katalizatori koji se mogu podeliti u tri grupe:

1. katalizator na bazi nedopiranog ZrO_2 ,
2. katalizator na bazi fosfatima modifikovanog ZrO_2
3. katalizator na bazi sulfatima modifikovanog ZrO_2

U zavisnosti od prirode prekursora korišćenog za sintezu katalizatora, četiri različite vrste ZrO_2 su korišćene u ovom istraživanju:

1. ZrO_2 sintetisan iz nitratnog prekursora, cirkonijum(IV)-oksinitrata hidrata, $(ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O)$, 99% čistoće (Sigma-Aldrich);
2. ZrO_2 sintetisan iz alkoksidnog prekursora, cirkonijum(IV)-izopropoksida $(Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4)$, u obliku 70% rastvora u 1-propanolu (Sigma-Aldrich);
3. ZrO_2 dobijen iz komercijalno nabavljenog cirkonijum(IV)-hidroksida $(Zr(OH)_4)$, čistoće od 97% (Sigma-Aldrich);
4. ZrO_2 dobijen iz industrijski sulfatima modifikovanog cirkonijum(IV)-hidroksida/ $SO_4^{2-}/Zr(OH)_4$ (Sigma-Aldrich).

Zbog razlika u hemijskom sastavu prekursora i potrebe za dobijanjem različitih tipova katalizatora (nedopirani, modifikovani fosfatima i sulfatima), sinteze katalizatora iz svakog prekursora su obavljane različitim metodama.

ZrO₂ sintetisan iz nitratnog prekursora:

Cirkonijum(IV)-oksinitrat hidrat je rastvoren u vodi u masenom procentu/udelu od 15 %. Ovaj rastvor je podvrgnut intenzivnom mešanju u trajanju od oko 3 sata, uz veoma sporo dodavanje 25% NH_4OH kao reagensa za precipitaciju, dok nije dostignuta pH vrednost 13. Ovako dobijeni cirkonijum(IV)-hidroksid je filtriran i ispiran višestrukom zapreminom destilovane vode, radi uklanjanja viška nitrata sa njegove površine. Zatim je izvršeno sušenje na 110 °C, u trajanju od 24 h. Potom se, po potrebi vršila ugradnja fosfata ili sulfata na površinu katalizatora i to na sledeći način:

1. **Ugradnja sulfata na površinu katalizatora** je izvršena mešanjem sa 0,5 M sumpornom kiselinom, i to onom njenom zapreminom koja odgovara

masenom procentu sulfata od 4%. Zatim se dobijena smeša lagano uparavala do suva u periodu od nekoliko sati na rotacionom vakuum-uparivaču.

2. **Ugradnja fosfata na površinu katalizatora** je realizovana mešanjem sa onom zapreminom koncentrovane fosforne kiseline koja odgovara masenom udelu fosfata od 4 %. Zatim je obavljen proces uparavanja na način identičan kao pri ugradnji sulfata na površinu katalizatora.

Posle ugradnje sulfata ili fosfata ili, u slučaju kada su sintetisani nedopirani uzorci katalizatora ZrO_2 , odmah nakon sinteze, katalizator je sušen još 2 sata na temperaturi od $110\text{ }^\circ\text{C}$, a zatim kalcinisan u protoku sintetičkog vazduha (dinamički uslovi) od $25\text{ cm}^3/\text{min}$ u trajanju od tri sata, pri čemu je brzina zagrevanja podešena na $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Kalcinacija je vršena u laboratorijskoj tunnel peći (tip-Elektron CP-90), na temperaturama: $400, 500, 600$ ili $700\text{ }^\circ\text{C}$, radi utvrđivanja njihovog uticaja na osobine katalizatora, a time i njegovu aktivnost u test reakcijama.

ZrO₂ sintetisan iz alkoksidnog prekursora:

Cirkonijum(IV)-propoksid u dodiru sa vodom i vazduhom/vlagom brzo hidrolizuje, te je sinteza ZrO_2 vršena u inertnim uslovima u atmosferi azota/u glove box-u. Prekursor je mešan sa bezvodnim propanolom (molski odnos alkohola prema propoksidu 20:1). Zatim je ovom rastvoru uz intenzivno mešanje dodavana smeša/rastvor vode i propanola. Posle dodavanja potrebne količine reagensa za dostizanje koncentracije $Zr(OH)_4$ od $0,5\text{ mol}/\text{dm}^3$, rastvoru je veoma sporo i uz intenzivno mešanje, dodavan 25% NH_4OH u trajanju od oko 3 sata do postizanja pH vrednosti 13. Precipitat je zatim filtiran i ispiran višestrukim zapreminama vode i alkohola, a zatim sušen 24 h na temperaturi od $110\text{ }^\circ\text{C}$. Posle toga, po potrebi je vršena ugradnja fosfata ili sulfata, a zatim i kalcinacija, kao što je opisano kod dobijanja katalizatora iz nitratnog prekursora.

ZrO₂ sintetisan iz industrijski dobijenog cirkonijum(IV)-hidroksida:

Kod ovog katalizatora izvođenje precipitacione metode nije bilo potrebno, već je on podrvgnut ugradnji fosfata ili sulfata i kalcinaciji, na isti način kao kod prethodna dva tipa katalizatora. Nije poznat način na koji je katalizator sintetisan od strane proizvođača od koga je nabavljen (Sigma-Aldrich).

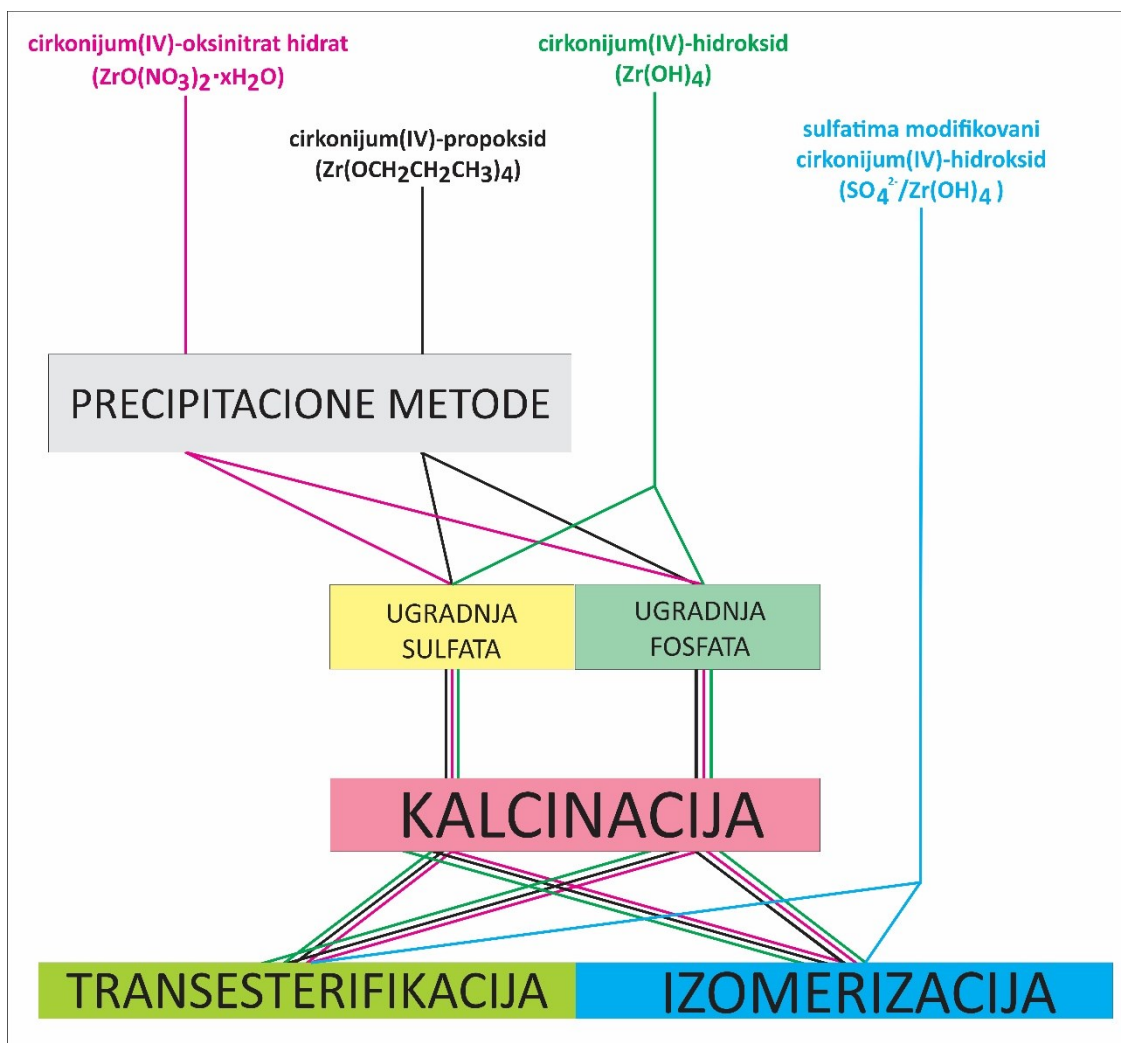
ZrO₂ sintetisan iz industrijski modifikovanog sulfatima cirkonijum(IV)-hidroksida:

U slučaju ovog katalizatora obavljena je samo kalcinacija, na isti način kao kod prethodna tri katalizatora. Nisu poznate metode sinteze, a ni ugradnje/uvođenja sulfata u katalitički materijal od strane proizvođača (Sigma-Aldrich).

Uzorci su označeni kao SZ-P-T ili PZ-P-T, pri čemu:

- S ili P označava koja je kisela grupa upotrebljena za promotorovanje ZrO₂: S znači da je ZrO₂ promotorovan sulfatnim grupama, dok P znači da je ZrO₂ promotorovan fosfatima,
- P označava poreklo katalizatora i to:
 - C – označava da je upotrebljen industrijski modifikovan sulfatima ZrO₂,
 - A – označava da je katalizator (ZrO₂), sintetisan iz alkoksida, tj. cirkonijum(IV)-propoksida,
 - N – označava da je ZrO₂ dobijen iz nitrata, tj. cirkonijum(IV)-oksinitrata hidrata,
 - H – označava da je upotrebljen industrijski hidroksid, tj. cirkonijum(IV)-hidroksid,
- T označava temperaturu kalcinacije.

Da bi se jasnije videle razlike u sintezi katalizatora koje su posledica razlika u hemijskim osobinama prekursora i željenog rezultujućeg/finalnog katalitičkog materijala, na Slici 3.1. je data šema sinteze svih katalizatora i njihove upotrebe u odabranim test-reakcijama.



Slika 3.1. Metode sinteze upotrebljivanih katalizatora iz različitih prekursora i njihova upotreba u odabranim industrijski značajnim test-reakcijama

3.3. Ispitivanje fizičko-hemijskih karakteristika katalizatora

3.3.1. Teksturalna svojstva katalizatora - ispitivanje

Micrometrics ASAP 2010 instrument, uz upotrebu niskotemperaturne N_2 adsorpciono/desorpcione metode je korišćen za određivanje teksturalnih svojstava katalizatora, u koje spadaju: specifična površina, distribucija pora po veličini i dimenzije (srednji prečnik i zapremine) pora. Specifična površina je računata po Brunauer-Emmett-Teller (BET) jednačini/metodi [172]. Distribucija pora po veličini je računata po metodi

Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [173], a podaci su korišćeni iz desorpcionih grana. Srednji prečnik pora je izračunat prema BJH desorpciji, a krive distribucije pora su dobijene odgovarajućim kompjuterskim programom i to uz pomoć Kelvinove jednačine [173-175].

3.3.2. Strukturna svojstva katalizatora - ispitivanje

Za određivanje kristalne strukture testiranih katalizatora (kristalne faze, veličina kristalita), korišćena je difrakciona analiza X-zracima uz pomoć instrumenta Philips APD-1700 (difraktometar) sa Cu-antikatomom i mono-hromatorom na 40 kV i 55 mA. Na bazi XRD analize, prosečne veličine kristalita su računane iz širine na polovini visine difrakcionog maksimuma, po Šererovoj (Scherrer) jednačini [176]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

gde je:

- d – veličina zrna kristalita (nm)
- λ – talasna dužina X-zračenja (nm)
- β – širina pika na polovini visine (rad)
- θ – Bragov (Bragg) ugao difrakcije pika (°).

Udeli (frakcije) tetragonalne i monoklinične faze u uzorcima su računati iz XRD difrakcionih linija primenom jednačina:

$$X_m = \frac{I_m^{28.25} + I_m^{31.31}}{I_m^{28.25} + I_m^{31.31} + I_t^{30.30}}$$

i

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1 + (1.311 - 1)X_m}$$

Gde je: $I_{(m)}^{2\theta}$ - intenzitet tetragonalne (t) ili monoklinske (m) faze ZrO_2 na 2θ uglovima od $2\theta=30,30^\circ$, $2\theta=28,25^\circ$ i $2\theta=31,30^\circ$. Vrednost 1,311 je konstanta koja je karakteristika katalitičkog sistema, prema literaturnim podacima [177].

3.3.3. Određivanje termičkih/termijskih svojstava katalizatora

Termička/termijska svojstva katalizatora su ispitivana korišćenjem termogravimetrije (TG) i diferencijalne termalne analize (DTA). Korišćen je instrument Baehr STA 503 u kontrolisanom protoku vazduha i programiranom režimu zagrevanja u rasponu temperatura od 25 do 1000°C sa brzinom zagrevanja od $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3.4. Morfološka svojstva katalizatora - ispitivanje

Da bi se ispitala morfološka svojstva katalizatora, upotrebljena je metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Instrument koji je korišćen je JEOL, JSM-6460LV i to pri voltaži ubrzanja od 25 kV i uvećanju do 100.000x.

3.3.5. Ispitivanje površinskih (kiselobaznih) svojstava katalizatora

Za određivanje površinskih svojstava katalizatora, korišćena je metoda Furijerove transformisane infracrvene spektroskopije (FTIR). Ovom metodom se ispituje površina uzorka na kojoj je pre-absorbovan piridin kao referentno jedinjenje za procenu kiselosti površine i katalitičkih centara. U našem istraživanju korišćen je FTIR spektrometar tipa Thermo Nicolet Nexus 670. Opseg snimanja je bio od 4.000 do 400 cm^{-1} , a rezolucija 2 cm^{-1} . Uzorci su snimani u čvrstom stanju, u obliku pastila pravljenih na hidrauličnoj presi, koje su se sastojale iz mešavine uzorka katalizatora i spektroskopski inertnog/čistog KBr (maseni odnos uzorka prema KBr je 1:10, tzv. KBr tehnika pripreme uzorka za FTIR analizu). U slučaju materijala korišćenih u ovoj disertaciji, od velikog značaja je bilo obratiti pažnju na kisele centre na površini

katalizatora (odnosno njihove vibracione trake u FTIR spektru), a posebno na razlike između Bronštedovih i Luisovih kiselih centara.

Osim FTIR metodom, kiselost svojstva (ukupna kiselost površine) katalizatora su ispitivana i uz pomoć Hammett-ovih indikatora. Ova metoda nalaže praćenje promene boje indikatora koji su u kontaktu sa površinom katalizatora. Indikatori koji su korišćeni su: *p*-dimetilaminoazo benzen, 2-amino-5-azotoluen, benzenazodifenilamin i kristal ljubičasto, a raspon Hammett-ovih vrednosti (H_0) koje oni pokrivaju se kreće od 3,3 do 0,8 [178].

3.4. Test reakcije - primena katalizatora

3.4.1. Reakcije izomerizacije

3.4.1.1. Postavka reakcije (tzv. reakcioni set-up)

Određivane su aktivnosti i ukupne selektivnosti odabranih katalizatora u reakciji izomerizacije *n*-heksana i *n*-pentana. Reakcije su izvedene u kvarcnom fiksnom mikroreaktoru, pri reakcionim temperaturama u opsegu: 250-275 °C (osim ukoliko u rezultatima nije drugačije navedeno) i pod atmosferskim pritiskom i parcijalnim pritiskom *n*-alkana od 60,5 mbar. Posle ispitivanja primene He, N₂ i H₂; He je izabran kao pogodan noseći gas, i u reakciji korišćen u molarnom odnosu prema *n*-alkanu od 15,5 i to pri protoku od $6 \cdot 10^{-2}$ *n*-C₆/g_{cat}·min. Eksperimentalni detalji/uslovi izvođenja reakcije izomerizacije *n*-pentana nisu navedeni. Određena količina katalizatora (0,4 g) je aktivirana *in situ* pri konstantnoj temperaturi od 500 °C u protoku sintetičkog vazduha od 25 cm³/min u trajanju od 1 h. Reakcija je praćena do (momenta) kada je bilo moguće registrovati aktivnost katalizatora.

3.4.1.2. Analiza proizvoda reakcije

Analiza proizvoda reakcije je vršena metodom gasne hromatografije (GH) sa plameno jonizacionom detekcijom na GH instrumentu tipa HP Series 5890 II.

Količina/zapremina ubrziganog uzorka je bila 0,5 mL, a kolona za razdvajanje proizvoda reakcije je bila tipa PONA (dužine 30 cm) sa N₂ upotrebljenim kao nosećim gasom pri protoku od 10 cm³/min.

Konverzija reaktanata je računata na sledeći način:

$$X = \left(\frac{\sum (C_x P_{(H-C)_x} FOD_x) - 6(5)P_{xn-C6(5)} FOD_{6(5)x}}{C\text{-bilans}} \right) \cdot 100(\%)$$

gde je:

- X – konverzija reaktanata
- C_x = 1,2,3,4,5 ili 6 – broj C atoma u odgovarajućem proizvodu
- P_{(H-C)_x} – ukupna površina GH maksimuma ili pika proizvoda sa x C atoma (*n*-heksan ili *n*-pentan kada su ispitivani nisu uzimani u obzir)
- FOD_x – faktor odgovora detektora na određeni ugljovodonik
- C-bilans = $\sum C_x P_{(H-C)_x} FOD_x$ – dobija se sumiranjem proizvoda broja (x) C atoma jedinjenja i njihove ukupne površine GH maksimuma, pomnožene odgovarajućim faktorom odgovora – FOD_x (i u ovom slučaju, *n*-heksan i *n*-pentan nisu uzimani u obzir kada su ispitivani).

Za određivanje ukupne selektivnosti, korišćena je sledeća jednačina:

$$S = \left(\frac{\sum (FOD_x P_x \text{ izomera})}{FOD_x P_x \text{ proizvoda}} \right) \cdot 100(\%)$$

gde je:

- S – selektivnost (ukupna)
- P_{x izomera} – ukupna GH površina pikova izomera sa jednom ili dve metil grupe
- P_{x proizvoda} – ukupna GH površina pikova svih proizvoda reakcije (još jednom, *n*-heksan i *n*-pentan su izuzeti kada se radi o njihovim ispitivanjima)

Za izračunavanje prinosa određenog proizvoda, korišćena je sledeća reakcija:

$$Y_x = X S_x MF$$

Gde je:

- Y – prinos određenog proizvoda

- X – konverzija reaktanata
- S_x – selektivnost određenog proizvoda
- MF – modifikovan protok u mmol *n*-heksana(pentana)/g_{cat}·min [174, 179].

3.4.2. Reakcije transesterifikacije – dobijanje biogoriva, proces od (in)direktnog značaja za (petro)hemijsku industriju

Za test reakciju transesterifikacije uz pomoć metanola i ispitivanih katalizatora, kao sirovina je odabrano suncokretovo ulje tipa "Sunce". U preliminarnim ispitivanjima, sve vrste neimpregnisanog katalizatora na bazi ZrO₂ i katalizatora impregnisanog/modifikovanog fosfatima su pokazale manju aktivnost u reakciji transesterifikacije i to u širokom rasponu parametara reakcije. Razlog za to je verovatno mala kiselost ovih katalizatora. Zato su u test reakcijama transesterifikacije različite vrste ZrO₂ katalizatora modifikovanog sulfatima korišćene kao katalizator.

3.4.2.1. Postavka reakcije (tzv. reakcioni set-up)

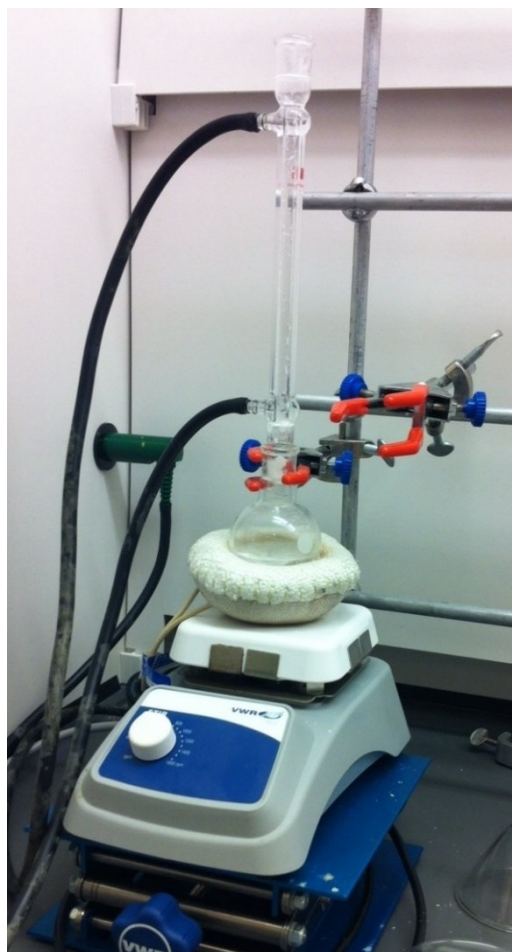
Reakcija je vršena na atmosferskom pritisku i na temperaturi ključanja metanola na priređenoj/postavljenoj aparaturi, prikazanoj na Slici 3.2. Refluks je obezbeđen uz upotrebu kugličnog kondenzatora, a mešanje je obavljano magnetnom mešalicom. Izvestan broj test reakcija je sproveden i na nešto drugačijoj aparaturi sa ultrazvučnim mešanjem.

Da bi se obezbedilo potpuno ispitivanje aktivnosti testiranih katalizatora u reakciji transesterifikacije varirani su sledeći parametri:

1. Molarni odnos metanola prema ulju – ispitani molarni odnosi: 20:1, 30:1, 60:1, 90:1, 120:1;
2. Mešanje – ispitano magnetno mešanje različite brzine i to: 200, 300, 400, 500 i 600 obrtaja u minuti (rpm). Takođe ispitano i ultrazvučno mešanje;
3. Maseni udeo katalizatora u reakcionoj smeši – ispitani maseni udeli od: 1, 2, 3, 5, 10 i 15%;

4. Vreme reakcije – zbog niske temperature reakcije i sporog mehanizma kisele katalize, ispitana su relativno duga vremena reakcionog toka: 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56, 64, 72, 80, 88 i 96 sati.

Ovo je, s obzirom na već pomenute varijacije u temperaturi kalcinacije i sinteze iz četiri različita prekursora dalo veliki obim rezultata koji je omogućio temeljnu analizu i katalitičkog materijala i parametara procesa.



Slika 3.2. Jedna od test-reakcija transesterifikacije

3.4.2.2. Ispitivanje ponovne upotrebe katalizatora

Imajući u vidu da je ponovna upotreba, po mogućstvu sa što manjom međuobradom, jedna od glavnih prednosti heterogenih nad homogenim katalizatorima, ispitana su tri različita tipa ponovne upotrebe katalizatora i to:

1. Rad katalizatora u ciklusim/u uslovima tzv. dugačkog radnog veka
2. Nakon regeneracije

3. Nakon regeneracije uz ponovnu ugradnju sulfata

Za ove probe, odabrani su parametri procesa koji su se pokazali optimalnim: vreme reakcije od 72 h, brzina mešanja od 400 obrtaja/min, molarni odnos metanola prema ulju od 60:1, maseni udeo katalizatora u smeši od 10%.

Testiranje rada katalizatora u ciklusima je podrazumevalo samo odvajanje katalizatora centrifugiranjem posle završetka jednog reakcionog toka pod optimalnim uslovima (72 h), njegovo intenzivno ispiranje *n*-heksanom i sušenje u sušnici na 110 °C u trajanju od 3 h. Katalizator je zatim vraćan u reakciju pod identičnim uslovima i to toliko puta koliko je bilo potrebno da njegova aktivnost postane zanemarljiva.

Regeneracija je ispitivana tako što je katalizator posle završetka jednog reakcionog toka/(ciklusa) intenzivno ispiran *n*-heksanom, sušen u sušnici na 110 °C u trajanju od 3 h, a zatim ponovno kalcinisan i to pod istim uslovima kao pri njegovoj prvoj sintezi. Katalizator je zatim vraćan u reakciju pod identičnim uslovima onoliko puta koliko je bilo potrebno da dođe do njegove deaktivacije.

Regeneracija uz ponovnu ugradnju sulfata podrazumeva odvajanje katalizatora po završetku prvog reakcionog toka, veoma intenzivno ispiranje etanolom, a zatim i *n*-heksanom, zatim ponovnu ugradnju sulfata i kalcinaciju, pri čemu se oba procesa obavljaju na isti način kao pri prvoj sintezi konkretnog uzorka. Katalizator se zatim vraća u reakcioni tok pod identičnim uslovima.

3.4.2.3. Ispitivanje uticaja prisustva slobodnih masnih kiselina (SMK) i vode

Jedna od značajnijih prednosti kisele nad baznom katalizom je manja osetljivost na prisustvo SMK i vodu u ulju. Uticaji prisustva SMK i vode u suncokretovom ulju na prinos reakcije (odnosno aktivnost katalizatora), ispitivani su na sledeći način:

- Uticaj prisustva SMK: u reakcioni tok/reakciju pod navedenim optimalnim uslovima, umesto čistog suncokretovog ulja, dodata je smeša ulja i oleinske kiseline, kao masne kiseline, koja se često i u velikim zapreminama, javlja kao udeo triglicerida koji čine biljna ulja. Maseni udeli oleinske kiseline u ispitivanim uzorcima ulja su bili: 5, 10, 20, 30, 40 i 50%;

- Uticaj prisustva vode: umesto čistog suncokretovog ulja, u reakcionom toku/reakciju pod optimalnim uslovima je uneta/dodata smeša ulja i vode i to sa vodom u masenom udelu od: 1, 2, 3, 5, 10 i 20%.

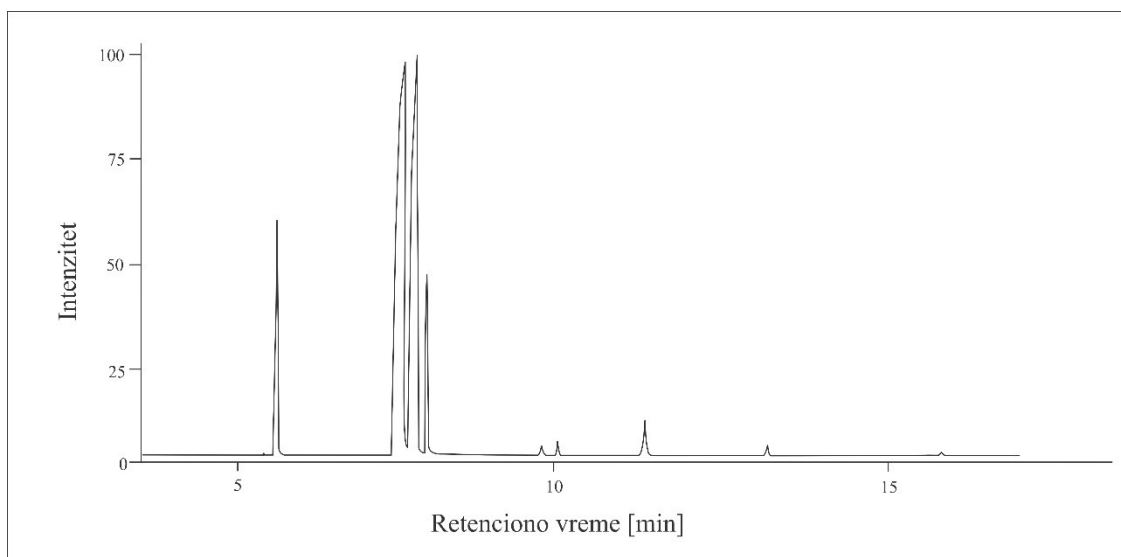
3.4.2.4. Ispitivanje izdvajanja sulfata

Zbog već pomenute mogućnosti izdvajanja kisele funkcije (sulfata) sa površine katalizatora, koja bi mogla dovesti do njegove deaktivacije (gubitak katalitički aktivnih centara), izvršeno je i ispitivanje ove pojave u test reakciji. Za ova ispitivanja, ponovo su upotrebljeni optimalni parametri reakcije: vreme reakcije od 72 h, brzina mešanja od 400 obrtaja/min, molarni odnos metanola prema ulju od 60:1, maseni udeo katalizatora u smeši od 10%.

Dakle, u cilju ispitivanja izdvajanja sulfata, katalizatori su postavljeni u reakciju/probu samo sa metanolom, bez prisustva suncokretovog ulja. Posle završetka reakcione probe, katalizator i metanol su odvojeni centrifugiranjem. Potom je odvojeni metanol (koji potencijalno sadrži sulfate) takođe stavljen u reakciju, ali samo sa suncokretovim uljem, a bez prisustva katalizatora. Zatim je katalizator postavljen u standardnu reakciju, uz prisustvo nove zapremine čistog metanola, ali i suncokretovog ulja. Ovim je izvršeno poređenje između aktivnog sadržaja sulfata u tečnoj fazi i na površini katalizatora, što efektivno obezbeđuje utvrđivanje eventualnog prisustva i mogućeg/potencijalnog doprinosa homogene katalize.

3.4.2.5. Karakterizacija sirovine za proces transesterifikacije (suncokretovog ulja)

Kao sirovina za test reakciju transesterifikacije, uzeto je suncokretovo ulje tipa "Sunce", koje se proizvodi u Somboru. Iako su soja, palma i uljana repica ekonomičnije za proizvodnju ulja (isključivo) radi/u cilju dobijanja biodizela, suncokretovo ulje se na prostoru Evrope i Azije u ogromnim zapreminama koristi za pripremu hrane. Heterogena kiselina kataliza upravo cilja na (upotrebljavana) ulja kao najjeftinije sirovine za dobijanje MEMK, pa je u tom smislu, korišćeno suncokretovo ulje dobro za ova istraživanja.



Slika 3.3. Gasni hromatogram MEMK (upotrebljenog) suncokretovog ulja

Sadržaj vode i slobodnih masnih kiselina u suncokretovom ulju su bili ispod 0,1% i 0,2% masenih procenata, respektivno. Masnokiselinski sastav (sadržaj) suncokretovog ulja je ispitan tako što je ulje esterifikovano korišćenjem natrijum-metoksida, a zatim je gasno-hromatografskom analizom određen maseni procenat MEMK u dobijenoj smeši (Slika 3.3.). Iz svih ovih određivanja, izračunat je maseni procenat masnih kiselina u polaznom ulju (Tabela 3.1.).

Tabela 3.1. Masnokiselinski sastav upotrebljenog suncokretovog ulja

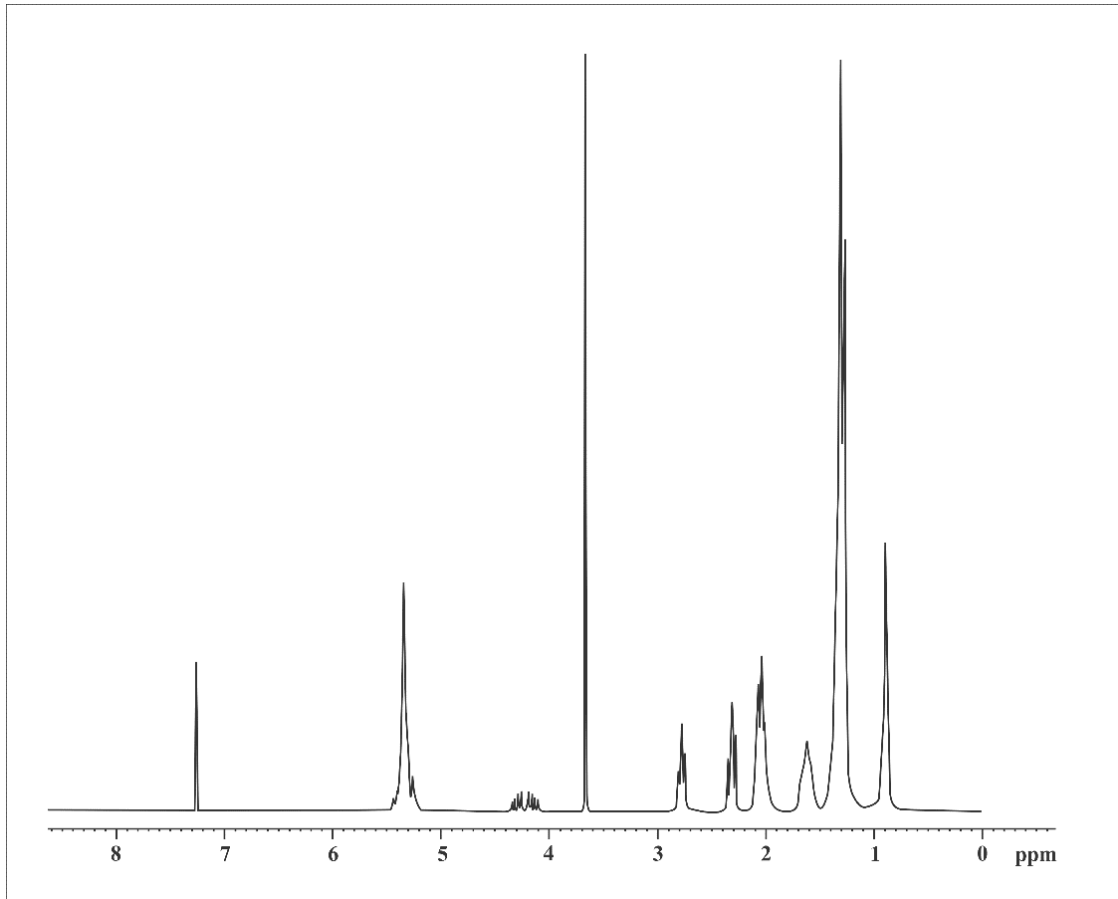
Masna kiselina	C atomi: dvostruke veze	Formula	Maseni %
Palmitinska	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	9,21
Stearinska	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	6,45
Oleinska	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	19,32
Linolna	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	61,2
Eikosenoidna	20:1	$C_{20}H_{38}O_2$	1,1
Behenska	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$	1,73
Lingocerinska	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$	0,63

3.4.2.6. Analiza dobijenih MEMK

U teorijskom delu ove doktorske disertacije već je bilo reči o problemima u odvajanju proizvoda reakcije transesterifikacije. Tokom rada na ovom istraživanju, primećeno je da nastala smeša proizvoda, u zavisnosti od parametara reakcije i katalizatora, može imati različita fizička svojstva (gustina, boja, miris). Posebno je interesantna činjenica da se pri promeni parametara reakcije i tipa katalizatora, primećuje formiranje različitog broja (emulzionih i/ili suspendovanih) slojeva (nekada samo dva sloja, nekada čak četiri). Ovo je najverovatnije posledica prisustva veće ili manje količine/zapremine triglicerida, a moguće i mono- i diglicerida. U ovakvim uslovima, a u cilju izdvajanja potpuno čiste smeše MEMK (bez katalizatora, metanola, vode, glicerola, mono-, di- i triglicerida) kao glavnog proizvoda reakcije, bilo je u velikom broju slučajeva, komplikovano i zahtevalo utrošak vremena.

Posle završenog reakcionog toga, najpre je potrebno izvršiti izdvajanje katalizatora, tim pre što se katalizator u (komercijalnim) industrijskim uslovima, sa ili bez nekog oblika međuoobrade može ponovo vratiti u reakciju, pa njegov gubitak značajno umanjuje ekonomičnost procesa. Dekantovanje se pokazalo nedovoljno efikasnim, pa je za izdvajanje katalizatora, korišćeno centrifugiranje. Posle centrifugiranja, preostali rastvor je proceden, a zatim je talog sušen u sušnici na 110°C u periodu od 3 h, radi izdvajanja metanola. Preostali rastvor je pomešan sa hloroformom, tako nastalom rastvoru je dodat zasićeni rastvor natrijum-hidrogensulfata. Ekstrakcija hloroformskog rastvora proizvoda transesterifikacije je vršena više puta sa navedenim rastvorom natrijum-hidrogensulfata.

Zatim je snimljen ^1H NMR spektar dobijenog rastvora/dobijene reakcione smeše na instrumentu tipa GEMINI-200, na 200 MHz. NMR spektri su snimani na 25 °C u CDCl_3 sa tetrametilsilanom (TMS) kao unutrašnjim standardom. Hemijska pomeranja su prikazana u ppm (δ), a primer ^1H NMR spektra je prikazan na Slici 3.4.



Slika 3.4. ^1H NMR (uzorka) proizvoda transesterifikacije

Maksimum/pik na pomeranju (δ) oko 3,7 ppm je uzet kao karakterističan signal/pik za metil-estre masnih kiselina, dok je multiplet na oko 4,1-4,4 ppm uzet kao karakterističan signal/pik za gliceride (mono-, di- i trigliceride). Molski prinos MEMK je izračunat integraljenjem karakterističnih pikova/maksimuma/signala, po jednačini koju je definisao Knothe [180]:

$$C_K = 100 \times \left(\frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{AG}} \right)$$

gde je:

- C_K – molarni prinos MEMK
- I_{ME} - integraciona vrednost signala/pika karakterističnog za metilestre (3,7 ppm)
- I_{AG} - integraciona vrednost signala/pika karakterističnog za gliceride (4,1 – 4,4 ppm).

4. REZULTATI I DISKUSIJA



4.1. Fizičko-hemijska svojstva katalizatora

4.1.1. Teksturalna svojstva katalizatora

Aktivnost/efikasnost heterogenog katalizatora u velikoj meri zavisi od njegovih teksturalnih svojstava. Velika specifična površina katalizatora obezbeđuje postojanje i dostupnost velikog broja katalitički aktivnih centara na kojima se hemijska reakcija/proces odvija, pa samim time i potencijalno veliku aktivnost katalizatora [181-183], zapremina i prečnik pora su takođe važni parametri teksture katalitičkog materijala, jer dodatno doprinose da katalitički aktivni centri budu dostupni, te time dalje potencijalno efikasnijem kontaktu reagujućih hemijskih vrsta na granici površina faza.

Specifične površine izračunate prema BET metodi, zapremine pora i prosečni prečnici pora izračunati po BJH metodi, kao (odabrana) važnija teksturalna svojstva katalizatora su prikazana u Tabeli 4.1. za nedopirane katalizatore na bazi ZrO_2 sintetisane iz različitih prekursora i aktivirane na različitim temperaturama, kao i za odgovarajuće analoge katalizatora na bazi ZrO_2 modifikovane/dopirane fosfatima.

U literaturi su publikovani različiti rezultati određivanja teksturalnih svojstava nemodifikovanog, kao i modifikovanog/dopiranog ZrO_2 [184-188]. Među publikovanim rezultatima drugih autora, posebno velike varijacije postoje u vrednostima BET specifičnih površina. Jedan deo grupa autora je prezentovao rezultate slične dobijenim u ovom istraživanju [106, 184, 185], dok su drugi autori dobili veoma različite rezultate [186-189]. Navedeno je razumljivo imajući u vidu razlike u realizovanim sintezama/procesiranjima katalizatora, konkretnije - izboru prekursora, te metoda sinteze i procesnih parametara.

U okviru ove doktorske disertacije, istraživanja su vršena na heterogenim katalizatorima sintetisanim iz prekursora, koji su nabavljeni iz različitih izvora, a proizvođači za neke od njih, nisu dostavili (detaljne) podatke o načinu proizvodnje/dobijanja i aktivacije (nisu navedeni podaci o tzv. termijskoj istoriji tih reagenasa), kao ni o fizičko-hemijskim osobinama. Osim toga, razlike u procesnim parametrima tokom sinteze katalitičkih materijala, kao što su: različita koncentracija prekursora u procesu kontrolisane hidrolize, te razlike u primenjenom reagensu za taloženje (NaOH, NH_4OH , itd.), pH vrednosti reakcione sredine, uslovima mešanja, te

dužini starenja kod sol-gel metode sinteze, pokazalo se, mogu da imaju bitan uticaj na krajnje fizičko-hemijske osobine katalizatora, kao i finalnu katalitičku efikasnost.

4.1.1.1. Katalizator na bazi ZrO₂ modifikovan fosfatima – teksturalna svojstva

Imajući u vidu podatke o teksturalnim svojstvima katalizatora iz Tabele 4.1., može se konstatovati/diskutovati da dopiranje fosfatima osnovnog katalizatora na bazi ZrO₂ utiče na višestruko povećanje specifične površine katalizatora. Uzorak katalizatora na bazi ZrO₂ sintetisan iz nitrata i kalcinisan na 500 °C (ND-N-500) karakteriše se BET specifičnom površinom od samo 22 m²/g, dok modifikovanje/dopiranje ovog katalitičkog materijala fosfatima (PZ-N-500) dovodi do povećanja specifične površine na 158 m²/g (Tabela 4.1.). Poređenjem svojstava ostalih nedopiranih uzoraka (potencijalnog) katalitičkog materijala na bazi ZrO₂ sa karakteristikama njihovih fosfatima modifikovanih analoga, sintetisanih iz istog prekursora i kalcinisanih na istoj temperaturi, očigledno je da je modifikovanje fosfatima kod najvećeg broja katalizatora tipa PZ-P-T, tj. konkretnih uzoraka uticalo na povećanje specifične površine za nekoliko puta (najmanje za uzorke: ND-H-700 i PZ-H-700, samo oko 2,5 puta, Tabela 4.1.).

Zapremina pora nedopiranih uzoraka katalizatora na bazi ZrO₂ je manja u odnosu na većinu analognih vrednosti kod fosfatima modifikovanih uzoraka katalizatora na bazi ZrO₂, a slično važi i za prečnik pora (Tabela 4.1.). Povećanje zapremine pora katalizatora kao posledica modifikovanja/dopiranja ZrO₂ fosfatima je isto toliko značajno, kao i povećanje BET specifične površine kod dopiranih uzoraka katalizatora. Svaki fosfatima modifikovan uzorak katalizatora na bazi ZrO₂ ima (bitno) veću zapreminu pora u odnosu na odgovarajući nedopirani katalizator na bazi ZrO₂, dobijen iz istog prekursora i kalcinisan na istoj temperaturi (Tabela 4.1.). Ovakvo uvećanje zapremine pora je najveće unutar para uzoraka katalizatora: ND-A-500 i PZ-A-500 (modifikovanje fosfatima uticalo je na povećanje zapremine pora od skoro 15 puta), a najmanje je kod para uzoraka: ND-H-700 i PZ-H-700 (razlika/uvećanje zapremine pora od dva puta).

Modifikovanje/dopiranje ZrO₂ fosfatima značajno utiče i na povećanje prosečnog prečnika pora katalitičkog materijala, što se takođe vidi iz Tabele 4.1. Svi nedopirani uzorci katalizatora na bazi ZrO₂ imaju pore sa prilično malim prosečnim prečnikom (<2,0 nm), dok se prosečni prečnik pora katalizatora modifikovanih fosfatima kreće od 3,1 nm (za uzorak: PZ-H-500) do 10,0 nm (za uzorak: PZ-A-700).

Tabela 4.1. Specifična površina, zapremina i prečnik pora nedopiranih i fosfatima modifikovanih/dopiranih katalizatora na bazi ZrO_2 dobijenih iz različitih prekursora i na različitim temperaturama kalcinacije

Uzorak	Specifična površina (m^2/g)	Zapremina pora (cm^3/g)	Prosečni prečnik pora (nm)
ND-N-500	22	0,020	<2,0
ND-N-600	18	0,020	<2,0
ND-N-700	14	0,018	<2,0
ND-A-500	20	0,017	<2,0
ND-A-600	18	0,018	<2,0
ND-A-700	12	0,015	<2,0
ND-H-500	20	0,020	<2,0
ND-H-600	15	0,020	<2,0
ND-H-700	14	0,020	<2,0
PZ-N-500	158	0,144	4,2
PZ-N-600	126	0,139	5,9
PZ-N-700	64	0,130	7,5
PZ-A-500	117	0,250	7,1
PZ-A-600	105	0,250	7,8
PZ-A-700	50	0,160	10,0
PZ-H-500	90	0,054	3,1
PZ-H-600	79	0,048	4,8
PZ-H-700	34	0,040	5,5

Iz Tabele 4.1. se vidi i da povećanje temperature kalcinacije utiče na smanjenje specifične površine i to kod katalizatora sintetisanih iz svih prekursora i bez obzira da li su modifikovani fosfatima ili nemodifikovani/nedopirani kiselom funkcijom/grupom. Unutar svake serije katalizatora, sintetisanih iz istog prekursora, jasno se vidi da uzorci kalcinirani na 500 °C imaju veću BET specifičnu površinu u odnosu na uzorke kalcinirane na 600 °C, dok uzorci kalcinirani na najvišoj temperaturi od 700 °C imaju najmanju BET specifičnu površinu.

Specifična površina katalizatora se smanjuje u većem iznosu sa povećanjem temperature aktivacije/kalcinacije katalizatora kod fosfatima modifikovanih katalizatora,

nego kod nedopiranih katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida. Na primer, u seriji fosfatima modifikovanih katalizatora sintetisanih iz nitrata, sa porastom temperature kalcinacije sa 500 °C na 700 °C, specifična površina materijala se smanjila sa 158 m²/g na 64 m²/g, dok je u slučaju nedopiranog katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida sintetisanog iz istog prekursora ovaj pad vrednosti specifične površine bitno manji (sa 22 m²/g na 14 m²/g).

Istovremeno sa povećanjem temperature kalcinacije/aktivacije, dolazi i do povećavanja prosečnog prečnika pora, dok se zapremina pora smanjuje. Ovo je verovatno posledica konsolidacije materijala zbog sinterovanja na višim temperaturama [176, 190].

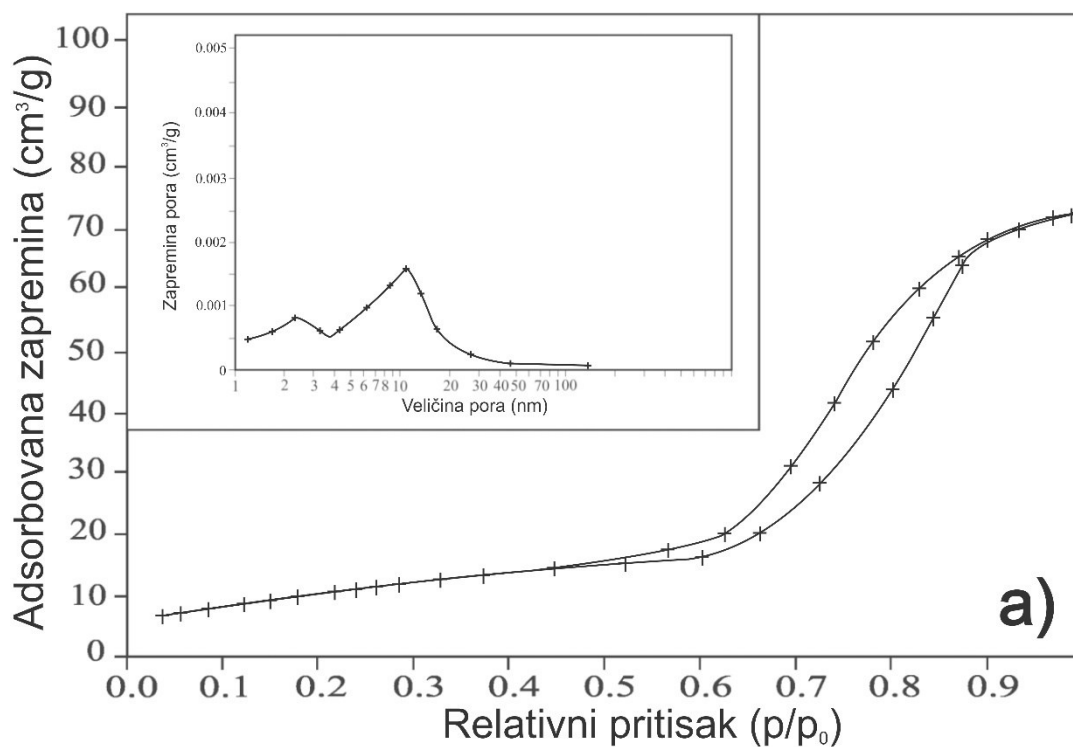
Uticao (povećanja) temperature kalcinacije na zapreminu pora materijala je manje očigledan/izražen od uticaja na veličinu/vrednost BET specifične površine. Iako u većini serija katalizatora ovaj efekat postoji, treba naglasiti da u pojedinim serijama, vrednost zapremine pora ostaje približno ista pri povećanju temperature kalcinacije, a naročito pri povećanju temperature aktivacije sa 500 °C na 600 °C (poređenje zapremine pora kod uzoraka: ND-N-500 i ND-N-600; ND-H-500, ND-H-600 i ND-H-700; PZ-A-500 i PZ-A-600).

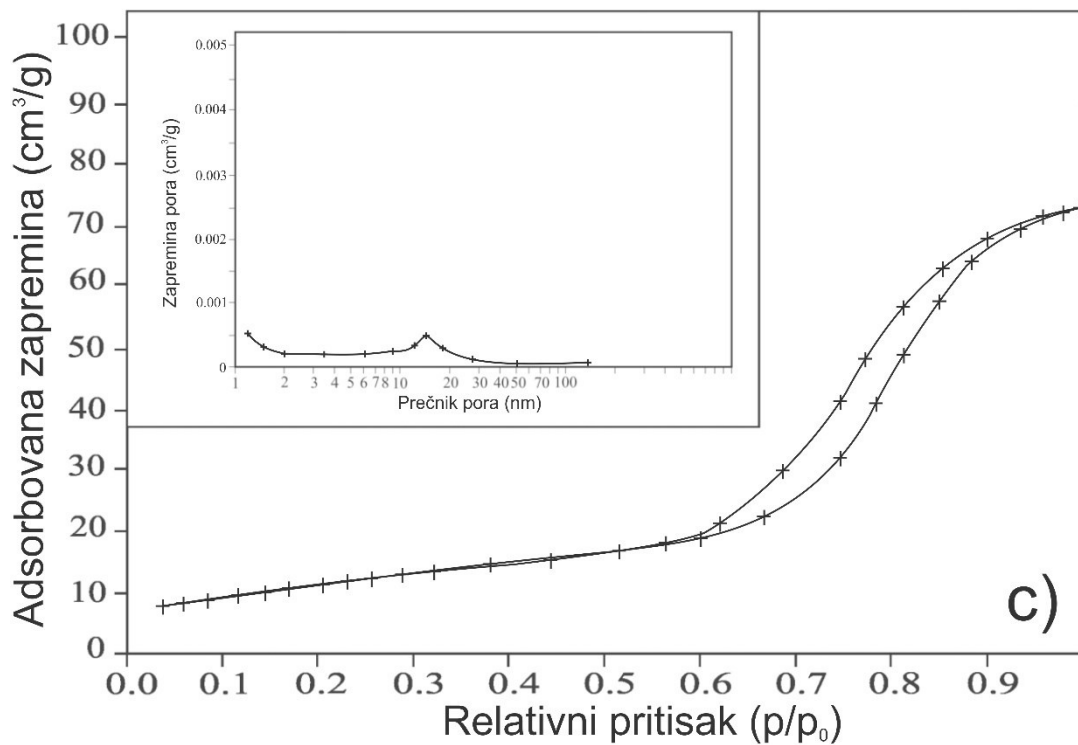
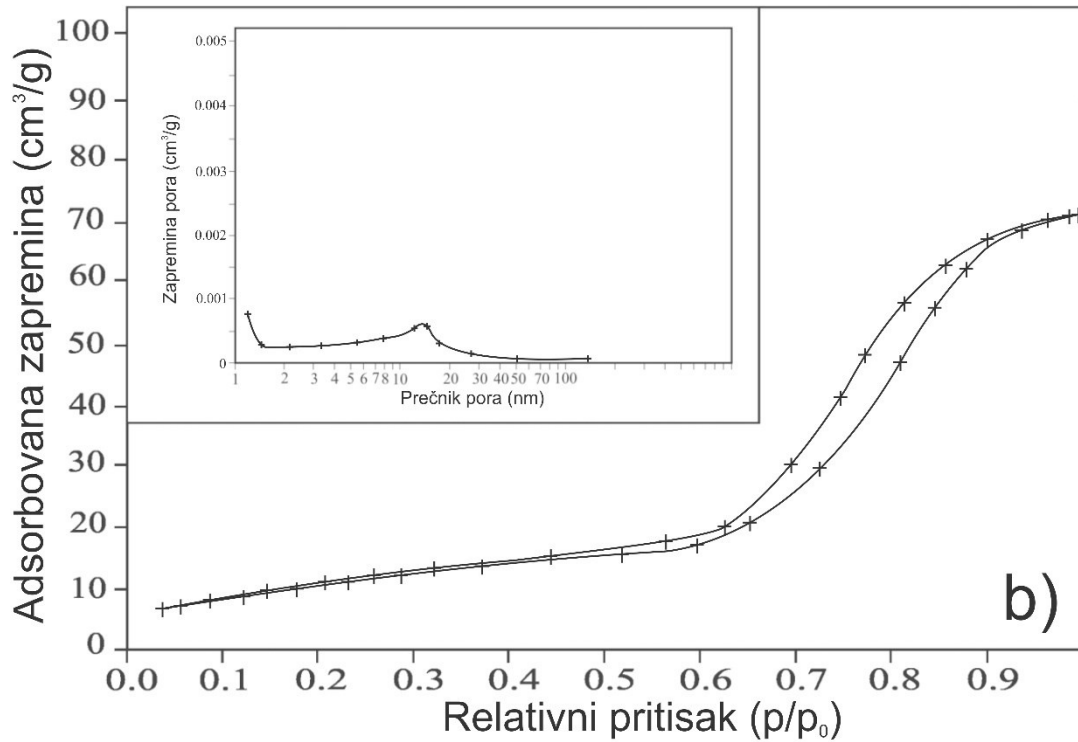
Uvećanje prosečnog prečnika pora nakon primene većih temperatura kalcinacije se može uočiti kod fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO₂ i ono je (relativno) uporedivo za sve tri serije katalizatora opšteg tipa: PZ-P-T (sintetisane iz različitih prekursora).

Relativno velike vrednosti BET specifične površine (posebno za uzorke: PZ-N-500, PZ-N-600; PZ-A-500, PZ-A-600) u korelaciji su sa bimodalnom distribucijom pora po veličini (jedino je u seriji uzoraka sintetisanih iz hidroksida, prisutna unimodalna distribucija pora po veličini), odnosno prisustvom i mikro/(mezo-) i mezopora većeg srednjeg prečnika (visok udeo/broj mezopora), što je u saglasnosti i sa i vrednošću prosečnog prečnika pora (Tabela 4.1.), a što je i ranije utvrđeno [174, 191]. Smanjenje BET specifične površine sa povećanjem temperature kalcinacije od 500 do 700 °C, koje je praćeno smanjenjem zapremine pora kod većine uzoraka katalizatora, može biti posledica smanjenja udela/broja mikropora/mezopora i mezopora većeg srednjeg prečnika na višim temperaturama, što bi moglo da dovede do smanjenja katalitičke aktivnosti katalizatora [190, 191].

Poređenjem odabranih teksturalnih svojstava katalizatora prikazanih u Tabeli 4.1. za nedopirane i dopirane uzorke, može se uočiti da je ugradnja kisele (fosfatne) funkcije/grupe značajno uticala na povećanje specifične površine katalitičkog materijala, kao i zapremine i prečnika pora. Vidi se da je ugradnja fosfata/kisele grupe u većem broju slučajeva uticala na povećanje specifične površine od preko/oko 5,0 puta, a sličan je efekat i na zapreminu pora. Očekuje se da ovakvo tzv. promotorovanje/poboljšanje teksturalnih svojstava katalizatora može bitno uticati na povoljnu i/ili visoku katalitičku aktivnost/efikasnost katalizatora na bazi ZrO_2 modifikovanih fosfatima.

Slike 4.1., 4.2. prikazuju N_2 adsorpciono/desorpcione izoterme, zajedno sa raspodelama pora po veličini (ubačen deo slike/graf. zavisnosti) i to: za nedopiran katalizator na bazi cirkonijum(IV)-oksida, kao i za katalizatore modifikovane fosfatima, respektivno.



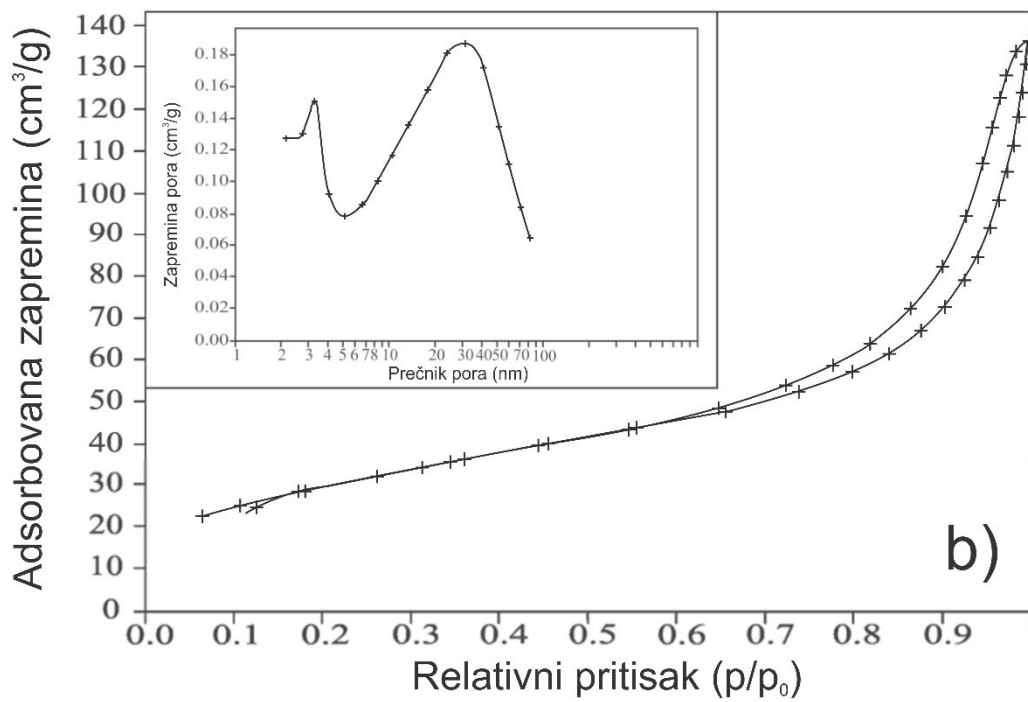
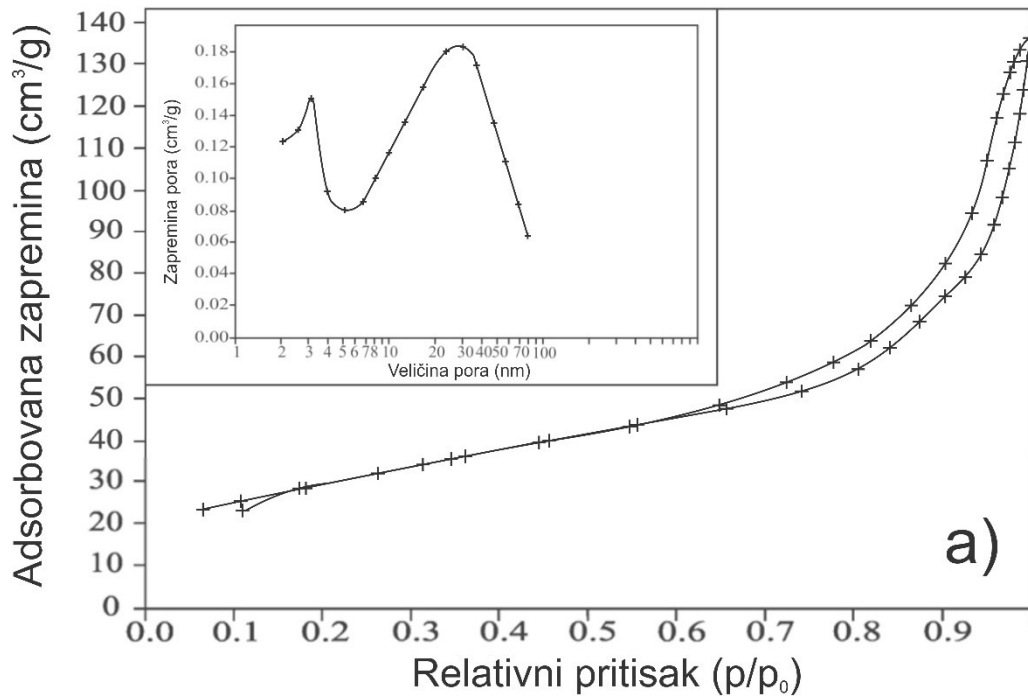


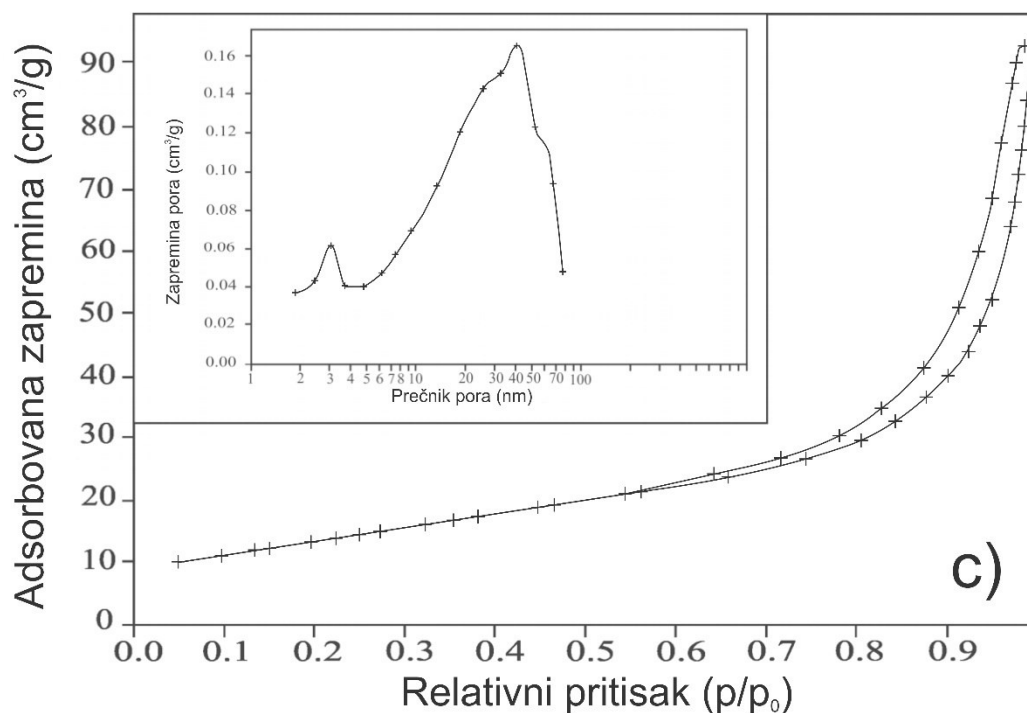
Slika 4.1. N_2 adsorpciono/desorpcione izoterme i raspodela pora po veličini (inset – ubačen deo slike) za nedopiran katalizator na bazi cirkonijum(IV)-oksida sintetisan iz alkoksida kalcinisan na:

a) 500 °C, b) 600 °C i c) 700 °C

Sa Slike 4.1., vidi se da sa povećanjem temperature kalcinacije dolazi do blagog pomeranja maksimuma na raspodeli pora po veličini (inseti-unutrašnje slike) ka većim srednjim prečnicima pora. Na grafičkom prikazu distribucije pora po veličini za nedopirani katalizator na bazi ZrO_2 kalcinisan na $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 4.1. a)) se vidi da su maksimalni zapreminski udeli/zapremine/brojevi pora srednjih prečnika oko 2 nm i oko 10 nm, dok se kod odgovarajućeg katalizatora kalcinisanog na $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 4.1. b)) javlja maksimalni zapreminski udeo/zapremina/broj pora srednjeg prečnika oko 13 nm, a kod katalizatora kalcinisanog na $700\text{ }^\circ\text{C}$, ovaj maksimum odgovara najvećem zapreminskom udelu/zapremini/broju pora srednjeg dijametra od oko 15 nm. Ovakvo pomeranje srednjeg prečnika pora (mezopora) ka većim vrednostima dijametra pora sa porastom temperature kalcinacije katalizatora bi moglo imati pozitivnog uticaja na katalitičku aktivnost u odabranim test reakcijama (konverzije molekula velikih dimenzija zbog limitiranja/ukidanja (potencijalnih) unutrašnjih difuzionih ograničenja), koje mogu biti od direktnog ili indirektnog značaja za petrohemijsku industriju.

Međutim, sa Slike 4.1., vidi se i da se zapreminski udeo/zapremina/broj (mezo)pora većeg srednjeg prečnika smanjuje sa povećanjem temperature kalcinacije. Naime, kod nedopiranog katalizatora na bazi ZrO_2 kalcinisanog na $500\text{ }^\circ\text{C}$, pore srednjeg dijametra od oko 10 nm su zastupljene u zapreminskom udelu/zapremini/broju od $0,0016\text{ cm}^3/\text{g}$, dok kod katalizatora kalcinisanog na temperaturi od $600\text{ }^\circ\text{C}$ pore srednjeg dijametra od oko 13 nm su zastupljene u manjem zapreminskom udelu/zapremini/broju od oko $0,0006\text{ cm}^3/\text{g}$. Kod nedopiranog katalizatora kalcinisanog na najvišoj temperaturi od $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 4.1. c)), srednjem prečniku pora od oko 15 nm odgovara zapreminski udeo/zapremina/broj od oko $0,0005\text{ cm}^3/\text{g}$. Iz navedenog sledi da manji zapreminski udeo/zapremina/broj/prisustvo mezopora većeg srednjeg prečnika može uticati na ograničenje benefita postojanja mezopora u katalitičkom materijalu.





Slika 4.2. N₂ adsorpciono/desorpcione izoterme i raspodela pora po veličini (inset – ubačen deo slike) za katalizator sintetisan iz alkoksida, modifikovan fosfatima i kalcinisan na: a) 500 °C, b) 600 °C i c) 700 °C

Sa Slike 4.2., vidi se da se kod fosfatima modifikovanih uzoraka na bazi ZrO₂ na grafiku raspodele veličine pora po prečniku mogu registrovati dva maksimuma zapreminskog udela/zapremine/broja pora odgovarajućih prečnika pora katalizatora kalciniranih/aktiviranih na tri primenjene temperature. Katalizator kalcinisan na 500 °C se karakteriše porama srednjeg prečnika od oko 3 nm i oko 25 nm zastupljenim u zapreminskim udelima/zapremini/broju od oko 0,15 cm³/g i 0,18 cm³/g, respektivno. Kod katalizatora kalcinisanog na 600 °C, najzastupljenije su pore dijametra od oko 3,5 nm, kao i pore prečnika oko 30 nm, dok je odgovarajući zapreminski udeo/zapremina/broj pora veoma sličan onom za uzorak katalizatora kalcinisan na 500 °C. Kod katalizatora kalcinisanog na 700 °C (Slika 4.1. c)) pore srednjeg prečnika od oko 3,5 nm su zastupljene u udelu/zapremini/broju od 0,06 cm³/g. Za razliku od prethodna dva uzorka u seriji katalizatora dopiranih fosfatima, mezopore srednjeg prečnika od oko 40 nm, većeg prečnika nego u prethodna dva slučaja, zastupljene su sa oko 0,165 cm³/g, tj. u manjoj zapremini/broju nego kod katalizatora kalciniranih na temperaturi od 500 i 600 °C.

Dakle, kod katalizatora na bazi ZrO_2 modifikovanih fosfatima, prisutno je pomeranje zapremine/broja/udela mezopora većeg srednjeg prečnika (između 25 i 40 nm) ka većim vrednostima sa porastom primenjene temperature kalcinacije unutar odgovarajuće serije katalizatora. Pore srednjeg prečnika od oko 3 nm su po veličini na granici dimenzija između mikro- i mezopora, pri čemu su ove pore unutar serije katalizatora na bazi ZrO_2 modifikovanih fosfatima, prisutne u relativno malom broju/udelu. Prisustvo mezopora, a posebno onih većeg srednjeg prečnika, može biti od značaja za katalitičku aktivnost, kao i stabilnost i duži radni vek katalizatora u reakcijama izomerizacije *n*-alkana, kao i reakcijama/procesima za dobijanje biogoriva (npr. biodizela), koje mogu imati direktan i/ili indirektan značaj za rad petrohemijske industrije.

Fosfatima modifikovani uzorci katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida se karakterišu tzv. N_2 adsorpciono-desorpcionim izotermama *S* oblika, tipa IV sa desorpcionim histerezisom tipa H1 [174], što ukazuje na moguće prisustvo pora oblika cilindara, koje mogu biti pogodne forme za kontakt faza i konverziju različitih molekula na katalitički aktivnim centrima katalizatora.

Značajno veće specifične površine katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida modifikovanog fosfatima u odnosu na analogne vrednosti kod nedopiranih uzoraka katalizatora, kao i (nešto) veće zapremine pora mogu biti od većeg značaja za potencijalnu katalitičku efikasnost modifikovanih katalizatora, ali ne i od presudnog značaja. Ovako poboljšana/promotorovana teksturalna svojstva osnovnog katalizatora na bazi ZrO_2 su verovatno rezultat dopiranja kiselim funkcijama/grupama – fosfatima, a razlikuju se unutar serije katalizatora dopiranih fosfatima u zavisnosti od tipa prekursora, metode sinteze, te time i realizovanih koraka u sekvenci sinteze katalizatora tokom procesiranja materijala, kao i primenjenih temperatura kalcinacije.

4.1.1.2. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan sulfatima – teksturalna svojstva

Tabela 4.2. prikazuje podatke o BET specifičnoj površini, zapremini pora i prosečnom prečniku pora kod sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi cirkonijum (IV)-oksida.

Tabela 4.2. Specifična površina, zapremina i prečnik pora sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 dobijenih iz različitih prekursora i kalciniranih na različitim temperaturama

Uzorak	Specifična površina (m^2/g)	Zapremina pora (cm^3/g)	Prosečni prečnik pora (nm)
SZ-C-500	138	0,160	<2,0
SZ-C-600	110	0,115	3,3
SZ-C-700	65	0,110	6,1
SZ-N-500	148	0,143	2,9
SZ-N-600	121	0,143	4,0
SZ-N-700	92	0,140	6,2
SZ-A-500	113	0,184	6,0
SZ-A-600	79	0,152	7,5
SZ-A-700	64	0,150	8,2
SZ-H-500	80	0,050	<2,0
SZ-H-600	65	0,060	4,4
SZ-H-700	62	0,067	5,4

I ovde je očigledan uticaj temperature kalcinacije na teksturalna svojstva katalizatora na bazi sulfatima modifikovanog ZrO_2 . Sa povećanjem temperature kalcinacije, smanjuje se BET specifična površina katalizatora ZrO_2 modifikovanih sulfatima, što je evidentno unutar svake katalitičke serije (katalizatori dobijeni iz istog prekursora, tipa: SZ-C-T, SZ-N-T, SZ-A-T, SZ-H-T) bez obzira na poreklo katalizatora, odnosno, vrstu prekursora i primenjen metod sinteze (Tabela 4.2.). Zapremina pora unutar serija katalizatora na bazi ZrO_2 modifikovanih sulfatima se (uglavnom) smanjuje sa povećanjem temperature kalcinacije/aktivacije. Ovo je posledica konsolidacije

katalitičkog materijala tokom sinterovanja nakon izlaganja relativno visokim temperaturama kalcinacije.

Povećanje prosečnog prečnika pora na višim temperaturama kalcinacije je očigledno i kod sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 , iako je ovaj uticaj (nešto) manji nego kod fosfatima modifikovanih uzoraka katalizatora (Tabele 4.1. i 4.2.).

Poređenjem vrednosti iz Tabele 4.2. za sulfatima modifikovan katalizator na bazi ZrO_2 sa vrednostima odgovarajućih svojstava teksture katalizatora na bazi ZrO_2 (iz Tabele 4.1.) vidi se da (kao i u slučaju modifikovanja ZrO_2 ugradnjom fosfata) modifikovanje sulfatima osnovnog katalizatora na bazi ZrO_2 značajno utiče na povećanje BET specifične površine ZrO_2 , kao i prečnika i zapremine pora.

Iz Tabela 4.1. i 4.2. se može videti i da je modifikovanje katalizatora na bazi ZrO_2 sulfatima u manjoj meri/iznosu uticalo na povećanje specifične površine katalizatora u odnosu na proces modifikovanja fosfatima, jer gotovo svi uzorci katalizatora na bazi ZrO_2 sintetisani iz istog prekursora i kalcinirani na istoj temperaturi, ukoliko su modifikovani fosfatima imaju nešto veću specifičnu površinu, nego ukoliko je izvršeno modifikovanje sulfatima.

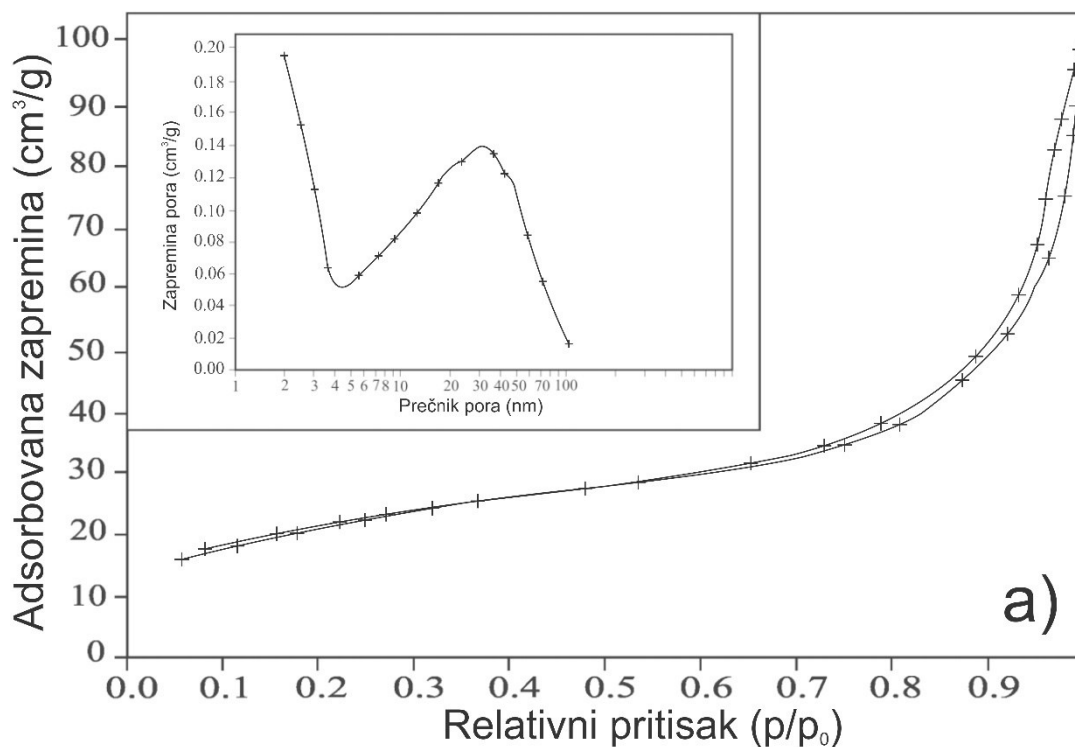
Zapremine pora su (uglavnom) neznatno veće kod fosfatima modifikovanih uzoraka na bazi ZrO_2 u poređenju sa sulfatima modifikovanim uzorcima katalizatora, dok je srednji prečnih pora kod svih fosfatima modifikovanih uzoraka katalizatora (značajnije) veći u poređenju sa njihovim sulfatima modifikovanim analogima (Tabele 4.1. i 4.2.). Posmatrajući ove podatke, moglo bi se očekivati da će fosfatima modifikovani katalizatori na bazi ZrO_2 imati nešto povoljniju katalitičku aktivnost u obe ispitivane test reakcije u odnosu na sulfatima modifikovane katalizatore na bazi ZrO_2 , zbog većih specifičnih površina i zapremina pora, ukoliko bi povoljnija teksturalna svojstva katalizatora imala presudan značaj na finalnu katalitičku efikasnost/aktivnost. Uz ovakvo razmatranje i pretpostavku, treba uzeti u obzir i druga fizičko-hemijska svojstva katalitičkog materijala, jer može postojati njihov sinergistički uticaj i/ili neka od njih mogu biti od presudnog značaja na finalnu katalitičku efikasnost.

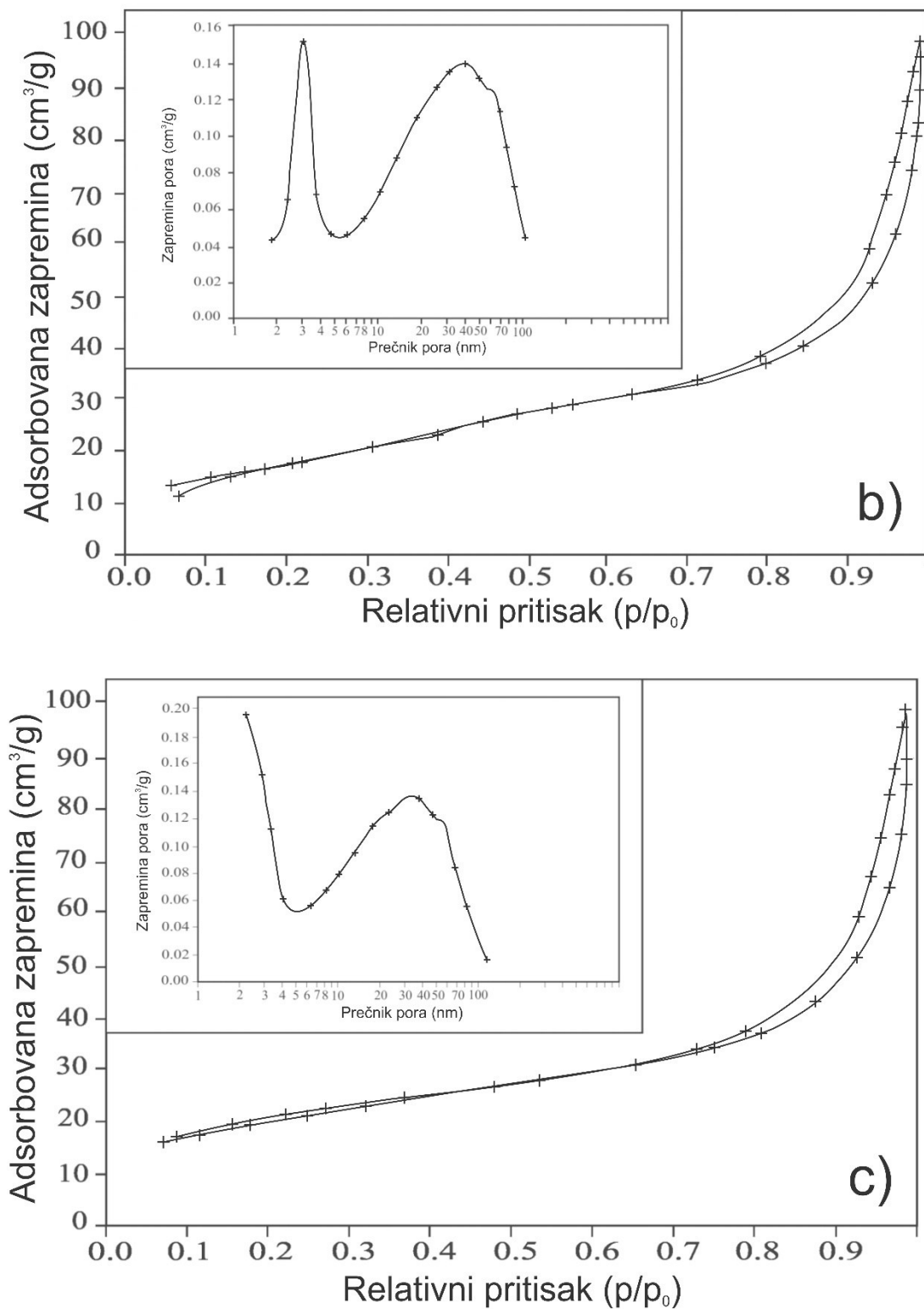
Podaci iz Tabela 4.1. i 4.2. ukazuju na relativno velike vrednosti BET specifičnih površina za izvestan broj ispitivanih uzoraka katalizatora: PZ-N-500, PZ-A-500, SZ-C-500 i SZ-N-500. Ove vrednosti su veće [190-194] ili približne vrednostima pronađenim u literaturi [186, 195, 196]. Sva navedena istraživanja drugih autora, međutim,

podrazumevaju korišćenje drugačijih prekursora i/ili metoda sinteze katalizatora, koji se razlikuju od primenjenih u ovom istraživanju.

Na Slici 4.3. prikazane su N_2 adsorpciono/desorpcione izoterme i raspodela pora po veličini (inset-ubačeni deo slike) za katalizatore na bazi ZrO_2 sintetisane iz alkoksida, modifikovane sulfatima i kalcinisanе na definisanim temperaturama.

I kod sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 , grafici raspodela pora po veličini se karakterišu sa po dva maksimuma (Slika 4.3.) (upisani/unutrašnji deo slike). Kod katalizatora kalcinisanog na najnižoj temperaturi od $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 4.3. a)), prvi maksimum distribucije pora po veličini se javlja na oko 2 nm (sa zapreminom/brojem/udelom od oko $0,2\text{ cm}^3/\text{g}$), a drugi na oko 35 nm (sa zapreminom/brojem/udelom od oko $0,14\text{ cm}^3/\text{g}$).





Slika 4.3. N₂ adsorpciono/desorpcione izoterme i raspodela pora po veličini (inset – ubačen deo slike) za katalizator sintetisan iz alkoksida, modifikovan sulfatima i kalcinisan na: a) 500 °C, b) 600 °C i c) 700 °C

Kod katalizatora kalcinisanog na temperaturi od 600 °C (Slika 4.3. b)), prvi maksimum zastupljenosti pora dimenzija se javlja na oko 3 nm (sa brojem/zapreminom/udelom od oko 0,15 cm³/g), a drugi je pomeren na oko 40 nm (sa zapreminom/udelom/brojem od oko 0,14 cm³/g). Uzorak katalizatora kalcinisan na najvišoj temperaturi od 700 °C (Slika 4.3. c)), karakteriše se maksimumima distribucije pora po veličini na oko 2 nm (sa brojem/zapreminom od oko 0,2 cm³/g) i na oko 45 nm (sa brojem/udelom/zapreminom od oko 0,14 cm³/g). Primetno je i kod sulfatima modifikovanih uzoraka katalizatora na bazi ZrO₂ pomeranje drugog maksimuma mezopora većeg srednjeg prečnika ka većim prečnicima pora sa porastom temperature kalcinacije, što je bio slučaj i kod fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO₂.

Ukoliko se uporede uzorci katalizatora modifikovani fosfatima (Slika 4.2.) sa analognim uzorcima katalizatora modifikovanim sulfatima (Slika 4.3.), primećuje se da se osim istog tipa izoterme i sličnih/uporedivih distribucija pora prema veličini, uzorci katalizatora modifikovani fosfatima, karakterišu histerezičnim petljama koje su neznatno pomerene ka nižim *p/po* vrednostima [174].

Bitno veće specifične površine katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida modifikovanog sulfatima u odnosu na analogne vrednosti kod nedopiranih uzoraka katalizatora, kao i (nešto) veće zapremine pora mogu biti od većeg značaja za potencijalnu katalitičku efikasnost modifikovanih katalizatora, ali ne i od presudnog značaja. Ovako unapređena/promotorovana teksturalna svojstva osnovnog katalizatora na bazi ZrO₂ su verovatno rezultat dopiranja kiselim funkcijama/grupama – sulfatima, a razlikuju se unutar serije katalizatora dopiranih sulfatima u zavisnosti od tipa prekursora, metode sinteze, te time i realizovanih koraka u sekvenci sinteze katalizatora tokom procesiranja materijala, kao i primenjenih temperatura kalcinacije.

Sulfatima modifikovani i fosfatima modifikovani uzorci katalizatora na bazi ZrO₂ imaju veoma slične distribucije pora po veličini. Katalizatori na bazi sulfatima i fosfatima modifikovanog ZrO₂ se (uglavnom) karakterišu bimodalnom distribucijom pora po veličini (uzorci sintetisani iz hidroksida se karakterišu unimodalnom distribucijom pora po veličini), tačnije u njima su zastupljene pore na granici mikro-/mezopora manjeg srednjeg prečnika i mezopore većeg srednjeg prečnika. Ovako mezoporozni materijali bi mogli imati povoljnu katalitičku efikasnost, konkretnije, veću stabilnost i duži tzv. radni život, što obezbeđuje (potencijalno) sporiju dekativaciju katalizatora, te time duži radni vek/veći broj reakcionih/procesnih ciklusa katalizatora. Napred navedene velike

vrednosti BET specifičnih površina za pojedine konkretne uzorke katalizatora (Tabele 4.1. i 4.2.) mogle bi biti u korelaciji sa potencijalno visokom aktivnošću heterogenog katalizatora u reakcijama izomerizacije *n*-heksana i/ili *n*-pentana, te u procesima za dobijanje biogoriva, odnosno, reakciji konverzije sterno većih molekula reaktanata – (različitih) triglicerida u reakciji metanolize u cilju dobijanja biogoriva-biodizela [174, 191].

Parametri teksture katalizatora – determinisani srednji prečnik i zapremina pora katalizatora iz ovog istraživanja bi mogli da imaju negativan uticaj na prinos glavnog proizvoda test reakcije transesterifikacije i to kod primene određenih katalizatora manjeg srednjeg prečnika pora. Naime, pošto su molekuli glicerola (dimenzija oko 0,6 nm) i metil-estara, npr. metil-oleata (dimenzija oko 2,5 nm) relativno veliki u poređenju sa srednjim prečnikom pora velikog broja ispitivanih katalizatora (Tabele 4.1. i 4.2.), može se pretpostaviti da se konverzija reaktanata na takvim katalizatorima ne odvija nesmetano na unutrašnjoj površini katalizatora, tj. reaktanti verovatno ne kontaktiraju sve katalitički aktivne centre u bulk-u/zapremini katalizatora, već se javljaju unutrašnja difuziona ograničenja. Kod uzoraka ZrO₂ katalizatora modifikovanih sulfatima, čiji je prečnik pora (višestruko) veći od 2,5 nm (npr. kod uzoraka: SZ-A-600, SZ-A-700, PZ-A-500, PZ-A-600 može se pretpostaviti da reaktanti mogu difundovati do katalitički aktivnih centara na unutrašnjoj površini katalizatora, gde bi mogao da se odvija odgovarajući kontakt na granici površina faza tečno-čvrsto, te konverzija reaktanata do intermedijera i/ili glavnog proizvoda procesa.

Kao što se može videti iz dosadašnjeg razmatranja teksturalnih svojstava ovde ispitivanih katalitičkih materijala, BET specifična površina jeste važan parametar za finalnu katalitičku efikasnost u odabranim test reakcijama, ali ne mora da bude parametar od presudnog značaja za ispoljavanje povoljne (finalne) katalitičke efikasnosti katalizatora. Vrednosti BET specifične površine, zapremine i prečnika pora su osobine teksture materijala, koje su međusobno povezane, te samo njihovo celokupno i temeljno razmatranje može dovesti do boljeg razumevanja svojstava materijala, te korelisanja sa konačnim katalitičkim performansama.

4.1.2. Morfološka svojstva katalizatora

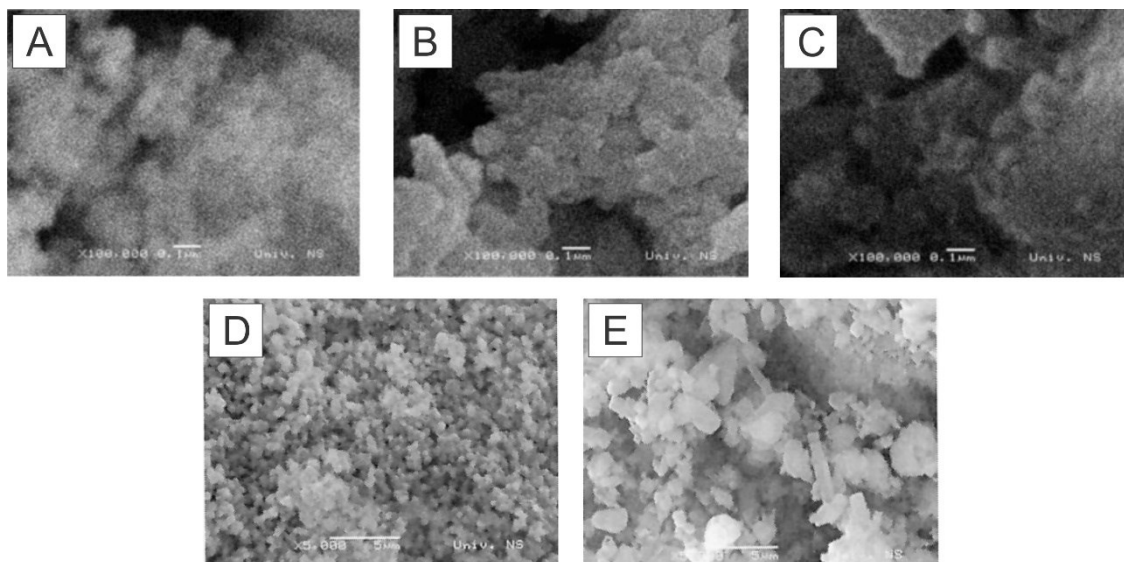
Tumačenjem SEM mikrografa materijala se može doći do manje ili više preciznih procena u vezi morfoloških svojstava materijala/heterogenih katalizatora, kao što su: reljef površine, veličina čestica, njihova ujednačenost - homogenost i indirektno stepen disperzije materijala i/ili ugrađenih (kiselih) površinskih grupa/elemenata, tj. materijala modifikovanog različitim dopantima.

4.1.2.1. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan fosfatima – morfološka svojstva

Slika 4.4. prikazuje SEM mikrografe izabranih uzoraka katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida modifikovanih fosfatima (sintetisanih iz alkoksida), pri različitim uvećanjima. Upoređivanjem SEM mikrografa serije uzoraka katalizatora tipa PZ-A-T kalciniranih na različitim temperaturama (poređenje SEM snimaka unutar serije katalizatora: PZ-A-T, pri uvećanju od 100.000x, kao i poređenje SEM snimaka uzoraka katalizatora: PZ-A-500 i PZ-A-600, pri uvećanju od 5.000x, (Slika 4.4.)), može se uočiti povećanje (dijametra) primarnih čestica katalitičkog materijala i nastajanje agregata/aglomerata sa povećanjem temperature kalcinacije. Čestice katalizatora (PZ-A-T) aktiviranih/kalciniranih na nižim temperaturama izgledaju kao ujednačena/uređenija zrna jasno definisanog oblika/granice zrna, dok sa povećanjem temperature termijskog tretmana, površina katalitičkog materijala/(čestica) postaje robusnija. Ova posmatranja su u skladu i sa podacima iz Tabele 4.1. i verovatno su posledica aglomeracije primarnih čestica pri sinterovanju na visokoj temperaturi [174, 179]. Prema podacima iz Tabele 4.1., specifična površina katalitičkog materijala opada sa povećavanjem temperature kalcinacije u nizu: PZ-A-500>PZ-A-600>PZ-A-700.

Katalizatori PZ-A-500 i PZ-A-600 imaju istu zapreminu pora i slične vrednosti srednjeg prečnika pora, ali katalizator kalcinisan na nižoj temperaturi (PZ-A-500) ima veću BET specifičnu površinu. Upoređujući SEM mikrografe za pomenute uzorke sa Slike 4.4., može se uspostaviti korelacija između teksturalnih i morfoloških svojstava katalitičkog materijala, jer se može uočiti da se uzorak kalcinisan na nižoj temperaturi (PZ-A-500) i sa većom/razvijenijom specifičnom površinom (Tabela 4.1.), karakteriše i znatno manjom veličinom čestica (Slika 4.4. d)) u odnosu na uzorak kalcinisan na višoj

temperaturi (PZ-A-600, Slika 4.4. e)). Dalja aglomeracija katalitičkog materijala se registruje kod uzorka kalcinisanog na najvišoj temperaturi (PZ-A-700, Slika 4.4. c)), koji ima (znatno) veće čestice (sekundarne čestice većeg dijametra od 100 nm) u poređenju sa uzorkom PZ-A-600 (Slika 4.4. b)), uz više nego duplo manju vrednost BET specifične površine (Tabela 4.1.).



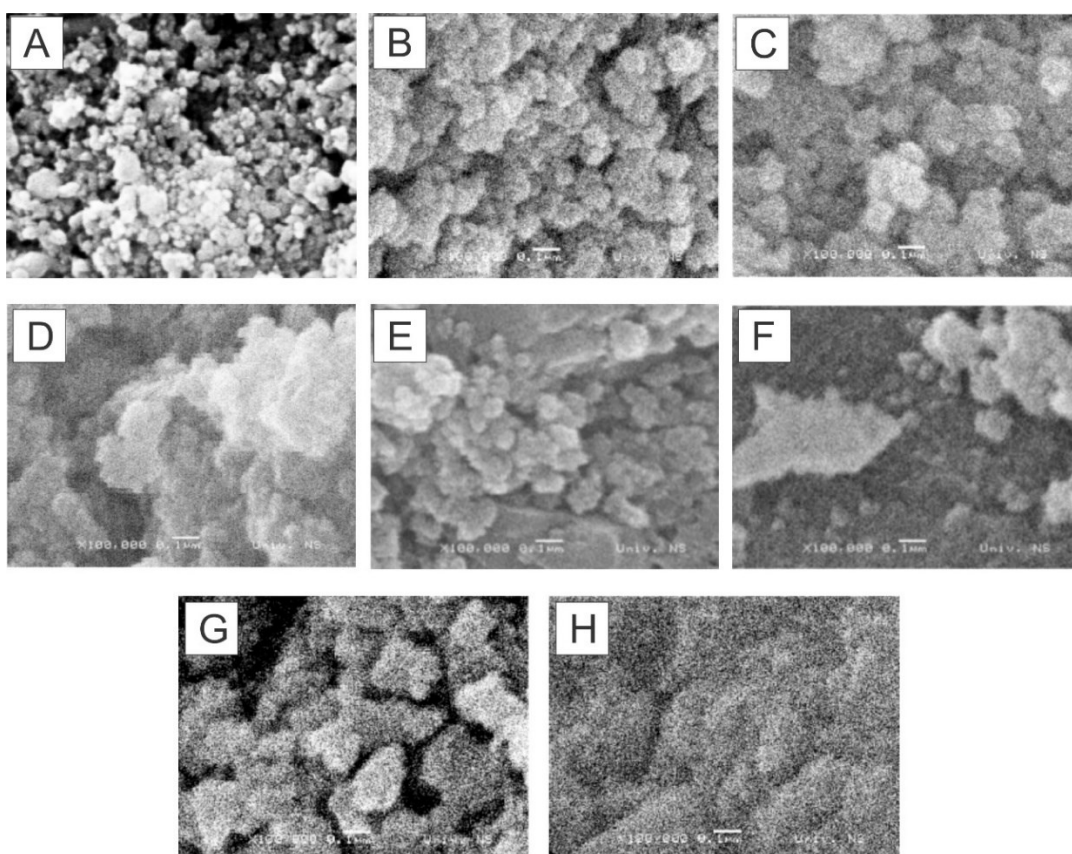
Slika 4.4. SEM mikrografi uzoraka fosfatima modifikovanog ZrO_2 , pri uvećanju od 100.000x: a) PZ-A-500, b) PZ-A-600, c) PZ-A-700, pri uvećanju od 5.000x: d) PZ-A-500, e) PZ-A-600

Na uzorcima fosfatima modifikovanog katalizatora na bazi ZrO_2 pri uvećanju od 100.000x (Slika 4.4. a), b) i c)), osim navedenog, vidi se i da katalizatori ovog tipa imaju potencijalno veću unutrašnju površinu i veću zapreminu pora/(šupljina). Ovo je u saglasnosti sa rezultatima teksturalnih svojstava katalizatora, jer serija katalizatora: PZ-A-500, PZ-A-600 i PZ-A-700 ima najveće vrednosti srednjeg prečnika pora i zapremine pora u odnosu na sve ostale serije uzoraka katalizatora.

4.1.2.2. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan sulfatima – morfološka svojstva

Slika 4.5. prikazuje SEM mikrografe izabranih uzoraka katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida modifikovanih sulfatima pri uvećanju od 100.000x, sintetisanih iz različitih prekursora i kalcinisanih na različitim temperaturama.

Pojava aglomeracije sa povećanjem temperature kalcinacije je vidljiva i kod svih uzoraka katalizatora na bazi ZrO_2 modifikovanih sulfatima, a nešto uočljivija aglomeracija je kod serije katalizatora tipa: SZ-N-T (SZ-N-600, SZ-N-700, Slika 4.5. g) i h)). U okviru serije katalizatora opšteg tipa SZ-P-T, primećuje se slično ukрупnjavanje čestica/povećanje dijametra čestica sa povećanjem temperature kalcinacije, kao i kod katalizatora na bazi ZrO_2 modifikovanih fosfatima (Slika 4.4.). Uzorak SZ-C-500 ima najsitnije čestice pravilnog zrnastog oblika (pravilno organizovane), a iz Tabele 4.2. se vidi da ovaj uzorak ima i veliku vrednost BET specifične površine (najveću BET specifičnu površinu unutar serije katalizatora tipa SZ-C-T). Sa povećanjem temperature kalcinacije, u seriji katalizatora tipa SZ-C-T dobijenih iz prekursora koji je industrijski proizveden/komercijalno nabavljen, uočava se uvećanje čestica materijala (Slika 4.5.), koje je praćeno smanjenjem specifične površine, tj. uvećanjem srednjeg prečnika pora.



Slika 4.5. SEM mikrografi uzoraka sulfatima modifikovanog ZrO_2 , pri uvećanju od 100.000x: a) SZ-C-500, b) SZ-C-600, c) SZ-C-700, d) SZ-A-500, e) SZ-A-600, f) SZ-A-700, g) SZ-N-600, h) SZ-N-700

Ovakav efekat (manje izražen), vidi se i prilikom poređenja sulfatima modifikovanih uzoraka katalizatora na bazi ZrO_2 u okviru serija sintetisanih iz alkoksida (Slika 4.5. d), e) i f)) i nitrata (Slika 4.5. g) i h)).

Važno je pomenuti i značajne razlike u veličini čestica/reljefu površine i morfologiji materijala kod katalizatora koji su sintetisani pri identičnim uslovima (uključujući i temperaturu kalcinacije), ali iz različitog prekursora (Slika 4.5.). Sa Slike 4.5. se vidi da katalizatori na bazi sulfatima modifikovanim ZrO_2 dobijeni iz prekursora koji je industrijski proizveden imaju povoljnije morfološke osobine u odnosu na uzorke katalizatora na bazi sulfatima modifikovanih ZrO_2 sintetisanih iz alkoksida i/ili nitrata, pri istim temperaturama kalcinacije. Ovde se misli na čestice manjih dimenzija i pravilnog oblika zrna, jasno definisanih, kao i na homogeniju površinu katalitičkog materijala dobijenog iz industrijski proizvedenog prekursora, komercijalno nabavljenog za seriju katalizatora/uzoraka sulfatima modifikovanog ZrO_2 (Slika 4.5. a), b) i c)) u odnosu na odgovarajuće katalizatore laboratorijski dobijene/sintetisane iz alkoksida (Slika 4.5. d), e) i f)) i nitrata (Slika 4.5. g) i h)).

Ukoliko se uporede fosfatima modifikovani uzorci katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida sintetisani iz alkoksidnog prekursora pri uvećanju od 100.000x (PZ-A-500, PZ-A-600 i PZ-A-700, Slika 4.4. a), b,) i c)) sa sulfatima modifikovanim uzorcima katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida, dobijenim iz istog prekursora (SZ-A-500, SZ-A-600 i SZ-A-700, Slika 4.5. d), e) i f)), pri istom uvećanju, procenjuju se manje dimenzije čestica, a registruje se i nešto veća i homogenija površina kod sulfatima modifikovanih katalizatora. Kod sulfatima modifikovanih uzoraka katalizatora (Slika 4.5.) se jasno uočava morfologija materijala/reljef površine pri uvećanju od 100.000x, dok kod fosfatima modifikovanih uzoraka katalizatora to nije slučaj (Slika 4.4.).

Reljef površine sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida karakteriše se jasno definisanim i dobro organizovanim zrnima (čestica) katalitičkog materijala ujednačene veličine (Slika 4.5. a), b) i c)), što potvrđuju i podaci iz Tabele 4.2. Ovakav reljef površine materijala je dobijen kao rezultat ugradnje površinskih kiselih grupa - sulfata, koja ima pozitivan uticaj na morfološka svojstva katalizatora (vrsta promotorovanja morfoloških svojstava materijala).

Gotovo svi sulfatima i fosfatima modifikovani katalizatori na bazi cirkonijum(IV)-oksida, po proceni iz priloženih SEM mikrografa, spadaju u

nanomaterijale, jer sadrže najveći broj čestica nano-dimenzija do 100 nm. Očekuje se da bi ovakvi nanomaterijali mogli imati povoljniju katalitičku efikasnost (zbog odgovarajuće veličine čestica, stepena homogenosti materijala, reljefa površine) u reakcijama konverzije organsko-hemijskih reagenasa u različitim reakcijama od direktnog i/ili indirektnog značaja za (petro)hemijsku industriju.

4.1.3. Strukturna svojstva katalizatora

Strukturna svojstva nedopiranih, kao i fosfatima i sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 bitno zavise od primenjene temperature kalcinacije. Nakon inicijalne kalcinacije na $400\text{ }^\circ\text{C}$, $Zr(OH)_4$ ima (uglavnom) amorfnu strukturu, koja sa povećanjem temperature kalcinacije preko $450\text{ }^\circ\text{C}$ prelazi u kristalni ZrO_2 , a on se može javiti u različitim kristalnim fazama, a to su: tetragonalna, kubična i monoklinična u zavisnosti na kojoj temperaturi je konkretan uzorak kalcinisan. Na temperaturi od $450\text{ }^\circ\text{C}$ može nastati (meta) stabilna tetragonalna kristalna faza uz eventualno prisustvo manjeg (zapreminskog) udela monoklinične kristalne faze. Utvrđeno je i da nestabilni/metastabilni tetragonalni ZrO_2 na $600\text{ }^\circ\text{C}$ može podleći delimičnoj reorganizaciji atoma što uzrokuje prelaz u monokliničnu kristalnu fazu [181, 197]. Ova istraživanja mogu ukazati i na to da svaka od navedenih kristalnih faza ZrO_2 može postojati u stabilnom, metastabilnom i termijski i/ili mehanički stabilizovanom stanju. Monoklinična faza može biti stabilna do oko $700\text{ }^\circ\text{C}$, a između $650\text{ }^\circ\text{C}$ i $1100\text{ }^\circ\text{C}$ može doći (ponovo) do njene transformacije u tetragonalnu. Najzad, na temperaturama preko $2000\text{ }^\circ\text{C}$, tetragonalna faza može preći u kubičnu/kubnu kristalnu fazu [198-200].

Izvesni autori tvrde da je tetragonalna kristalna faza prisutna na nižim temperaturama kalcinacije, a da na višim prelazi u monokliničnu [175, 201, 202]. Tetragonalna kristalna faza se smatra katalitički aktivnom fazom (heterogenog katalizatora), i to u obe testirane reakcije (izomerizaciji *n*-alkana i transesterifikaciji ulja i/ili masti), pa je poželjno da njen sadržaj/zapreminski udeo u katalizatoru bude što veći [176, 203, 204]. Ova katalitička aktivnost/efikasnost se može dovesti u vezu sa kiselim katalitički aktivnim centrima, koji se na površini katalitičkog materijala verovatno vezuju za/uz tetragonalnu kristalnu fazu. Dobijanje/procesiranje katalizatora sa što većim procentom/udelom tetragonalne kristalne faze, kao katalitički aktivne faze je jedan od

veoma značajnih razloga ugrađivanja kiselih funkcija na površinu i zapreminu ZrO_2 , te dodatno zato što se dopiranjem originalnog cirkonijum(IV)-oksida kiselim funkcijama obezbeđuje stabilizacija strukturnih svojstava katalitičkog materijala, te se fazni prelaz iz tetragonalne u monokliničnu kristalnu fazu odvija na višim temperaturama [106, 186].

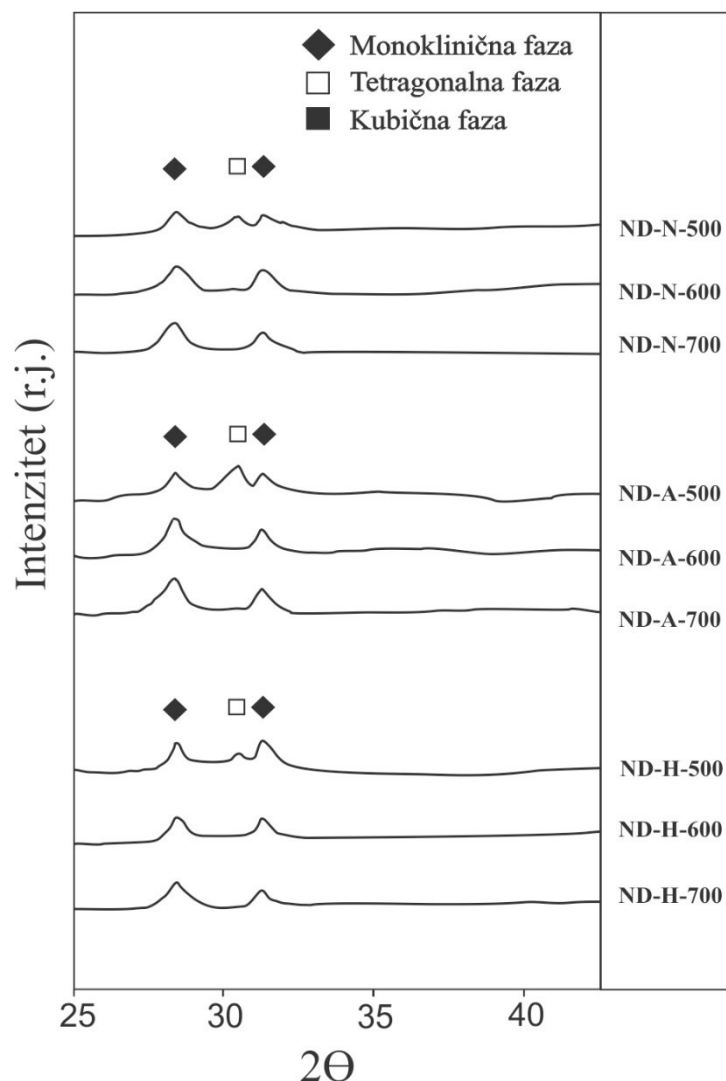
Kisele grupe utiču i na redukciju, tj. stabilizaciju veličine kristalita tetragonalne faze ZrO_2 , a ovo može imati bitan uticaj na aktivnost/efikasnost katalizatora u obe test reakcije. Ugradnja sulfatnih i fosfatnih grupa obezbeđuje da veličina primarnih čestica katalitičkog materijala bude, u najvećem broju slučajeva, ispod/do 10 nm (granične vrednosti), što se smatra veoma važnim za katalitičku aktivnost/efikasnost materijala [181, 197, 200].

Uticaj nekih neorganskih katjona (Y^{3+} , Ce^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , itd.) na stabilizaciju određene kristalne faze ZrO_2 , a naročito pri nižim temperaturama kalcinacije je takođe utvrđen. Uticaj anjona na fazne transformacije ovog materijala je znatno manje istraživan i publikovan, postoji izvestan broj publikacija na temu modifikacije originalnog ZrO_2 sulfatnim jonima (SO_4^{2-}) [193, 200, 205-207], dok je ispitivanje uticaja ugradnje fosfata gotovo u potpunosti novina u naučno-istraživačkim krugovima.

4.1.3.1. Katalizator na bazi ZrO_2 – nemodifikovan – strukturna svojstva

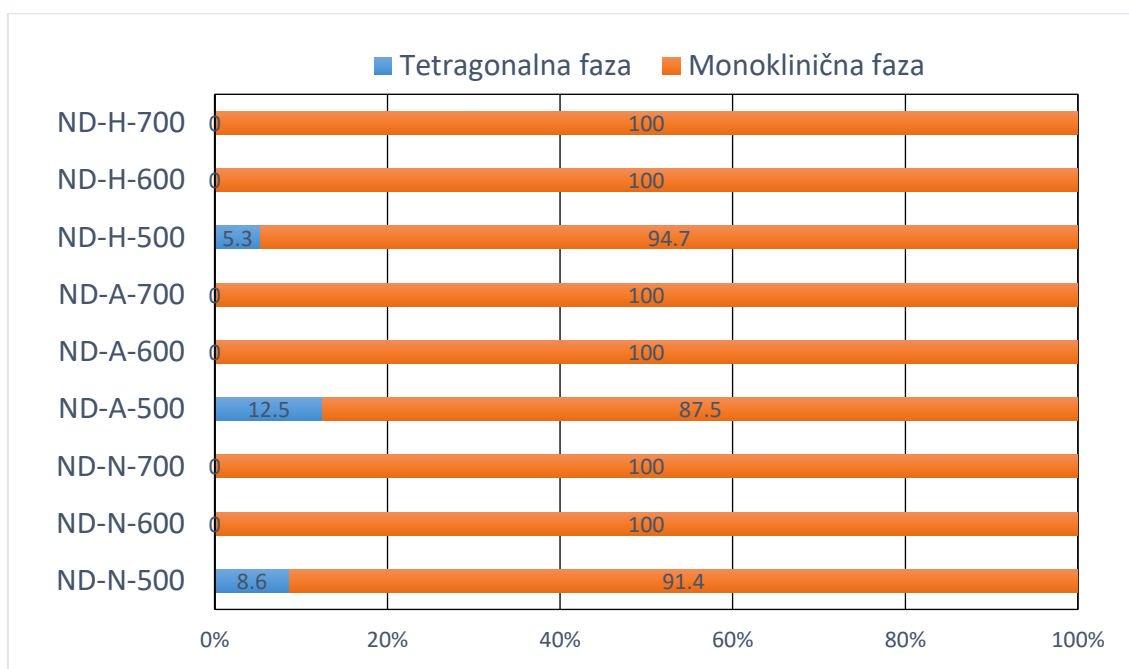
Slika/graf. prikaz 4.6., prikazuje XRD difraktogramе nedopiranih uzoraka katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida, dok Slika 4.8. prezentuje izračunate zapreminske udele monoklinične i tetragonalne kristalne faze ZrO_2 kod nedopiranih uzoraka.

XRD-difrakcioni/-e maksimumi/linije na $2\theta = 30,30^\circ$ su karakteristične za tetragonalnu kristalnu fazu ZrO_2 , dok su maksimumi/linije na $2\theta = 28,25^\circ$ i $31,25^\circ$ karakteristike monoklinične kristalne faze ZrO_2 . Difrakcione linije/maksimumi na $2\theta = 50,05^\circ$ i $60,05^\circ$ ukazuju na prisustvo tetragonalne i/ili kubične/kubne kristalne faze. Na Bragovom uglu (2θ) višem od 35° nije bilo nikakvih pikova/maksimuma, te zato ovaj deo XRD spektra nije prikazan na Slici 4.6.



Slika 4.6. XRD difraktogrami nedopiranih uzoraka katalizatora na bazi ZrO_2 sintetisanih iz nitrata, alkoksida i hidroksida, kalciniranih na: 500 °C, 600 °C i 700 °C

Sa XRD difraktograma nedopiranih uzoraka katalizatora na bazi ZrO_2 (Slika 4.6.), uočava se da su kod katalizatora na bazi ZrO_2 sintetisanih iz svih prekursora izraženije (većeg intenziteta) dirakcione linije/maksimumi karakteristični za monokliničnu u odnosu na tetragonalnu kristalnu fazu (stiče se utisak i da je monoklinična kristalna faza zastupljena u većem zapreminskom udelu). Kod katalizatora ZrO_2 sintetisanih iz nitrata (uzorci: ND-N-500, ND-N-600 i ND-N-700, Slika 4.6.), vidi se da je samo kod uzorka kalcinisanog na 500 °C, prisutan difrakcioni maksimum, koji je karakterističan za tetragonalnu kristalnu fazu, dok je kod uzoraka dobijenih iz nitratnog prekursora, a kalciniranih na višim temperaturama (600 i 700 °C), prisutna samo monoklinična kristalna faza, što se vidi i na Slici 4.7.



Slika 4.7. Udeo tetragonalne prema monokliničnoj kristalnoj fazi za nedopirane katalizatore na bazi ZrO_2

Slična zapažanja slede i iz razmatranja XRD-difraktograma uzoraka sintetisanih iz alkoksida (ND-A-500, ND-A-600 i ND-A-700, Slike 4.6. i 4.7.). Na sličan način, samo se uzorak katalizatora kalcinisan na najnižoj temperaturi (500 °C) (ND-A-500) karakteriše prisustvom difrakcione linije koja odgovara postojanju tetragonalne kristalne faze, dok je kod uzoraka aktiviranih na višim temperaturama, prisutna samo monoklinična kristalna faza, što se vidi na Slici 4.7.

I ukoliko se upoređuju uzorci katalizatora, sintetisani iz hidroksidnog prekursora (ND-H-500, ND-H-600 i ND-H-700, Slike 4.6. i 4.7.), tetragonalna kristalna faza je prisutna samo kod uzorka kalcinisanog na najnižoj temperaturi (500 °C).

Od nedopiranih uzoraka katalizatora na bazi ZrO_2 , najveći udeo tetragonalne faze ima uzorak ND-A-500, a zatim uzorci: ND-N-500 i ND-H-500 (Slike 4.6. i 4.7.), a to su ujedno i uzorci sa (naj)većom BET specifičnom površinom, koja je veća u odnosu na druge nedopirane uzorke u seriji katalizatora (Tabela 4.1.). Ipak, s obzirom na relativno mali udeo tetragonalne kristalne faze i relativno manju/malu specifičnu površinu, praćenu nepogodnim osobinama pora (zapremina i prečnik), očekuje se da nedopirani

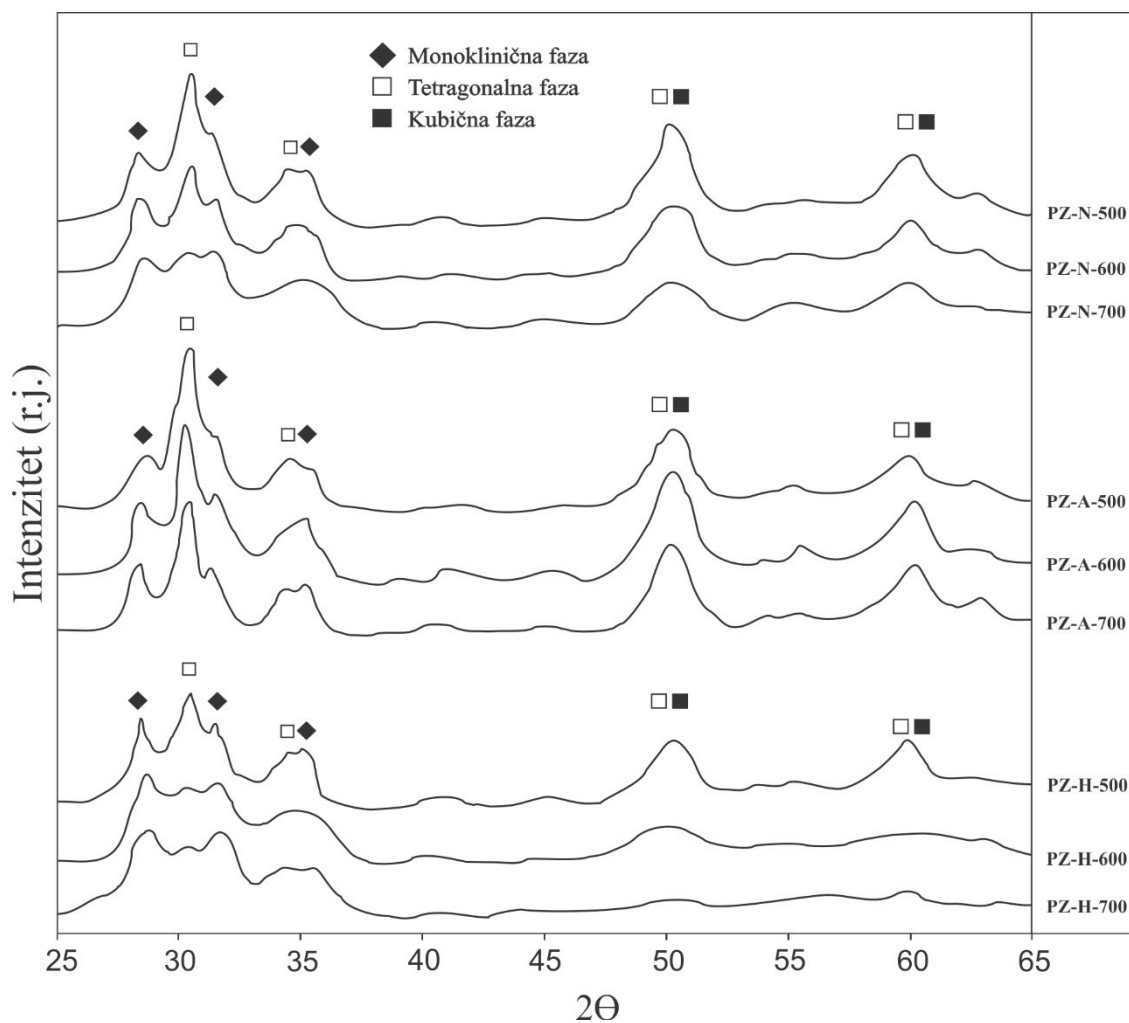
uzorci katalizatora na bazi ZrO_2 neće imati veliku aktivnost/efikasnost u odabranim test reakcijama.

4.1.3.2. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan fosfatima – strukturna svojstva

Posmatranjem XRD difraktograma fosfatima modifikovanih uzoraka katalizatora dobijenih iz svih prekursora i na svim temperaturama kalcinacije (Slika 4.8.), kao i izračunatih zapreminskih udela tetragonalne i monoklinske kristalne faze (Slika 4.9.), uočljivo je prisustvo tetragonalne kristalne faze u svim uzorcima katalizatora opšteg tipa: PZ-P-T.

U XRD difraktogramu serije fosfatima modifikovanih uzoraka katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida sintetisanih iz nitrata (PZ-N-500, PZ-N-600 i PZ-N-700, Slika 4.8.), jasno se vidi da uzorak kalcinisan na najnižoj temperaturi (500 °C) ima najintenzivnije difrakcione maksimume/linije karakteristične za tetragonalnu kristalnu fazu ZrO_2 . Uzorak katalizatora PZ-N-600, ima difrakcione maksimume manjeg intenziteta karakteristične za tetragonalnu kristalnu fazu (Slika 4.8.), pa i značajno manji udeo tetragonalne kristalne faze u odnosu na PZ-N-500 (Slika 4.9.). Uzorak kalcinisan/aktiviran na najvišoj temperaturi (PZ-N-700) se karakteriše difrakcionim maksimumima/linijama najslabijeg intenziteta koji odgovaraju tetragonalnoj kristalnoj fazi, te je kod tog uzorka katalizatora i najmanji zapreminski udeo tetragonalne kristalne faze (više nego dvostruko manji nego kod uzorka PZ-N-500) (Slika 4.9.).

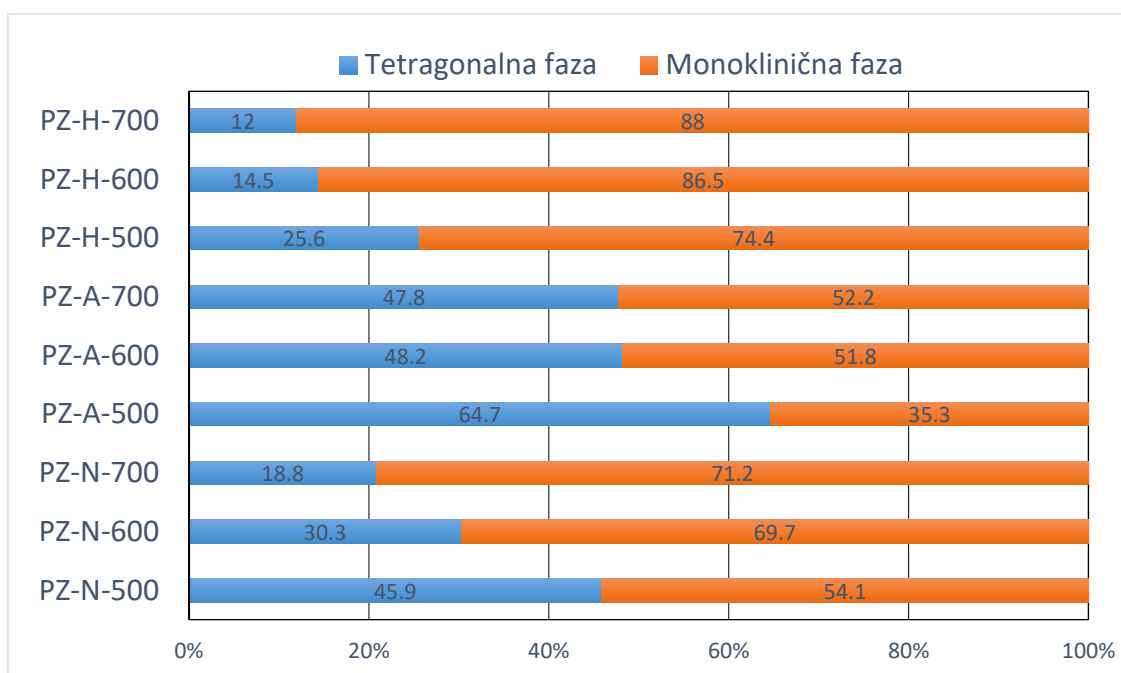
Ukoliko se uporede uzorci fosfatima modifikovanih katalizatora ZrO_2 sintetisanih iz hidroksida (PZ-H-500, PZ-H-600 i PZ-H-700, Slike 4.8. i 4.9.), primećuje se da katalizator kalcinisan na najnižoj temperaturi ima najizraženije difrakcione maksimume koji se odnose na tetragonalnu kristalnu fazu, a samim tim i najveći udeo tetragonalne kristalne faze. Sa povećanjem temperature kalcinacije, i u ovoj seriji katalizatora (tipa: PZ-H-T), opada intenzitet difrakcionih maksimuma/linija karakterističnih za tetragonalnu kristalnu fazu, kao i njen zapreminski udeo (Slike 4.8. i 4.9.).



Slika 4.8. XRD difraktogrami fosfatima modifikovanih uzoraka katalizatora na bazi ZrO_2 sintetisanih iz nitrata, alkoksida i hidroksida, kalciniranih na: 500 °C, 600 °C i 700 °C

Kod fosfatima modifikovanih uzoraka katalizatora sintetisanih iz alkoksida (PZ-A-500, PZ-A-600 i PZ-A-700, Slika 4.8.), takođe je vidljivo da uzorak kalcinisan na najnižoj temperaturi ima najizraženije difrakcione maksimume karakteristične za tetragonalnu kristalnu fazu, kao i najveći zapreminski udeo tetragonalne kristalne faze (Slika 4.9.). Međutim, XRD difraktogrami za uzorke kalcinirane na višim temperaturama (600 i 700 °C) kod ove serije katalizatora (tipa: PZ-A-T) se ne karakterišu velikim razlikama u intenzitetu difrakcionih maksimuma karakterističnih za tetragonalnu kristalnu fazu, kao ni velikim razlikama u zapreminskim udelima pojedinih faza (Slike 4.8. i 4.9.).

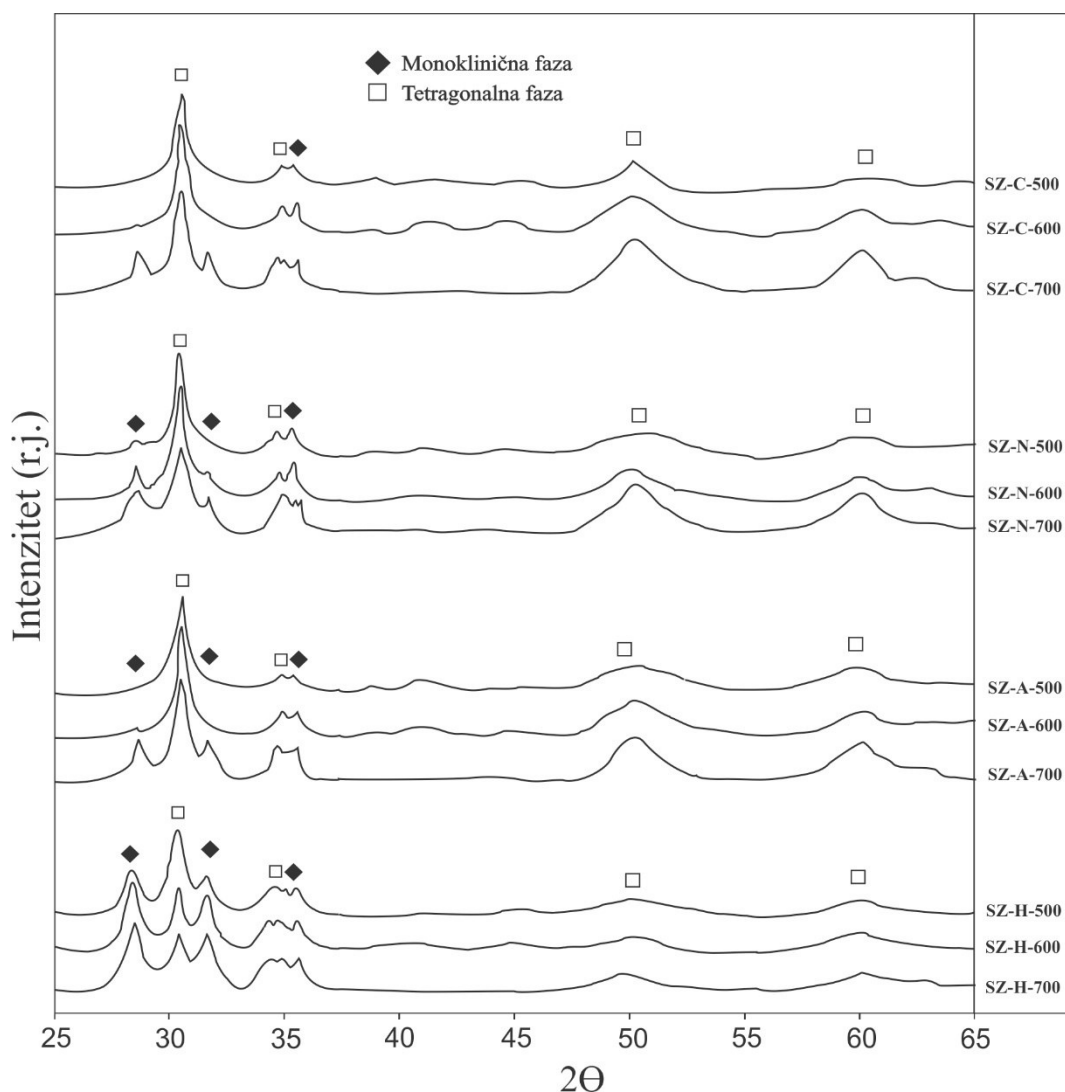
Sa Slika 4.8. i 4.9., može se videti da povećanje temperature kalcinacije dovodi do smanjenja (zapreminskog) udela tetragonalne kristalne faze. Razmatranjem rezultata iz Slika 4.8. i 4.9. i poglavlja 4.1.1. i 4.1.2. (posebno Tabele 4.1. i Slika 4.4.), može se pretpostaviti da je transformacija tetragonalne u monokliničnu fazu praćena povećanjem veličine čestica materijala. Ovo dalje ukazuje da je i prosečna veličina čestica monoklinične kristalne faze ZrO_2 veća od čestica tetragonalne odnosno kubične/kubne kristane faze, što se takođe može protumačiti kao posledica sinterovanja, a slično je i u ranije dobijenim rezultatima [174, 175].



Slika 4.9. Udeo tetragonalne prema monokliničnoj kristalnoj fazi za fosfatima modifikovane katalizatore na bazi ZrO_2

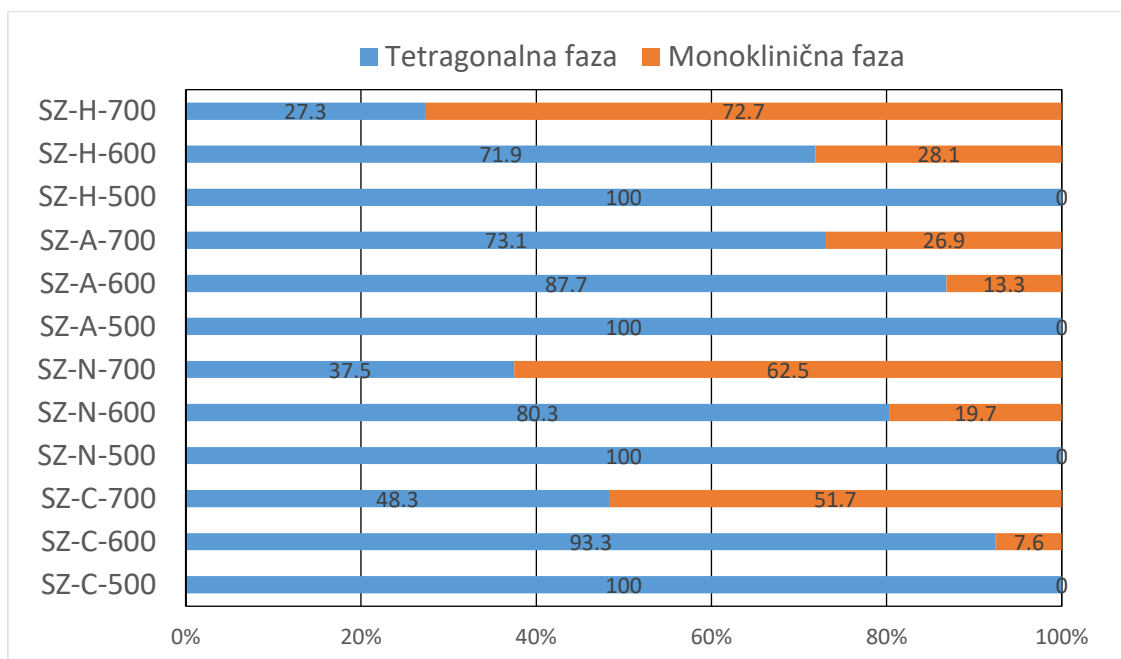
4.1.3.3. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan sulfatima – strukturalna svojstva

Prilikom razmatranja XRD difraktograma sulfatima modifikovanih uzoraka katalizatora na bazi ZrO_2 (Slika 4.10.), kao i izračunatog zapreminskog udela tetragonalne i monoklinične kristalne faze (Slika 4.11.), primećuje se (u većini uzoraka) visok udeo tetragonalne kristalne faze, koji je registrovan na osnovu pojave intenzivnih difrakcionih maksimuma/linija koje se odnose na ovu kristalnu fazu.



Slika 4.10. XRD difraktogrami sulfatima modifikovanih uzoraka katalizatora na bazi ZrO_2 sintetisanih iz nitrata, alkoksida i hidroksida, kao i iz komercijalno nabavljenog sulfatima modifikovanog ZrO_2 , kalciniranih na: 500 °C, 600 °C i 700 °C

Kao i kod fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 , sa povećanjem temperature kalcinacije sa 500 na 600 °C, a zatim i na 700 °C, udeo tetragonalne kristalne faze opada (Slika 4.11.) i to kod katalizatora sintetisanih iz svih prekursora (hidroksida, nitrata, alkoksida), kao i kod komercijalno nabavljenog sulfatima modifikovanog ZrO_2 . Ovaj pad udela tetragonalne kristalne faze sa porastom temperature kalcinacije je određen difrakcionim maksimumima manjeg intenziteta (Slika 4.10.).



Slika 4.11. Udeo tetragonalne prema monokliničnoj kristalnoj fazi za sulfatima modifikovane katalizatore na bazi ZrO_2

Ovi podaci idu u prilog iznesenim pretpostavkama da povećanje temperature kalcinacije dovodi do fazne transformacije katalitički povoljne tetragonalne kristalne faze u nepoželjnu monokliničnu kristalnu fazu, što je praćeno uvećanjem čestica ZrO_2 , a što se slaže sa podacima iz poglavlja 4.1.1 i 4.1.2 (posebno iz Tabele 4.2. i Slike 4.5.).

Posmatrajući Slike 4.6., 4.8. i 4.10. uočavaju se razlike između difraktograma nedopiranih i dopiranih uzoraka katalizatora na bazi ZrO_2 . XRD difraktogrami za nedopirani katalizator ZrO_2 se karakterišu maksimumima koji su manjeg intenziteta, što ukazuje na prisustvo slabije kristalnog materijala. Očigledno je i veće prisustvo monoklinične kristalne faze (veći zapreminski udeo) u nedopiranim u odnosu na dopirane uzorke katalizatora na bazi ZrO_2 , jer kod nedopiranih samo uzorci kalcinirani na $500^\circ C$, imaju merljiv udeo tetragonalne kristalne faze (Slike 4.6 i 4.7.). Očigledno je dakle, da inkorporiranje kiselih grupa, osim što utiče na povećanje specifične površine katalitičkog materijala, prečnika i zapremine pora, dovodi i do stabilizacije (strukture) kristalne rešetke, odnosno do pojave mnogostruko većeg udela katalitički aktivne tetragonalne kristalne faze. Ova pojava je primećena i u drugim istraživanjima, a veruje se da je posledica nastajanja i stabilizacije kristalne faze u prisustvu nečistoća/primesa, u ovom slučaju fosfatnih i sulfatnih grupa [175, 187, 190], što je prošireno razmatranje

u odnosu na dosadašnje poznata tumačenja da isključivo sulfatne grupe stabilizuju udeo odabranih kristalnih faza i veličinu kristalita.

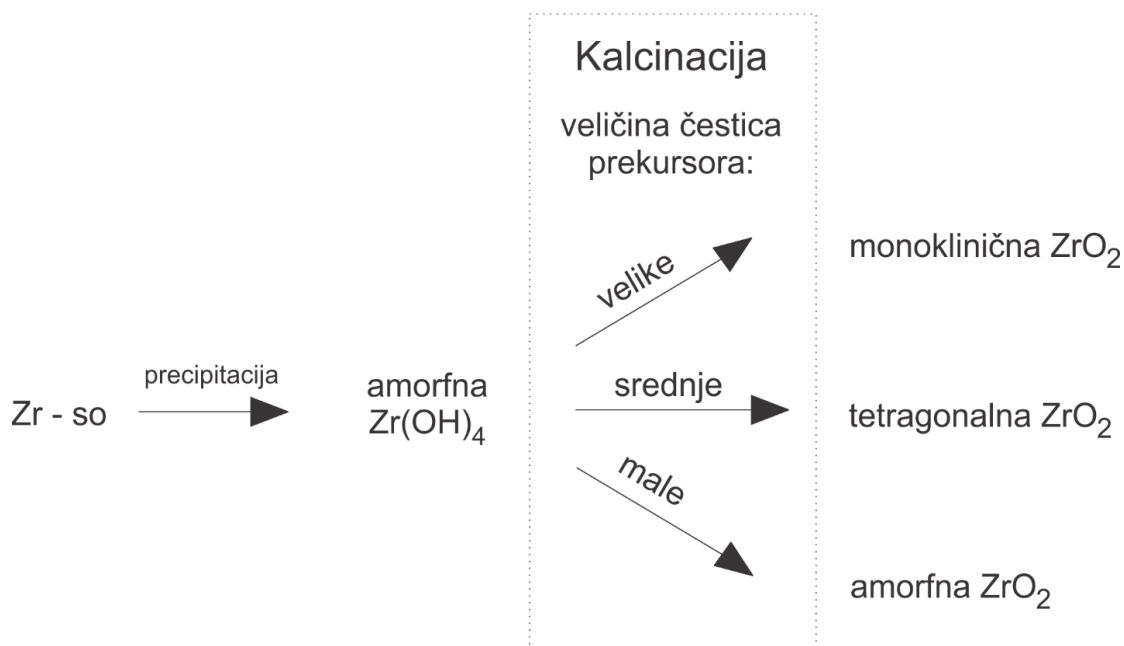
S obzirom na bitno poboljšana/unapređena teksturalna, morfološka i strukturna svojstva sulfatima i/ili fosfatima dopiranih katalizatora na bazi ZrO_2 , očekuje se da će njihova aktivnost u test reakcijama biti (višestruko) veća u odnosu na nedopirane katalizatore.

Poređenjem Slika 4.8. i 4.10., lako se može uočiti da fosfatima modifikovani katalizatori imaju značajno manji udeo tetragonalne kristalne faze u odnosu na sulfatima modifikovane uzorke katalizatora na bazi ZrO_2 , dobijene iz istog prekursora i na istoj temperaturi kalcinacije, iz čega se može pretpostaviti/predvideti bitno manja/niša katalitička aktivnost fosfatima modifikovane serije ZrO_2 u odnosu na sulfatima modifikovanu seriju odgovarajućih katalizatora. Ovo se naročito može uočiti sa Slikom 4.9. i 4.11., koje pokazuju (zapreminske) udele tetragonalne i monoklinske faze za fosfatima i sulfatima modifikovane katalizatore na bazi ZrO_2 , respektivno. Na primer, uzorak SZ-A-500 se sastoji iz 100% tetragonalne kristalne faze (Slika 4.11.), dok odgovarajući uzorak modifikovan fosfatima (PZ-A-500, Slika 4.9.) sadrži (samo) 64,7% tetragonalne kristalne faze. Poređenjem bilo kog sulfatima modifikovanog uzorka sa Slikom 4.11. sa fosfatima modifikovanim ZrO_2 sintetisanim iz istog prekursora i kalcinisanim na istoj temperaturi, može se izvući isti zaključak/zapažanje.

Slika 4.8. pokazuje i da kod ZrO_2 stabilizovanog/dopiranog fosfatima dolazi i do pojave stabilizacije kubične/kubne kristalne faze na nižoj temperaturi (u literaturnim podacima stoji da je kubična faza stabilizovana tek na 2000 °C ili preko) [198, 200]. Prisustvo kubične/kubne kristalne faze verovatno može imati uticaja na finalnu katalitičku efikasnost (aktivnost, selektivnost, dužinu radnog veka).

Imajući u vidu značajno veći udeo tetragonalne kristalne faze u sulfatima modifikovanim uzorcima katalizatora na bazi ZrO_2 , može se očekivati da će oni biti aktivniji od fosfatima modifikovanih uzoraka katalizatora na bazi ZrO_2 u obe test reakcije. Sa Slikom 4.10. i 4.11., vidi se jako visok udeo tetragonalne kristalne faze u većem broju uzoraka sulfatima modifikovanog ZrO_2 . Svi sulfatima modifikovani uzorci kalcinirani na 500 °C imaju 100% udela tetragonalne kristalne faze, dok kod fosfatima modifikovanih katalizatora najveći udeo tetragonalne kristalne faze od 64,7% ima (napred navedeni) uzorak PZ-A-500.

Ranije je uvrđeno da veličina čestica precipitata ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) ima uticaja na strukturu i/ili strukturna svojstva materijala nakon kalcinacije, i to na način prikazan na Slici 4.12. [187]:



Slika 4.12. Uticaj procesa sinteze na strukturu dobijenog ZrO_2

S obzirom na pomenute razlike u sintezi katalizatora, pre svega u samoj precipitaciji, jasno je da ovde ispitivani uzorci pre finalne kalcinacije imaju različite veličine čestica (pre kalcinacije), koje mogu biti determinisane u prethodnim koracima u sekvenci sinteze katalizatora, pa otuda i razlike u sadržajima tetragonalne i monoklinične kristalne faze posle konačne kalcinacije.

Veličina čestica tetragonalne kristalne faze (u slučaju dopiranja obema kiselinama/kiselim grupama, a posebno sulfatima) je bliska onoj koja se smatra povoljnom za katalitičku aktivnost katalizatora, posebno u reakcijama izomerizacije *n*-alkana dugog lanca [192, 208].

Komercijalni nabavljeni sulfatima modifikovani ZrO_2 ima najbolja strukturna svojstva. Ovo se pre svega odnosi na najviši udeo tetragonalne kristalne faze (SZ-C-500 od 100% tetragonalne faze, SZ-C-600 – 93,3% tetragonalne faze, Slika 4.11.). Sa Slike 4.10., vidi se da difrakcioni maksimumi koji su karakteristični za monokliničnu kristalnu fazu kod uzorka SZ-C-500 ne postoje/ne javljaju se. Uzorak katalizatora SZ-A-600 karakteriše se manjim udelom tetragonalne kristalne faze nakon kalcinisanja na $600\text{ }^\circ\text{C}$ (SZ-A-600, 87,7%, Slika 4.11.), ukoliko se uporedi sa komercijalno nabavljenim

sulfatima modifikovanim ZrO_2 kalcinisanim na istoj temperaturi (SZ-C-600, Slika 4.11.). Za nedopirani, kao i za sulfatima, ali i za fosfatima modifikovani katalizator na bazi ZrO_2 , udeo tetragonalne kristalne faze opada u zavisnosti od prekursora i to na sledeći način: alkoksid>nitrat>hidroksid. Objašnjenje za ovo treba tražiti u razlikama u načinu/metodi sinteze, primenjenim koracima u sekvencama sinteze materijala, kao i hemijskoj prirodi prekursora. Naime, katalizatori dobijeni iz komercijalno nabavljenog sulfatima modifikovanog hidroksida su industrijski proizvedeni na nepoznat način, jer proizvođač nije dostavio nikakve podatke o procesiranju. Katalizatori sintetisani iz alkoksida i nitrata su sintetisani metodama kontrolisane hidrolize alkoksida, tj. neorganskih soli (hidrolizom i kondenzacijom), pri odgovarajućim izračunatim koncentracijama Zr^{4+} i pri određenim pH vrednostima, rastvarač je bio drugačiji, kao i metod sinteze, odnosno različit je molekularni osnov na kojem se odvija proces. Ovo je očigledno imalo uticaja kako na teksturalne, tako i na strukturne osobine katalizatora. Što se tiče strukturnih osobina katalizatora (udeo tetragonalne kristalne faze i veličina kristalita, Slike 4.6. – 4.11.), očigledno je iz svih navedenih podataka, da je alkoksidni prekursor verovatno najbolji izbor za sintezu katalizatora. Sledeći po zapreminskom udelu tetragonalne kristalne faze, kako u nedopiranim, tako i u sulfatima modifikovanim i fosfatima modifikovanim uzorcima su katalizatori sintetisani iz nitrata, dok $Zr(OH)_4$ u ovom smislu, predstavlja najinferiorniji prekursor.

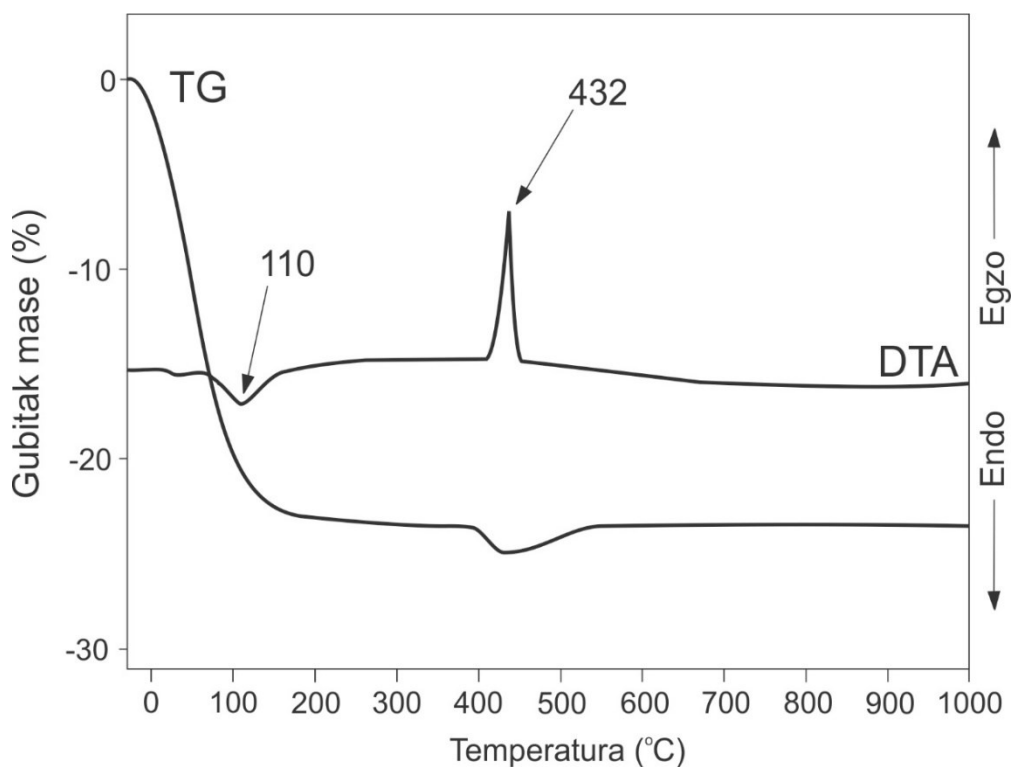
Svi dostupni podaci (Slike 4.6. – 4.11.) potvrđuju pretpostavke da ugradnja fosfata i sulfata stabilizuje tetragonalnu kristalnu fazu ZrO_2 , odnosno pomera njenu transformaciju u monokliničnu (u nekim slučajevima i kubičnu) ka višim temperaturama kalcinacije [190]. Rezultati iz ove doktorske disertacije pokazuju da ugradnja sulfata u izraženije/povoljnije stabilizuje postojanje tetragonalne kristalne faze u odnosu na ugradnju fosfata, što odgovara i rezultatima nekih prethodnih istraživanja [174]. Treba pomenuti i ovde registrovano moguće prisustvo difrakcionih linija za kubičnu fazu, (prepokriveni pikovi za kubičnu i tetragonalnu, Slika 4.8.), čije postojanje takođe može imati uticaja na aktivnost katalizatora na bazi hemijski modifikovanog ZrO_2 .

Mikro-kristalni oksidi ZrO_2 mogu da se karakterišu velikim brojem kristalnih defekata na površini katalitičkog materijala, a oni su posledica odsustva metala i/ili kiseonika (postojanje tzv. kiseoničnih vakancija), koje prouzrokuju lokalni disbalans relativnog naelektrisanja na površini oksida. U vezi sa tim, neki autori tvrde da se veličina kristalita, kao i raspored/geometrija) kristalnih defekata i katjonskih i/ili anjonskih

praznina na površini katalizatora, mogu dovesti u vezu sa postojanjem ugrađenih kiselih grupa na površini katalizatora [174, 209]. Ugradnja kiselih funkcija/grupa, fosfata i/ili sulfata, a posebno sulfata na površinu ZrO_2 , očigledno je, veoma značajno utiče na unapređenje strukturnih svojstava polaznog materijala, tako što utiče na zadržavanje postojanja tetragonalne kristalne faze u širem intervalu primenjenih temperatura, kao i stabilizaciju veličine primarnog kristalita ZrO_2 na vrednosti ispod kritične vrednosti, do 10 nm. Sve navedeno, implicira potencijalnu povoljnu katalitičku efikasnost u odabranim test reakcijama od industrijskog značaja.

4.1.4. Termijska svojstva katalizatora

Imajući u vidu da se pri analizi i diskusiji teksturalnih, strukturnih i morfoloških svojstava katalizatora pokazalo da temperatura kalcinacije na njih ima značajan uticaj, izvršena je i TG/DTA analiza određenog broja uzoraka sulfatima i fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 . Radi utvrđivanja potencijalnog uticaja ugradnje sulfata i/ili fosfata u/na katalizatore na bazi ZrO_2 na promene materijala, koje se odvijaju tokom njegovog izlaganja visokim temperaturama (u programiranom režimu zagrevanja), mogu se razmatrati TG i DTA krive nemodifikovanih katalizatora (nedopirani katalizatori, Slika 4.13.). Na Slici 4.13. su dati podaci samo za katalizator dobijen/sintetisan iz nitrata, zato što se u slučaju TG/DTA analize, svi ispitivani nemodifikovani katalizatori karakterišu (relativno) sličnim krivama.



Slika 4.13. Termijske osobine nedopiranog katalizatora na bazi ZrO_2 (TG-DTA)

Sa Slike 4.13. (TG kriva) se uočava veliki/veći gubitak mase od gotovo 25 mas. %, pri zagrevanju katalizatora do 1000 °C. Navedeni gubitak mase (21 mas. %) odgovara endotermnom efektu na DTA krivoj na oko 110 °C, što se pripisuje uklanjanju fizisorbovane vode/vlage, (moguće je da u toj fazi sinteze materijala nastaje amorfni ZrO_2). Druga očigledna promena, egzotermni efekat na DTA krivoj (odgovara gubitku mase od 3 do 4 mas. % na TG krivoj), dešava se na 432 °C, i po nekim autorima odgovara transformaciji ZrO_2 iz amorfne u kristalnu fazu (kristalizacija), tj. uklanjanju konstitucione vode, te prelasku/transformaciji $\text{Zr}(\text{OH})_4$ u ZrO_2 [190]. Pojedini autori su definisali ovde nastalu kristalnu fazu kao metastabilnu tetragonalnu ZrO_2 fazu [210]. Slični rezultati su dobijeni u pojedinim istraživanjima [190], dok je kod drugih autora bilo značajnih razlika, posebno u bitno manjem procentu gubitka mase koja se pripisuje uklanjanju fizisorbovane vode (što može eventualno značiti da su takvi materijali najpre sintetisani, a potom tretirani i čuvani/skladišteni u zaštićenoj atmosferi) [175, 176].

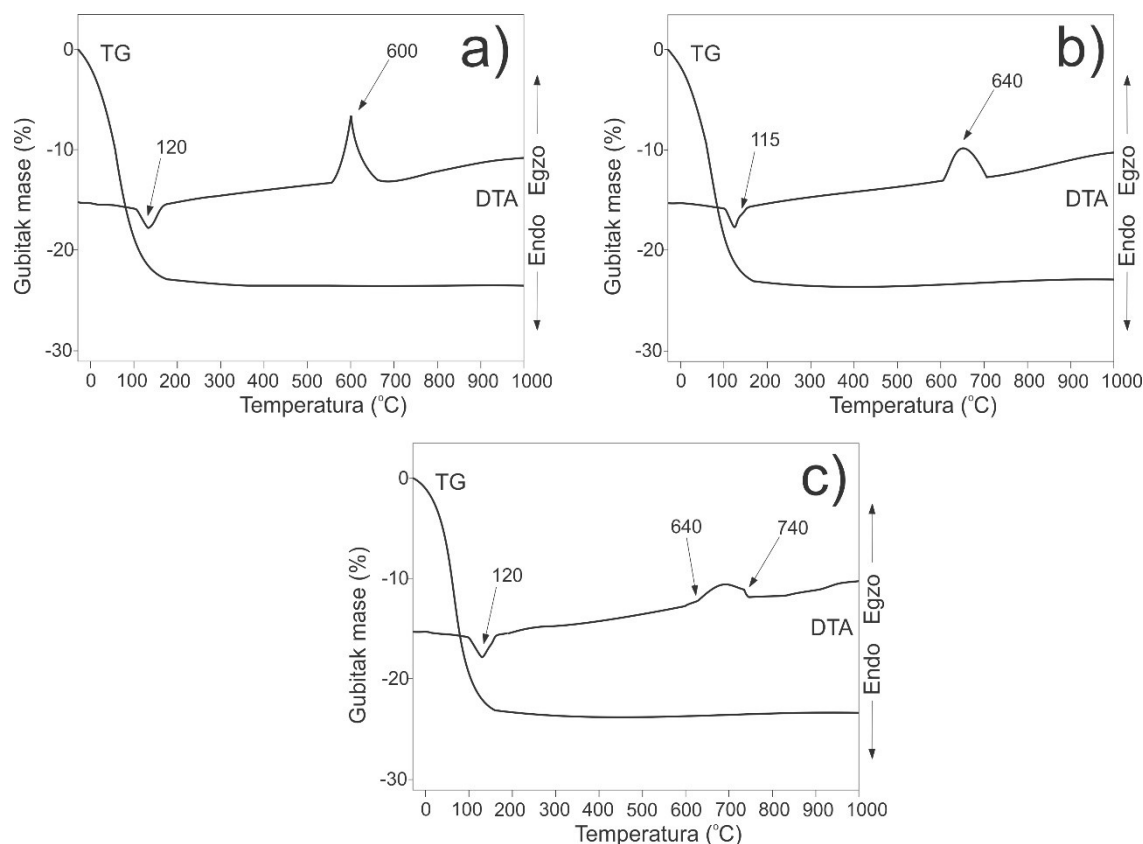
4.1.4.1. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan fosfatima – termijska svojstva

Na Slici 4.14. date su TG i DTA krive odabranih uzoraka fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida. Analizom Slike/graf. prikaza 4.14., dolazi se do zapažanja da je gubitak fizisorbovane vode kod fosfatima modifikovanih uzoraka katalizatora na bazi ZrO_2 sličan kao kod nedopiranog katalizatora (gubitak mase je oko 20-21 mas. %) (Slika 4.13.) (poređenje TG kriva/krivih), odnosno, na DTA krivama se u intervalu temperatura 110-120 i čak do 150 °C, javljaju odgovarajući endotermni efekti koji odgovaraju uklanjanju površinski vezane/fizisorbovane vode, kako kod fosfatima modifikovanih uzoraka katalizatora, tako i kod nedopiranih katalizatora na bazi ZrO_2 (Slika 4.13., TG kriva).

Zatim, očigledno je pomeranje temperature fazne transformacije (tetragonalne u monokličnu kristalnu fazu) ka višim temperaturama u slučaju fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 . Dakle, kod nedopiranog katalizatora (Slika 4.13.) fazna transformacija se odvija na 432 °C, dok se na Slici 4.14., vidi da se fosfatima modifikovani katalizatori na bazi ZrO_2 karakterišu egzotermnim pikovima/maksimumima na različitim temperaturama u zavisnosti od prirode prekursora, što odgovara faznim transformacijama, na znatno višim temperaturama, na oko 600 °C kod katalizatora tipa PZ-A-T dobijenog iz alkoksida, na oko 640 °C kod katalizatora tipa PZ-N-T sintetisanog iz nitrata, i javlja se prošireni egzotermni efekat/maksimum u intervalu od 640 °C do 740 °C kod katalizatora tipa PZ-H-T dobijenog iz hidroksida (poslednji navedeni prošireni efekat egzotermne prirode ukazuje na nehomogenost katalitičkog materijala).

U literaturi postoje razna objašnjenja za pomeranje pika/maksimuma egzoternog karaktera, koji se odnosi na faznu transformaciju iz tetragonalne u monokličnu kristalnu fazu, ka višim temperaturama, kod kiselim funkcijama modifikovanog ZrO_2 u odnosu na nedopirani/nemodifikovani katalizator. Neki autori ovakve maksimume/pikove egzoternog efekta pripisuju faznom prelazu iz metastabilne tetragonalne u stabilnu monokličnu fazu, dok se takav prelaz ugrađivanjem kiselina/kiselih grupa/dopanata pomera ka višim temperaturama [211]. Pojedina istraživanja ukazuju na mogućnost da je ovakvo pomeranje fazne transformacije nastalo usled formiranja termodinamički stabilnije/stabilne kristalne faze

verovatno posledica ugradnje nečistoća koje kisele grupe unose/donose u kristalnu rešetku katalitičkog materijala.



Slika 4.14. Termijska svojstva (TG/DTA) fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 sintetisanih iz različitih prekursora: a) ZrO_2 iz alkoksida, b) ZrO_2 iz nitrata, c) ZrO_2 iz hidroksida

Međutim, zbog različitih, i često oprečnih tumačenja u literaturi, a uzimajući u obzir i drugačiji način/metodu sinteze ovde ispitivanih katalizatora (izbor prekursora, termijsku istoriju polaznih jedinjenja, kao i parametre procesiranja katalitičkog materijala), može se pretpostaviti da pomenuta fazna transformacija predstavlja prelaz iz tetragonalne u monokliničnu kristalnu fazu. Moguće je da se nakon zagrevanja materijala na nižim temperaturama, na DTA krivoj može registrovati endotermni efekat koji odgovara procesu otpuštanja fizisorbovane vode, nakon čega na višim temperaturama sledi postepena kristalizacija u mešavinu monoklinične, kubične/kubne i/ili tetragonalne faze, te da egzotermni efekat na DTA krivoj, predstavlja tzv. stabilizaciju jedne ili više kristalnih faza, što zavisi od porekla (prekursora) katalizatora i prisustva nečistoća/dopanata u kristalnoj rešetki (ugrađeni fosfati i/ili sulfati). Moguće

je da drugi maksimum na DTA krivoj predstavlja tzv. stabilizaciju tetragonalne kristalne faze, što je u saglasnosti sa rezultatima iz ove disertacije, tj. praktično tetragonalna kristalna faza postaje stabilna do (znatno) viših temperatura termijskog tretmana katalitičkog materijala, što bitno proširuje mogućnosti primene ovih katalizatora, ukoliko je za odabranu test reakciju značajno postojanje tetragonalne kristalne faze kao katalitički aktivne faze (Slike 4.8., 4.10., 4.14. i 4.15.) [202].

Za katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan fosfatima sintetisan iz alkoksida (PZ-A-T), egzotermni efekat na DTA krivoj na $600\text{ }^\circ\text{C}$ je u obliku oštrog pika/maksimuma (Slika 4.14. a)). Kod odgovarajućeg katalizatora sintetisanog iz nitrata (PZ-N-T) (Slika 4.14. b)), adekvatni maksimum/pik (egzotermni efekat na DTA krivoj) je takođe (relativno) oštar, dok je u slučaju katalizatora iz hidroksidnog prekursora (PZ-H-T) (Slika 4.14. c)) ovaj maksimum proširen, javlja se u obliku tzv. ramena, verovatno zbog heterogenosti materijala. U smislu homogenosti materijala u seriji katalizatora opšteg tipa PZ-P-T, poželjna svojstva materijala u zavisnosti od prirode prekursora se mogu prikazati/opadaju na sledeći način: PZ-A-T>PZ-N-T>PZ-H-T.

U pojedinim istraživanjima drugih autora, DTA krive se karakterišu dodatnim promenama/efektima na temperaturama u intervalu od 350 do $450\text{ }^\circ\text{C}$, koje se pripisuju razlaganju $(NH_4)_2HPO_4$ i otpuštanju/izdvajanju NH_3 [190]. U uzorcima katalizatora tipa PZ-P-T, ispitanim u ovom istraživanju, međutim, nije došlo do opisanog dodatnog efekta.

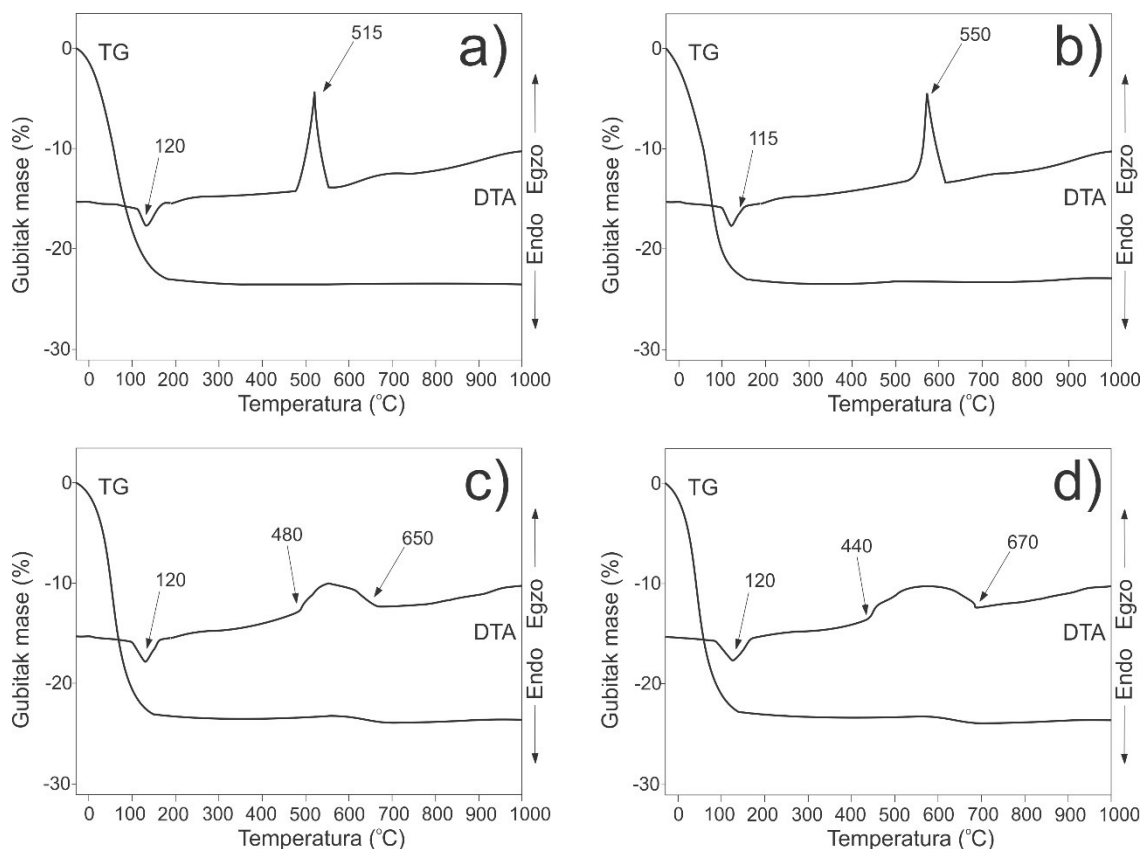
Očigledno je da je ugradnja fosfata u originalni katalizator na bazi ZrO_2 imala pozitivnog efekta na tzv. stabilizaciju/poboljšanje termijskih svojstava katalitičkog materijala tako da se obezbeđuje postojanje termodinamički stabilne tetragonalne kristalne faze materijala na višim temperaturama, preko $600\text{ }^\circ\text{C}$, što omogućava uspešnu primenu heterogenog katalizatora na bazi ZrO_2 u reakcijama u kojima se aktivnost katalizatora koreliše sa dominantnom egzistencijom tetragonalne kristalne faze u strukturi katalitičkog materijala, kao npr. u reakcijama izomerizacije *n*-alkana sa većim brojem C-atoma.

4.1.4.2. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan sulfatima – termijska svojstva

Slika 4.15. prikazuje TG i DTA krive odabranih uzoraka sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 . Analizom Slike/graf. prikaza 4.15., dolazi se do zapažanja da je gubitak fizisorbovane vode (oko 21 mas. %) sličan kao kod nedopiranog katalizatora na bazi ZrO_2 (Slika 4.13.), što je verovatno slučaj, jer su nedopirani uzorci ZrO_2 (naknadno) dopirani postupkom vlažne impregnacije korišćenjem sulfata/rastvora sulfatne kiseline i/ili rastvora soli sulfata. Na DTA krivama se takođe u intervalu temperature od 110 do 120 °C, tačnije, do 150 °C (Slike 4.13. i 4.15.), javljaju odgovarajući endotermni efekti koji odgovaraju uklanjanju površinski vezane/fizisorbovane vode, kako kod sulfatima modifikovanih uzoraka katalizatora, tako i kod nedopiranih katalizatora na bazi ZrO_2 .

Egzotermni efekti na DTA krivama kod sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 , tipa: SZ-P-T su pomereni ka višim temperaturama (550-670 °C, Slika 4.15.) u odnosu na odgovarajuće karakteristike kod nedopiranih katalizatora na bazi ZrO_2 (432 °C, Slika 4.13.) i onih dopiranih fosfatima, tipa: PZ-P-T (600-640 °C, Slika 4.14.), što najverovatnije ukazuje da je fazni prelaz iz tetragonalne u monokliničnu kristalnu fazu pomeren ka višim temperaturama, a ovo je verovatno posledica ugradnje nečistoća, u ovom slučaju, sulfata u kristalnu rešetku materijala na bazi ZrO_2 .

Na Slici 4.15. a) i b), uočavaju se jasni maksimumi na temperaturi od 515 °C, odnosno 550 °C za katalizator iz komercijalno nabavljenog sulfatima modifikovanog ZrO_2 i katalizator sintetisan iz alkoksida tipa SZ-A-T, respektivno/odgovarjućim redosledom. Međutim, za katalizator dobijen iz nitrata, tipa: SZ-N-T (Slika 4.15. c)), ovaj efekat nije oštar, već se javlja u rasponu temperatura od 480 do 650 °C. Za uzorak katalizatora dobijen iz hidroksida, tipa: SZ-H-T, primećuje se slabije definisan efekat egzotermne prirode u širem rasponu temperatura od 440 do 670 °C (Slika 4.15. d)), tzv. prošireno rame na DTA krivoj, što (kao i kod fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2) ukazuje na neuniformnost površine katalizatora, odnosno njegovu heterogenu prirodu.



Slika 4.15. Termijske osobine (TG/DTA krive) sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 iz različitih prekursora: a) komercijalno nabavljeni sulfatima modifikovan ZrO_2 , b) iz alkoksida, c) iz nitrata, d) iz hidroksida

Gubitak mase, tačnije opadajući tok na TG krivoj (u manjem mas. %) na oko 600 °C, koji se javlja kod sulfatima modifikovanog katalizatora na bazi ZrO_2 (Slika 4.15.), a ne postoji kod nedopiranog katalizatora (Slika 4.13.), pripisuje se početku gubitka/izdvajanja sulfata sa površine/(iz zapremine) katalizatora, za koju neki autori tvrde da se događa posle 550 °C [212, 213].

Jasno je da je ugradnja sulfata u početni katalizator na bazi ZrO_2 imala pozitivnog efekta na tzv. stabilizaciju/unapređenje termijskih svojstava katalitičkog materijala tako da se obezbeđuje postojanje termodinamički stabilne tetragonalne kristalne faze materijala na višim temperaturama, preko 500 i 600 °C, što omogućava uspešnu primenu kiselim funkcijama modifikovanog heterogenog katalizatora na bazi ZrO_2 u reakcijama u kojima se aktivnost katalizatora dovodi u vezu sa dominantnom egzistencijom tetragonalne kristalne faze u strukturi katalitičkog materijala, kao npr. u reakcijama izomerizacije *n*-alkana sa većim brojem C-atoma i dobijanja/sinteze biogoriva.

Evidentno je da modifikovanje i sulfatnim i fosfatnim grupama ima uticaja na pomeranje fazne transformacije ka višim temperaturama, a moguće je i da je sama priroda fazne transformacije promenjena/(unapređena) [175], što implicira potencijalno aktivniji heterogeni katalizator, jer se na višim temperaturama zadržava katalitički najaktivnija kristalna faza.

Kod fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 nije registrovan gubitak mase na temperaturama koje odgovaraju izdvajanju/dekompoziciji sulfata, koji se javlja kao mogući gubitak/razgradnja sulfata kod sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 . Ovo može značiti da je fosforna kiselina funkcija stabilnija, što može imati povoljni uticaj na broj (tzv. stabilnih) kiselih katalitičkih centara, tj. ukupnu kiselost katalizatora.

Slično kao kod sulfatima modifikovanih uzoraka katalizatora tipa: SZ-H-T (Slika 4.15. d)) i fosfatima modifikovani katalizator sintetisan iz hidroksida, tipa: PZ-H-T ima najmanje definisan maksimum/efekat egzotermne prirode na temperaturama između 450 i 650 °C (750 °C), tzv. rame pomereno ka veoma visokoj temperaturi, ukazujući opet na nečistoće i nehomogenost površine i/ili bulk-a materijala [176, 190].

4.1.5. Površinska svojstva katalizatora

Jedan od glavnih razloga velike istraživačke pažnje usmerene ka sulfatima modifikovanim ZrO_2 kao mogućem katalizatoru za veliki broj industrijskih važnih procesa je njegova veoma visoka kiselost [214]. Ovaj katalizator se u literaturi često naziva "super-kiselinom", a taj termin se najčešće definiše za kiseline čija je jačina veća od 100% -ne sumporne ili perhlorne kiseline [215, 216]. Sulfatima modifikovan ZrO_2 ima katalitički aktivne centre, koji su se pokazali kao efikasni u reakcijama izomerizacije *n*-butana, reakciji za koju su izvršena detaljna istraživanja, uključujući i ispitivanja promena aktivacionih energija [217, 218]. Druge reakcije u kojima se sulfatima modifikovan ZrO_2 pokazao kao efikasan katalizator su: Friedel-Crafts-ova alkilacija i acilacija ugljovodonika, nisko-temperaturni kreking olefina, razni procesi alkilacije, katalitička aktivacija/konverzija etana i metana, itd. U većini ovih reakcija, velika kiselost katalizatora, odnosno prisustvo velikog broja kiselih katalitički aktivnih centara ima centralnu ulogu za njihovu aktivnost/efikasnost [185].

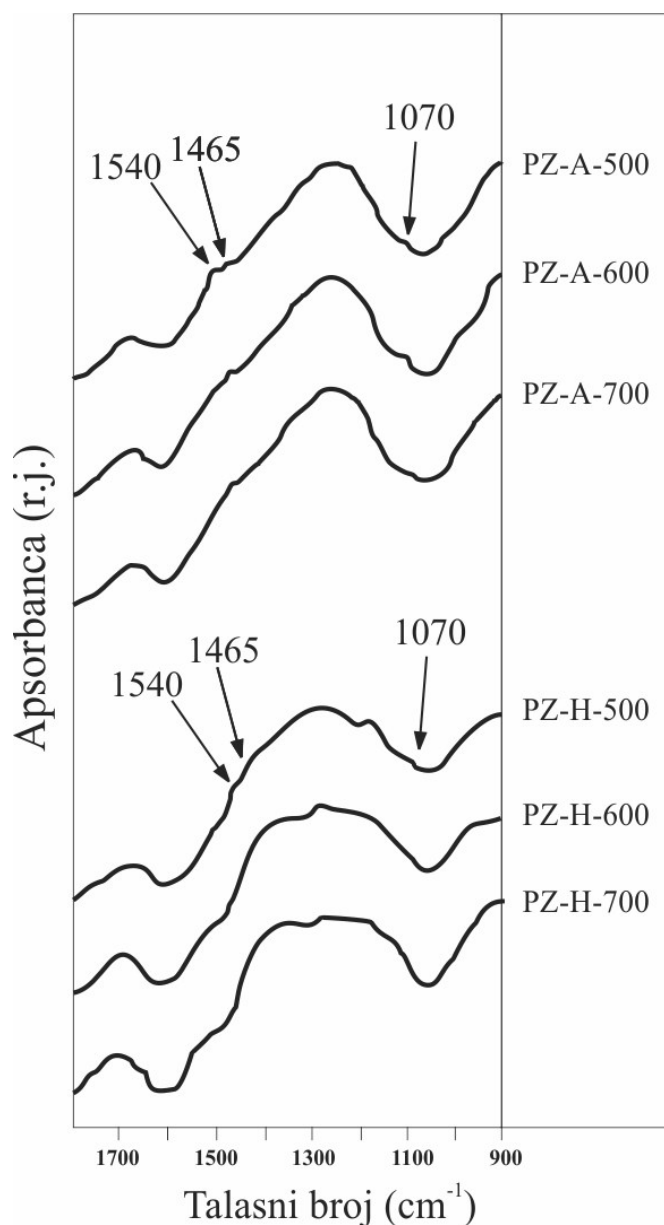
Sulfatima modifikovan ZrO_2 sadrži i Bronštedove i Luisove katalitičke aktivne kisele centre (BKC i LKC), a njegova kiselost se često klasifikuje kao mnogostruko puta veća od kiselosti koncentrovane sumporne kiseline. Kiselost sulfatima modifikovanog ZrO_2 je veća i od kiselosti heteropolikiselina, sulfonskih jonoizmenjivača i drugih heterogenih kiselih katalizatora prema grupama pojedinih istraživača [106, 219, 220]. Sa druge strane, kiselost fosfatima modifikovanog ZrO_2 je nedovoljno istražena i uglavnom se smatra manjom u odnosu na sulfatima modifikovan katalizator [174, 202, 221, 222].

Međutim, postoje druge grupe autora koji tvrde da sulfatima modifikovan ZrO_2 nema osobine tzv. super-kiseline ili da njegova aktivnost nije u većoj meri povezana sa njegovim površinskim svojstvima [223, 224].

Za razliku od sulfatima modifikovanog katalizatora, ne postoji veliki broj istraživanja na temu površinskih svojstava fosfatima modifikovanog ZrO_2 . Iz poglavlja u kome su razmatrana strukturna svojstva katalizatora, sledi da modifikovanje ZrO_2 fosfatima ima povoljni uticaj na povećanje zapreminskog procenta tetragonalne kristalne faze, što bi dalje trebalo da bude u relaciji sa brojem i potencijalnom jačinom njegovih kiselih katalitički aktivnih centara. Iako neki autori tvrde da fosfatima modifikovan katalizator, takođe ima i Bronštedove i Luisove kisele centre i veliku ukupnu kiselost, H_0 vrednost za katalizatore tipa PZ-P-T nije publikovana, a u malom broju radova priložena su kratka razmatranja FTIR spektara fosfatima modifikovanog ZrO_2 , koja uglavnom nisu dala neki precizan zaključak, osim da je kiselost ipak manja u odnosu na sulfatima modifikovan ZrO_2 [175, 225, 226].

4.1.5.1. Katalizator na bazi ZrO_2 modifikovan fosfatima – površinska svojstva

Radi utvrđivanja kiselih svojstava površine/površinskih svojstava ovde ispitivanih katalizatora, snimljeni su FTIR spektri uzoraka, a izabrani spektri katalizatora fosfatima modifikovanih ZrO_2 su prikazani na Slici 4.16. Tabela 4.3. daje prikaz H_0 vrednosti za fosfatima modifikovan katalizator na bazi ZrO_2 .



Slika 4.16. FTIR spektri fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2

Apsorpcioni maksimum/(minimum) na talasnoj dužini od oko 1540 cm^{-1} se pripisuje Bronštedovim kiselim centrima (BKC) na površini katalizatora, dok su apsorpcioni maksimumi na oko 1610 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} i 1450 cm^{-1} karakteristični za Luisove kisele centre (LKC) [194, 219, 227]. Broj kiselih centara je proporcionalan integralu površine ispod odgovarajućeg apsorpcionog maksimuma/(minimuma) [194]. BKC i LKC se ispituju nakon predadsorpcije piridina, kao slabije baze, na potencijalno kisele (površinski) aktivne centre na površini testiranih (kiselih) heterogenih katalizatora.

Sa Slike 4.16. se vidi da se sa povećanjem temperature kalcinacije, za katalizator opšteg tipa: PZ-P-T, dobijen iz istog prekursora, smanjuje intenzitet vibracionih traka,

koje odgovaraju Bronštedovim i Luisovim kiselim centrima. Ovi rezultati su u saglasnosti sa podacima predstavljenim u Tabeli 4.3.

Katalizator PZ-A-500 se karakteriše vibracionim trakama, koje se pripisuju i BKC i LKC, dok se kod katalizatora PZ-A-600 ne javlja vibraciona traka koja odgovara BKC, a odgovarajuća vibraciona traka za LKC je značajno slabijeg intenziteta nego kod uzorka kalcinisanog na nižoj temperaturi od 500 °C. Kod uzorka katalizatora PZ-A-700, vibracione trake koja se pripisuju postojanju BKC i LKC se gotovo ne registruju, tj. njihov intenzitet je veoma mali. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima iz Tabele 4.3., na osnovu kojih sledi da se H_0 vrednost menja, odnosno ukupna kiselost površine katalitičkog materijala, opada u sledećem nizu: PZ-A-500>PZ-A-600>PZ-A-700 (slično važi i za katalizatore tipa PZ-P-T dobijene iz drugih prekursora).

Slična je situacija i kod fosforom modifikovanog ZrO_2 sintetisanog iz hidroksida. Intenzitet traka za BKC i LKC, kao i totalna kiselost površine bitno opadaju sa porastom temperature kalcinacije (H_0 vrednosti imaju veću vrednost u datom opsegu). Na prikazu FTIR spektara katalizatora tipa: PZ-H-T (Slika 4.16.) se vidi da su vibracione trake karakteristične za LKC, a posebno za BKC, bitno slabijeg intenziteta u odnosu na katalizatore sintetisane iz alkoksida. Zapažanja o smanjenju broja kiselih centara sa porastom temperature kalcinacije, publikovana su u nekim od ranijih istraživanja [227-229].

Tabela 4.3. Hammett-ove kiselosti (H_0) fosfatima modifikovanog katalizatora na bazi ZrO_2

Katalizator	H_0
PZ-N-500	3,3> H_0 >0,8
PZ-N-600	3,3> H_0 >>0,8
PZ-N-700	H_0 >>3,3
PZ-A-500	3,3> H_0 >0,8
PZ-A-600	3,3> H_0 >>0,8
PZ-A-700	H_0 >3,3
PZ-H-500	3,3> H_0 >>0,8
PZ-H-600	3,3> H_0 >>0,8
PZ-H-700	H_0 >>3,3

Osim navedenog, na FTIR spektru katalizatora PZ-A-500, vibracione trake koje odgovaraju BKC i LKC su značajno intenzivnije u poređenju sa analognim trakama za uzorak PZ-H-500, što može ukazivati na veću ukupnu kiselost katalizatora sintetisanog iz alkoksida, kao i potencijalno veći broj i/ili gustinu kiselih katalitički aktivnih centara. Kod fosfatima modifikovanog katalizatora na bazi ZrO_2 (Slika 4.16.), samo uzorak PZ-A-500, zapravo, ima apsorpcioni maksimum značajnijeg intenziteta za BKC (na 1540 cm^{-1}). Ovaj katalizator, takođe, ima i najveći udeo tetragonalne kristalne faze, što je u skladu sa gore pomenutim razmatranjem da se ugradnja/vezivanje kiselih promotorskih grupa/funkcija vrši/vezuje uz tetragonalnu kristalnu fazu materijala na bazi cirkonijum(IV)-oksida. Vidi se da fosfatima modifikovani uzorci katalizatora na bazi ZrO_2 iz hidroksidnog prekursora imaju samo vibracione trake/apsorpcione maksimume karakteristične za LKC i one su veoma slabog intenziteta, što je u korelaciji sa niskim udelom tetragonalne kristalne faze u ovim uzorcima.

Na FTIR spektru fosfatima modifikovanih uzoraka na bazi cirkonijum(IV)-oksida (Slika 4.16.) se vidi i apsorpcioni maksimum na oko 1070 cm^{-1} , koji je karakterističan za asimetrične vibracije PO_4^{3-} tetraedra [230].

Upoređivanjem H_0 vrednosti iz Tabele 4.3. za ukupnu kiselost katalizatora, vidi se da gore pomenuti uzorak PZ-A-500 nema bitno veću totalnu kiselost od uzorka PZ-H-500, uprkos razlikama u njihovim FTIR spektrima (Slika 4.16.). Nepostojanje većih razlika u Hametovoj kiselosti među fosfatima modifikovanim uzorcima katalizatora na bazi ZrO_2 je najverovatnije posledica ograničenja metode za određivanje ukupne kiselosti materijala upotrebom indikatora, jer je primenjen mali broj indikatora sa uskim intervalom kiselosti.

Poređenjem Slike 4.16. i Tabele 4.3. sa Slikom 4.9., vidi se povezanost kiselosti površine ZrO_2 sa udelom tetragonalne kristalne faze, jer fosfatima modifikovani uzorci katalizatora na bazi ZrO_2 sa višim udelom tetragonalne kristalne faze, takođe imaju i veću ukupnu kiselost površine. Teorije o povezanosti kiselosti površine materijala (broja kiselih centara, a naročito Bronštedovih) i procentualnog udela tetragonalne kristalne faze, postavljene su u nekim prethodnim istraživanjima [174, 181].

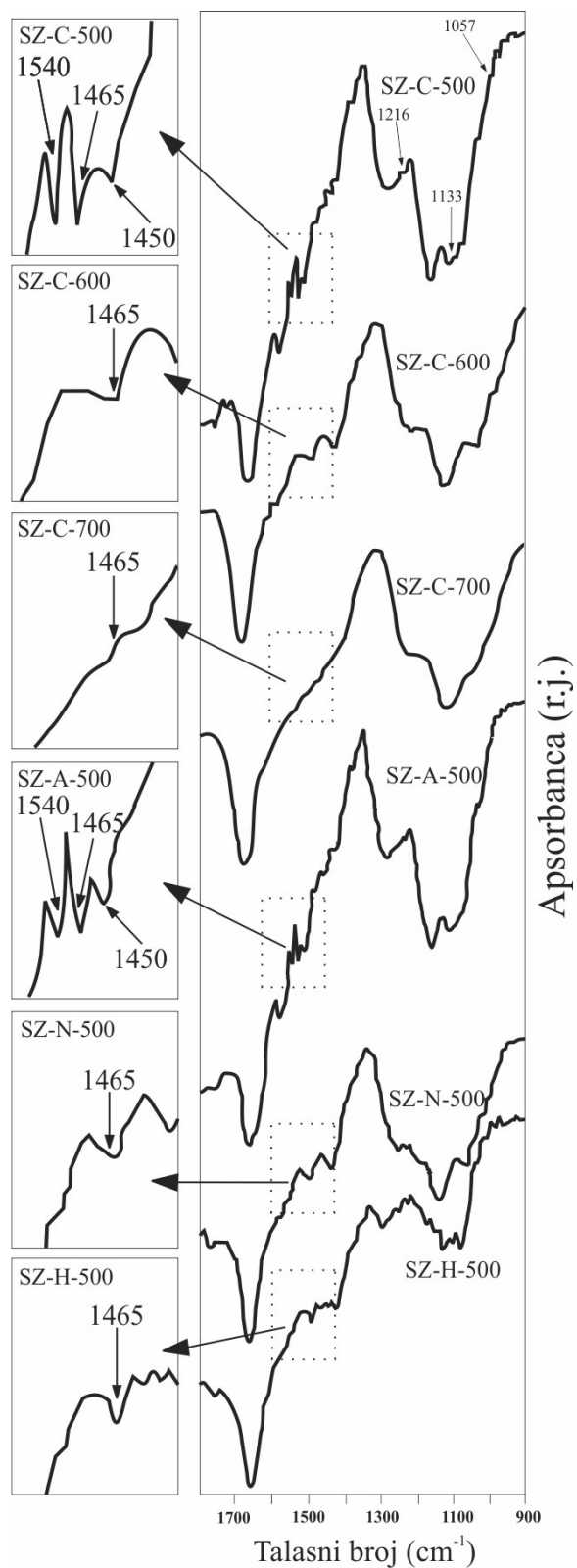
Ugradnja fosfatnih grupa u/na površinu/zapreminu katalizatora na bazi ZrO_2 je rezultovala u povišenju ukupne kiselosti katalizatora modifikovanih fosfatima, odnosno, moguće je i u povećanju broja kiselih katalitički aktivnih centara, što sve zajedno može

doprineti povoljnjoj katalitičkoj efikasnosti katalizatora u odabranim test reakcijama od industrijskog značaja, kao npr. u procesima izomerizacije *n*-alkana sa većim brojem C-atoma, kao i u procesima dobijanja biogoriva. U zavisnosti od tipa prekursora, te primenjene metode sinteze, zatim konkretnih koraka u sekvenci sinteze katalitičkog materijala, uticaj ugradnje fosfata na/u ZrO₂ na površinska svojstva katalizatora je izražen u različitom stepenu/meri, a na osnovu dobijenih rezultata sledi da je najviše povećana kiselost katalizatora koji potiče iz alkoksida i kalcinisan je na najnižoj temperaturi nakon modifikacije/ugradnje fosfata.

4.1.5.2. Katalizator na bazi ZrO₂ modifikovan sulfatima – površinska svojstva

Slika 4.17. prikazuje FTIR spektar sulfatima modifikovanog katalizatora na bazi ZrO₂, u Tabeli 4.4. su prikazani rezultati određivanja H₀ vrednosti, tj. ukupne kiselosti površine katalitičkog materijala.

Poređenjem FTIR spektara za uzorke: SZ-C-500, SZ-C-600 i SZ-C-700 sa Slike 4.17., može se uočiti smanjenje intenziteta apsorpcionih maksimuma/(minimuma) za obe vrste kiselih katalitički aktivnih centara, BKC i LKC, sa povećanjem temperature kalcinacije kod sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO₂. Uzorak SZ-C-500 se karakteriše vibracionim trakama većeg intenziteta, koje odgovaraju BKC i LKC. Kod SZ-C-600, traka koja odgovara BKC se ne javlja, a traka karakteristična za LKC je veoma slabog intenziteta. U Tabeli 4.4. su prikazani rezultati procene ukupne kiselosti površine katalizatora na bazi ZrO₂ modifikovanih sulfatima (H₀ vrednosti) koje opadaju u sledećem nizu za seriju katalizatora iz istog prekursora kalcinisanih na različitim temperaturama: SZ-C-500>SZ-C-600>SZ-C-700 (u prethodnom i daljem tekstu, povećanje/smanjenje H₀ se odnosi na povećanje/smanjenje ukupne kiselosti površine katalizatora, koja je procenjena na osnovu H₀, a brožčani iznos H₀ je zapravo manji/veći u datom rasponu H₀ vrednosti upotrebljenih indikatora). Na veoma sličan način se menjaju vrednosti ukupne kiselosti površine katalizatora (H₀) i unutar serija katalizatora sintetisanih iz drugih prekursora (H₀ vrednost opada sa porastom temperature kalcinacije). Takvi rezultati procene totalne kiselosti su u saglasnosti sa rezultatima FTIR analize za seriju katalizatora tipa: SZ-C-T.



Slika 4.17. FTIR spektri sulfatima modifikovanog katalizatora na bazi ZrO_2

Svi navedeni rezultati se slažu sa rezultatima FTIR analize i merenja/procene Hammett-ovih vrednosti/ukupne kiselosti i fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi

ZrO₂ (Slika 4.16.) i u relaciji su sa pomenutim teorijama da povećanje temperature kalcinacije verovatno utiče na redukciju broja kiselih centara na površini materijala, te time i smanjenje ukupne kiselosti katalizatora [227- 229].

Razmatranjem Slike/graf. prikaza 4.17. i Tabele 4.4. sa rezultatima strukturne analize sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO₂ (Slike 4.10. i 4.11.), vidi se da uzorci sa najvećim brojem kiselih (katalitički aktivnih) centara i najvećim izmerenim/procenjenim H₀ vrednostima imaju i najveći udeo tetragonalne kristalne faze. Katalizatori SZ-C-500 i SZ-A-500 imaju najveći udeo tetragonalne kristalne faze (100%), apsorpcione maksimume najjačeg intenziteta koji odgovaraju vibracionim trakama za LKC, a posebno za BKC, kao i značajno veću H₀ vrednost u odnosu na sve ostale uzorke katalizatora. Ovako visoka ukupna kiselost navedena dva katalizatora bi mogla da utiče na veliku katalitičku efikasnost/aktivnost tih katalizatora u reakcijama od industrijskog značaja, npr. u procesu izomerizacije *n*-alkana sa većim brojem C-atoma, kao i u procesima dobijanja biogoriva.

Iz poređenja sulfatima modifikovanih uzoraka katalizatora na bazi ZrO₂ iz različitih prekursora, kalciniranih na istoj temperaturi (SZ-C-500, SZ-A-500 i SZ-N-500, SZ-H-500, Slika 4.17.), očigledno je da uzorak SZ-H-500 ima vibracione trake najmanjeg intenziteta za LKC, a posebno za BKC. Imajući u vidu da je unutar katalitičke serije tipa: SZ-H-T registrovan najmanji zapreminski udeo tetragonalne kristalne faze uzimajući u obzir sve serije katalizatora opšteg tipa: SZ-P-T, može se pretpostaviti da zavisnost/korelacija između udela (monoklinične) kristalne faze i (najmanjeg/malog) broja kiselih centara postoji (Slike 4.11. i 4.17.).

Predpostavlja se da ukupna kiselost/jačina kiselih centara opada u sledećem nizu: SZ-C-500>SZ-A-500>SZ-N-500>SZ-H-500 u skladu sa smanjenjem intenziteta vibracionih traka/apsorpcionih maksimuma iz FTIR spektara, koji odgovaraju BKC i LKC.

Tabela 4.4. Hammett-ove kiselosti (H_0) sulfatima modifikovanihkatalizatora na bazi ZrO_2

Katalizator	H_0
SZ-C-500	$H_0 < 0,8$
SZ-C-600	$3,3 > H_0 \geq 0,8$
SZ-C-700	$H_0 > 3,3$
SZ-N-500	$3,3 > H_0 \geq 0,8$
SZ-N-600	$3,3 > H_0 \gg 0,8$
SZ-N-700	$H_0 \gg 3,3$
SZ-A-500	$H_0 < 0,8$
SZ-A-600	$3,3 > H_0 \geq 0,8$
SZ-A-700	$H_0 > 3,3$
SZ-H-500	$3,3 > H_0 \gg 0,8$
SZ-H-600	$3,3 > H_0 \gg \gg 0,8$
SZ-H-700	$H_0 \gg 3,3$

Na FTIR spektru sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 (Slika 4.17.) se kod (svih) uzoraka registruju i apsorpcioni maksimumi/(minimumi) na 1216 cm^{-1} , 1133 cm^{-1} i 1057 cm^{-1} , koji predstavljaju simetrične i asimetrične vibracije S=O i S-O veza, a njihovo pomeranje ka nešto većim talasnim brojevima u odnosu na vrednosti na kojima se javljaju kod uzoraka koji nisu kalcinirani, ukazuje na potencijalno formiranje jake veze između atoma Zr i sulfata, jaku tzv. dopant/(metal)-support interakciju što može veoma povoljno uticati na katalitičku aktivnost/efikasnost u test reakcijama [211].

Za oba tipa katalizatora (fosfatima modifikovane i sulfatima modifikovane katalizatore na bazi ZrO_2 , Slike 4.16. i 4.17.), uzorci kalcinirani na najnižim temperaturama ($500\text{ }^\circ\text{C}$) sadrže viši udeo tetragonalne kristalne faze (Slike 4.9. i 4.11.), dok se sa povećavanjem temperature aktivacije na 600 i $700\text{ }^\circ\text{C}$ umanjuje i (zapreminski) udeo tetragonalne kristalne faze i broj kiselih centara/ukupnu kiselost (Slike 4.16. i 4.17.). Ovo ide u prilog teoriji o postojanju relacije/korelacije između zapreminskog udela/procenta tetragonalne kristalne faze i broja kiselih (katalitički aktivnih) centara, naročito Bronstedovih kiselih centara (u saglasnosti je sa odgovarajućim FTIR spektrima) [174, 181].

Fosfatima modifikovani uzorci katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida imaju vrednosti H_0 koje ukazuju na nižu ukupnu kiselost, a karakterišu se i manje izraženom razlikom unutar serija katalizatora u odnosu na sulfatima modifikovane uzorke katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida. Ovo se u izvesnoj meri razlikuje od nekih prethodnih istraživanja u kojima je predložena daleko manja razlika između uticaja fosfata i sulfata na kiselost ZrO_2 [231, 232].

Ukoliko se uporede Slike 4.16. i 4.17., jasno je da su vibracione trake karakteristične za Bronštedove i Luisove kisele centre znatno manje izražene kod fosfatima modifikovanih u odnosu na sulfatima modifikovane uzorke katalizatora. Zapravo, samo uzorci katalizatora SZ-C-500 i SZ-A-500 unutar serije katalizatora tipa SZ-P-T, karakterišu se pojavom tipičnih traka na 1540 i 1465 cm^{-1} , koje se mogu detektovati. Uporedno, fosfatima modifikovan uzorak katalizatora unutar serije katalizatora tipa PZ-P-T sa najvećim brojem kiselih centara i najvećom H_0 vrednosti (odnosno najvećom izmerenom ukupnom kiselošću) je: PZ-A-500. Vibracione trake karakteristične za Luisove, a posebno Bronštedove kisele centre su znatno slabijeg intenziteta u ovom uzorku (PZ-A-500) u odnosu na sulfatima modifikovan uzorak katalizatora iz istog prekursora i kalcinisanog na istoj temperaturi kalcinacije (SZ-A-500), a udeo tetragonalne kristalne faze je $64,7\%$ za katalizator: PZ-A-500. SZ-A-500 ima značajno višu H_0 vrednost/ukupnu kiselost u odnosu na PZ-A-500, kao i mnogo veći udeo tetragonalne kristalne faze (100% , Slika 4.11.). Ovo se takođe slaže sa pomenutom relacijom između prisustva i udela tetragonalne kristalne faze i broja kiselih centara.

Karakteristična vibracija S=O grupe koja se obično nalazi na $1300-1400\text{ cm}^{-1}$ je takođe detektovana u FTIR spektrima sulfatima modifikovanih uzoraka na bazi ZrO_2 , a najintenzivnija je u seriji katalizatora tipa SZ-P-T: SZ-C-500, SZ-C-600 i SZ-A-500 (Slika 4.17.). Pomeranje ove vibracione trake ka višim talasnim brojevima, u odnosu na talasne brojeve na kojima se najčešće javljaju, ukazuje na postojanje piro-sulfatnih grupa, koje su registrovane (mada nemaju jak intenzitet) kod većeg broja uzoraka sulfatima modifikovanog ZrO_2 (izuzev kod uzorka: SZ-C-700) [208]. Prethodna istraživanja upotrebe ovog katalizatora u izomerizaciji su pokazala da konverzija *n*-butana u velikoj meri zavisi od prisustva piro-sulfatnih grupa [231]. U ovom istraživanju se pretpostavlja prisustvo dva tipa sulfatnih grupa koje se karakterišu velikom kiselošću, te koje mogu bitno uticati na aktivnost/efikasnost katalizatora, naročito u reakcijama izomerizacije *n*-alkana sa većim brojem C-atoma [174, 200, 231].

Ugradnja sulfatnih/pirosulfatnih grupa u/na površinu/zapreminu katalizatora na bazi ZrO_2 je rezultovala u povišenju ukupne kiselosti katalizatora modifikovanih sulfatima, odnosno, moguće je i u povećanju broja kiselih katalitički aktivnih centara, što sve zajedno može doprineti povoljnoj katalitičkoj efikasnosti katalizatora u odabranim test reakcijama od industrijskog značaja, kao npr. u procesima izomerizacije *n*-alkana sa većim brojem C-atoma, kao i u procesima dobijanja biogoriva. U zavisnosti od tipa prekursora, te primenjene metode sinteze, zatim realizovanih konkretnih koraka u sekvenci sinteze katalitičkog materijala, uticaj ugradnje sulfata na/u ZrO_2 na površinska svojstva katalizatora je izražen u različitom stepenu/meri. Na osnovu dobijenih rezultata, sledi da je najveća kiselost katalizatora koji je laboratorijski pripremljen nakon aktivacije termijskim tretmanom, a potiče iz komercijalno nabavljenog prekursora na bazi sulfatima modifikovanog ZrO_2 . U seriji kompletno laboratorijski sintetisanih uzoraka katalizatora iz različitih prekursora na bazi sulfatima modifikovanog cirkonijum(IV)-oksida, sledi na osnovu analize rezultata da je najviše povećana kiselost katalizatora koji potiče iz alkoksida i kalcinisan je na najnižoj temperaturi nakon modifikacije/ugradnje sulfata.

4.2. Test reakcije – primena katalizatora u procesima od direktnog i/ili indirektnog značaja za (petro)hemijsku industriju

4.2.1. Primena katalizatora u reakcijama izomerizacije *n*-alkana (*n*-heksana i *n*-pentana)

4.2.1.1. Uticaj fizičko-hemijskih svojstava katalizatora na prinos ukupnih proizvoda/glavnih proizvoda

Kao što je već navedeno u teorijskim razmatranjima u okviru ove doktorske disertacije u procesima od industrijskog značaja (npr. u procesu izomerizacije *n*-alkana), sulfatima modifikovani katalizator na bazi ZrO_2 se može koristiti kao jedan od mogućih katalizatora, tačnije upotrebljava se u jednoj od komercijalnih tehnologija i/ili postrojenja, koje je razvila kompanija UOP. Različite vrste modifikovanog ZrO_2 su

ispitivane u reakcijama izomerizacije *n*-alkana [233-236]. Ovi katalizatori imaju (veoma) različita fizičko-hemijska svojstva, pa je razumljivo da su pokazali širok raspon aktivnosti i selektivnosti u reakcijama izomerizacije različitih *n*-alkana. I reakcije/procesi izomerizacije *n*-alkana se odvijaju/izvode pod veoma različitim procesnim uslovima/parametrima. Kao razlog za moguću/opravanu upotrebu sulfatima modifikovanog katalizatora na bazi ZrO₂ u ovim reakcijama se najčešće navodi njegova visoka kiselost, a zatim i ostale fizičko-hemijske osobine katalizatora. Fosfatima modifikovan katalizator na bazi ZrO₂ je manje istražen kao potencijalni katalizator za proces izomerizacije *n*-alkana, a očekuje se da bi postojanje kiselih katalitički aktivnih grupa/funkcija i tetragonalne kristalne faze moglo da doprinese povoljnoj katalitičkoj aktivnosti/efikasnosti. Napred je već diskutovano da fizičko-hemijske osobine katalizatora (strukturne, teksturalne, površinske, termijske, morfološke, itd.) zavise od prirode prekursora i temperature kalcinacije ili aktivacije katalitičkog sistema [174, 237, 238].

Kompletan uvid u selektivnost svih katalizatora mogao bi se dobiti kada bi bila data detaljna analiza svih proizvoda reakcija izomerizacije.

U ovom poglavlju, predstavljeni su rezultati određivanja aktivnosti katalizatora u reakcijama izomerizacije *n*-pentana i *n*-heksana, te njegove selektivnosti u pomenutim reakcijama, a zatim su ovi rezultati dovedeni u vezu sa osobinama katalizatora, u pokušaju da se na taj način utvrdi uticaj fizičko-hemijskih svojstava katalizatora na njegovu finalnu katalitičku aktivnost/efikasnost.

Ovde se može napomenuti da se katalizatori na bazi modifikovanog ZrO₂ u industrijskim reaktorima ne koriste u praškastom obliku, radi uklanjanja/redukcije unutrašnjih i spoljašnjih difuzionih ograničenja, te lakšeg šaržiranja reaktora, kao i iz drugih tehničko-tehnoloških razloga. U industrijskim uslovima, ZrO₂ se meša sa do 20 mas.% supstance koja služi za punjenje/razblaživanje (može biti npr. Al₂O₃). Ovo ima uticaja i (verovatno) nešto umanjuje finalnu aktivnost/efikasnost katalizatora. Međutim, u laboratoriskim uslovima, uglavnom se radi sa praškastim ZrO₂ da bi njegova povoljna fizičko-hemijska, a posebno površinska svojstva mogla da dođu do izražaja u najvećoj meri [239].

Postoje različite teorije o mehanizmu reakcije izomerizacije *n*-alkana kada se kao katalizatori upotrebljavaju čvrste kiseline. Preovladava mišljenje da je mehanizam

monomolekularan i/ili bimolekularan [240-242]. Zbog preciznijeg tumačenja/razumevanja rezultata, posebno u smislu određivanja aktivnosti i selektivnosti katalitičkog procesa, ovde su predstavljena dva pomenuta mehanizma na primeru izomerizacije *n*-pentana, a sličan mehanistički pristup se može primeniti i u slučaju izomerizacije *n*-heksana.

Kao što se vidi sa Slika 4.18. i 4.19., izomerizacija može biti (relativno složen) proces koji se može odvijati na različite načine i biti praćen sporednim reakcijama, a koji može dati različite proizvode, od koji neki nisu poželjni, jer imaju nepovoljan uticaj na oktanski broj (OB). Proizvodi koji su na Slici 4.19. označeni sa 5 i 6 imaju najveći pozitivan uticaj na visok/povišen OB (smeše ugljovodonika koja treba da bude sadržana u gorivu - benzinu). Istovremeno formiranje proizvoda disproporcionisanja *n*-pentana, *n*-butana i *n*-heksana je proces koji je, do sada, najčešće katalizovan tečnom sulfatnom kiselinom, a od čvrstih kiselina, često primenom zeolita kao heterogenih katalizatora [243, 244]. Prvi korak/stepen izomerizacije i jednim i drugim pomenutim mehanizmom je formiranje *n*-pentil katjona (2 i 3) uz korišćenje kiselih katalizatora (proces se može odigravati na kiselim katalitički aktivnim centrima). Proces se može odigravati na tri načina:

- Odvajanjem H⁻ na Luisovim kiselim centrima,
- Protonacijom pentana praćenom odvajanjem H₂
- Dehidrogenovanjem pentana se formira penten, koji se zatim protonuje.

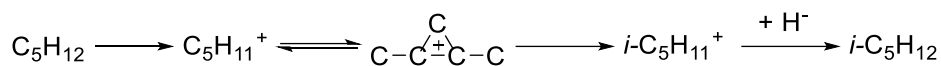
Treba napomenuti da je prvi korak izomerizacije bitan sa aspekta katalitičkih površinskih procesa, jer zavisi od katalitički aktivnih centara na kojima se reagensi/ugljovodonici/alkani konvertuju, a iz gore nabrojanih načina mogućeg odvijanja, jasno je koliko je veliki značaj broja i vrste kiselih katalitički aktivnih centara, prisutnih/dostupnih na površini katalizatora.

U monomolekularnom mehanizmu izomerizacije (Slika 4.18.), pentil katjon formiran u prvom koraku reakcije, najpre se pretvara u ciklopropil katjon, čiji se prsten zatim otvara, posle čega sledi transfer H⁻, što vodi desorpciji i izdvajanju/formiranju izopentana.

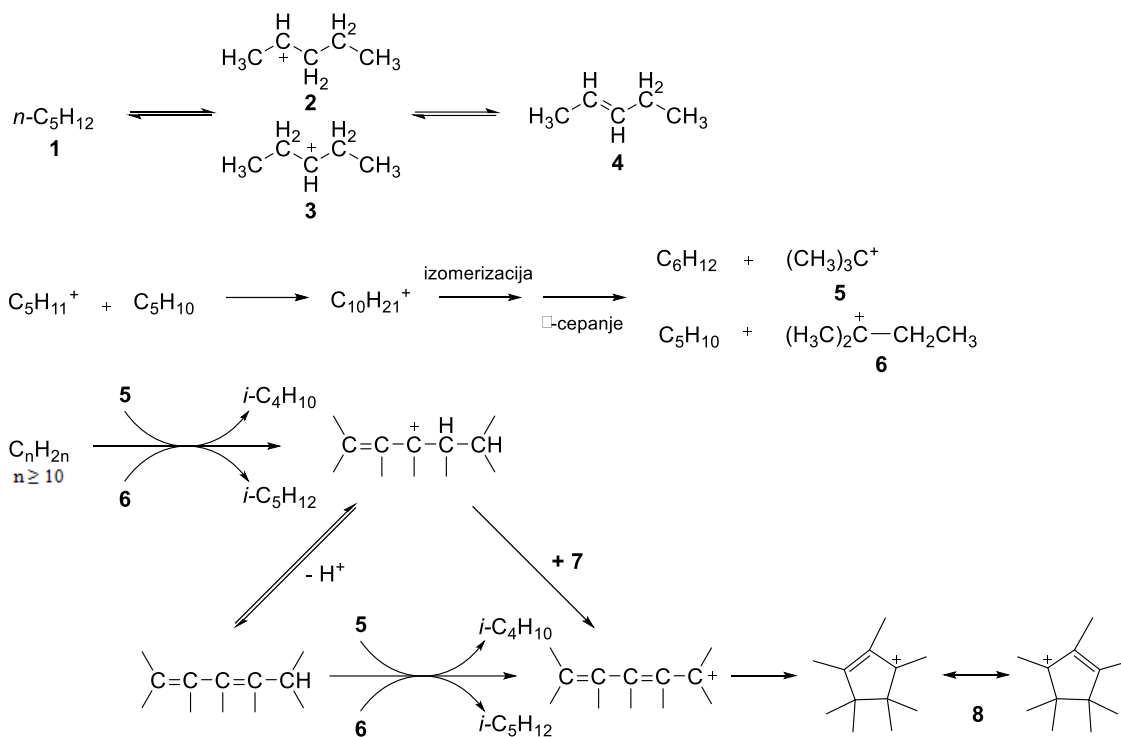
U bimolekularnom mehanizmu (Slika 4.19.), formirani pentil katjon je u ravnoteži sa 2-pentenom (4), a ova dva jedinjenja reaguju dajući C₁₀⁺ karbenijum katjon, koji izomerizacijom i β – cepanjem daje katjone koji zatim mogu da dovedu do

formiranja razgranatih proizvoda-izomera (izo-butan, izo-pentan, itd.), ali mogu da daju i različite alkenne ili ciklična jedinjenja (Slika 4.19).

Ciklopentenil katjoni bi mogli biti i uzrok deaktivacije katalizatora, jer imaju osobinu da se čvrsto vežu za Bronštedove kisele centre i time onemogućavaju vezivanje novih molekula *n*-pentana [240, 245, 246].



Slika 4.18. Monomolekularni proces izomerizacije *n*-pentana



Slika 4.19. Bimolekularni proces izomerizacije *n*-pentana [240]

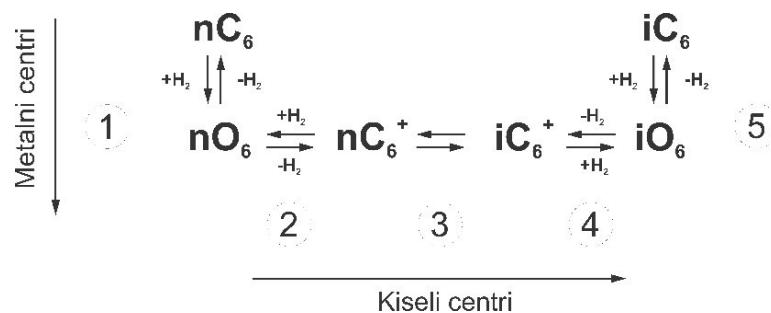
Iz priloženog se vidi da monomolekularna izomerizacija *n*-pentana uključuje samo sec- i terc-pentil katjone, koji ne mogu da podlegnu β – cepanju. Reakcija kreivanja (C₅→C₃+C₂), nema značajnu ulogu (udeo) pa monomolekularni mehanizam ima visoku selektivnost prema (željenom) izopentanu. Nasuprot njemu, bimolekularni mehanizam uključuje lako β – cepanje razgranatih C₁₀⁺ -jonskih hemijskih vrsta. Ovo dovodi do formiranja velikog broja fragmenata veličine/dužine niza od C₃ do C₅.

Iako se pentil katjon, čije formiranje utiče na dalji tok reakcije, može formirati i na Luisovim i Bronštedovim kiselim centrima, samo Bronštedovi kiseli centri će omogućiti stvaranje površinskog pentena iz pentil katjona. Na Luisovim kiselim centrima, formiranje pentena je inhibirano zbog stabilizacije pentil katjona uz pomoć kiseonika iz strukture samog katalizatora.

Zbog toga postoje pretpostavke da se monomolekularni mehanizam odvija na Luisovim kiselim centrima, dok se bimolekularni mehanizam odvija na Bronštedovim kiselim centrima. Dakle, u ovom istraživanju bi katalizatori sa visokim udelom/brojem Bronštedovih kiselih centara trebalo da pokažu izvesnu (manju) ukupnu selektivnost ka izomerima sa visokim OB u odnosu na katalizatore sa (uglavnom) Luisovim kiselim centrima [245].

Postoje i istraživanja koja pokazuju da se izomerizacija *n*-alkana na čvrstim kiselim katalizatorima odvija monomolekularnim mehanizmom u inicijalnom periodu (na Luisovim kiselim centrima), praćenim bimolekularnim mehanizmom (na Bronštedovim kiselim centrima). Zbog toga se smatra da je veliki broj LKC uslov za visoku inicijalnu aktivnost, dok BKC obezbeđuju stabilnost katalizatora, odnosno njegovu dugoročnu aktivnost (duži radni vek) [247, 248].

Ranija istraživanja izomerizacije *n*-heksana primenom fosfatima i sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 i dopiranih metalima, i pri procesnim parametrima, korišćenim kao i u ovoj doktorskoj disertaciji, pretpostavljaju bifunkcionalni reakcioni mehanizam (Slika 4.20.). Naime, preko bifunkcionalnih katalizatora na bazi ZrO_2 dopiranih metalima i kiselim grupama, izomerizacija *n*-heksana uključuje hidrogenizaciju i dehidrogenizaciju na metalnim centrima (Slika 4.20.), izomerizaciju na kiselim katalitičkim centrima (Slika 4.20.), kao i difuziju olefinskih intermedijera od metalnih do kiselih centara i obrnuto. Očigledno je da aktivnost i ukupna selektivnost katalizatora treba da budu u (ko)relaciji sa podprocesima na kiselim i metalnim katalitički aktivnim centrima. Kada je katalizator dobro izbalansiran, kisela funkcija može biti ograničavajući faktor, pa distribucija proizvoda zavisi uglavnom od ukupne kiselosti i porozne strukture/sistema katalizatora na bazi čvrste kiseline [174].



Slika 4.20. Izomerizacija *n*-heksana bifunkcionalnim katalitičkim mehanizmom: *n*-C₆ - *n*-heksan, *i*-C₆ - *i*-heksan, *n*-O₆ - *n*-heksen, *i*-O₆ - *i*-heksen, *n*-C₆⁺, *i*-C₆⁺ - karbenijum joni [174]

U nekim istraživanjima se došlo do rezultata da mezoporozni sistem i mikrokristalna struktura ZrO₂ pozitivno utiču na prinose željenih proizvoda u procesu izomerizacije *n*-alkana [249]. Osim uticaja mezoporoznog sistema i mikrostrukture katalizatora, uz već pomenut uticaj prisustva Bronštedovih i Luisovih kiselih centara, u literaturi se često pominje i veza između zapreminskog udela/procenta tetragonalne kristalne faze i ukupne kiselosti katalizatora, a uz to i određena/potrebna povoljna morfološka svojstva. Naime, visok procenat tetragonalne kristalne faze je obično praćen povoljnim površinskim svojstvima (veliki broj kiselih centara, naročito Bronštedovih, visoka ukupna kiselost), a ova dva fizičko-hemijska svojstva, uz mezoporoznost i veliku specifičnu površinu i zapreminu pora, imaju veoma povoljan uticaj na aktivnost/efikasnost katalitičkog materijala. Sve navedene osobine katalizatora zavise od načina sinteze katalizatora, prirode prekursora i temperature/procedure kalcinacije/aktivacije materijala [174, 179, 182, 191].

Primer distribucije/sadržaja različitih proizvoda dobijenih izomerizacijom *n*-heksana, primenom katalizatora na bazi sulfatima i fosfatima modifikovanog ZrO₂ prikazan je u Tabeli 4.5. Očigledno je da se proces dominantno odvijao ka nastajanju mono-razgranatih izomera *n*-heksana koji se karakterišu višim OB, te mogu doprineti višem OB goriva–benzina, dok se visoko poželjni di-razgranati izomeri dobijaju u (veoma) malom udelu, te ipak doprinose povišenju OB benzina, jer se karakterišu veoma visokim OB. Udeo proizvoda sporednih reakcija je prihvatljivo nizak/mali.

Tabela 4.5. Inicijalna aktivnost i distribucija proizvoda reakcije izomerizacije *n*-heksana, pri upotrebi fosfatima i sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO₂

Katalizator	Inicijalna konverzija (%)	Distribucija (HC) proizvoda (%)			
		Di-razgranati proizvodi	Mono-razgranati proizvodi	Krekovani HC	Ciklični HC
SZ-A-600	16,0	2,1	85,8	4,7	7,4
SZ-A-700	12,0	1,3	88,5	4,3	5,9
PZ-A-600	0,6	1,4	84,5	7,9	6,2

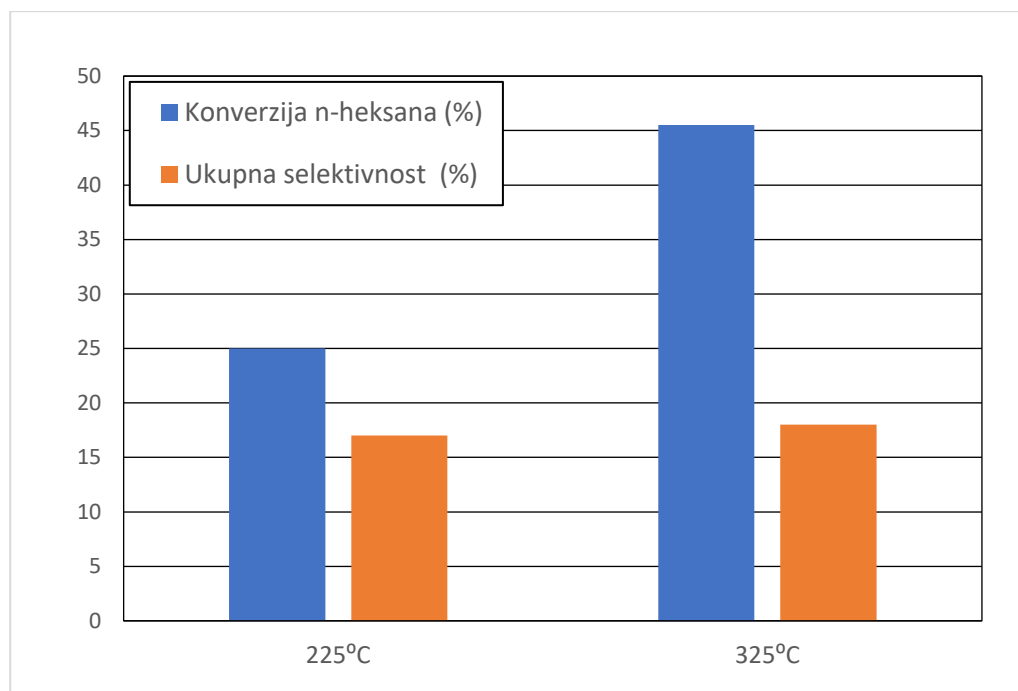
Nedopirani katalizatori na bazi cirkonijum(IV)-oksida nisu pokazali bitniju aktivnost u reakcijama izomerizacije, tj. ispoljili su aktivnost koja je bila relativno niska, tj. blizu mogućih teorijskih/analitičkih/laboratorijskih grešaka, te zato nisu prikazani rezultati aktivnosti tih materijala.

Treba naglasiti da je registrovana (relativno) niska aktivnost nedopiranih katalizatora na bazi ZrO₂, verovatno rezultat njihovih nepovoljnih fizičko-hemijskih svojstava u skladu sa gore izloženom diskusijom karakterizacije materijala – heterogenih katalizatora. Svi nedopirani uzorci materijala imaju veoma nisku BET specifičnu površinu i nepovoljne osobine pora (malu zapreminu pora i nepovoljan srednji prečnik pora), te uglavnom nedostatak mezoporoznog sistema. Dominantna kristalna faza je monoklinična u strukturi tih materijala. Udeo tetragonalne faze je oko 0% u svim uzorcima, osim u onima koji su kalcinirani na 500 °C, a i u njima je procenat udela tetragonalne kristalne faze mnogostruko niži u odnosu na fosfatima i sulfatima modifikovane uzorke katalizatora kalcinirane na odgovarajućim istim temperaturama. Još uočljivije je gotovo potpuno odsustvo kiselih centara u FTIR spektrima nedopiranih uzoraka katalizatora na bazi ZrO₂ (rezultati nisu prikazani) i verovatno niska ukupna kiselost površine.

4.2.1.2. Uticaj temperature reakcije na aktivnost i ukupnu selektivnost katalizatora na bazi sulfatima modifikovanog ZrO₂ u reakciji izomerizacije *n*-heksana

Radna temperatura u reakciji izomerizacije utiče na konverziju *n*-alkana (u ovom slučaju *n*-heksana), kao i na ukupnu selektivnost katalizatora prema poželjnim (*i*-C₆) proizvodima. Rezultati ranijih istraživanja [250], a koja se slažu sa rezultatima dobijenim

u ovoj doktorskoj disertaciji, ukazuju na dve radne temperature od mogućeg značaja za reakciju izomerizacije, i to: 225 i 325 °C. Na Slici 4.21. su prikazane konverzije *n*-heksana pri primeni katalizatora na bazi sulfatima modifikovanog ZrO₂ dobijenog iz nitrata i kalcinisanog na 500 °C, kao i ukupna selektivnost, postignute u reakcijama izomerizacije, pri dvema različitim operativnim temperaturama.



Slika 4.21. Uticaj temperature reakcije na konverziju *n*-heksana i ukupnu selektivnost nakon primene katalizatora: SZ-N-500 [250]

Kao što se vidi sa Slike 4.21, povećanje temperature reakcije izomerizacije *n*-heksana sa 225 na 325 °C ima pozitivan uticaj na aktivnost (veća konverzija *n*-heksana na višoj temperaturi) i ukupnu selektivnost katalizatora. Veća aktivnost katalizatora se objašnjava mogućim povećanjem broja efektivnih/efikasnih sudara na granici površina faza (kinetička energija reagujućih hemijskih vrsta veća, termodinamički uslovi verovatno povoljniji). Ukupna selektivnost je takođe veća na višoj temperaturi reakcije, a razlika u ukupnoj selektivnosti katalizatora na dvema ispitivanim temperaturama je relativno mala (Slika 4.21.) [250].

4.2.1.3. Korelacija između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora na bazi fosfatima modificovanih ZrO₂ i prinosa ukupnih proizvoda/glavnog proizvoda

Inicijalne konverzije *n*-heksana i *n*-pentana u odgovarajućim reakcijama izomerizacije, ukupne/(totalne) selektivnosti prema adekvatnim izomerima (udeo svih izomera), kao i udeo proizvoda krekovanja su dati u Tabelama 4.6. i 4.7., respektivno, dobijene nakon primene katalizatora na bazi ZrO₂ modificovanih fosfatima.

Tabela 4.6. Inicijalne konverzije *n*-heksana i ukupna selektivnost ka odgovarajućim izomerima, udeo proizvoda krekovanja nakon primene katalizatora na bazi fosfatima modificovanih ZrO₂

Uzorak	Konverzija <i>n</i> -heksana (%)	Ukupna selektivnost prema <i>i</i> -C ₆ (%)	Udeo proizvoda krekovanja (%)
PZ-A-500	5,7	25,2	8,5
PZ-A-600	0,6	9,1	7,9
PZ-A-700	0	0	0
PZ-N-500	0	0	0
PZ-N-600	0	0	0
PZ-N-700	0	0	0
PZ-H-500	0	0	0
PZ-H-600	0	0	0
PZ-H-700	0	0	0

Iz Tabele 4.6. se vidi da samo katalizatori: PZ-A-500 i PZ-A-600 između/unutar svih ispitivanih serija katalizatora na bazi ZrO₂ modificovanih fosfatima pokazuju (veoma nisku) aktivnost u reakciji izomerizacije *n*-heksana. Nešto viša aktivnost katalizatora kalcinisanog na temperaturi od 500 °C (PZ-A-500) je očekivana imajući u vidu njegove povoljne fizičko-hemijske osobine i povoljnije u odnosu na katalizatore iz istog prekursora kalcinisane na višim temperaturama. Katalizator PZ-A-500 ima veću BET specifičnu površinu (Tabela 4.1.), veći udeo tetragonalne kristalne faze u strukturi (Slika 4.9.), povoljnija morfološka svojstva (Slika 4.4.), a naročito poželjnija površinska svojstva (jedini uzorak katalizatora unutar serije: PZ-P-T koji se karakteriše postojanjem vibracione trake karakteristične za BKC u FTIR spektru, Slika 4.16.) u odnosu na uzorak PZ-A-600. Imajući u vidu dobijene (relativno) niske konverzije *n*-heksana nakon

primene katalizatora PZ-A-500 i PZ-A-600 tokom procesa izomerizacije (posebno katalizatora PZ-A-600), ukupne selektivnosti su izračunate na odgovarajući način, a prikazan je i udeo proizvoda krekovanja koji nije značajan (Tabela 4.6.).

I pri primeni/testiranju fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 u reakciji izomerizacije *n*-pentana, postižu se (niske) konverzije *n*-pentana, kao i u slučaju izvođenja reakcije izomerizacije *n*-heksana. Unutar serije katalizatora opšteg tipa: PZ-P-T, registrovana je aktivnost kod primene katalizatora iz serije na bazi prekursora – alkoksida. Katalizator kalcinisan na najnižoj temperaturi (PZ-A-500) je pokazao (relativno) nisku aktivnost, ali višu od katalizatora PZ-A-600, dok primena katalizatora kalcinisanog na najvišoj temperaturi od 700 °C, nije rezultovala konverzijom reagensa. Veća aktivnost katalizatora PZ-A-500 u odnosu na katalizator PZ-A-600, može se objasniti na analogan način, kao u slučaju korišćenja ovih katalizatora u reakciji izomerizacije *n*-heksana. Katalizator PZ-A-500, koji se karakteriše povoljnijim fizičko-hemijskim svojstvima (površinskim, teksturalnim, strukturnim i morfološkim) obezbeđuje višu konverziju *n*-pentana nakon primene u reakciji izomerizacije.

Treba napomenuti da je neočekivano gotovo potpuno odsustvo aktivnosti u reakcijama izomerizacije nakon primene ostalih katalizatora na bazi ZrO_2 modifikovanih fosfatima ili ove aktivnosti nisu (mogle biti) registrovane. Katalizatori sintetisani iz nitrata tipa: PZ-N-T imaju nešto lošija fizičko-hemijska svojstva u odnosu na katalizatore sintetisane iz alkoksida tipa: PZ-A-T sa aspekta heterogene katalize, te imajući u vidu da se (eventualno) javila veoma niska inicijalna katalitička aktivnost katalizatora tipa: PZ-N-T, niža od one koja se odnosi na katalizatore tipa: PZ-A-T, aktivnost katalizatora PZ-N-T nije mogla biti registrovana. Katalizator PZ-N-500 ima veću BET specifičnu površinu u odnosu na katalizator PZ-A-500 (Tabela 4.1.), mada značajno manji udeo tetragonalne kristalne faze u strukturi (Slika 4.9.), dok je njihova ukupna kiselost površine gotovo ista. Sledi da katalizatori koji se karakterišu manje ili više uporedivim fizičko-hemijskim svojstvima mogu (verovatno) ispoljiti različitu finalnu katalitičku aktivnost, što je rezultat složene korelacije koja se može uspostaviti između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora i njihovih konačnih katalitičkih performansi u test reakcijama. Naime, može postojati sinergistički uticaj više fizičko-hemijskih svojstava katalizatora i/ili neko svojstvo/svojstva mogu imati dominantan uticaj na radne karakteristike heterogenih katalizatora tokom primene.

Tabela 4.7. Inicijalne konverzije *n*-pentana i ukupna selektivnost ka odgovarajućim izomerima, udeo proizvoda krekovanja nakon primene katalizatora na bazi fosfatima modifikovanih ZrO₂

Uzorak	Konverzija <i>n</i> -pentana (%)	Ukupna selektivnost prema <i>i</i> -C ₅ (%)	Udeo proizvoda krekovanja (%)
PZ-A-500	6,3	29,1	9,1
PZ-A-600	1,8	11,9	8,2
PZ-A-700	0	0	0
PZ-N-500	0	0	0
PZ-N-600	0	0	0
PZ-N-700	0	0	0
PZ-H-500	0	0	0
PZ-H-600	0	0	0
PZ-H-700	0	0	0

4.2.1.4. Korelacija između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora na bazi sulfatima modifikovanih ZrO₂ i prinosa ukupnih proizvoda/glavnog proizvoda

Tabele 4.8. i 4.9. prikazuju inicijalne konverzije *n*-heksana i *n*-pentana, ukupne selektivnosti prema odgovarajućim izomerima, kao i udeo proizvoda krekovanja, dobijene nakon primene katalizatora na bazi ZrO₂ modifikovanih sulfatima.

U obe reakcije izomerizacije (*n*-heksana i *n*-pentana), najvišu aktivnost pokazuje katalizator SZ-C-500, koji sadrži isključivo tetragonalnu kristalnu fazu u strukturi (100% tetragonalne faze) i karakteriše se vibracionim trakama najjačeg intenziteta, koje se odnose na postojanje LKC i BKC (naročito na BKC), što znači da se karakteriše najvećim brojem kiselih katalitički aktivnih centara (LKC i BKC). Katalizator SZ-C-500 takođe ima i najvišu procenjenu vrednost ukupne kiselosti površine, dosta veliku/razvijenu specifičnu površinu (138 m²/g) i mezoporozni sistem. SEM mikrogrami pokazuju da ovaj uzorak katalizatora ima primarne čestice uniformnog oblika granula, te da je dijametar primarnih čestica na nano-skali (ispod 100 nm).

Tabela 4.8. Inicijalne konverzije *n*-heksana i ukupna selektivnost ka odgovarajućim izomerima, udeo proizvoda krekovanja nakon primene katalizatora na bazi sulfatima modifikovanih ZrO₂

Uzorak	Konverzija <i>n</i> -heksana (%)	Ukupna selektivnost prema <i>i</i> -C ₆ (%)	Udeo proizvoda krekovanja (%)
SZ-C-500	52,1	14,7	9,5
SZ-C-600	23,9	15,6	7,5
SZ-C-700	3,5	17,3	6,7
SZ-A-500	42,2	12,1	8,9
SZ-A-600	16,0	27,1	4,7
SZ-A-700	12,0	43,8	4,3
SZ-N-500	39,5	9,4	7,0
SZ-N-600	12,3	23,4	6,7
SZ-N-700	8,1	39,5	6,3
SZ-H-500	11,9	19,0	7,2
SZ-H-600	10,1	21,4	5,6
SZ-H-700	4,8	22,1	4,1

Sledeći po vrednostima ispoljenih (inicijalnih) katalitičkih aktivnosti nakon katalizatora SZ-C-500 su katalizatori: SZ-A-500 i SZ-N-500, respektivno. Katalizator SZ-A-500 u reakciji izomerizacije/konverzije *n*-heksana pokazuje nešto višu inicijalnu aktivnost (42,2%) u odnosu na katalizator SZ-N-500 (39,5%), dok je u slučaju reakcije izomerizacije *n*-pentana ova razlika veća (Tabela 4.9.). Oba katalizatora karakterišu se mezoporoznim sistemom, te postojanjem isključivo tetragonalne kristalne faze u strukturi. Katalizator SZ-N-500 ima veću specifičnu površinu, kao i manji prečnik i zapreminu pora. Uticaj veličine prečnika i zapremine pora verovatno je od manjeg značaja, imajući u vidu okvirne dimenzije reaktanata i dijametara/zapremina pora, te se predpostavlja da ne bi bilo većih unutrašnjih difuzionih ograničenja za transfer/transport reaktanata do katalitički aktivnih centara, te dalju koverziju reaktanata. Sa druge strane, velika/razvijena BET specifična površina se smatra jednim od važnijih parametara teksture katalizatora za ostvarivanje/postizanje visoke/željene finalne aktivnosti katalizatora, jer omogućava efikasne kontakte na granici površina faza između reagujućih hemijskih vrsta (reaktanata, (intermedijera) i proizvoda). Otuda može biti začuđujuće da katalizator SZ-N-500, čija je specifična površina (bitno) veća od specifične površine katalizatora SZ-A-500, nije ispoljio/pokazao veću aktivnost u

reakciji izomerizacije *n*-heksana. Razlozi za ovo se mogu naći ako se uporede FTIR spektri pomenutih katalizatora, kao i rezultati procene/određivanja ukupne kiselosti površine katalizatora koji se upoređuju. Naime, katalizator: SZ-A-500 ima značajno višu vrednost procenjene/određene ukupne kiselosti, kao i vibracione trake veoma velikih intenziteta, koje odgovaraju i LKC i BKC. FTIR spektar katalizatora SZ-N-500 ukazuje na verovatno odsustvo BKC, a vibraciona traka koja se odnosi na LKC je manjeg intenziteta nego kod katalizatora SZ-A-500. Ovo znači da, uprkos razvijenoj/velikoj BET specifičnoj površini i povoljnoj strukturi, katalizator SZ-N-500 nema dovoljan broj kiselih katalitički aktivnih centara na površini i/ili njihova jačina nije odgovarajuća za postizanje veće aktivnosti/efikasnosti u reakcijama izomerizacije *n*-alkana. Osim toga, očigledno je da vrednost BET specifične površine ne mora biti presudna, jer bez postojanja adekvatnog broja, tipa (BKC i/ili LKC) i jačine kiselih centara na površini heterogenih katalizatora ne može da se postigne/ostvari željena/visoka katalitička efikasnost.

Tabela 4.9. Inicijalne konverzije *n*-pentana i ukupna selektivnost ka odgovarajućim izomerima, udeo proizvoda krekovanja nakon primene katalizatora na bazi sulfatima modifikovanih ZrO₂

Uzorak	Konverzija <i>n</i> -pentana (%)	Ukupna selektivnost prema <i>i</i> -C ₅ (%)	Udeo proizvoda krekovanja (%)
SZ-C-500	61,1	15,4	8,1
SZ-C-600	29,1	20,1	7,9
SZ-C-700	3,1	23,4	7,4
SZ-A-500	47,7	17,2	7,0
SZ-A-600	19,5	30,0	5,5
SZ-A-700	13,8	44,6	4,9
SZ-N-500	40,0	10,4	7,3
SZ-N-600	14,9	25,8	6,0
SZ-N-700	9,1	40,3	3,1
SZ-H-500	13,5	25,2	9,0
SZ-H-600	11,7	40,9	4,4
SZ-H-700	7,9	43,5	3,9

U odnosu na napred navedene katalizatore, katalizator SZ-H-500 je pokazao višestruko manju aktivnost, zbog nepovoljnijih fizičko-hemijskih svojstava. On ima

značajno manju BET specifičnu površinu i veoma nepovoljna površinska svojstva, odnosno malu ukupnu kiselost površine, karakteriše se postojanjem vibracione trake korespondentne LKC veoma slabog intenziteta (BKC nisu registrovani). Sa druge strane, katalizator SZ-H-500 ima mezoporozni sistem i 100% tetragonalne kristalne faze u strukturi, što je još jedna činjenica koja ide u prilog teoriji da su površinska svojstva od mogućeg/potencijalnog primarnog značaja za finalnu katalitičku efikasnost/aktivnost.

Iz Tabela 4.8. i 4.9., takođe se mogu izvući i određene diskusije/razmatranja o uticaju prekursora i temperature kalcinacije/aktivacije na aktivnost/efikasnost katalizatora. Kada su diskutovana fizičko-hemijska svojstva katalizatora, već je utvrđeno da ona zavise od tipa/prirode prekursora, metode sinteze, parametara procesa sinteze katalizatora i temperature predkalcinacije, kalcinacije, pa je logično da se ovaj uticaj reflektuje na aktivnost/efikasnost dobijenog katalitičkog materijala (tzv. memorijski efekat).

Dakle, za sulfatima modifikovane katalizatore na bazi ZrO_2 , aktivnost katalizatora u izabranim test reakcijama, u odnosu na njegovo poreklo/tip prekursora, opada sledećim redosledom:

1. sulfatima modifikovan ZrO_2 nabavljen komercijalno,
2. katalizator sintetisan iz alkoksida,
3. katalizator sintetisan iz nitrata,
4. industrijski dobijen $Zr(OH)_2$ nabavljen komercijalno koji je sulfatima modifikovan u laboratoriji.

Metode sinteze, parametri procesiranja, priroda prekursora, kao ni termijska istorija nije poznata za prekursore katalizatora navedene pod 1. i 4. Katalizatori sintetisani iz alkoksida karakterišu se relativno visokim aktivnostima u reakcijama izomerizacije *n*-heksana i *n*-pentana, a nižu, ali ipak značajnu aktivnost su pokazali katalizatori sintetisani iz nitrata (serija: SZ-N-T).

Kada je u pitanju uticaj temperatura kalcinacije, aktivnost katalizatora dobijenih iz istih prekursora, a kalciniranih na različitim temperaturama opada u nizu $500^\circ C > 600^\circ C > 700^\circ C$. Katalizatori sintetisani i aktivirani na nižim temperaturama imaju veće BET specifične površine, bolje morfološke karakteristike, veći udeo tetragonalne kristalne faze (koja doprinosi katalitičkoj aktivnosti) i bolja površinska svojstva, pa je

očekivana/opravedana i njihova povoljnija aktivnost u reakcijama izomerizacije *n*-pentana i *n*-heksana.

Iz do sada navedenih razmatranja/diskusije, sledi finalna diskusija da su u reakcijama izomerizacije *n*-alkana - površinska svojstva (u ovom istraživanju ukupna kiselost i broj i/ili tip kiselih centara) od većeg značaja za aktivnost katalizatora od njegovih strukturnih i teksturalnih osobina. Katalizatori SZ-C-500 i SZ-A-500 su najaktivniji, jer imaju najveću ukupnu kiselost i najveći broj kiselih centara, iako katalizator SZ-N-500 ima relativno bolje teksturalne osobine i jednako povoljnu strukturu, kao i katalizator SZ-A-500. Presudan uticaj na katalitičku efikasnost može imati pojedinačno svojstvo katalizatora ili sinergizam svih/više fizičko-hemijskih svojstava katalizatora.

Mogući argument u korist ovakve diskusije je veoma niska aktivnost fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 u reakcijama izomerizacije *n*-pentana i *n*-heksana. Iz Tabela 4.6. i 4.7., vidi se da samo katalizatori: PZ-A-500 i PZ-A-600 pokazuju izmerene/detektovane aktivnosti, iako su i one niske. Ova dva katalizatora su jedini katalizatori iz serije katalizatora opšteg tipa: PZ-P-T, koji se karakterišu postojanjem vibracionih traka/apsorpcionih maksimuma, koji odgovaraju kiselim centrima u FTIR spektru. Što se ukupne kiselosti površine tiče, merenja su pokazala da među fosfatima modifikovanim katalizatorima na bazi cirkonijum(IV)-oksida (uglavnom) nema većih razlika u ukupnoj kiselosti. Ovo se, međutim, može objasniti i ograničenim brojem upotrebljenih indikatora. Katalizatori, koji su pokazali izvesnu inicijalnu aktivnost, PZ-A-500 i PZ-A-600 takođe imaju i najviši udeo tetragonalne kristalne faze u poređenju sa ostalim fosfatima modifikovanim katalizatorima tipa PZ-P-T, što ukazuje na povezanost između zastupljenosti/udela tetragonalne kristalne faze i broja i/ili jačine kiselih katalitički aktivnih centara.

Poređenjem vrednosti inicijalnih konverzija *n*-heksana i *n*-pentana nakon primene napred navedenih katalizatora, vidi se da su vrednosti za *n*-pentan u većini slučajeva nešto veće nego za *n*-heksan. Ovo je razumljivo, s obzirom na manji broj mogućih proizvoda koji mogu nastati tokom izomerizacije *n*-pentana u odnosu na *n*-heksan. Do sličnih rezultata, kada se reakcija/proces odvija u helijumu su došli i drugi autori, tj. što je manji broj C-atoma *n*-alkana koji se izomerizuje, postiže se veća inicijalna konverzija [249].

U odnosu na sulfatima modifikovane katalizatore na bazi ZrO_2 , fosfatima modifikovani katalizatori na bazi ZrO_2 imaju sličnu, a u nekim slučajevima i višu BET specifičnu površinu. Na primer, uzorak PZ-N-500, ima najveću specifičnu površinu od svih ispitanih uzoraka katalizatora ($158 \text{ cm}^2/\text{g}$, Tabela 4.1.). Katalizator PZ-N-600, takođe, ima dosta veliku BET specifičnu površinu ($126 \text{ cm}^2/\text{g}$, Tabela 4.1.). Ovo očigledno nije doprinelo njihovoj aktivnosti. Zapremine pora su (uglavnom) veće kod fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 , ali ni ovo svojstvo izgleda, nije imalo većeg uticaja na poboljšanje njihove aktivnosti. Prema morfološkim svojstvima, sulfatima modifikovani katalizatori na bazi ZrO_2 imaju povoljnija svojstva. Ukoliko se uporede SEM mikrogrami sulfatima modifikovanih i fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 , vidi se jasno razvijen reljef površine kod sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 , sa bolje definisanim primarnim česticama pravilnih zrna.

Katalizatori koji su pokazali visoku aktivnost u izomerizaciji *n*-akana sa 5 i 6 C atoma, karakterišu se (relativno) niskom stabilnošću.

Dobijeni rezultati, prikazani u Tabelama 4.8. i 4.9. pokazuju i izvestan udeo proizvoda koji su posledica krekovanja kod korišćenja sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 , a oni su kao proizvodi nepoželjni sa aspekta povišenja OB benzina. Visoka aktivnost katalizatora, koja je prvenstveno posledica/konsekvenca povoljnih površinskih svojstava katalizatora, ali i dobrih teksturalnih, strukturnih i morfoloških osobina, otvara mogućnost za paralelno odvijanje reakcija krekovanja. Reakcije krekovanja se naročito odvijaju na jakim kiselim katalitički aktivnim centrima. Ovo ima negativan uticaj na efikasnost sintetisanih i testiranih katalizatora u reakcijama izomerizacije *n*-pentana i *n*-heksana. Kao kod primene sulfatima modifikovanih, nakon upotrebe/testiranja fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 , nastaje opet izvestan udeo proizvoda krekovanja, što je verovatno rezultat relativno niske ukupne kiselosti površine katalizatora i postojanja malog broja kiselih katalitičkih aktivnih centara kod ovih katalizatora.

Aktivnosti i selektivnosti ovde ispitivanih katalizatora su uporedive sa drugim istraživanjima rađenim na kiselinama modifikovanim katalizatorima na bazi ZrO_2 , mada treba imati u vidu da postoje značajne razlike u samom dobijenom katalizatoru (tipu prekursora, metodama sinteze i/ili procesiranja, parametrima sinteze) i primenjenim parametrima izvođenja konkretnih test reakcija [239, 240, 245, 248, 251]. Novine u ovom

disertaciji se odnose na testirane sulfatima modifikovane katalizatore na bazi ZrO_2 sintetisane drugačijim metodama iz različitih prekursora, sa drugačijim ostvarenim fizičko-hemijskim svojstvima, uvedenim korelacijama između svojstava katalizatora i efikasnostima, i po prvi put publikovane rezultate za dizajn, procesiranje, karakterizaciju i testiranje fosfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 u procesima izomerizacije *n*-alkana.

4.2.1.5. Izomerizacija *n*-pentana – testiranje katalizatora tipa: SZ-P-T i PZ-P-T tokom vremena reakcije/procesa

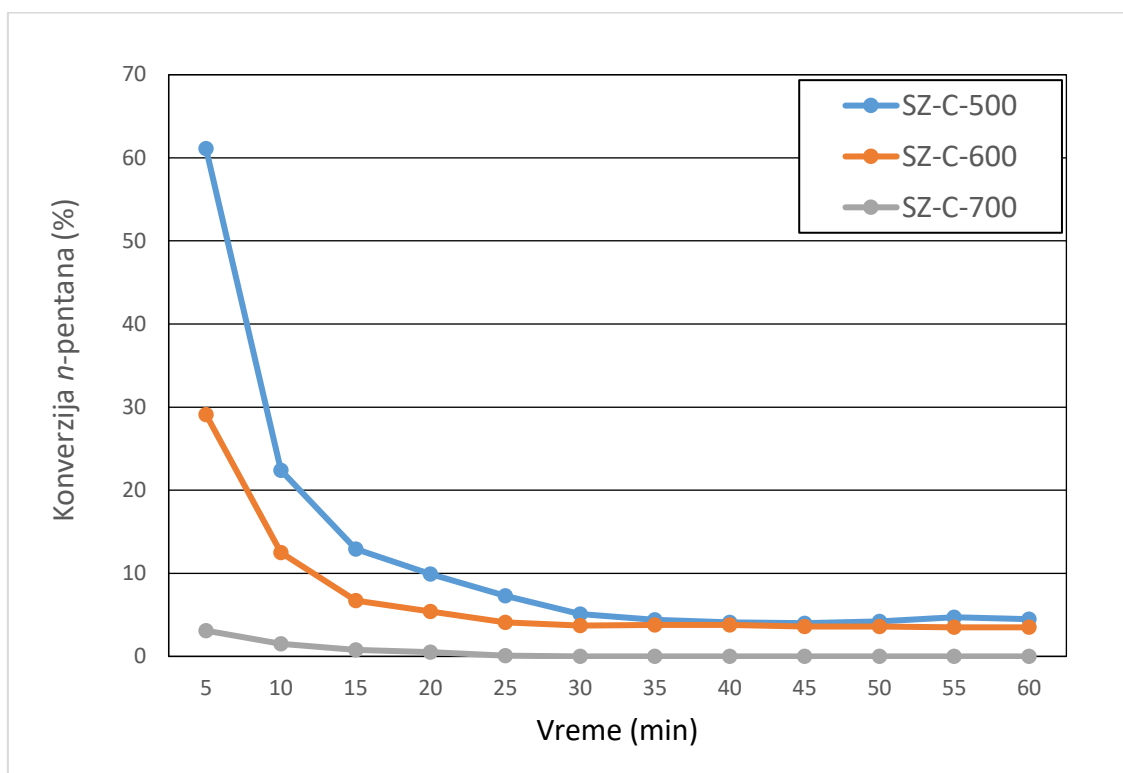
U prethodnom poglavlju izvršena je korelacija između osobina katalizatora i njegovih inicijalnih aktivnosti i ukupnih selektivnosti u reakcijama izomerizacije *n*-pentana i *n*-heksana. Relativno složena priroda procesa izomerizacije u velikoj meri otežava utvrđivanje kinetike procesa. Praćenje procesa izomerizacije tokom vremena je otežano, jer se u He kao nosećem gasu, javlja samo inicijalna konverzija glavnog reaktanta.

Međutim, kako je važno utvrditi stabilnost katalizatora i trenutak njegove deaktivacije, odnosno njegovo ponašanje u reakcionom toku (radni vek), ovde su razmatrane promene aktivnosti i ukupne selektivnosti sa vremenom za različite katalizatore u obe reakcije izomerizacije.

Na Slici/graf. prikazu 4.22., prikazana je promena konverzije *n*-pentana tokom reakcionog toka nakon primene katalizatora tipa: SZ-C-T, kalciniranih na različitim temperaturama. Slika/graf. prikaz 4.23., prikazuje zavisnost konverzije reaktanta (*n*-pentana) sa vremenom/dužinom procesa izomerizacije nakon primene katalizatora tipa: SZ-P-500. Slika 4.24. prikazuje promenu konverzije *n*-pentana tokom vremena reakcije za primenu katalizatora PZ-A-T, koji su (uglavnom) pokazali aktivnost.

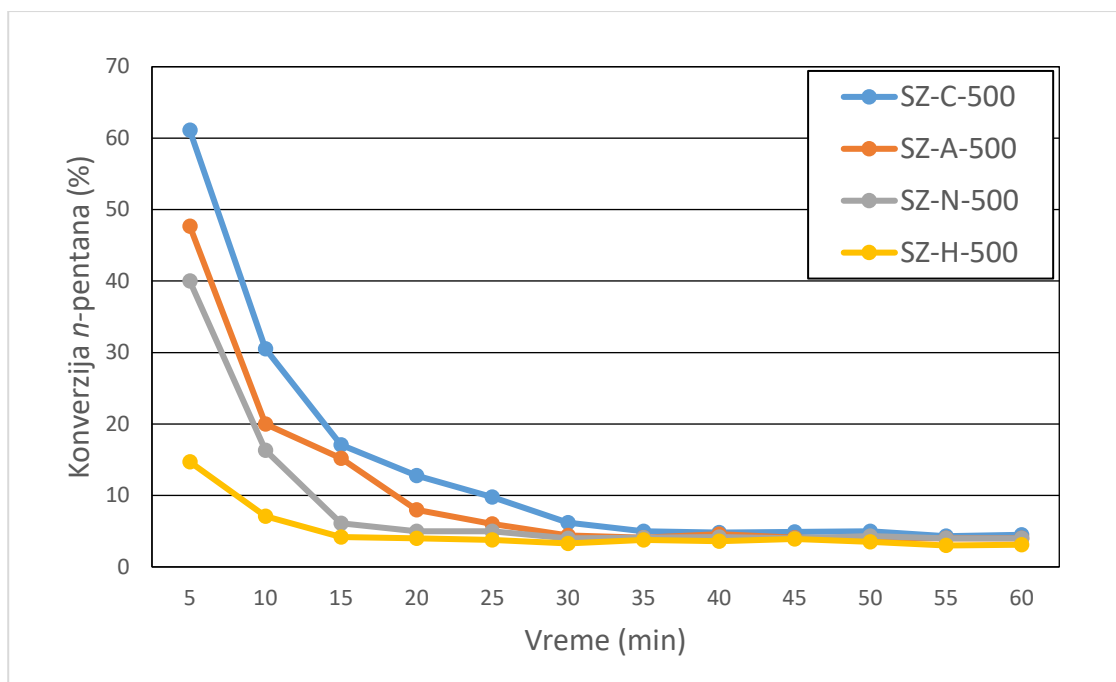
Slika 4.22. potvrđuje da katalizatori kalcinirani na 500 °C pokazuju najvišu aktivnost u reakciji izomerizacije *n*-pentana. Sa Slike se vidi da je nakon primene katalizatora SZ-C-500, konverzija *n*-pentana, na 5. minutu viša od 60%, dok je nakon primene katalizatora SZ-C-600 u istom trenutku reakcionog toka, konverzija istog reaktanta značajno niža, ne prelazi 30%. Primena katalizatora kalcinisanog na najvišoj

temperaturi, SZ-C-700, obezbeđuje daleko nižu konverziju na 5. minutu reakcionog toka, manje od 5%.



Slika 4.22. Promena konverzije *n*-pentana tokom reakcionog toka, za primenu katalizatora tipa: SZ-C-T, kalcinisanog na različitim temperaturama

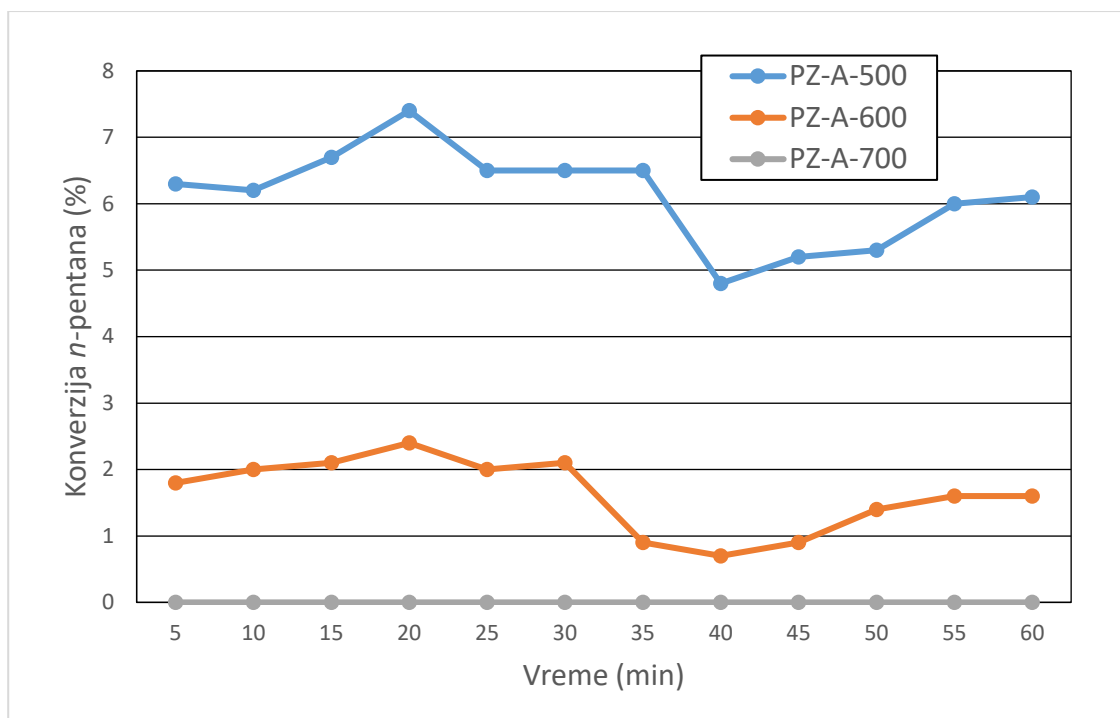
Sa Slike 4.23. se vidi da uzorci katalizatora SZ-C-500 i SZ-A-500, uz superiorniju aktivnost, imaju i nešto veću stabilnost, jer mogu pokazati izvesnu aktivnost tokom izvesnog reakcionog toka/rada. Katalizatori sintetisani iz nitrata i hidroksida (SZ-N-500 i SZ-H-500, Slika 4.23.), u tom smislu, imaju znatno nepovoljnije finalne katalitičke performanse. Uz manju početnu/inicijalnu aktivnost ovih katalizatora, vidljiv je i njen brz pad tokom reakcionog toka. SZ-N-500 obezbeđuje relativno povoljnu konverziju reaktanta (*n*-pentana) na 5. minutu (40%), što je praćeno padom konverzije između 10. i 15. minuta, a slično posmatranje se može navesti i za primenu katalizatora SZ-H-500, s tim što ovaj katalizator već nakon 5. minuta reakcije rezultira veoma niskom konverzijom reaktanta.



Slika 4.23. Promena konverzije *n*-pentana tokom reakcionog toka nakon primene katalizatora tipa: SZ-P-T, kalciniranih na 500 °C

Na Slikama 4.22. i 4.23. se vidi i da, iako je aktivnost pojedinih katalizatora tokom reakcionog vremena od 5.-10. minuta veća/prihvatljiva, brzo dolazi do deaktivacije katalizatora kod primene svih testiranih katalizatora. Deaktivacija katalizatora verovatno nastaje zbog akumulacije koksa u porama katalizatora, nastalog usled odvijanja sporednih reakcija, na jako kiselim katalitički aktivnim centrima ili eventualno izvođenja reakcija na višim temperaturama. Naslage koksa blokiraju kontakt reagujućih hemijskih vrsta sa katalitički aktivnim centrima, te se heterogeno katalizovana površinska reakcija zaustavlja.

Slika 4.24. pokazuje da promene konverzije *n*-pentana tokom reakcionog toka, nakon/tokom primene katalizatora tipa: PZ-A-T imaju (verovatno) nešto drugačiji trend/oblik nego kod primene/testiranja katalizatora iz serije: SZ-P-T (SZ-A-T). Ova krivudanja/odstupanja linija zavisnosti stepena konverzije *n*-pentana tokom vremena reakcije kod primene katalizatora PZ-A-500 i PZ-A-600 mogu biti rezultat rada u laboratorijskim uslovima, na laboratorijskom (improvizovanom) reaktoru.



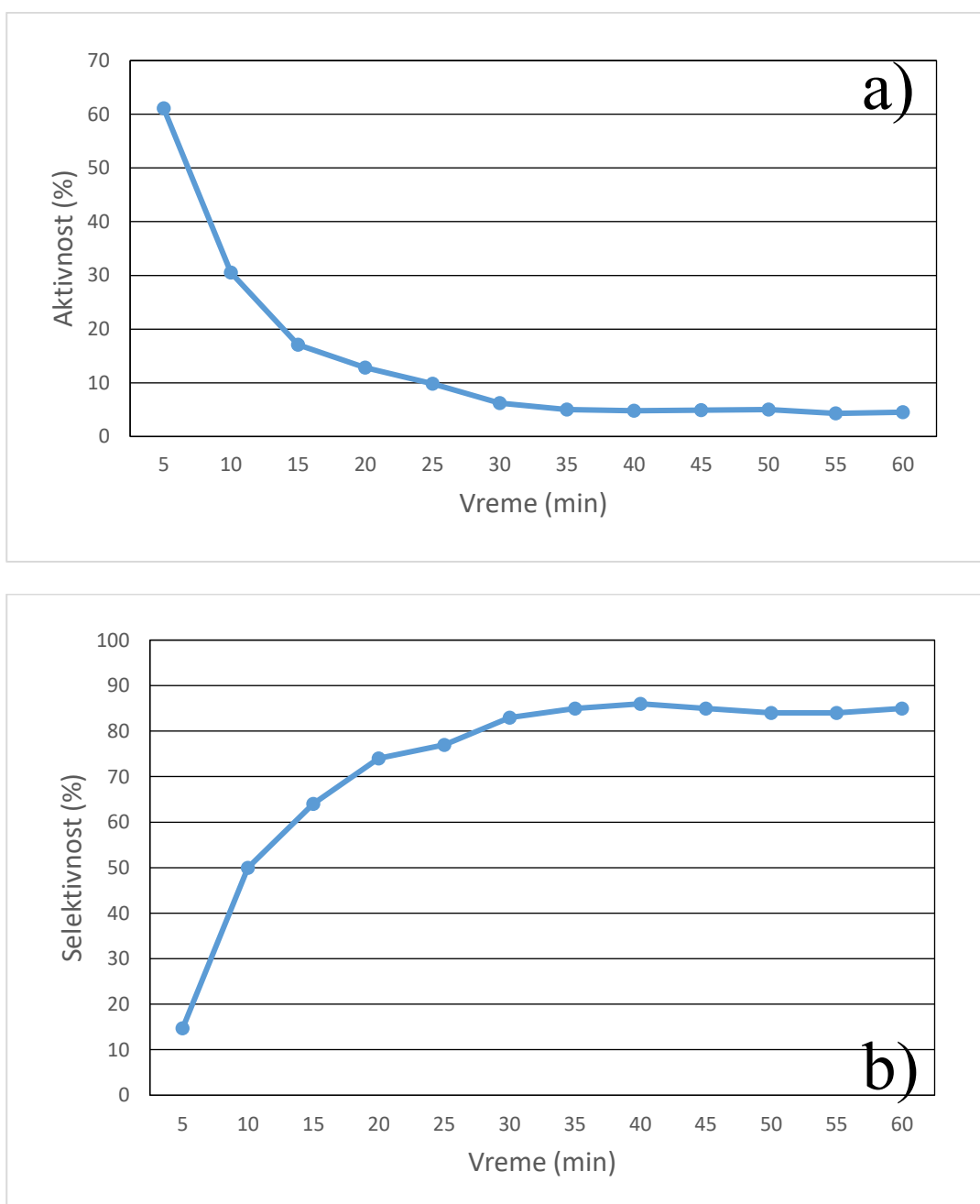
Slika 4.24. Promena konverzije *n*-pentana tokom reakcionog toka nakon/tokom primene katalizatora tipa: PZ-A-T

Slike 4.22., 4.23. i 4.24. pokazuju da, osim u prethodnom poglavlju obrazložene zavisnosti aktivnosti katalizatora od njihovih prvenstveno površinskih, a zatim i teksturalnih, strukturnih i morfoloških svojstava, postoji pozitivna (ko)relacija i između ovih svojstava, finalnih katalitičkih performansa (aktivnost i selektivnost) i stabilnosti katalizatora, odnosno održavanja njegove aktivnosti u reakcionom toku, u reakciji izomerizacije *n*-pentana. Naime, katalizator SZ-C-500, o čijim je superiornim (u odnosu na ostale ispitivane katalizatore) površinskim, ali i teksturalnim, strukturnim, termijskim i morfološkim svojstvima bilo reči u prethodnim poglavljima, pokazuje i najveću stabilnost (najsporiji pad aktivnosti u reakcionom toku, Slika 4.23.). Katalizator SZ-A-500, koji se takođe karakteriše povoljnim površinskim, a zatim i teksturalnim, strukturnim i morfološkim svojstvima, pokazuje nešto manju, ali prihvatljivu stabilnost (nešto se brže deaktivira od SZ-C-500, Slika 4.23.). Katalizator SZ-N-500 se bitno brže deaktivira u odnosu na katalizator SZ-A-500 (Slika 4.23.), što je verovatno u relaciji sa njegovim ostalim katalitičkim performansama (aktivnost i selektivnost) i fizičko-hemijskim svojstvima.

Kratko vreme tokom kojeg ispitivani katalizatori pokazuju relativno visoku/prihvatljivu aktivnost u reakcijama izomerizacije *n*-alkana sa 5 i 6 C atoma je

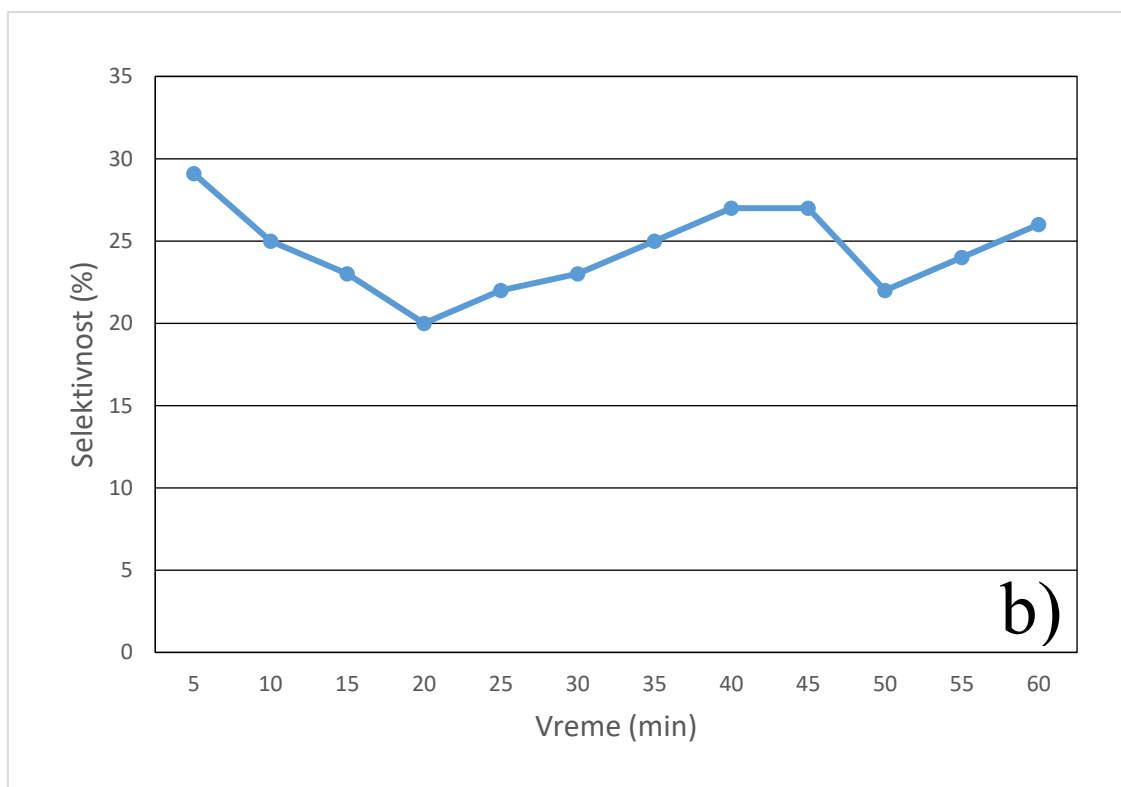
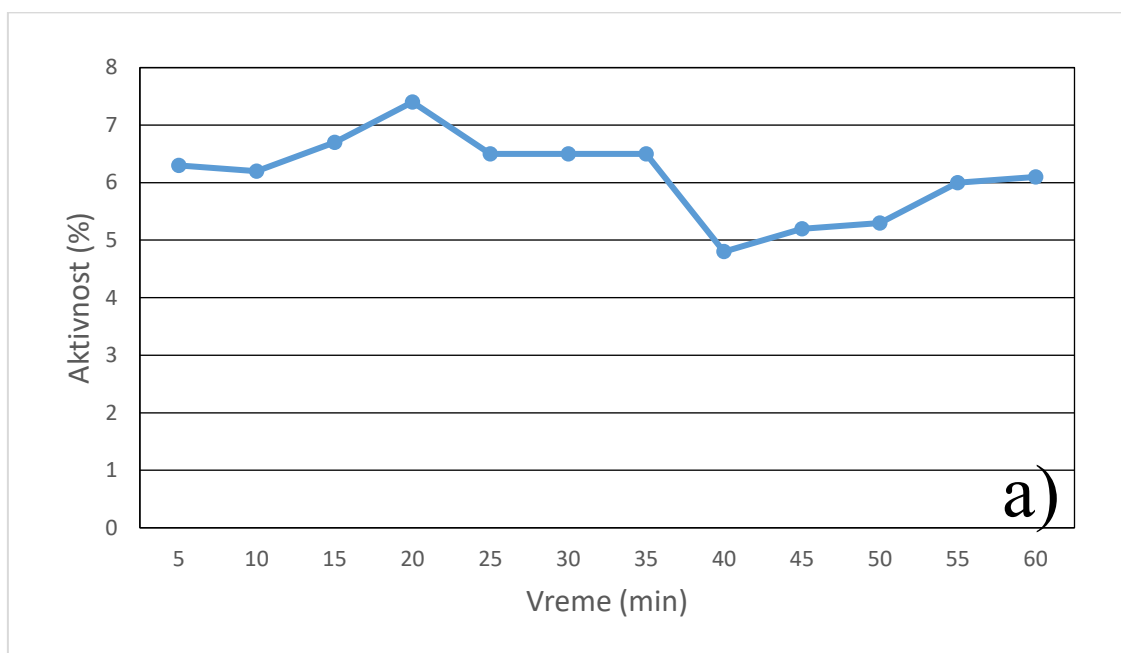
verovatno posledica procesa koksovanja u odsustvu H₂, koje je i ranije registrovano [182].

Pored stepena konverzije reaktanata i aktivnosti katalizatora, selektivnost ka razgranatim proizvodima/različitim izomerima je značajna osobina efikasnog katalizatora za industrijske procese izomerizacije *n*-alkana. Radi uočavanja zavisnosti između promene aktivnosti katalizatora i njegove selektivnosti, na Slikama 4.25. i 4.26., prikazane su promene ovih finalnih katalitičkih osobina tokom reakcionog toka za primenjene katalizatore: SZ-C-500 i PZ-A-500, respektivno.



Slika 4.25. Katalizator SZ-C-500: a) aktivnost i b) selektivnost

Slike/graf. prikazi 4.25. i 4.26. potvrđuju već navedenu relaciju između aktivnosti i selektivnosti katalizatora ka ukupnim C₅-izomerima. Kako aktivnost katalizatora opada, tako se povećava ukupna selektivnost ka razčitim izomerima. Rad katalizatora SZ-C-500 (Slika 4.25.) se karakteriše značajnim padom inicijalne aktivnosti od 5. do 10. minuta u reakciji izomerizacije *n*-pentana, dok u tom vremenskom intervalu, ukupna selektivnost bitno raste.



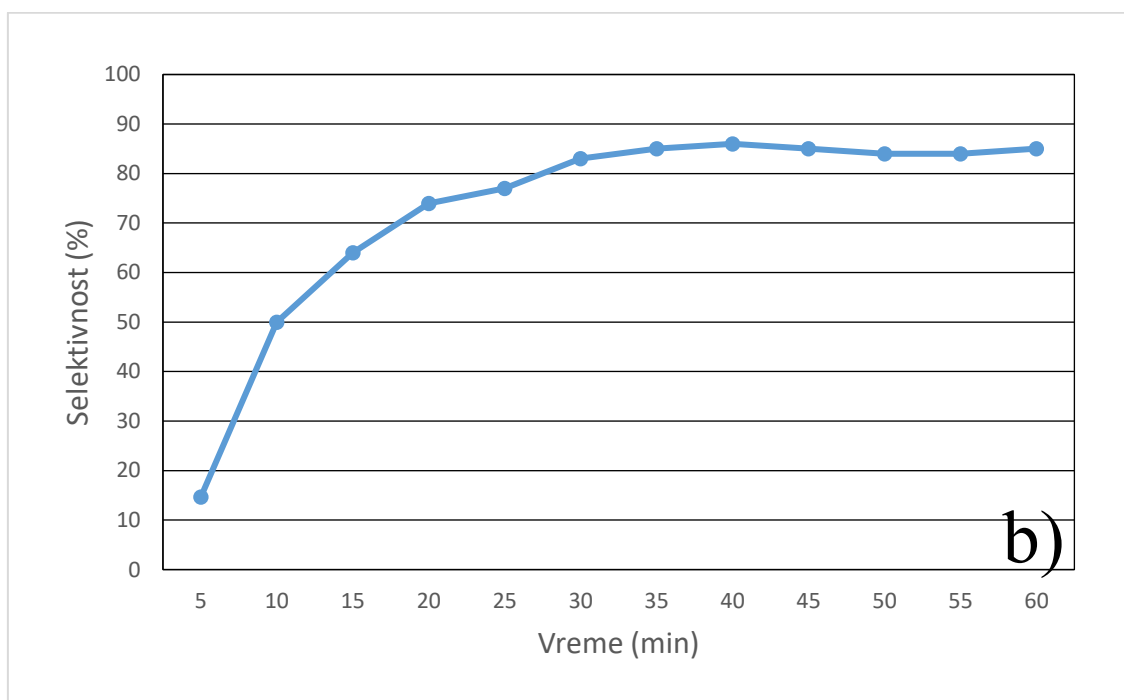
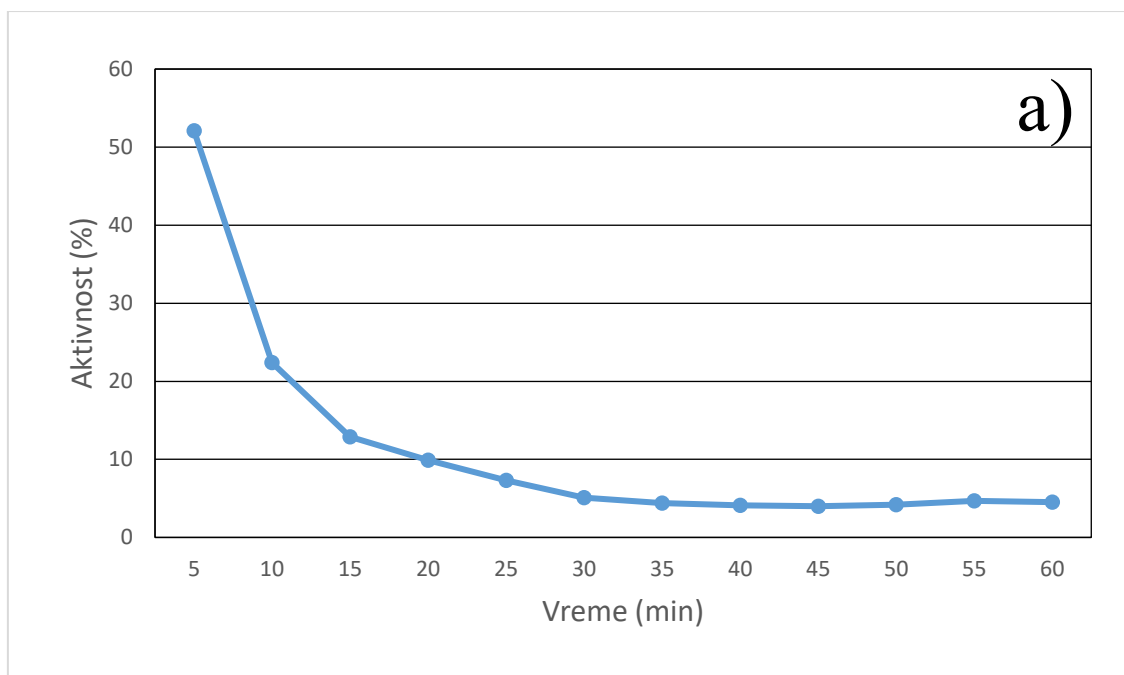
Slika 4.26. Katalizator PZ-A-500: a) aktivnost i b) selektivnost

Za primenu katalizatora PZ-A-500 u reakciji izomerizacije *n*-pentana, Slika 4.26., takođe sledi obrnuta zavisnost aktivnosti od ukupne selektivnosti. Katalizator na početku reakcije pokazuje relativno malu inicijalnu aktivnost (6,3%) i dosta veliku ukupnu selektivnost (29,1%), zatim aktivnost raste tokom reakcionog toka, dok selektivnost opada. Između 35. i 40. minuta reakcionog toka, dolazi do gubitka aktivnosti katalizatora, a selektivnost je, kako se izračunava obrnuto proporcionalna, visoka. Ovakve promene aktivnosti i selektivnosti u seriji katalizatora tipa PZ-A-T (Slika 4.26.) je manje pravilno izražena nego kod katalizatora tipa: SZ-C-T (SZ-P-T) (Slika 4.25.), što može biti posledica rada u laboratorijskim/improvizovanim uslovima uz upotrebu laboratorijskog reaktora.

4.2.1.6. Izomerizacija *n*-heksana – testiranje katalizatora tipa: SZ-P-T i PZ-P-T tokom vremena reakcije/procesa

Na Slikama 4.27. i 4.28. prikazane su promene aktivnosti i ukupnih selektivnosti ka izomerima *i*-C₆ tokom reakcionog toka za/tokom primene katalizatora: SZ-C-500 i PZ-A-500 u reakciji izomerizacije *n*-heksana.

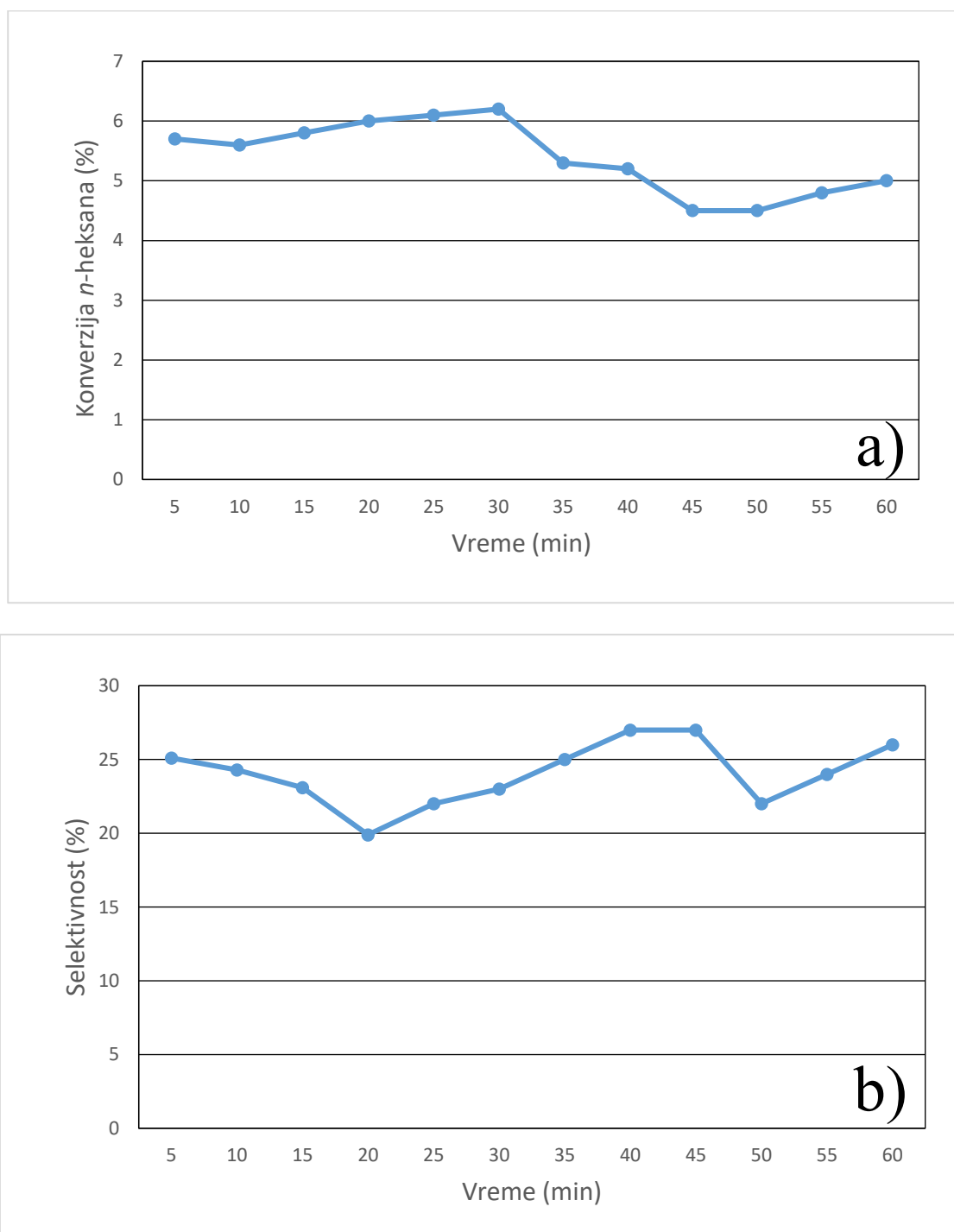
Kod primene katalizatora, SZ-C-500, Slika 4.27., vidi se pad u konverziji *n*-heksana od petog min. (52,1%) do desetog minuta reakcije (22,7%) koji je sličan kao u slučaju izomerizacije *n*-pentana na istom katalizatoru (Slika 4.25.). Kao i kod izomerizacije *n*-pentana na istom katalizatoru, pad aktivnosti je praćen porastom selektivnosti prema ukupnim *i*-C₆ proizvodima pri primeni/testiranju katalizatora SZ-C-500 u reakciji izomerizacije *n*-heksana.



Slika 4.27. Katalizator SZ-C-500: a) aktivnost i b) selektivnost

Sa Slike 4.28., vidi se, slično kao i u slučaju izomerizacije *n*-pentana nad istim katalizatorom, PZ-A-500, (Slika 4.26.), promena aktivnosti katalizatora u obliku blagog rasta do oko 30. minuta reakcije izomerizacije *n*-heksana, nakon čega aktivnost katalizatora i stepen konverzije *n*-heksana opadaju. Ove razlike u promenama konverzije između izomerizacije *n*-heksana i *n*-pentana na katalizatoru PZ-A-500, idu u prilog teoriji da je varijacija konverzije u ovim slučajevima samo posledica prilagođavanja

katalizatora na uslove reakcije i verovatno grešaka nastalih usled izvođenja eksperimenata na laboratorijskom (improvizovanom) reaktoru, gde se može javiti curenje nosećeg gasa i reaktanata, inercija peći/reaktora, te odstupanje temperature, itd. Selektivnost, kao i kod svih dosadašnjih uzoraka opada sa porastom aktivnosti katalizatora, odnosno, stepena konverzije reaktanata, što sledi i iz izračunavanja ovih vrednosti.



Slika 4.28. Katalizator PZ-A-500: a) aktivnost i b) selektivnost

Na osnovu prikazanih i diskutovanih rezultata o sintezi katalizatora na bazi sulfatima modifikovanih ZrO_2 i fosfatima modifikovanih ZrO_2 (uzoraka katalizatora), njihovim fizičko-hemijskim svojstvima, te primeni u reakcijama izomerizacije *n*-alkana sa većim brojem C-atoma (5 i 6), sledi da katalizatori na bazi ZrO_2 hemijski modifikovani ugradnjom sulfata, te termijski aktivirani na najnižoj temperaturi/nnižim temperaturama mogu biti obećavajući katalizatori za ove procese, koji pokazuju zadovoljavajuće radne performanse (aktivnost, ukupnu selektivnost ka željenim izomerima/proizvodima i delimično stabilnost, tj. tzv. radni vek u kraćem vremenskom intervalu). Katalizatori na bazi ZrO_2 modifikovani ugradnjom sulfata, pri čemu je cirkonijum(IV)-oksid dobijen iz alkoksida i/ili nitrata u laboratorijskim uslovima primenom nešto modifikovanih/unapređenih metoda sinteze (aktivirani na nižim temperaturama), te optimizacijom parametara procesiranja, karakterišu se povoljnim površinskim, teksturalnim, strukturnim, termijskim i morfološkim svojstvima, što rezultira relativno visokom aktivnošću ovih katalizatora u reakcijama izomerizacije odabranih *n*-alkana. Katalizator na bazi sulfatima modifikovanog ZrO_2 koji je nabavljen komercijalno - industrijski dobijen se karakteriše superiornim fizičko-hemijskim svojstvima i najvišom efikasnošću u reakcijama izomerizacije *n*-pentana i *n*-heksana, pri optimizovanim procesnim uslovima, ali je poreklo i tzv. termijska istorija ovog katalizatora, nepoznata. Daljom optimizacijom procesnih uslova, u reakcijama izomerizacije *n*-pentana i *n*-heksana (temperature, pritiska, izbora reakcionog/nosećeg gasa, protoka gasa), mogli bi se (efikasno) primenjivati katalizatori na bazi sulfatima modifikovanog cirkonijum(IV)-oksida, pripremljeni/procesirani u industrijskim uslovima, ali i sintetisani u laboratoriji. Osim navedenog, katalizatori na bazi fosfatima modifikovanog cirkonijum(IV)-oksida dobijenog iz alkoksidnog prekursora i/ili (eventualno) kontrolisanom hidrolizom soli nitrata, te aktivirani na nižim temperaturama, karakterišu se (pojedininim) prihvatljivim fizičko-hemijskim svojstvima, te mogu biti korišćeni kao potencijalni katalizatori za proces izomerizacije *n*-alkana, koji su sadržani u nafti, u procesu obrade i proizvodnje benzina/benzinskog goriva, radi povišenja OB, bez upotrebe, za zdravlje i životnu sredinu štetnih aditiva u cilju takvog povišenja OB benzina.

4.2.2. Primena katalizatora u reakcijama transesterifikacije radi dobijanja biogoriva – u procesu od (in)direktnog značaja za (petro)hemijsku industriju

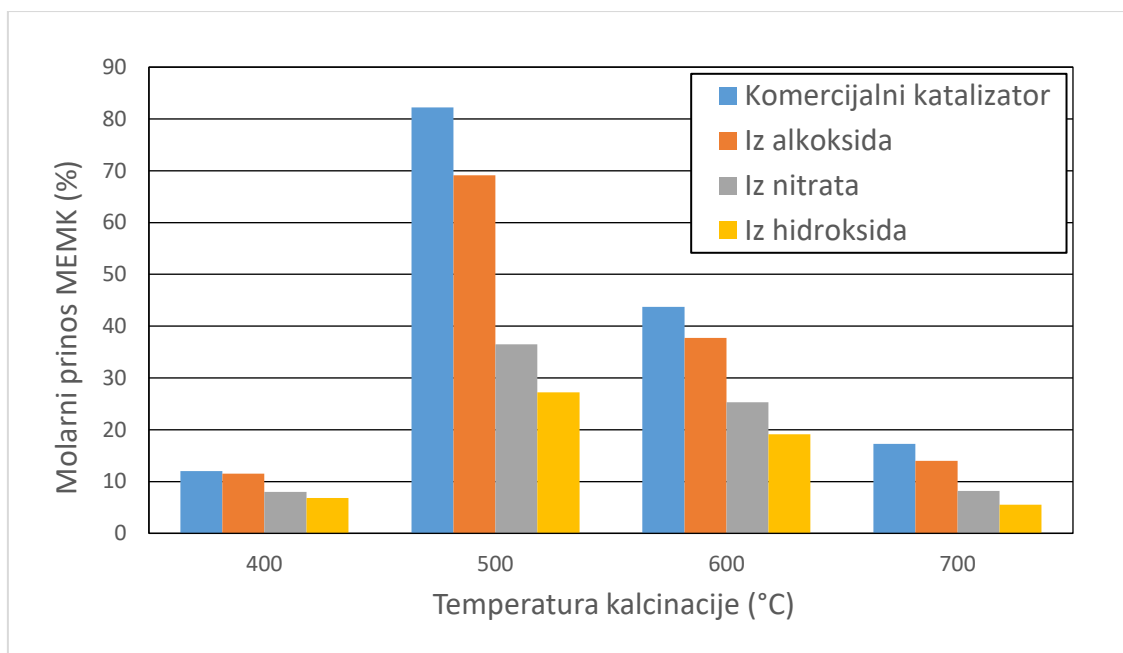
4.2.2.1. Korelacija između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora i prinosa ukupnih proizvoda/glavnih proizvoda

U daljem tekstu diskusije data/uspostavljena je korelacija između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora (teksturalnih, strukturnih, termijskih, morfoloških i površinskih) i njihove aktivnosti, odnosno dobijenog prinosa ukupnih proizvoda u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, pri optimalnim/(optimizovanim) procesnim uslovima:

- reakciono vreme, 72 h;
- brzina mešanja, 400 rpm;
- maseni udeo katalizatora u smeši, 10 %;
- molarni odnos metanola prema ulju, 60:1.

Nedopirani/nemodifikovani katalizatori na bazi ZrO_2 , kao ni katalizatori na bazi ZrO_2 dopirani fosfatima nisu pokazali značajniju aktivnost u pomenutoj reakciji pri navedenim procesnim/radnim uslovima. Ovi rezultati su verovatno u vezi sa korelacijom koja postoji između lošijih fizičko-hemijskih svojstava pomenutih katalizatora (površinskih, teksturalnih, strukturnih, itd.) i postignute katalitičke efikasnosti.

U izvesnom broju istraživanja je utvrđen uticaj prekursora i temperature kalcinacije/aktivacije na osobine kiselom funkcijom dopiranog ZrO_2 , a time i na njegovu aktivnost u reakciji transesterifikacije, kao i reakcijama izomerizacije [174, 181, 194, 201, 252]. Na Slici 4.29., predstavljeni su molarni prinosi metil-estara viših masnih kiselina - MEMK (koji će biti korišćeni za dobijanje/namešavanje biogoriva-biodizela), dobijeni pri korišćenju katalizatora na bazi sulfatima modifikovanih ZrO_2 , kalciniranih na različitim temperaturama.



Slika 4.29. Prinos MEMK nakon primene katalizatora opšteg tipa: SZ-P-T

Iz prikazanih rezultata se može uočiti da je optimalna temperatura kalcinacije 500 °C, jer primena katalizatora tipa: SZ-P-500 obezbeđuje najviši molarni prinos MEMK i to gotovo duplo veći nego kada su primenjeni katalizatori koji su kalcinirani na 600 °C (SZ-P-600), koji slede po aktivnosti. Katalizatori, SZ-P-700, kalcinirani na 700 °C ispoljavaju manje od 25% aktivnosti u odnosu na postignute upotrebom najaktivnijih katalizatora tipa SZ-P-500 (500 °C), dok su najmanje aktivni katalizatori kalcinirani na 400 °C, opšteg tipa: SZ-P-400. Povećanje temperature kalcinacije uzrokuje razgradnju i izdvajanje sulfata, a kako prisustvo (jako) kiselih grupa ima značajnu ulogu/uticaj za/na površinska i strukturna svojstva katalizatora, jasno je da se ovaj uticaj dalje odražava i na druga fizičko-hemijska svojstva i finalne katalitičke performanse katalizatora [145, 253-255].

Da bi objasnili ovakav redosled aktivnosti, biće razmotrene razlike u fizičko-hemijskim osobinama/svojstvima katalizatora, kalciniranih na različitim temperaturama. Velika specifična površina katalizatora, kao i povoljan prečnik i (relativno velika) zapremina pora se smatraju važnim osobinama katalizatora [256, 257]. Razmatrajući teksturalne osobine katalizatora opšteg tipa: SZ-P-T, prikazane u poglavlju 4.1.1., vidi se da i u ovom istraživanju/testiranju/primeni katalizatora, uticaj teksturalnih parametara-svojstava igra/ima bitniju, ali ne i presudnu ulogu na katalitičku aktivnost. Naime, najaktivniji katalizator (SZ-C-500) ima veliku specifičnu površinu (138 m²/g) i

uniforman reljef površine sa jasno definisanim primarnim česticama pravilnog oblika zrna dijametra do 100 nm, pri čemu se tekstura ovog katalizatora karakteriše mezoporoznim sistemom i bimodalnom distribucijom pora po veličini/dijametri. Uzorci SZ-C-600 i SZ-C-700 imaju specifične površine od 110 i 65 m²/g, respektivno. Osim veće specifične površine, SZ-C-600 ima i nešto bolja morfološka svojstva u odnosu na katalizator SZ-C-700, a oba katalizatora imaju povoljni mezoporozni sistem. Već je rečeno da je mezoporozni sistem od velikog značaja, jer u slučaju prisustva isključivo mikropora, postoji mogućnost da se jave potencijalna unutrašnja difuziona ograničenja za transfer masa, te ograničenja za kontakt i/ili difuziju reagujućih/intermedijernih hemijskih vrsta na granici površina faza [191, 258, 259].

Međutim, katalizator na bazi sulfatima modifikovanog ZrO₂ dobijenog iz nitrata, kalcinisan na 500 °C, SZ-N-500 se karakteriše najvišom specifičnom površinom (148 m²/g). Ovaj katalizator, takođe, ima i veliku zapreminu pora, mada nešto nepovoljniju morfologiju u odnosu na katalizator SZ-C-500, a ima i mezoporozni sistem/strukturu. Aktivnost katalizatora SZ-C-500 u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja je skoro duplo veća u odnosu na katalizator SZ-N-500, a i katalizator SZ-A-500 je pokazao daleko višu aktivnost u odnosu na katalizator dobijen iz nitrata. U seriji katalizatora opšteg tipa: SZ-P-T, tačnije, SZ-P-500 postoji pravilna korelacija između fizičko-hemijskih svojstava i efikasnosti u test reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom.

Katalizatori na bazi fosfatima modifikovanog ZrO₂ uglavnom imaju značajno veće specifične površine u odnosu na katalizatore na bazi ZrO₂ modifikovane sulfatima, sa sličnim dimenzijama pora, ali nepovoljnijim morfološkim osobinama, a pokazuju relativno nisku efikasnost u procesu transesterifikacije, što znači da teksturalna svojstva nisu od presudnog značaja.

Iz ovoga sledi da su povoljna teksturalna, površinska i strukturna svojstva katalizatora veoma značajna, ali da i druga fizičko-hemijska svojstva katalizatora, koja imaju uticaj na katalitičke performanse mogu biti ili od dominantnog pojedinačnog značaja ili više svojstava može imati sinergistički uticaj na finalnu katalitičku efikasnost.

U poglavlju 4.1.3., razmotrena je fazna transformacija ZrO₂ (modifikovanog i nemodifikovanog katalizatora) i spomenuto je da je visok procenat tetragonalne kristalne faze važan za ostvarivanje visoke aktivnosti katalizatora. Navedeni rezultati su u

saglasnosti sa rezultatima dobijenim u reakciji transesterifikacije, jer katalizatori kalcinirani na 500 °C (opšteg tipa: SZ-P-500) imaju mnogo viši udeo tetragonalne kristalne faze u odnosu na sve ostale uzorke katalizatora. Sledeći po zapreminskom procentu tetragonalne kristalne faze su katalizatori kalcinirani na 600 °C, koji slede i po aktivnosti u procesu transesterifikacije. Kod nedopiranih/nemodifikovanih uzoraka katalizatora na bazi cirkonijum(IV)-oksida prisutan je mali udeo tetragonalne kristalne faze, dok kod katalizatora na bazi fosfatima modifikovanog ZrO₂ ima značajno visokog udela tetragonalne kristalne faze (iako daleko manjeg nego kod sulfatima modifikovanih katalizatora). U skladu sa strukturnim svojstvima katalizatora, preciznije i udelom tetragonalne kristalne faze, menja se gotovo pravilno i katalitička efikasnost u procesu transesterifikacije.

Površinska svojstva katalizatora imaju veliki uticaj na njegovu aktivnost. Najaktivniji katalizator u procesu transesterifikacije (SZ-C-500) ima jasno definisane vibracione trake značajnijeg intenziteta za obe vrste kiselih centara (LKC i BKC), kao i najveću ukupnu kiselost površine. Sledeći po ukupnoj kiselosti, te broju kiselih centara je katalizator SZ-A-500, a zatim sledi katalizator: SZ-N-500. Uzimajući u obzir površinska svojstva katalizatora, moguće je objasniti veću aktivnost katalizatora SZ-A-500 u odnosu na primenjen SZ-N-500 kao katalizator u reakciji transesterifikacije, uprkos više od 20% manjoj specifičnoj površini, slično kao i kod reakcija izomerizacije. Ukoliko se posmatraju i uporede rezultati primene FTIR spektroskopije/analize i procene H₀ vrednosti površine katalizatora sa dobijenim prinosima MEMK nakon primene u reakciji transesterifikacije, vidi se da u najvećem broju slučajeva, katalizatori sa povoljnijim površinskim svojstvima imaju i veće aktivnosti/efikasnosti.

Ukupna kiselost površine katalizatora, odnosno tip i broj kiselih centara, izgleda, igra (naj)značajniju ulogu za katalitičku aktivnost/efikasnost katalizatora na bazi ZrO₂ i za proces transesterifikacije biljnog ulja. Zbog spomenutog uticaja inkorporacije sulfata i/ili fosfata na kristalnu rešetku cirkonijum(IV)-oksida, udeo tetragonalne kristalne faze je u relaciji sa brojem, jačinom i vrstom (Bronštedovih i Luisovih) aktivnih kiselih centara na površini katalizatora, iako postoje i drugi uticaji na ukupnu katalitičku efikasnost [252].

Sa druge strane, rezultat da ukupna kiselost površine nije jedini faktor/svojstvo koje determiniše aktivnost katalizatora, najbolje se vidi na primeru primene katalizatora: PZ-A-500. Ovaj katalizator ima značajan udeo tetragonalne kristalne faze i poseduje

izvestan broj kiselih centara na površini. Uprkos tome, on ne pokazuje bitniju aktivnost u reakciji transesterifikacije. Uzorak SZ-H-700 ima mnogostruko manji udeo tetragonalne kristalne faze u odnosu na katalizator PZ-A-500, kao i mnogo manju vrednost H_0 koja ukazuje na nisku ukupnu kiselost površine, ukazujući na potencijalno (veoma) mali broj kiselih centara na površini. Ipak, i ovaj katalizator (SZ-H-700) je pokazao izvesnu minimalnu aktivnost u test reakcijama.

Stoga je očigledno da sve ispitivane fizičko-hemijske karakteristike katalizatora imaju uticaja na njegovu aktivnost/efikasnost u procesu transesterifikacije. Verovatno je da među nekim karakteristikama postoji i međusobni uticaj (sinergističko dejstvo). Kao i kod reakcija izomerizacije, u seriji sulfatima modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 , u zavisnosti od priorode prekursora, aktivnost u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, opada u nizu: SZ-C-T > SZ-A-T > SZ-N-T > SZ-H-T.

4.2.2.2. Uticaj molarnog odnosa metanol : ulje

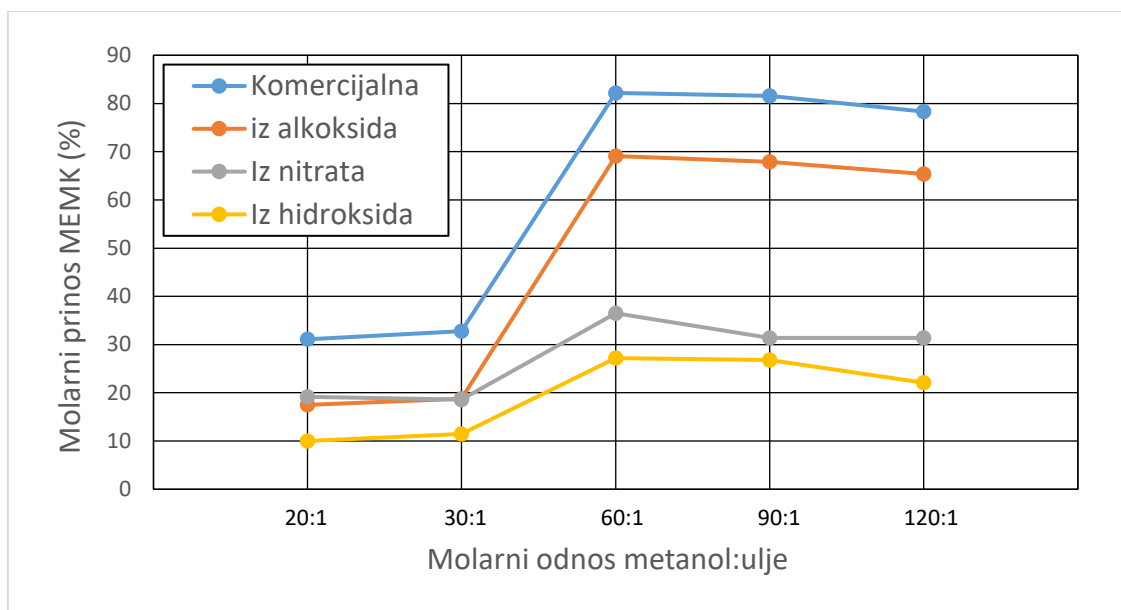
U reakciji transesterifikacije, stehiometrijski molarni odnos metanola prema (biljnom) ulju/(trigliceridima) je 3:1. Međutim, kako je reakcija reverzibilna, koristi se višak alkohola radi pomeranja ravnoteže u desno, odnosno u cilju povećanja konverzije reaktanata [260]. Kod primene bazno-katalizovanog procesa se obično koristi molarni odnos metanola prema ulju 6:1, ponekad, 9:1 [261-264]. Međutim, kako je u kiselo-katalizovanom procesu mehanizam drugačiji i reakcija se odvija oko 4000 puta sporije, molarni odnos metanola prema ulju se upotrebljava u drugačijem iznosu. Kod primene kiselo-katalizovanog procesa se obično koristi više metanola, pa je uobičajeni molarni odnos korišćen u literaturi (bio) 20:1, dok je izvestan broj autora koristio i daleko veće molarne odnose od 40:1 i/ili više [124, 265]. Iako se višak metanola iz ovog procesa reciklira i vraća u reakciju, te u tom smislu ne postoje gubici, u zavisnosti od dizajna samog reaktora, često se pri velikim viškovima metanola javljaju problemi pri njegovom izdvajanju, što umanjuje ekonomsku i ekološku vrednost procesa. Zato je povoljno koristiti što manju zapreminu (stehiometrijskog) viška metanola u reakciji.

Neki autori zagovaraju korišćenje što veće količine/zapremine metanola u procesu kiselo-katalizovane transesterifikacije radi ubrzavanja reakcije [266, 267]. Međutim, kako tačni/precizni mehanizmi ni direktne ni reverzibilne reakcije, pri korišćenju čvrstih kiselih katalizatora nisu u potpunosti određeni/prihvaćeni, pa tako nije

poznat ni korak koji određuje krajnju brzinu reakcije, kao ni da li metanol u njemu učestvuje, uticaju molarnog odnosa triglicerida/ulja prema metanolu u ovom istraživanju je dat izvestan značaj (ni test reakcije nisu pokazale jasnu vezu/korelaciju između brzine reakcije i količine/zapremine metanola u reakcionoj smeši).

Osim za pomeranje ravnoteže u pravcu proizvoda, višak metanola može biti koristan i za obnavljanje/(vid regeneracije/prečišćavanja) površine katalizatora u toku reakcije, jer ispire MEMK i glicerol sa njegove površine [268]. Na Slici 4.30., vidi se uticaj molarnog odnosa metanol : ulje na prinos MEMK u reakciji tranesterifikacije suncokretovog ulja uz korišćenje katalizatora na bazi ZrO_2 modifikovanog sulfatima, pri datim procesnim uslovima.

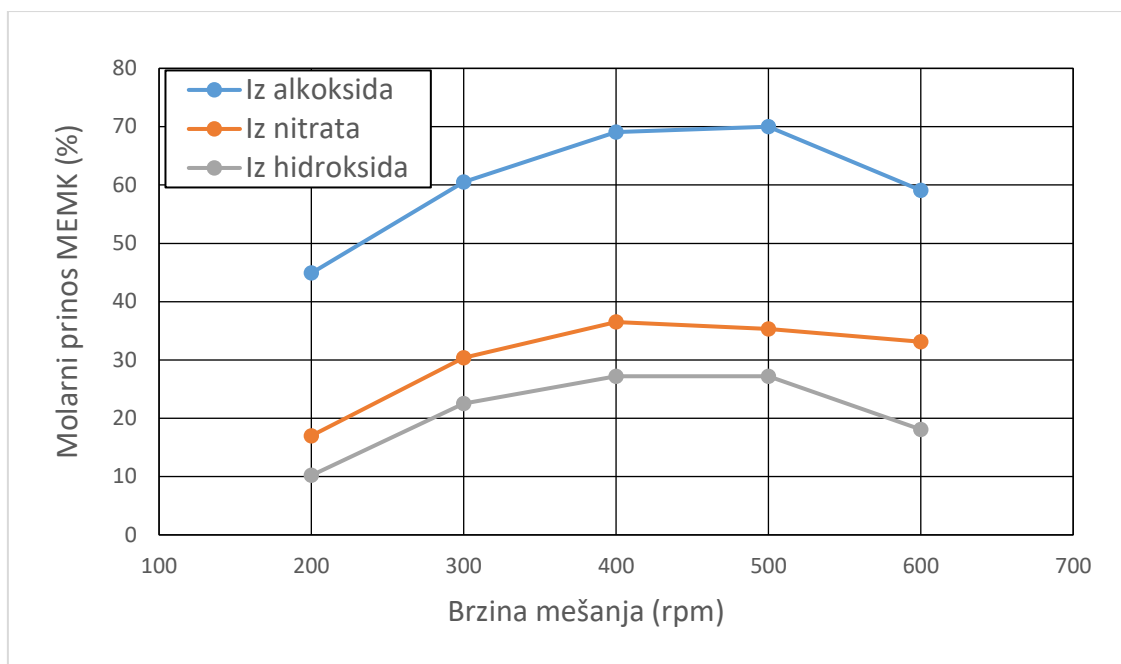
Jasno se vidi da za sve četiri vrste katalizatora tipa: SZ-C-T, SZ-A-T, SZ-N-T i SZ-H-T, povećanje količine/zapremine metanola ima pozitivan uticaj na prinos reakcije (MEMK), ali samo do dostizanja molarnog odnosa metanol:ulje od 60:1 (Slika 4.30.). Pri korišćenju viših molarnih odnosa dolazi do vida stagnacije ili čak blagog pada u konverziji (prinosu MEMK). Ovo je najverovatnije posledica suviše male koncentracije reaktanata/reaktanta u smeši, što umanjuje učestalost kontakata reaktanata na katalitički aktivnim centrima na katalizatoru, te otuda konverziju reaktanta. Slična smanjenja konverzija reaktanata sa povećanjem molarnog odnosa metanola prema ulju (preko određene granice) primećena su i u drugim istraživanjima [269, 270]. U poređenju sa istraživanjima sprovedenim primenom sličnih kiselih heterogenih katalizatora, u ovom istraživanju je korišćen/(ispitivan) nešto veći molarni odnos metanola prema ulju [269-272]. Treba međutim imati u vidu da se u pomenutim istraživanjima drugih autora, reakcija uvek odigravala pri nešto drugačijim uslovima (na povišenoj temperaturi i/ili pritisku, itd.), tj. pri drugačijim procesnim uslovima, nego u ovom istraživanju, te rezultati nisu (apsolutno) (u)poredivi.



Slika 4.30. Uticaj molarnog odnosa metanol:ulje na prinos MEMK u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, primenjeni katalizatori tipa: SZ-P-T (vreme reakcije 72h, T_k metanola, 1 bar, udeo katalizatora 10 mas. %)

4.2.2.3. Uticaj brzine mešanja

S obzirom na to da se metanol, ulje i katalizator nalaze u tri (različite) faze, mešanje je od velikog značaja za kontakt reaktanata sa površinom katalizatora. Pri (previše) sporom mešanju, kontakt između reaktanata i katalizatora usled potencijalnih difuzionih ograničenja, može da bude suviše mali, što usporava reakciju. Nasuprot tome, pri (previše) brzom mešanju, zbog suviše velike kinetičke energije (čestica) reaktanata, njihov kontakt sa površinom katalizatora ne omogućava ostvarivanje interakcija potrebnih za efektivni katalitički proces. Zato je određivanje optimalnog intenziteta/brzine mešanja od velikog značaja za efektivni transfer masa/(bilans masa), odnosno za projekciju (i eventualno postizanje) najbolje moguće konverzije reaktanata pri datim uslovima reakcije. U ovom istraživanju, korišćeno je mešanje na magnetnoj mešalici, a na Slici 4.31., prikazan je uticaj brzine mešanja na molarni prinos MEMK pri datim uslovima reakcije/parametrima procesa za primenu katalizatora opšteg tipa: SZ-P-T.



Slika 4.31. Uticaj brzine mešanja na prinos MEMK u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja, primenjeni katalizatori tipa: SZ-A-T, SZ-N-T i SZ-H-T (vreme reakcije 72h, T_k metanola, 1 bar, udeo katalizatora 10 mas.%)

Sa Slike 4.31. se vidi da nakon primene katalizatora sintetisanih iz nitrata i hidroksida (SZ-N-T i SZ-H-T), prinos MEMK iz reakcije raste do upotrebe brzine mešanja od 400 rpm, zatim dolazi do vida stagnacije odnosno blagog pada pri 500 rpm, praćenog uočljivijim padom pri intenzivnijem mešanju od 600 rpm. Kod primene katalizatora sintetisanog iz alkoksida, SZ-A-T (SZ-A-500), vidi se veoma malo povećanje konverzije reaktanta pri povećanju intenziteta mešanja sa 400 na 500 rpm, a zatim nagli pad pri upotrebi brzine mešanja od 600 rpm. Na osnovu ovih podataka, može se zaključiti da je optimalna brzina mešanja za primenu katalizatora opšteg tipa SZ-P-T i pri datim/primenjenim procesnim uslovima, 400 rpm.

Važno je napomenuti da brzina mešanja zavisi i od velikog broja mehaničkih, hemijskih i tehničkih parametara, kao što su: oblik posude/reaktora u kojoj se mešanje vrši, tipa mešalice (mehanička, magnetna, itd.), osobina konkretnog upotrebljenog ulja (u prvom redu, gustine i viskoznosti), veličine čestica katalizatora (prah, tablete, ekstrudati), itd. Zbog toga se u tematski sličnim istraživanjima, javljaju velike varijacije u objavljenim optimalnim brzinama mešanja, čak i kada je u pitanju srodni katalizator i slični uslovi izvođenja reakcije.

Za istraživanja korišćenja sulfatima modifikovanog ZrO_2 kao katalizatora u reakcijama transesterifikacije i esterifikacije, korišćene su uglavnom veće brzine mešanja od 400 rpm. Optimum od 600 rpm je preporučen za upotrebu katalizatora na bazi ZrO_2 u Parr-ovom reaktoru i pri drugačijim procesnim uslovima [272, 273], dok neki autori preporučuju brzinu od čak 1000 rpm [186]. Naravno, manja brzina mešanja znači i manji utrošak energije što doprinosi ekonomičnosti procesa.

S obzirom na važnost efikasnog kontakta faza, u okviru istraživanja koja su deo ove doktorske disertacije, izvršena su i ispitivanja ultrazvučnog mešanja reakcione smeše pri istim drugim procesnim uslovima. Rezultati ovih testova nisu ovde navedeni, zbog toga što su dali loše rezultate. Naime, pri ultrazvučnom mešanju, dobijene su vrednosti konverzije reaktanata koje su (mnogostruko) niže (nakon primene većeg broja katalizatora iz obe katalitičke serije: SZ-P-T i PZ-P-T) od onih koje su navedene na Slici 4.31., pri identičnim parametrima procesa transesterifikacije. Opisni razlog za navedeno je utvrđen vizuelnim praćenjem reakcione smeše i upoređivanjem njenog izgleda pri mešanju na magnetnoj mešalici i pri ultrazvučnom mešanju. Pri mešanju na magnetnoj mešalici, vidi se da je katalizator raspoređen prilično homogeno u celoj reakcionoj zapremini. Nasuprot tome, pri ultrazvučnom mešanju određene - primenjene frekvence i/ili snage, iako (verovatno) postoji mnogo bolji kontakt između dveju tečnih faza (metanola i ulja), veća količina katalizatora ostaje na dnu reakcionog suda, ne ostvaruje se kontakt između reaktanata i katalizatora (katalitički aktivnih centara). To može značiti da (cela) njegova površina (odnosno ranije pomenuti kiseli katalitički aktivni centri na njoj) ne bivaju kontaktirani tokom reakcije, već da jako mala konverzija reaktanta koja se dobija, potiče iz nekatalitičke/nekatalizovane reakcije i/ili minimalnog kontakta na granici površina faza katalizatora sa oba reaktanta.

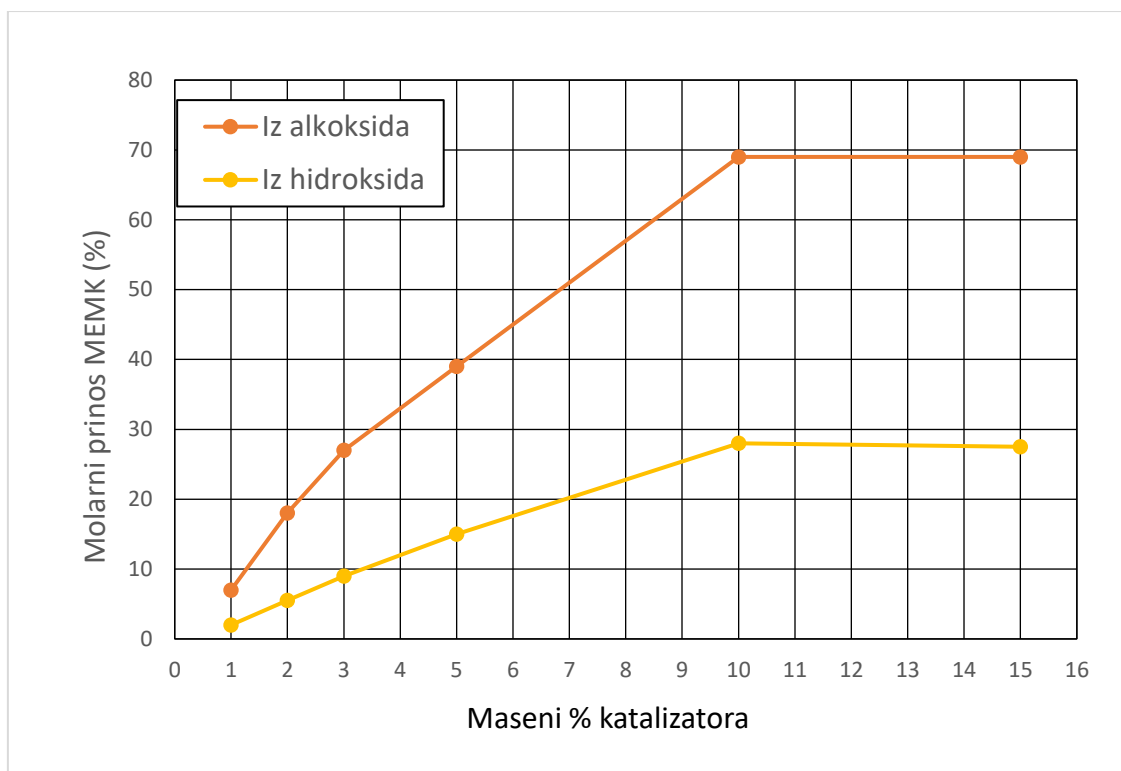
4.2.2.4. Uticaj količine/mase katalizatora

Maseni udeo katalizatora je važan parametar u reakciji transesterifikacije biljnog ulja metanolom nakon primene katalizatora na bazi sulfatima modifikovanog ZrO_2 . Kako se reakcija odvija na katalitički aktivnim centrima na površini katalizatora, veća količina katalizatora (maseni %) treba da obezbedi veći broj katalitički aktivnih centara, te time i da utiče na povećanje prinosa reakcije, kao i promenu/povećanje brzine reakcije. Iako heterogena priroda katalizatora omogućava njegovo lako izdvajanje iz reakcije radi

(eventualnog) ponovnog korišćenja, treba uzeti u obzir utrošak vremena i sredstava na njegovo čišćenje i (eventualnu) obradu pre ponovnog korišćenja u reakciji. Zato je važno odrediti/optimizovati minimalnu količinu katalizatora za postizanje odgovarajućeg željenog prinosa (konkretne) reakcije/procesa.

Bazni katalizatori (homogeni i/ili heterogeni) obično se koriste u masenom procentu/udelu od 1-2 %. Homogeni kiseli katalizatori se koriste u (nešto) većem udelu/procentu. Ranija istraživanja ZrO_2 kao katalizatora u transesterifikaciji koriste veoma širok raspon masenog procentualnog udela katalizatora u procesu (1-10%), što je i razumljivo uzevši u obzir razlike u osobinama konkretnog (ispitivanog) katalizatora i parametrima procesa [252, 273, 274].

Slika 4.32. pokazuje uticaj masenog procentualnog udela katalizatora na prinos MEMK u ispitivanoj reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja. Jasno se vidi da se maksimum prinosa MEMK dostiže pri korišćenju 10 mas. % katalizatora (SZ-A-T i SZ-H-T), posle čega povećanje količine/mase katalizatora nema pozitivan uticaj na prinos, što je verovatno posledica dostizanja ravnoteže u ovom složenom sistemu. Treba uzeti u obzir i mogućnost pojave ograničenja u transferu mase, tj. iako je katalizator u obliku finog praha, pri povećanju masenog procentualnog udela katalizatora u reakcionoj smeši su primećene izvesne promene, npr. promena boje, gubitak homogenog izgleda smeše (uprkos bržem/intenzivnijem mešanju) i lepljenje/(dislokacija) katalizatora za/na zidove suda.



Slika 4.32. Uticaj masenog procentualnog udela katalizatora na molarni prinos MEMK nakon primene katalizatora: SZ-A-T i SZ-H-T (vreme reakcije 72h, Tk metanola, 1 bar, molarni odnos metanola prema ulju 60:1)

4.2.2.5. Uticaji udela slobodnih masnih kiselina i vode

Tradicionalni proces proizvodnje/dobijanja biodizela transesterifikacijom uz korišćenje homogenih baznih katalizatora (najčešće NaOH) veoma je osetljiv na prisustvo slobodnih masnih kiselina (SMK) i vode [275]. Slobodne masne kiseline reaguju sa NaOH dajući sapune i vodu (Slika 4.33.):

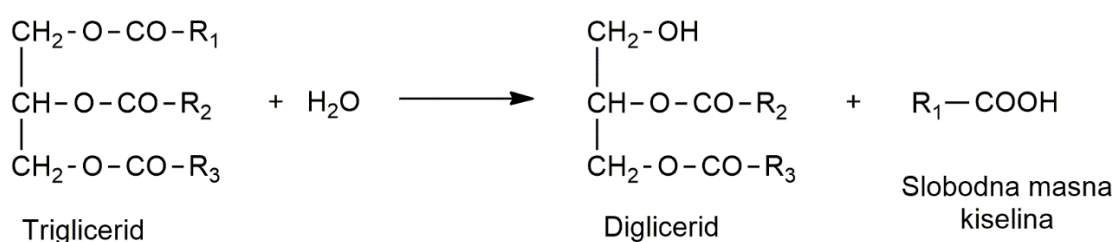


Slika 4.33. Reakcija između SMK i NaOH kao homogenog baznog katalizatora

Na ovaj način, ukoliko su prisutne u sistemu/reakcionoj smeši SMK utiču na smanjenje količine katalizatora dostupnog za reakciju transesterifikacije i nepovoljno

utiču na prinos reakcije, a kako sa proizvodima reakcije mogu da stvore emulzije i gelove i da uzrokuju formiranje pene, u velikoj meri otežavaju razdvajanje faza iz reakcione smeše [276-279]. Sve ovo dovodi do smanjenja efikasnosti i povećanja cene izvođenja procesa transesterifikacije.

Pojedina (biljna) ulja u sebi sadrže veće količine/zapremine vode, a ona može nastati i u toku procesa proizvodnje biodizela, ukoliko ulje sadrži velike/veće količine SMK (Slika 4.33.). Voda reaguje sa trigliceridima, pri čemu nastaju SMK na sledeći način (Slika 4.34.):



Slika 4.34. Reakcija između ulja i vode

Jasno je da je i prisustvo vode nepoželjno, jer takođe (na kraju) dovodi do formiranja sapuna koji uzrokuju već pomenute probleme.

Da bi se tečne baze mogle industrijski efikasno koristiti u procesu transesterifikacije, sadržaj SMK i vode u ulju mora da budu ispod određenih granica [280]. U literaturi su navedeni različiti maksimumi SMK i vode [281-283], a najčešći su [284]:

- 2,5 mas. % SMK
- 1000 ppm vode.

Napred navedene uslove za korišćenje zadovoljavaju samo: komercijalna rafinisana ulja (suncokretovo, sojino, iz uljane repice, itd.). Najjeftinije sirovine, kao što su: upotrebljavana ulja, životinjske masti, kao i neka druga ulja, koja se ne koriste u ishrani (npr. ulje mekinja pirinča) sadrže mnogo veće količine SMK i vode [285]. Zato je sve potrebija/poželjnija upotreba heterogenih kiselih katalizatora koji nisu osetljivi na visoke sadržaje SMK i vode [124], i to:

- za esterifikaciju prisutnih SMK, kao pretkorak tradicionalnoj - homogeno katalizovanoj transesterifikaciji,

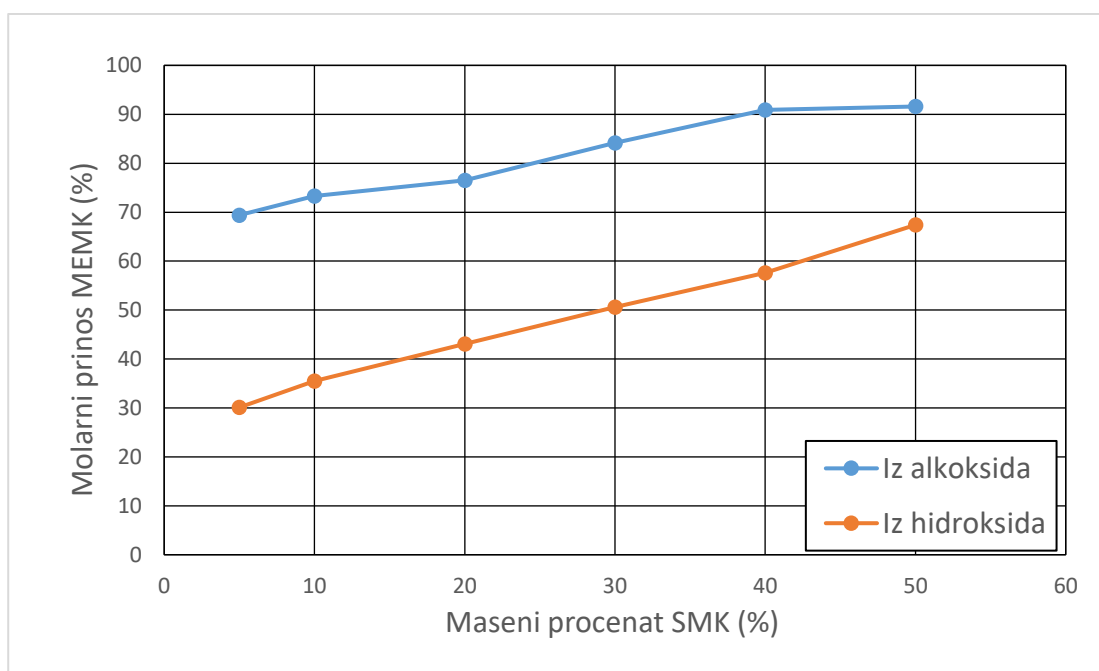
- za simultanu esterifikaciju SMK i transesterifikaciju triglicerida u heterogeno katalizovanom procesu na kiselom katalizatoru.

Sve ove činjenice važne su u kontekstu razmatranja rezultata izvođenja reakcije transesterifikacije ulja bogatih SMK i vodom.

4.2.2.5.1. Uticaj udela slobodnih masnih kiselina

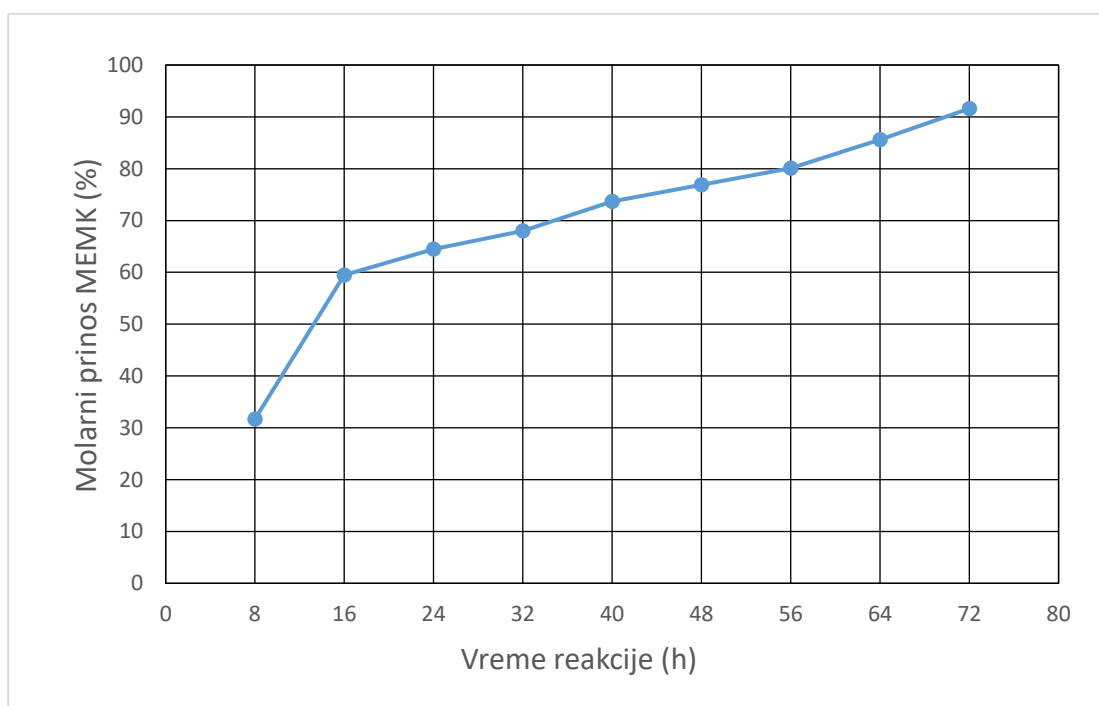
Postoji određen broj istraživanja na temu simultane transesterifikacije triglicerida i esterifikacije SMK, primenom katalizatora na bazi sulfatima modifikovanih ZrO_2 i sličnim katalizatorima, mada u svakom od njih postoje značajne razlike ili u parametrima reakcije/procesa ili u sintezi/prirodi/karakteristikama katalizatora, u odnosu na postavku eksperimenta iz ovog istraživanja [201, 272, 273, 286].

Uticaj masenog procentualnog udela SMK na prinos MEMK pri zadatim reakcionim uslovima je prikazan na Slici 4.35., dok Slika 4.36. prikazuje promenu prinosa MEMK u toku reakcije.



Slika 4.35. Uticaj masenog udela SMK (mas. %, oleinske kiseline) na molarni prinos MEMK (%) nakon primene katalizatora opšteg tipa: SZ-A-T i SZ-H-T parametri procesa: vreme reakcije 72h, Tk metanola, 1 bar, molarni odnos metanola prema ulju 60:1

Kao što se vidi sa Slike 4.35., sa povećanjem sadržaja SMK, dolazi do povećanja prinosa MEMK reakcije, pa je tako kod primene katalizatora tipa: SZ-A-T, pri sadržaju SMK od 5% dobijeni prinos MEMK samo 69,4%, dok se on za sadržaj SMK od 50% masenih povećava na čak 92%, zbog izvođenja paralelnih/istovremenih reakcija transesterifikacije i esterifikacije. S obzirom da je prinos transesterifikacije rafinisanog suncokretovog ulja, koje sadrži zanemarljive količine SMK samo 69,1%, jasno je da SMK zapravo imaju izražen (pozitivan) uticaj na konverziju reaktanata u ovde testiranoj reakciji.



Slika 4.36. Promena molarnog prinosa MEMK (%) tokom vremena procesa (h) – reakcioni tok pri masenom udelu SMK od 50 %, pri parametrima procesa: vreme reakcije 72h, Tk metanola, 1 bar, molarni odnos metanola prema ulju 60:1

I drugi autori su došli do rezultata koji potvrđuju da prisustvo SMK u smeši triglicerida ima pozitivan uticaj na konverziju reaktanata pri korišćenju srodnih/sličnih katalizatora [201, 273]. Međutim, treba napomenuti da je u ovom istraživanju taj uticaj daleko izraženiji i to pri (daleko) većem masenom udelu SMK i nižim temperaturama procesa, ali pri dosta dužem vremenu reakcije. Najpribližnije našem rezultatu je istraživanje izvesne grupe autora [286] u kome se koristi sulfatima modifikovan ZrO_2 kao katalizator, modifikovan sa HCl, čija primena na mnogo višoj temperaturi reakcije

(od 120 °C), daje nepromenjenu konverziju reaktanata (100%) pri udelu SMK od 40%, ali kada udeo SMK dostigne 50%, konverzija reaktanata naglo pada na 82%, dok u ovom istraživanju, konverzija reaktanata i pri udelu SMK od 50 %, nastavlja rast (Slika 4.35.).

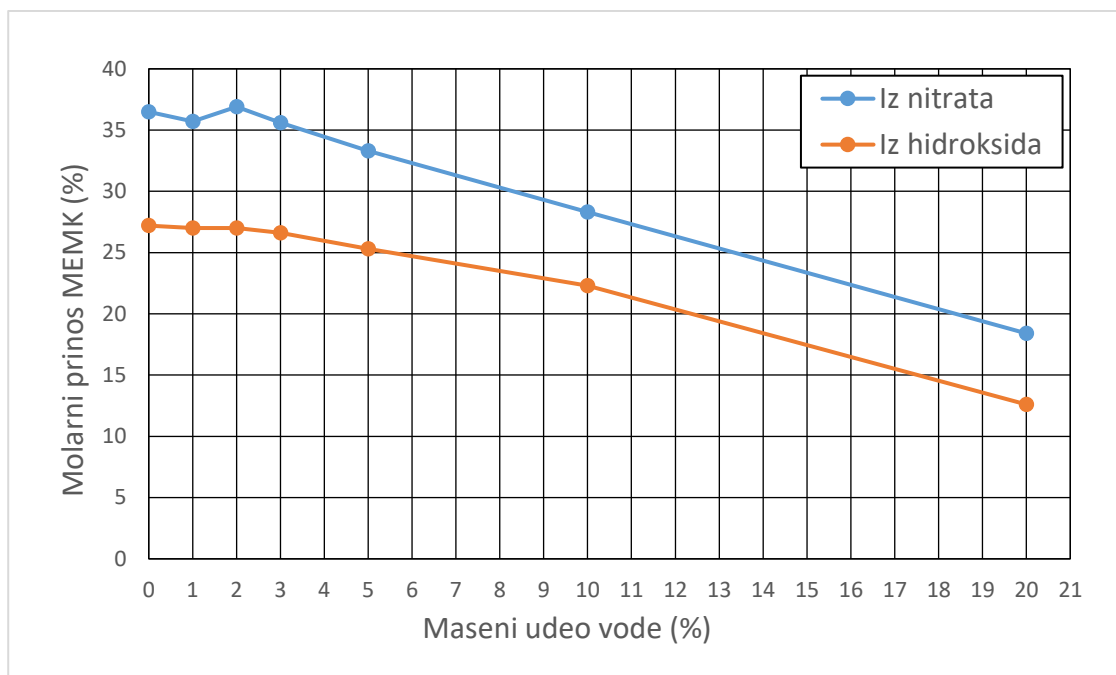
Na Slici 4.36. je primetan nagli porast konverzije reaktanta u prvih 16 h reakcije, dok je posle tog vremena, porast molarnog prinosa MEMK blaži, a slična pojava, primećena je i u istraživanjima simultane konverzije triglicerida i SMK sličnim/srodnim katalizatorima, od strane drugih autora [201, 272, 273, 286].

Esterifikacija je ravnotežna reakcija u kojoj SMK reaguju sa metanolom u molarnom odnosu 1:1. Kako se u ovde testiranoj reakciji ima 60 puta veća količina/zapremina metanola, može se pretpostaviti da je ravnoteža jako pomerenjena udesno, odnosno da je konverzija SMK u MEMK, visoka. Slična visoka konverzija oleinske kiseline u prisustvu triglicerida (iz sojinog ulja), uz pomoć kiselih katalizatora, već je dostignuta u nekim ranijim istraživanjima [287].

S obzirom na to da je esterifikacija brža reakcija od transesterifikacije [287], može se pretpostaviti da se u ovde ispitivanom procesu, pri primenjenim procesnim paramterima, u početku obe reakcije odvijaju simultano, a prinos MEMK se bitnije povećava dok se ne izvrši konverzija prisutnih SMK, dok posle toga, povećanje prinosa MEMK potiče skoro isključivo iz reakcije transesterifikacije triglicerida i metanola. Voda koja se oslobađa kao posledica reakcije između SMK i metanola reaguje sa trigliceridima oslobađajući ponovo SMK, a one zbog viška metanola verovatno odmah reaguju dajući ponovo MEMK. Do sličnih zapažanja, došli su i drugi istraživači [201, 287].

4.2.2.5.2. Uticaj udela vode

Kao što se vidi iz prethodnih naslova, uticaj SMK i uticaj vode na prinos MEMK su povezani. Uticaj prisustva vode na prinos MEMK u testiranoj reakciji se može videti na Slici 4.37.



Slika 4.37. Promena molarnog prinosa MEMK (%) sa povećanjem masenog udela vode (%) nakon primene katalizatora tipa: SZ-N-T i SZ-H-T, pri procesnim parametrima: vreme reakcije 72h, T_k metanola, 1 bar, molarni odnos metanola prema ulju 60:1

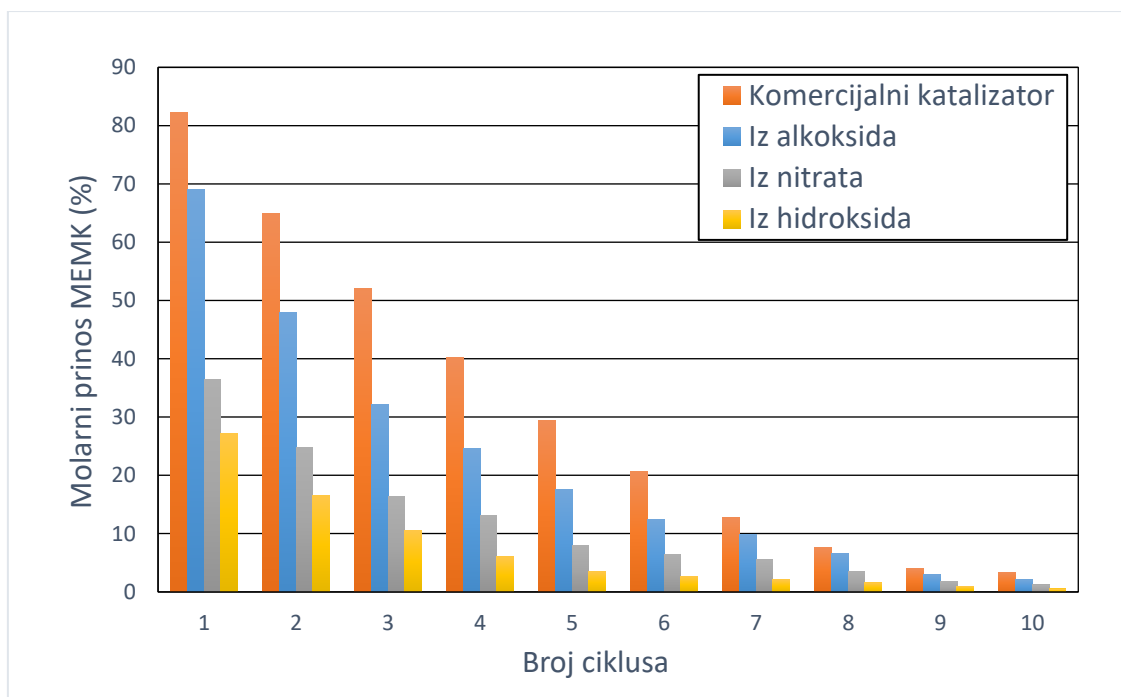
Sa Slike 4.37. se vidi da pri prisutnom masenom udelu vode do 4 %, nema značajnijeg negativnog uticaja na konverziju reaktanata. Usled prisustva masenog udela vode od 5%, konverzija reaktanata se značajnije smanjuje. Ovo je verovatno posledica pomeranja ravnoteže reakcije vode i triglicerida (Slika 4.34.) ka formiranju SMK. Uprkos velikoj količini/zapremini metanola koja SMK ubrzano konvertuje u MEMK, pri visokim količinama/zapreminama vode, SMK verovatno nastaju veoma brzo, pa je možda čak i velika zapremina metanola nedovoljna da kompenzuje ovaj efekat. Jednako je moguć i negativan uticaj vode na sam katalizator, jer suviše velika količina/zapremina vode može dovesti do deaktivacije kiselih katalitički aktivnih centara i time smanjenja aktivnosti katalizatora [288].

Katalizatori tipa: SZ-A-500/SZ-C-500/SZ-N-500 pokazuju visoku otpornost na visok sadržaj vode, kao i relativno visoku aktivnost u prisustvu velikih količina SMK, u odnosu na slične katalizatore koji su ranije ispitivani [269]. Istraživanja reakcija transesterifikacije praćene procesom esterifikacije (zbog visokog prisustva SMK), kao i odvijanju ovih procesa/reakcija u prisustvu značajnih zapremina vode, katalizovanih katalizatorima na bazi ZrO_2 modifikovanih različitim kiselinama, potvrdila su otpornost ovog tipa katalizatora (neznatan pad konverzije reaktanata) na prisustvo SMK i vode. Katalizator baziran na ZrO_2 modifikovan sa $HClSO_4$ je pokazao pad aktivnosti od 6% pri reakciji transesterifikacije u prisustvu 5 mas. % vode, što je nešto veći pad aktivnosti u odnosu na pad u istoj reakciji tokom/nakon primene katalizatora tipa SZ-P-T ispitivanih u ovom istraživanju [201, 272, 273, 286].

4.2.2.6. Testiranje katalizatora u ciklusima i regeneracija katalizatora

Najvažnije prednosti heterogenih katalizatora su lako izdvajanje iz smeše produkata i mogućnost ponovne upotrebe u industrijskom procesu [289]. Da bi se čvrsti katalizator vratio u reakciju, najčešće je potrebna određena obrada/tretman, koja treba da bude što jednostavnija i jeftinija. U ovom istraživanju, ispitivana je mogućnost ponovne upotrebe katalizatora bez dodatne obrade (samo pranje i sušenje), kao i mogućnost regeneracije katalizatora koja je uključivala ili samo ponovnu kalcinaciju, ili i ponovnu ugradnju sulfata i ponovnu kalcinaciju.

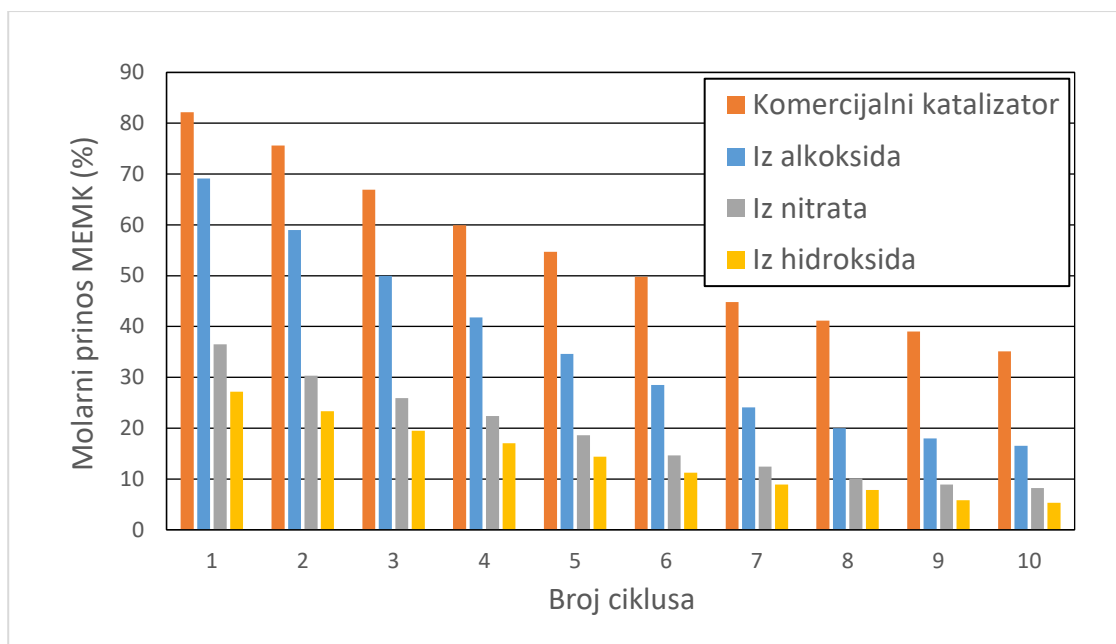
Prinosi MEMK u reakcijama u kojima je izvršeno testiranje katalizatora u ciklusima bez dodatne obrade (samo pranje i sušenje) u zavisnosti od broja reakcionih ciklusa prikazani su na Slici 4.38. Slika 4.39. prikazuje prinose MEMK pri regeneraciji katalizatora na pomenuti način, dok Slika 4.40. poredi pad aktivnosti katalizatora (odnosno pad prinosa MEMK) pri ispitivanju rada u ciklusima i regeneraciji. Prinosi MEMK nakon regeneracije katalizatora procedurom ponovne ugradnje sulfata i rekalcinacije, nisu dati, jer ni u desetom ciklusu nije došlo do značajnog pada prinosa.



Slika 4.38. Testiranje katalizatora u ciklusima: Molarni prinos MEMK (%) u zavisnosti od broja ciklusa, primenjeni katalizatori tipa: SZ-P-T, pri zadatim procesnim parametrima: vreme reakcije 72h, T_k metanola, 1 bar, molarni odnos metanola prema ulju 60:1

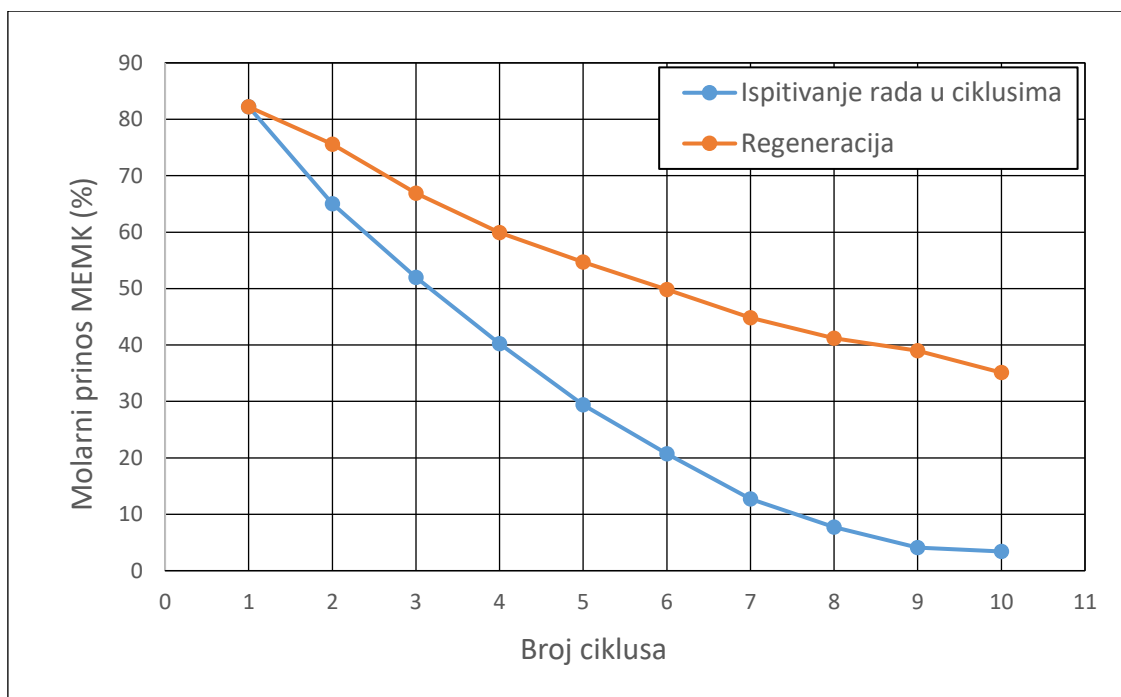
Na Slici 4.38. se vidi da je primena svih katalizatora tipa: SZ-P-T, tokom dužeg rada u ciklusima, već u drugom ciklusu, rezultirala značajnim gubitkom aktivnosti. Pad aktivnosti do oko 20% u odnosu na prvi ciklus je uočen kod primene svih katalizatora. I u trećem ciklusu vidi se približan pad aktivnosti od oko 18%, ovaj trend se nastavlja, pa se već u četvrtom ciklusu beleži aktivnost katalizatora manja od 50 % u odnosu na prvi ciklus, dok je aktivnost u desetom ciklusu zanemarljiva (Slika 4.38.).

Slika 4.39. pokazuje da se pri regenerisanju katalizatora ponovnom kalcinacijom tokom rada takvog katalizatora u drugom ciklusu, aktivnost smanjuje za samo (oko) 10 %, u trećem za oko 19 %, a aktivnost pada na 50 % od originalne/početne tek u osmom ciklusu. Regeneracija katalizatora očigledno je dala pozitivne rezultate u smislu više aktivnosti katalizatora, što se najbolje vidi sa Slike 4.40. Postoji nekoliko istraživanja vezanih za deaktivaciju srodnog katalizatora koja su dala vrlo različite rezultate [194, 195, 201, 272, 290], što može biti posledica razlika u prirodi korišćenog prekursora, metodi sinteze katalizatora (samim time i fizičko-hemijskim osobinama katalizatora) i različitim procesnim uslovima reakcije.



Slika 4.39. Regeneracija katalizatora: Molarni prinos MEMK (%) u zavisnosti od broja ciklusa, primenjeni katalizatori tipa: SZ-P-T, pri zadatim procesnim parametrima: vreme reakcije 72 h, T_k metanola, 1 bar, molarni odnos metanola prema ulju 60:1

Postoji i nekoliko objašnjenja za razloge deaktivacije katalizatora: *deaktivacija zbog uticaja polarnih jedinjenja* na katalitičke aktivne centre [194, 284], koja je u ovom istraživanju verovatno mala, jer se odnosi na prisustvo i uticaj vode (u mnogo manjoj meri na metanol, uprkos njegovoj većoj korišćenoj količini/zapremini), pa se značajni pad aktivnosti kod ispitivanja katalizatora u ciklusima (tokom dužeg radnog ciklusa-veka) ne može pripisati (samo) ovom efektu. Kalcinacija koja je primenjena kod regeneracije bi trebalo da ukloni jedan deo ovih polarnih jedinjenja sa površine katalizatora i vrati deo njegove aktivnosti [194]. U ovom istraživanju se opisano tokom regeneracije katalizatora kalcinacijom verovatno dešava imajući u vidu da regeneracija daje pozitivne rezultate (Slika 4.40.).



Slika 4.40. Poređenje molarnog prinosa MEMK (%) pri ispitivanju rada u ciklusima i regeneraciji u zavisnosti od broja ciklusa, primenjen katalizator: SZ-C-500, pri zadatim procesnim uslovima: vreme reakcije 72h, Tk metanola, 1 bar, molarni odnos metanola prema ulju 60:1

Popunjavanje/blokiranje pora je takođe navedeno kao razlog deaktivacije katalizatora tokom rada u povećanom broju ciklusa [201], imajući u vidu dimenzije i zapreminu pora katalizatora primenjenih u ovom istraživanju moglo bi da ima izvesnog manjeg uticaja na deaktivaciju katalizatora.

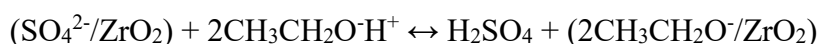
U ranije objavljenom istraživanju [195] i u slučaju ispitivanja rada katalizatora u ciklusima/tokom dužeg rada i regeneracije dobijeni su lošiji rezultati, a kao razlog deaktivacije navedeno je *stvaranje naslaga/depozita ugljenika*, koje se uklanjaju kalcinacijom [106, 291-293]. Imajući u vidu procesne parametre primenjene u ovom istraživanju, ovakav način deaktivacije katalizatora, može imati doprinos na ukupnu deaktivaciju katalizatora.

Još jedan, donekle kontraverzan razlog deaktivacije sulfatima modifikovanog katalizatora na bazi ZrO_2 je gubitak/odvajanje sulfata, odnosno izdvajanje sulfatnih aktivnih grupa sa površine katalizatora. Naime, mnogi autori tvrde da je ovaj katalizator pri uslovima reakcije dobijanja biodizela stabilan, te da ovaj efekat zapravo ne postoji

[139, 201, 289, 294]. Da bi ispitali da li se i u kolikoj meri u ovde testiranim reakcijama odvijalo izdvajanje sulfata, izvršeni su posebni testovi na ovu temu.

4.2.2.7. Izdvajanje sulfata iz/sa površine katalizatora

Izvestan broj naučnika koji se bavi istraživanjima upotrebe sulfatima modifikovanog ZrO₂ kao katalizatora u različitim industrijskim procesima iznosi teoriju da se sulfatne grupe u toku reakcija (uključujući i transesterifikaciju) izdvajaju sa površine katalizatora [195, 201, 295]. Pretpostavlja se da je mehanizam izdvajanja SO₄²⁻ pod uticajem metanola sa površine katalizatora, sledeći [201]:



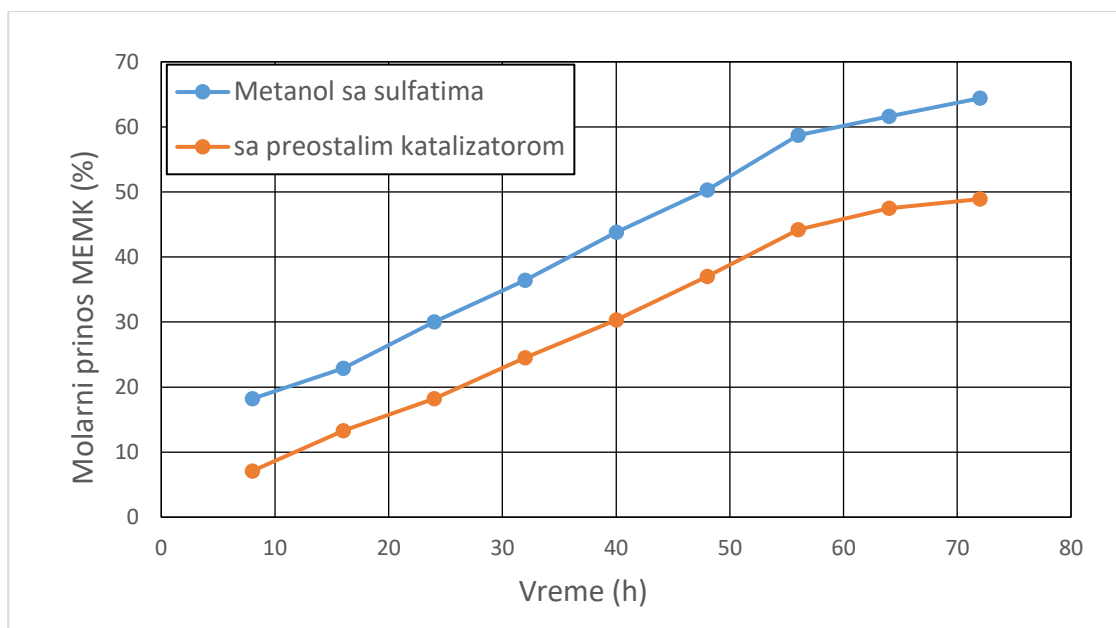
Dolazi dakle do oslobađanja sumporne kiseline, koja je aktivan katalizator pri datim reakcionim uslovima, pa se, moguće je, reakcija nastavlja/(odvija) u određenoj meri i homogenim mehanizmom.

Da bi se utvrdilo u kolikoj meri/(udelu) se sulfatne grupe odvajaju/izdvajaju sa površine katalizatora, a time i u kolikoj meri se reakcija odvija homogenim mehanizmom (slično reakciji katalizovanoj tečnim kiselinama), obavljena su posebna testiranja, o kojima je diskutovano u ovom poglavlju/naslovu. Naime, odabrani uzorak sulfatima modifikovanog ZrO₂ katalizatora (SZ-C-500) je izmešan sa količinom/zapreminom metanola, identičnom onoj pri kojoj je izvedena reakcija (kada je upotrebljavan optimalni molarni odnos metanola prema ulju od 60:1), uz optimalni maseni udeo katalizatora od 10%. Ovakva smeša je postavljena na tzv. reakcioni set-up/laboratorijski (improvizovani) reaktor, identičan onom na kojem su obavljena ostala testiranja/ispitivanja reakcije transesterifikacije, i ostavljena da se meša na temperaturi ključanja metanola (utvrđena optimalna brzina mešanja za reakciju transesterifikacije i optimalno vreme procesa od 72 h). Nakon izvedenog, opisanog procesa, katalizator je odvojen od metanola. Za katalizator i metanol posle ovako izvedenog kontaktiranja, u daljem tekstu se koriste termini "kontaktirani katalizator" i "kontaktirani metanol", respektivno.

Na Slici 4.41., prikazan je prinos MEMK za reakciju "kontaktiranog metanola" sa optimizovanom količinom/zapreminom suncokretovog ulja (bez katalizatora!), pri

utvrđenim optimalnim procesnim parametrima reakcije transesterifikacije. Na Slici 4.41., takođe je prikazan i prinos MEMK za reakciju "kontaktiranog katalizatora" u standardnoj reakciji transesterifikacije sa metanolom i suncokretovim uljem (takođe pri utvrđenim optimalnim uslovima/parametrima reakcije).

Sa Slike 4.41. se vidi da je u reakciji "kontaktiranog katalizatora" sa uljem i metanolom, prinos MEMK sličan prinosu iz reakcije na identičnom katalizatoru (SZ-C-500) tokom (njegovog) drugog radnog ciklusa (Slika 4.38.). Sa Slike 4.41. se vidi da ovde nazvan "kontaktirani metanol" zapravo pokazuje veću aktivnost (veću konverziju reaktanata) u odnosu na "kontaktirani katalizator", što ukazuje na verovatno prisustvo/sadržaj značajnog udela sulfata u "kontaktiranom metanolu". Ovo pokazuje da se deaktivacija katalizatora zaista, u velikoj meri, dešava zbog odvajanja/izdvajanja sulfatnih grupa sa površine katalizatora u toku reakcije/procesa. Zanimljiv je i sličan izgled (trend) obe krive na Slici 4.41., a posebno s obzirom na to da jedna reakcija predstavlja homogeno-, a druga heterogeno-katalizovan proces. Ovo ukazuje na moguću sličnu katalizu i/ili kinetiku homogeno- i heterogeno-katalizovane reakcije, iako treba uzeti u obzir i mogućnost daljeg/dodatnog izdvajanja sulfata sa "kontaktiranog katalizatora". Nakon prvog određivanja reakcionog prinosa (posle 8 h reakcionog toka), vidi se da "kontaktirani metanol" pokazuje (značajno) višu aktivnost u odnosu na "kontaktirani katalizator".

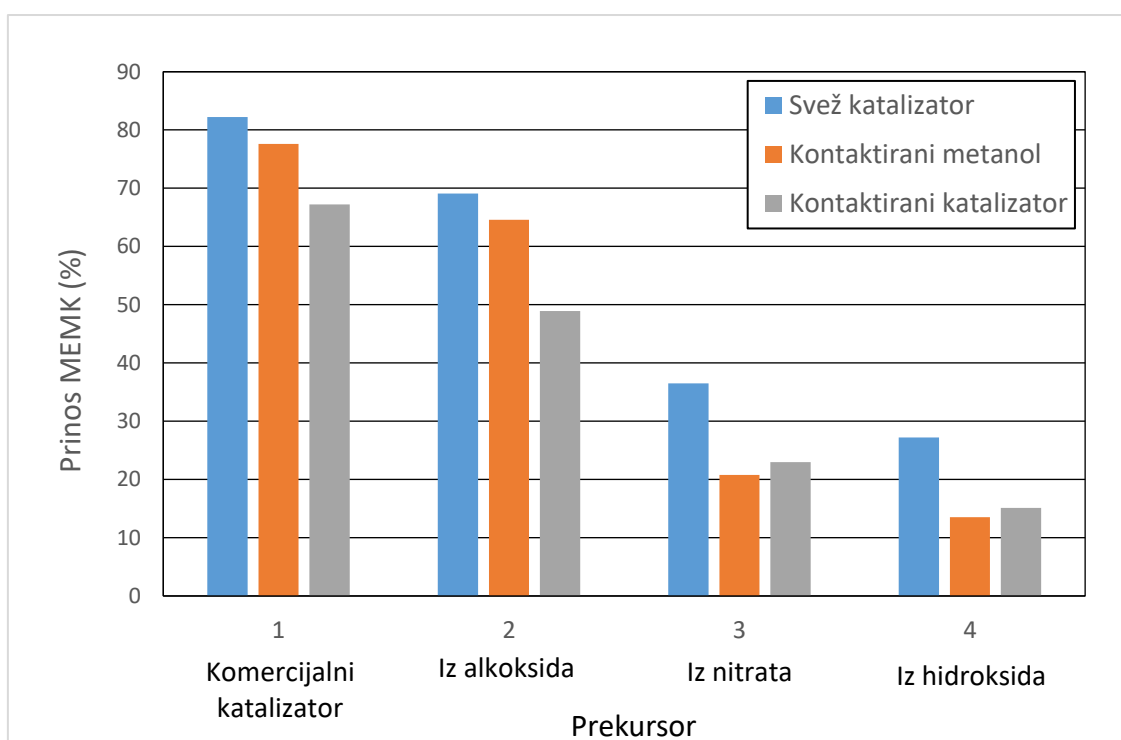


Slika 4.41. Promena molarnog prinosa MEMK (%) sa vremenom (tok reakcije) za: smešu ulja i kontaktiranog metanola, i smešu ulja i metanola sa preostalim katalizatorom, pri optimizovanim procesnim parametrima: Tk metanola, 1 bar, molarni odnos metanola prema ulju 60:1, katalizator tipa: SZ-C-500

Iz dosadašnjih razmatranja/diskusije, moglo bi se pretpostaviti da se u ovde ispitivanoj reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom, na sulfatima modifikovanim katalizatorima na bazi ZrO_2 , odvija i homogena i heterogena kataliza. Dakle, delom se reakcija između triglicerida i metanola odigrava na kiselim katalitički aktivnim centrima na površini ZrO_2 , dok je delom reakcija katalizovana i homogenom katalizom, koja je moguća zbog izdvajanja sulfata sa površine katalizatora.

Na Slici 4.42. su prikazana poređenja prinosa MEMK za reakcije transesterifikacije pri optimalnim procesnim parametrima u kojima je korišćen neupotrebljavan katalizator (SZ-C-500, ovde označen kao "svež katalizator"), "kontaktirani metanol" i "kontaktirani katalizator". Vidi se da je, kada je korišćen "kontaktirani katalizator", prinos reakcije sličan prinosu iz reakcije na "svežem katalizatoru" u drugom radnom ciklusu pri testiranju rada u ciklusima (Slika 4.38.), dok je prinos MEMK pri upotrebi "kontaktiranog metanola" (uglavnom) nešto viši, tačnije viši kada se koriste katalizatori: SZ-C-500 i SZ-A-500. Ovo je u saglasnosti sa pomenutom teorijom/diskusijom da se kataliza verovatno odvija i heterogenim i

homogenim mehanizmom. Visok prinos iz reakcije pri upotrebi "kontaktiranog metanola" (Slika 4.42.) ukazuje da sulfati, moguće je, nisu adekvatno ugradjeni ili nisu vezani jakim vezama za površinu/u zapreminu katalizatora, pa izvestan maseni udeo sulfata, prelazi u tečnu fazu/(reakcionu sredinu). Ovo utiče na smanjenje aktivnosti katalizatora, ali ne dovodi do potpune deaktivacije, što se vidi iz dobijenih rezultata. U sličnim ispitivanjima iz literature, dobijeni su rezultati vezani za izdvajanje sulfata sa površine sulfatima modifikovanih ZrO_2 katalizatora, koji su uporedivi sa ovde izloženim [195, 201, 295].



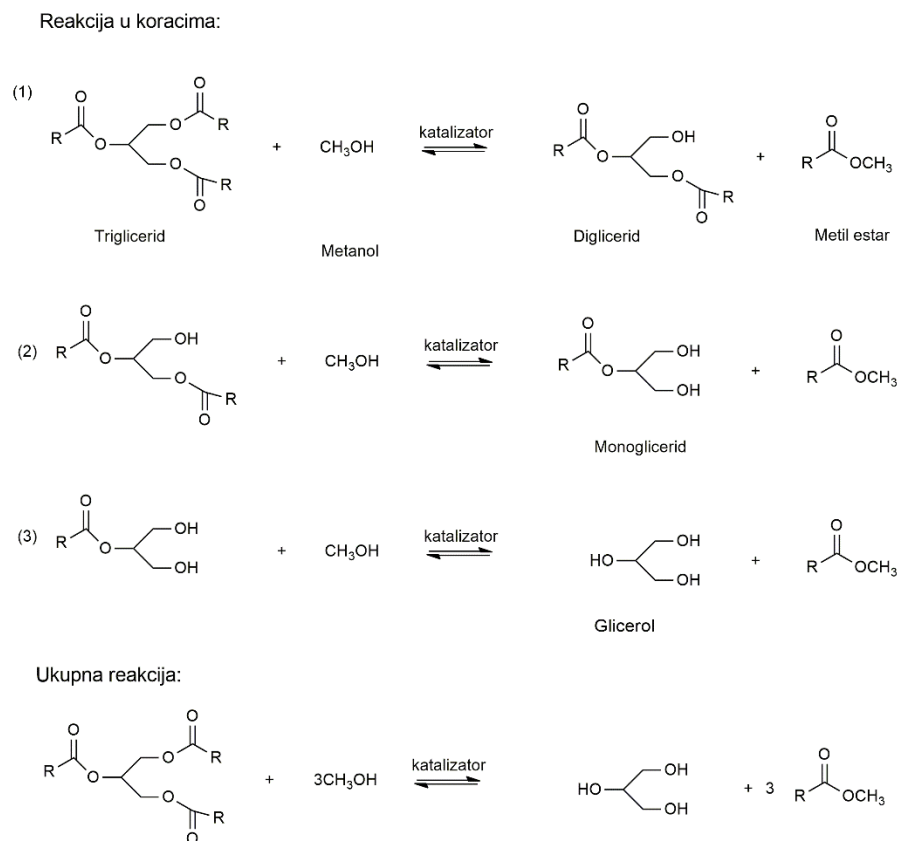
Slika 4.42. Molarni prinos MEMK (%) za: svež katalizator, smešu ulja i "kontaktiranog metanola" i smešu ulja i metanola sa "kontaktiranim katalizatorom", pri optimalnim uslovima reakcije: vreme reakcije 72 h, refluks/Tk metanola, 1 bar, molarni odnos metanola prema ulju 60:1, katalizatori opšteg tipa: SZ-P-T

4.2.2.8. Kinetika reakcije transesterifikacije

Za određivanje kinetike reakcije, korišćeni su već pomenuti optimizovani uslovi/parametri reakcije, a to su: maseni udeo katalizatora od 10%, molarni odnos metanola prema ulju od 60:1, brzina mešanja od 400 rpm, temperatura ključanja metanola. Vreme praćenja reakcionog toka je takođe standardno, odnosno 72 h. Kinetika je praćena za upotrebu najaktivnijih katalizatora, a to su oni koji su sintetisani/aktivirani/kalcinisani na temperaturi od 500 °C, iz različitih prekursora: SZ-C-500, SZ-A-500, SZ-N-500, SZ-H-500.

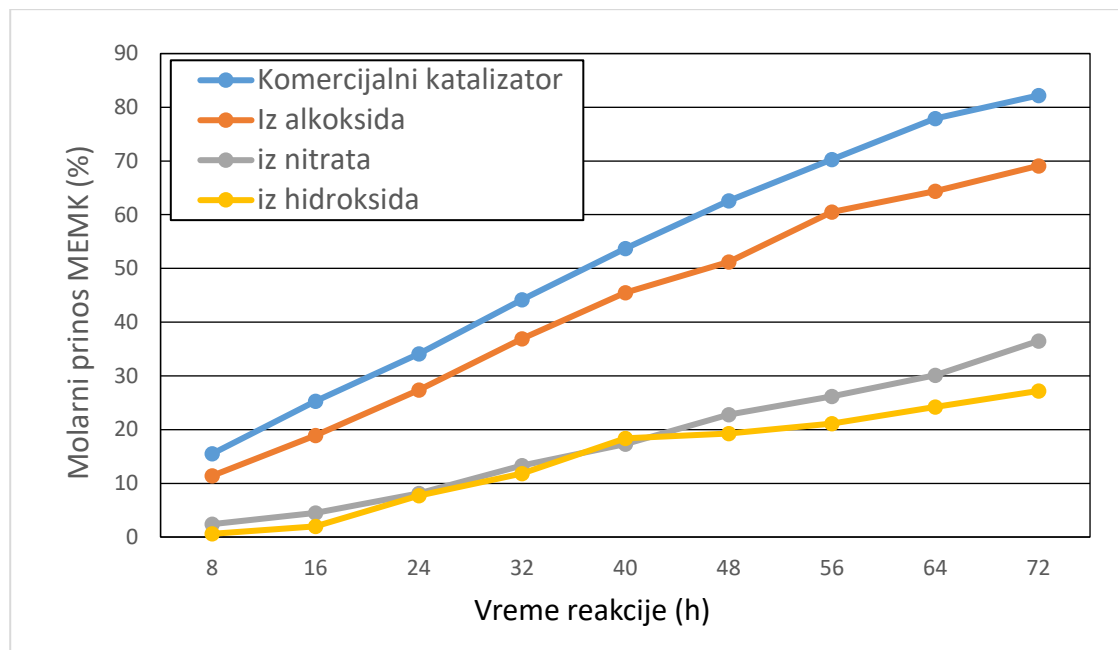
Određivanje kinetike transesterifikacije heterogenim katalizatorima (bilo kiselim ili baznim) je otežano činjenicom da postoji samo manji broj (jednoznačnih) istraživanja i informacija koje se odnose na mehanizam ovih reakcija. Mehanizam heterogene katalize se najčešće upoređuje i smatra sličnim sa mehanizmom homogene katalize, te u ovom slučaju, kada su u pitanju kiseli katalizatori, reakcije se verovatno odvijaju na Bronstedovim kiselim centrima [124, 252, 296].

Složenosti procesa doprinosi odvijanje reakcije u tri stepena/(koraka):



Slika 4.43. Opšta šema reakcije transesterifikacije

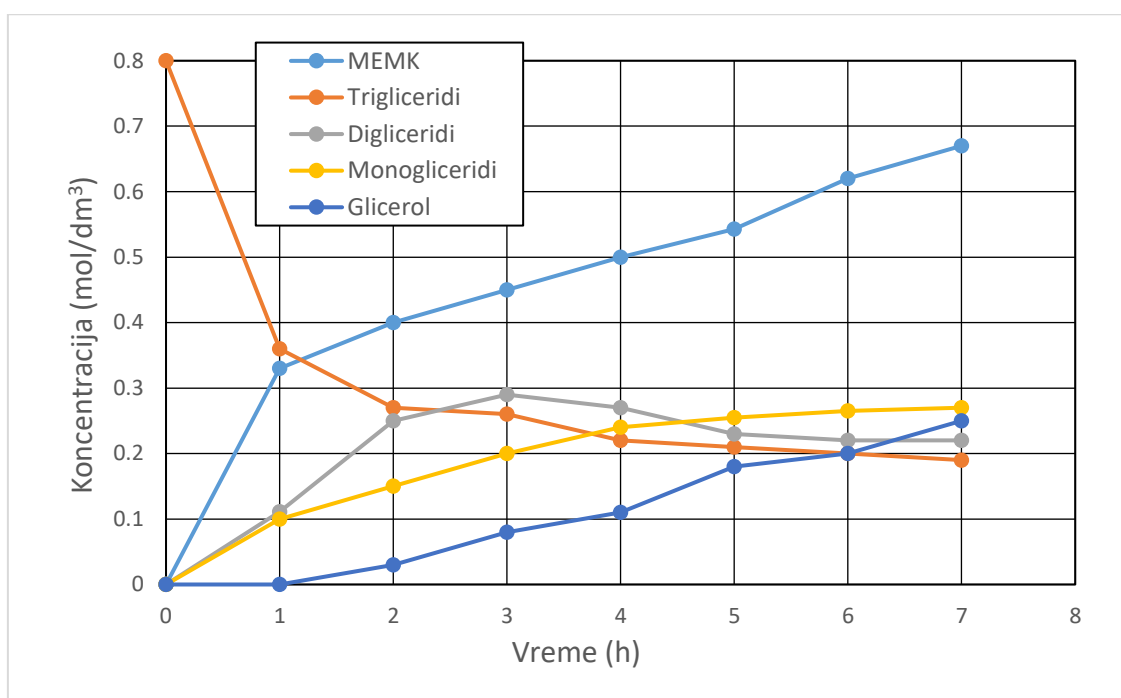
Kao što se vidi na Slici 4.43., reakcija se odvija u tri koraka/stepena, a svaki od njih je reverzibilan, što doprinosi složenosti procesa i kinetičkih razmatranja. Zato je potrebno praćenje promene koncentracija: triglicerida, diglicerida, monoglicerida, glicerola i MEMK u toku trajanja reakcije. Na Slici 4.44., prikazane su promene prinosa MEMK u toku reakcije za primenu katalizatora sintetisanih iz svih prekursora.



Slika 4.44. Prinosi MEMK u jedinici vremena za primenu katalizatora dopiranih sulfatima iz svih ispitivanih prekursora (SZ-P-T)

Sa Slike 4.44. se vidi da su krive koje ukazuju na nastajanje/povećanje MEMK prinosa tokom reakcionog toka (72 h) slične (sličan trend) kod primene svih testiranih katalizatora. Komercijalni/industrijski dobijen sulfatima modifikovan ZrO_2 se pokazao kao najaktivniji katalizator (SZ-C-500), a veoma sličnu aktivnost ima i katalizator sintetisan iz alkoksida u našoj laboratoriji i sulfatima modifikovan na napred opisan način (SZ-A-500). Katalizatori sintetisani iz nitrata i hidroksida pokazuju dosta niže aktivnosti. Važno je primetiti i da je za primenu industrijski sintetisanog/komercijalnog i katalizatora sintetisanog iz alkoksida, uočeno sporije postizanje prinosa MEMK pri kraju reakcionog vremena/toka, što verovatno znači da se dostiže reakciona ravnoteža. Međutim, kod primene katalizatora iz nitrata i hidroksida, reakcija teče (daleko) sporije, što se može videti iz manjeg nagiba krivih na Slici 4.44., kao i iz činjenice da i pri kraju reakcionog toka, prinos MEMK nastavlja da raste. Ovo znači da kod primene dva manje

aktivna katalizatora (SZ-N-500 i SZ-H-500), verovatno zbog manje brzine reakcije, ravnoteža još nije dostignuta nakon 72 h. Navedeno se objašnjava lošijim površinskim svojstvima katalizatora: SZ-N-500 i SZ-H-500, kao i malim udelom katalitički aktivne tetragonalne kristalne faze. Katalizator SZ-H-500 uz navedeno, ima i relativno malu specifičnu površinu, što dodatno umanjuje brzinu reakcije na njegovoj površini (manje efektivnih sudara i kontakata reagujućih hemijskih vrsta). Zbog svega pomenutog, a i već pomenute činjenice da su kiselinama katalizovane reakcije, generalno, oko tri reda veličine sporije u odnosu na bazno-katalizovane, razumljivo je da na katalizatorima: SZ-N-500 i SZ-H-500, ni posle (prilično) dugog reakcionog vremena od 72 h, nije dostignuta ravnoteža, odnosno da se reakcija verovatno nastavlja malom brzinom.



Slika 4.45. Promene u koncentracijama reaktanata i proizvoda reakcije transesterifikacije, pri datim reakcionim uslovima, za primenu katalizatora sintetisanog iz alkoksida (SZ-A-500)

Zanimljivo je da su prinosi MEMK nakon osmog sata procesa nakon primene komercijalnog/industrijski dobijenog katalizatora i katalizatora sintetisanog iz alkoksida, višestruko veći nego prinosi MEMK nakon upotrebe katalizatora na bazi sulfatima modifikovanih ZrO₂ dobijenih iz nitrata i/ili hidroksida. Iz ovoga sledi da se verovatno u prvih osam sati reakcionog toka, proces katalize odvija brže, a da se posle toga odigrava sporije. Zato je za bolje razumevanje kinetike reakcije, posebna pažnja posvećena

promeni koncentracija reagujućih hemijskih vrsta u prvih osam sati, zbog čega su obavljani dodatni testovi/ispitivanja, čiji su rezultati prikazani na Slici 4.45.

Pošto se rad sva četiri katalizatora može predstaviti krivama sa sličnim osobinama/trendovima, ovde su prikazani samo rezultati za katalizator sintetisan iz alkoksida. Sa Slike 4.45. se vidi da u početnom periodu reakcije nastaju digliceridi, to jest da najpre katalizator katalizuje proces pretvaranja triglicerida u digliceride. Ovo je uobičajeno za transesterifikacione reakcije, s tim što je u ovom istraživanju, maksimum sadržaja diglicerida postignut nešto sporije nego u (pojednim) drugim istraživanjima, što se može pripisati velikim razlikama u prirodi i osobinama katalizatora i uslovima vođenja reakcije/procesnim parametrima [252]. Posle nekog vremena, količina diglicerida počinje da opada i dolazi do povećanja koncentracije monoglicerida, što znači da se postepeno povećava brzina drugog stepena reakcije/odvija se drugostepeni proces.

Koncentracija/količina MEMK, relativno naglo raste u prvih 45 minuta reakcije (ili 60 min), dok nakon toga (posle 2 h), koncentracija (novo)nastalih MEMK sporije raste. Koncentracija glicerola (Slika 4.45.) raste u toku cele reakcije, što je i logično imajući u vidu da se on formira kao jedan od proizvoda u svakom koraku/stepenu reakcije.

U nekim istraživanjima je primećeno usporeno formiranje diglicerida na početku reakcije, što je dovelo do tumačenja prvog koraka reakcije kao najsporijeg, odnosno onog koji određuje ukupnu brzinu reakcije [297]. Imajući u vidu podatke o promeni koncentracije diglicerida tokom reakcije sa Slike 4.45., u ovom istraživanju može se odbaciti ova mogućnost. Neki autori su ovo usporeno formiranje diglicerida pripisali usporenom mešanju faza na početku reakcije, naročito ako je u pitanju heterogeni bazni katalizator, zbog formiranja posebne faze pri mešanju glicerola i katalizatora. U ovom istraživanju se ne mogu ni tvrditi, ni negirati ova ograničenja [124, 298].

U ovom kinetičkom razmatranju, moguća fazna ograničenja nisu uzeta u obzir. Pretpostavljeno je, dakle, idealno mešanje, odnosno idealni kontakt faza. Čak i da postoje fazna ograničenja/difuziona ograničenja, napori/istraživanje su/je usmereni/usmereno ka formiranju industrijski, ekonomski i ekološki efikasnog procesa, i u tom smislu, efikasno mešanje je kao bitan parametar, već uzeto u obzir (poglavlje/naslov 4.2.2.3).

U aproksimativnom pristupu, reakcija je uprošćena i posmatrana kao jednostavna reakcija iz jednog koraka/(stepena), a reverzibilne reakcije su smatrane za nepostojeće.

Za određivanje kinetike reakcije transterifikacije pri zadatim uslovima/procesnim parametrima, odnosno reda reakcije, korišćena je, dakle, uprošćena reakcija:



gde je:

- A – triglicerid
- B – metanol
- C – metil-estar
- D – glicerol.

Kako je ignorisan uticaj povratne reakcije, brzina reakcije je izražena kao:

$$-r = \frac{dc_a}{dt} = kC_A^\alpha B_B^\beta \quad (2)$$

gde je:

- $\frac{dc_a}{dt}$ – smanjenje koncentracije reaktanta a u jedinici vremena
- k – konstanta brzine reakcije
- C_A – koncentracija reaktanta A posle vremena t
- C_B – koncentracija reaktanta B posle vremena t
- α – red reaktanta A
- β – red reaktanta B.

Pri tome je:

$$C_A = C_{A0}(1 - X) \quad (3)$$

$$C_B = C_{A0}(\theta_B - 3X) \quad (4)$$

$$\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \quad (5)$$

gde je:

- C_{A0} – inicijalna koncentracija reaktanta A
- C_{B0} – inicijalna koncentracija reaktanta B
- X – konverzija triglicerida
- θ_B – molarni odnos, u ovom istraživanju 60.

Zamenom (3) i (4) u (2), dobija se:

$$\frac{dX}{dt} = kC_{A0}^{\alpha+\beta-1}(1-X)^{\alpha}(\theta_B - 20X)^{\beta} \quad (6)$$

Da bi se odredio red reakcije, osam različitih teorijskih modela je uzeto u razmatranje i to:

- ($\alpha=0, \beta=0$)
- ($\alpha=1, \beta=0$)
- ($\alpha=0, \beta=1$)
- ($\alpha=1, \beta=1$)
- ($\alpha=2, \beta=0$)
- ($\alpha=0, \beta=2$)
- ($\alpha=2, \beta=1$)
- ($\alpha=1, \beta=2$).

Ove vrednosti su zamenjene u jednačini (6) i integrali izračunati za konverziju od 0 do X za vreme od 0 do t. Nakon integraljenja, dobijena je linearna prava/(kriva)/(jednačina), koja prolazi kroz početak koordinatnog sistema. Za osam navedenih teorijskih modela, linearne jednačine su:

- Teorijski model 1: ($\alpha=0, \beta=0$)

$$C_{A0}X = kt \quad (7)$$

- Teorijski model 2: ($\alpha=1, \beta=0$)

$$\ln \left[\frac{1}{1-X} \right] = kt \quad (8)$$

- Teorijski model 3: ($\alpha=0, \beta=1$)

$$-\frac{1}{3} \ln \left[\frac{\theta_B - 3X}{\theta_B} \right] = kt \quad (9)$$

- Teorijski model 4: ($\alpha=1, \beta=1$)

$$-\frac{1}{C_{A0}(\theta_B - 20)} \ln \left[\frac{(\theta_B - 3X)}{(1-X)\theta_B} \right] = kt \quad (10)$$

- Teorijski model 5: ($\alpha=2, \beta=0$)

$$\frac{X}{C_{A0}(1-X)} = kt \quad (11)$$

- Teorijski model 6: ($\alpha=0, \beta=2$)

$$\frac{X}{C_{A0}(\theta_B - 3X)\theta_B} = kt \quad (12)$$

- Teorijski model 7: ($\alpha=2, \beta=1$)

$$\frac{1}{C_{A0}^2(\theta_B - 3)} \left\{ \frac{X}{1-X} - \frac{3}{C_{A0}^2(\theta_B - 3)} \ln \left[\frac{\theta_B - 3X}{(1-X)\theta_B} \right] \right\} = kt \quad (13)$$

- Teorijski model 8: ($\alpha=1, \beta=2$)

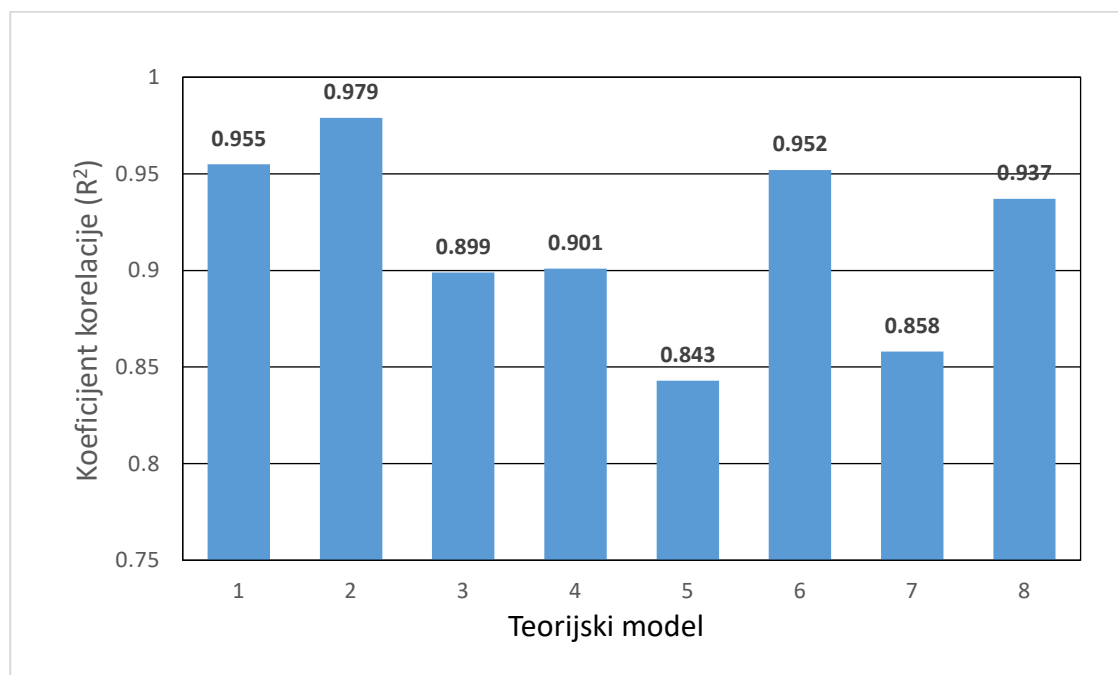
$$\frac{1}{C_{A0}^2(3-\theta_B)} \left\{ \frac{3X}{(\theta_B - 3X)\theta_B} - \frac{1}{(3-\theta_B)} \ln \left[\frac{(1-X)\theta_B}{(\theta_B - 3X)} \right] \right\} = kt \quad (14)$$

Za jednačine od (7) do (14), leva strana se uzima za vrednost ordinate (y), dok se t nanosi na apscisu (x), a zatim se formiraju jednačine tipa $y = mx$, koje predstavljaju prave linije koje prolaze kroz koordinatni početak.

Posle izvršenog izračunavanja za svih osam teorijskih modela, za dobijene prave linije/(krive) je određen koeficijent korelacije sa linijom/krivom dobijenom za promenu koncentracija u jedinici vremena za ovde sprovedeno istraživanje. Konstanta brzine reakcije (k) se računa kao nagib pomenute prave linije/krive. Kada je određen koeficijent korelacije (R^2) za svaki od osam teorijskih modela, najviši je upotrebljen kao validan za određivanje reda reakcije [299].

Grafik promene konverzije reaktanata/prinosa proizvoda u jedinici vremena je podešen/(fitovan) na koordinatni početak radi opisanog upoređivanja i dobijanja koeficijenta korelacije i to za svaki od osam teorijskih modela. Na Slici 4.46. su prikazani koeficijenti korelacije (R^2) sa pomenutih teorijskih modela, koji predstavljaju različite

kinetike reakcije i konverzije reaktanata/prinosa proizvoda iz reakcije, pri istim (odabranim) procesnim parametrima, u reakciji kada je korišćen katalizator sintetisan iz alkoksida, kalcinisan na 500 stepeni: SZ-A-500.



Slika 4.46. Koeficijent korelacije (R²) za primenu katalizatora: SZ-A-500

Kao što se može videti na Slici 4.46., najviši koeficijent korelacije je dobijen za teorijski (kinetički) model (2) (koji iznosi: 0,979), koji ima karakteristike: $\alpha=1$, $\beta=0$, pa je (verovatno) konstanta brzine reakcije:

$$-r = \frac{dC_a}{dt} = kC_A$$

Ovo znači da brzina reakcije zavisi od koncentracije triglicerida, a ne od koncentracije metanola, odnosno red reakcije je 1 u odnosu na trigliceride, a 0 u odnosu na metanol, te je ukupan red reakcije: $1+0=1$. Isti rezultat, dobijen je i pri analizi koeficijenata korelacije kod primene katalizatora sintetisanih iz drugih prekursora (katalizatori: SZ-C-500, SZ-N-500 i SZ-H-500). Dakle, reakcija transesterifikacije pri navedenim/optimizovanim procesnim parametrima i u prisustvu svih testiranih katalizatora je prvog reda.

Imajući u vidu da je isti red reakcije karakterističan i za homogeno kiselo-katalizovan proces, postoji mogućnost da je na rezultate prinosa MEMK, uticalo i

odvajanje/izdvajanje sulfata sa površine katalizatora, pri čemu je onda, u izvesnoj meri, vršen i homogeno-katalizovan proces.

Na osnovu prikazanih i diskutovanih rezultata o sintezi katalizatora na bazi sulfatima modifikovanih ZrO_2 i fosfatima modifikovanih ZrO_2 (uzoraka katalizatora), njihovim fizičko-hemijskim svojstvima, te primeni u reakcijama transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom pri različitim/optimizovanim procesnim parametrima, sledi da katalizatori na bazi ZrO_2 hemijski modifikovani ugradnjom sulfata, te termijski aktivirani na najnižoj temperaturi/nnižim temperaturama, u dinamičkim uslovima u struji sintetičkog vazduha, mogu biti obećavajući katalizatori za ove procese, tako da pokazuju zadovoljavajuće radne performanse (aktivnost i prihvatljivu stabilnost, tj. duži radni vek, efikasnost u većem broju reakcionih ciklusa). Katalizatori na bazi ZrO_2 modifikovani ugradnjom sulfata, pri čemu je cirkonijum(IV)-oksid dobijen iz alkoksida i/ili nitrata u laboratorijskim uslovima primenom nešto modifikovanih/unapređenih metoda sinteze, te optimizacijom parametara procesiranja, karakterišu se povoljnim površinskim, teksturalnim, strukturnim, termijskim i morfološkim svojstvima, što rezultira relativno visokom aktivnošću ovih katalizatora u reakcijama transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom. Katalizator na bazi sulfatima modifikovanog ZrO_2 koji je industrijski dobijen/pripremljen se karakteriše superiornim fizičko-hemijskim svojstvima i najvišom efikasnošću u reakcijama transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom, pri optimizovanim procesnim uslovima (poreklo i tzv. termijska istorija ovog katalizatora je nepoznata). Regeneracija, napred navedenih visoko aktivnih katalizatora koji je industrijski sintetisan (SZ-C-500) i/ili su sintetisani u laboratorijskim uslovima (SZ-A-500 i SZ-N-500), nakon reakcionog toka/primene u procesu transesterifikacije, ponovnom ugradnjom kiselih aktivnih grupa – sulfata i aktivacijom u dinamičkim uslovima na povišenoj temperaturi, rezultira značajnim uticajem na stabilnost katalizatora i ukupnu katalitičku efikasnost tokom 9-10 reakcionih ciklusa, tj. tokom dužeg radnog veka katalizatora. Dodatnom optimizacijom procesnih uslova, u reakcijama transesterifikacije biljnih ulja metanolom (temperature, molarnog odnosa, brzine i načina mešanja, kontaktnog vremena, upotrebe kosolvenata, itd.), mogli bi se (efikasno) primenjivati katalizatori na bazi sulfatima modifikovanog cirkonijum(IV)-oksida, sintetisani u industrijskim uslovima, ali i sintetisani/pripremljeni u laboratoriji. Pored toga, katalizatori na bazi fosfatima modifikovanog cirkonijum(IV)-oksida dobijenog iz alkoksidnog prekursora (i/ili eventualno nitrata), te aktivirani na nižim

temperaturama, karakterišu se (pojedininim) prihvatljivim fizičko-hemijskim svojstvima, te mogu biti korišćeni kao potencijalni katalizatori za proces transesterifikacije biljnih ulja metanolom, nakon ispitivanja te uspostavljanja optimalnih procesnih parametra, radi dobijanja biogoriva (smeše MEMK, iz koje se u daljoj obradi i uz dodatak aditiva, može dobiti biodizel), kao goriva iz obnovljivih izvora, čije korišćenje bi moglo imati potencijalno pozitivan uticaj na energetska efikasnost procesa (u industriji i transportu/saobraćaju), kao i na očuvanje i zaštitu životne i radne sredine.



5. ZAKLJUČAK

Iz rezultata dobijenih tokom istraživanja i diskusije koja je predstavljena u ovoj doktorskoj disertaciji, mogu se izvući sledeći zaključci:

I

Postoji korelacija između izbora prekursora/porekla katalizatora i načina/metode sinteze (uključujući temperaturu kalcinacije) i fizičko-hemijskih svojstava katalizatora.

U zavisnosti od izbora i korišćenja konkretnog prekursora za dobijanje ZrO₂, kisele grupe koje se koriste kao dopanti, kao i primenjenih temperatura kalcinacije, dobijaju se katalizatori sa različitim teksturalnim, strukturnim, morfološkim i površinskim svojstvima. U vezi sa navedenom relacijom, može se doći do sledećih zaključaka:

1. Dopiranje ZrO₂ kiselim grupama utiče na mnogostruko uvećavanje njegove BET specifične površine, a u manjoj meri i zapremine i prosečnog prečnika pora. Povećavanje temperature kalcinacije dovodi do smanjenja BET specifične površine, što je praćeno povećavanjem prosečnog prečnika pora, dok se njihova zapremina smanjuje. Ovo je verovatno posledica konsolidacije materijala zbog sinterovanja na višim/visokim temperaturama. Fosfati ugrađeni na ZrO₂ imaju nešto jači/veći uticaj na povećavanje BET specifične površine u odnosu na ugradnju sulfata. Uzorci katalizatora sa ugrađenim sulfatima i/ili fosfatima imaju bimodalnu distribuciju veličine pora, odnosno u njihovom poroznom sistemu prisutne su i mikro/mezo- i mezopore. Teksturalne osobine katalizatora zavise od prirode prekursora, načina/metode sinteze katalitičkog materijala na bazi ZrO₂, kao i od temperature aktivacije/kalcinacije.
2. Sulfatima modifikovan katalizator ima povoljnija morfološka svojstva u odnosu na fosfatima modifikovan katalizator. Sulfatima modifikovani uzorci imaju (znatno) manje čestice, zrnastijeg reljefa sa ujednačenijom/uniformnom veličinom čestica u odnosu na fosfatima modifikovane uzorke. Povećavanje temperature kalcinacije dovodi do pogoršanja/slabljenja morfoloških svojstava katalizatora, tj. čestice postaju manje ili više aglomerisane sa manje jasnim granulastim/zrnastim reljefom,

uz pojavu grozdastih aglomerata i agregata. Ovo se takođe može pripisati sinterovanju pri primeni visokih temperatura kalcinacije. Morfologija uzoraka/morfološke karakteristike zavise od prirode prekursora i načina/metode sinteze.

3. Dopiranje ZrO_2 kiselim grupama utiče na uvećavanje udela katalitički aktivne tetragonalne kristalne faze u strukturi materijala, verovatno zato što inkorporiranje sulfata i fosfata pomera fazni prelaz iz tetragonalne u monokliničnu fazu ka višim temperaturama. Ugradnja sulfata znatno više stabilizuje tetragonalnu kristalnu fazu u odnosu na ugradnju fosfata. Osim (jednostavnog) pomeranja fazne transformacije u prisustvu fosfata i sulfata ka višim temperaturama, moguće je da dolazi i do promene prirode procesa faznih transformacija u ispitivanom temperaturnom opsegu. Osim temperature kalcinacije i izbor prekursora i način/metoda sinteze imaju veliki uticaj na strukturalna svojstva katalizatora, odnosno zapreminski udeo tetragonalne kristalne faze (zapreminski udeo konkretnih kristalnih faza, veličinu zrna/kristalita).
4. Dopiranje/ugradnja kiselih grupa utiče na povećanje ukupne kiselosti katalizatora. Dopiranje sulfatima više utiče na povećanje broja Bronštedovih i Luisovih kiselih centara, kao i na povećanje ukupne (Hammett-ove) kiselosti ZrO_2 u odnosu na dopiranje fosfatima. Svi sulfatima modifikovani uzorci poseduju manji ili veći broj Luisovih kiselih centara, kao i veliki broj Bronštedovih kiselih centara. Unutar serije katalizatora ZrO_2 dopiranih fosfatima, na (samo) jednom uzorku katalizatora se može registrovati prisustvo značajnog broja kiselih centara. Povećavanje temperature kalcinacije utiče na umanjeње broja kiselih centara na površini materijala. Vrsta prekursora i metoda/način sinteze imaju značajan uticaj na površinske osobine katalizatora, odnosno njegovu ukupnu kiselost.
5. Postoji veza između strukturalnih i površinskih svojstava katalizatora. Katalizatori sa visokim udelom tetragonalne, a malim udelom monoklinične kristalne faze (ili njenim potpunim odsustvom) se karakterišu najboljim

površinskim svojstvima, u smislu velike ukupne Hamett-ove kiselosti i velikog broja kiselih centara, naročito Bronštedovih.

II

Postoji korelacija između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora i njihovih aktivnosti/efikasnosti u reakcijama izomerizacije *n*-alkana (*n*-heksana i/ili *n*-pentana).

Aktivnost i stabilnost katalizatora u reakcijama izomerizacije *n*-alkana zavisi od njegovih fizičko-hemijskih svojstava. Ova zavisnost nije jednoznačna, već složena, i u tom smislu može se zaključiti sledeće:

1. Katalizatori na bazi ZrO_2 bez kiselih funkcija nisu aktivni u test reakcijama izomerizacije *n*-heksana i *n*-pentana. Ovo je posledica njihovih inferiornih fizičko-hemijskih osobina: male BET specifične površine, lošeg poroznog sistema (mala zapremina pora, nepovoljna distribucija pora po veličini), nedostatka tetragonalne kristalne faze i skoro potpunog odsustva katalitički aktivnih kiselih centara na površini.
2. Inicijalne konverzije, kao i trendovi vezani za selektivnost i njihove promene u toku reakcije su slične za reakcije izomerizacije *n*-heksana i *n*-pentana kod primene kiselim grupama modifikovanih katalizatora na bazi ZrO_2 .
3. Sve navedene fizičko-hemijske osobine katalizatora imaju određen uticaj na aktivnost ZrO_2 dopiran kiselim grupama u reakcijama izomerizacije *n*-alkana. Najveći povoljan uticaj na aktivnost katalitičkog materijala imaju visoka kiselost njegove površine, visok udeo tetragonalne kristalne faze, mezoporozni sistem i povoljna morfološka svojstva. Velika BET specifična površina takođe utiče na uvećavanje aktivnosti katalizatora, ali njen uticaj nije od presudnog značaja, već može delovati sinergistički sa drugim svojstvima.
4. Sulfatima modifikovani ZrO_2 pokazuju mnogo veću aktivnost u odnosu na fosfatima modifikovane uzorke, što je takođe posledica povoljnijih fizičko-hemijskih osobina, i to pre svega boljih površinskih, strukturnih i teksturalnih svojstava.
5. Aktivnost u reakcijama izomerizacije *n*-alkana opada u zavisnosti od prekursora katalitičkog materijala: industrijski sulfatima modifikovan ZrO_2 katalizator >katalizator sintetisan iz alkoksida>katalizator sintetisan iz nitrata>katalizator sintetisan iz hidroksida. Što se tiče primenjenih

temperatura kalcinacije, aktivnost katalitičkog materijala opada sledećim redosledom povišenja temperature aktivacije: $500^{\circ}\text{C} > 600^{\circ}\text{C} > 700^{\circ}\text{C}$.

6. Aktivniji katalizatori imaju srazmerno nižu selektivnost ka favorizovanim proizvodima. Moguće je da nastaje izvestan procenat krekovanih proizvoda, što je posledica upravo (velikog) broja aktivnih centara na površini katalizatora, što dovodi i do odvijanja sporednih reakcija.
7. Uprkos relativno visokoj inicijalnoj aktivnosti, sulfatima modifikovan ZrO_2 se relativno brzo deaktivira. Između petog i desetog minuta reakcionog toka aktivnost opada za 50%, a do 35. minuta reakcije svi uzorci sulfatima modifikovanog katalizatora su deaktivirani.
8. Fosfatima modifikovan ZrO_2 pokazuje aktivnost (na granici eksperimentalne greške), ali se kod njega u toku reakcije ne registruje brza deaktivacija. Postoje fluktuacije/promene aktivnosti i/ili selektivnosti tokom rada katalizatora na bazi ZrO_2 modifikovanog fosfatima, što može biti posledica grešaka u radu laboratorijskog reaktora.

III

Postoji korelacija između fizičko-hemijskih svojstava katalizatora i njihovih aktivnosti u reakciji transesterifikacije.

Prinos glavnog proizvoda (MEMK) u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom, pri određenim optimizovanim procesnim uslovima (vreme reakcije od 72h, brzina mešanja od 400 rpm, maseni udeo katalizatora u smeši 10%, molarni odnos metanola prema ulju od 60:1) zavisi od fizičko-hemijskih svojstava katalizatora. Ova zavisnost je složena, i u tom smislu može se zaključiti sledeće:

Katalizatori na bazi nedopiranog ZrO_2 , kao i ZrO_2 dopiranog fosfatima nisu pokazali bitniju aktivnost u reakciji transesterifikacije pri navedenim procesnim uslovima, što je posledica njihovih nepovoljnih fizičko-hemijskih osobina.

1. Među katalizatorima dopiranim sulfatima, najznačajniji pozitivan uticaj je uticaj površinskih osobina (kiselosti), udela tetragonalne kristalne faze i teksturalnih svojstava na prinos MEMK u reakciji transesterifikacije. Katalizatori koji su najaktivniji u reakciji izomerizacije su takođe pokazali visoku aktivnost i u reakciji transesterifikacije. Najbitnije osobine za visoku aktivnost i u ovom slučaju su visoka Hammett-ova totalna kiselost i veliki

broj kiselih centara na površini, koje su u korelaciji sa visokim procentom tetragonalne kristalne faze. Najaktivniji uzorci sadrže isključivo tetragonalnu kristalnu fazu. Mezoporozni sistem, koji je u vezi sa povoljnim morfološkim i teksturalnim svojstvima ima bitan povoljan uticaj. Molekuli *n*-heksana i *n*-pentana (reaktanti u reakcijama izomerizacije) su relativno malih dimenzija u odnosu na prosečne prečnike i zapremine pora katalitičkog materijala, pa im je zato olakšan pristup unutrašnjoj aktivnoj površini katalizatora. Međutim, dimenzije molekula triglicerida su (dosta) veće, tako da je u slučaju reakcije transesterifikacije otežan (njihov) kontakt sa unutrašnjom aktivnom površinom katalizatora. Velika/razvijena BET specifična površina takođe utiče na aktivnost uzoraka. Ovaj uticaj može biti sinergistički sa drugim povoljnim svojstvima.

2. Aktivnost u reakcijama transesterifikacije u zavisnosti od tipa prekursora sulfatima modifikovanog ZrO₂ katalizatora opada u nizu: industrijski sulfatima modifikovan katalizator > katalizator sintetisan iz alkoksida > katalizator sintetisan iz nitrata > katalizator sintetisan iz hidroksida. Prinos MEMK koji se dobija primenom katalizatora na bazi sulfatima modifikovanog ZrO₂, u zavisnosti od upotrebljene temperature kalcinacije, opada u nizu: 500°C > 600°C > 700°C.

IV

Svi ispitivani parametri reakcije transesterifikacije imaju uticaja na prinos MEMK. Testirani parametri reakcije su: molarni odnos metanola prema ulju, brzina mešanja, količina katalizatora, udeo slobodnih masnih kiselina i udeo vode.

Prinos MEMK u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom, u prisustvu katalizatora na bazi sulfatima modifikovanog ZrO₂ na dole opisan način zavisi od parametara procesa:

1. Povećavanje molarnog odnosa metanola prema ulju od 20:1 ima pozitivan uticaj do odnosa od 60:1, koji je utvrđen za optimalan. Dalje povećanje količine/zapremine metanola ima blagi negativan uticaj, koji se objašnjava suviše malom koncentracijom reaktanata u smeši. Korišćenje što manje optimizovane količine/zapremine metanola je važno za ekonomski aspekt ovog industrijskog procesa.

2. Katalizovana reakcija/proces je dala najviši prinos MEMK pri brzinama mešanja od 400 do 500 rpm. Brzina mešanja od 400 rpm je iz ekonomskih razloga uzeta za optimalnu. Ultrazvučno mešanje nepovoljno utiče na konverziju reaktanata kod primene testiranih katalizatora, jer katalizator u velikoj meri ostaje na dnu reaktora, pa nije omogućen efikasan kontakt faza.
3. Sa povećanjem masenog udela katalizatora u reakcionoj smeši, raste i prinos MEMK, do masenog udela katalizatora 10%. Korišćenjem većih mas. udela katalizatora, nema daljeg porasta konverzije reaktanata.
4. Povećanje udela slobodnih masnih kiselina u smeši triglicerida dovodi do povećanja prinosa MEMK, a to važi sve do korišćenja ispitivanih udela SMK od 50%. Očigledno je da se SMK esterifikuju i to u isto vreme dok se trigliceridi transesterifikuju, a obe reakcije daju MEMK, što dovodi do povećanja ukupnog prinosa. U prvih 16 sati reakcije, paralelno se vrše transesterifikacija triglicerida i esterifikacija SMK, pa se javlja (brz) porast molarnog udela MEMK u smeši. Posle toga dolazi do usporavanja porasta udela MEMK jer se postiže ravnoteža reakcije esterifikacije, te porast procenta MEMK potiče samo od transesterifikacije.
5. Pri masenom udelu vode u smeši triglicerida manjem od 5%, nema značajnog negativnog efekta na prinos MEMK. Pri višim masenim udelima od 5%, prisustvo vode značajno umanjuje prinos MEMK transesterifikaciji pri datim uslovima.

V

Pri testiranju rada katalizatora u ciklusima, katalizator (brzo) gubi aktivnost. Regeneracija katalizatora je dosta efikasn(ij)a. U određenoj meri, u toku reakcije se odvija proces izdvajanja sulfata sa površine katalizatora. Kinetika reakcije transesterifikacije je prvog reda.

Iz testiranja mogućnosti ponovne upotrebe katalizatora, kao i merenja vezanih za izdvajanje sulfata kao aktivnih kiselih grupa sa površine sulfatima modifikovanog ZrO₂ katalizatora, mogu se izvući sledeći zaključci:

1. Pri testiranju rada u ciklusima, katalizator relativno brzo gubi na aktivnosti. Već u drugom ciklusu rada katalizatora javlja se pad aktivnosti

od oko 20%, dok je u četvrtom ciklusu aktivnost katalizatora 50% u odnosu na početnu (prvi ciklus).

2. Regeneracija katalizatora je (relativno) efikasna. Kod regenerisanih sulfatima modifikovanih ZrO_2 katalizatora, aktivnost u drugom ciklusu je umanjena za samo oko 10%, dok ona pada na 50% od početne (prvi ciklus) tek u osmom ciklusu. Pri regeneraciji koja je uključivala ponovno uvođenje sulfata (potpuna regeneracija), katalizator je i u desetom ciklusu pokazivao nepromenjenu aktivnost.
3. Testovi izdvajanja sulfata su pokazali da se sulfatne grupe zaista u značajnoj meri odvajaju sa površine katalizatora, što znači da se deo procesa odvija kao kod upotrebe homogenog katalizatora (sumporne kiseline). Međutim, zbog povoljnih fizičko-hemijskih, a pre svega površinskih (kiselih) osobina heterogenog katalizatora, uprkos izdvajanju sulfatnih grupa, katalizator zadržava dovoljan broj aktivnih centara da zadrži (visoku) aktivnost u heterogenom površinskom procesu.
4. Utvrđeno je da se reakcija transesterifikacije pod navedenim procesnim uslovima kod svih testiranih uzoraka sulfatima modifikovanog ZrO_2 odvija modelom koji odgovara kinetici prvog reda.

6. LITERATURA



- [1] P. F. Schmidt, Fuel Oil Manual, Industrial Press Inc., 2005.
- [2] "International Energy Outlook 2016 with Projections to 2040," U.S. Energy Information Administration, Office of Energy Analysis, U.S. Department of Energy, Washington, DC 20585, 2016.
- [3] M. Crocker and R. Andrews, Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, Lexington, USA: Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 2010.
- [4] E. I. Agency, "International Energy Outlook," United States Department of Energy, 2009.
- [5] R. B. Gupta and A. Demirbas, Gasoline, diesel and ethanol biofuels from gasses and plants, Cambridge University Press, 2010.
- [6] A. Fihri, R. Mahfouz, A. Shahrani, I. Taie and G. Alabedi, "Pervaporative desulfurization of gasoline: A review," *Chemical Engineering and Processing*, 2016.
- [7] The Petroleum Handbook: Sixth Edition, Elsevier Science Publishers B.V, 1983.
- [8] J. Fink, Oil Field Chemicals: 1st Edition, Elsevier Science Publishers, 2003.
- [9] S. Parkash, Petroleum Fuels Manufacturing Handbook, McGraw-Hill, 2010.
- [10] A. Demirbas, Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines Springer-Verlag London Limited, Springer-Verlag London Limited, 2008.
- [11] D. Rutz and R. Janssen, Biofuel Technology Handbook, Munchen, Germany: [9], 2007.
- [12] S. A. Treese, P. R. Pujado and D. S. Jones, Handbook of Petroleum Processing: Second Edition, Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- [13] "Directive amending, COD 2007/0019, EEA relevance," in *European Parliament, Council of the European Union*, 23/04/2009.
- [14] E. P. Agency, "Final Rule: Revision to the Requirements on Variability in the Composition of Additives Certified Under the Gasoline Deposit Control Program," in *The Clean Air Act*, 2005.
- [15] J. F. Moon, Rudolf Diesel and the Diesel Engine, Priory Press, 1974.

- [16] R. Diesel, "Method of and apparatus for converting heat into work". USA Patent US Patent 542,846, 1895.
- [17] "Combustion Engines," Deutsches Museum, 2013. [Online]. Available: <http://www.deutsches-museum.de/en/collections/machines/power-engines/combustion-engines/>. [Accessed 1 8 2016].
- [18] "Petroleum and Other Liquids: Gasoline and Diesel Fuel Update," U.S. Energy Information Administration, 2016. [Online]. Available: <http://www.eia.gov/petroleum/gasdiesel/>. [Accessed 1 8 2016].
- [19] S. Bennett, Modern Diesel Technology: 2nd Edition, Cengage Learning, 2014.
- [20] "Diesel Fuels Technical Review (FTR-2, Chevron Products Company, USA, 1998.
- [21] S. C. Davis, S. W. Diegel and R. G. Boundy, Transportation Energy Data Book: Edition 29, Oak Ridge National Laboratory, for the U.S. Department of Energy, 2010.
- [22] S. Song, Chemistry of Diesel Fuels: 1st Edition, Taylor and Francis, London, 2000.
- [23] "Emission Standards," DieselNet, 2016. [Online]. Available: <https://www.dieselnets.com/standards/#eu>. [Accessed 1 8 2016].
- [24] "Diesel Fuel Standards," Agency, Environmental Protection, 2016. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/diesel-fuel-standards>. [Accessed 1 8 2016].
- [25] J. Sheehan, V. Cambreco, J. Duffield, M. Garboski and H. Shapouri, "An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles," US Department of Agriculture and Energy, Washington D.C., 1998.
- [26] IEA, "World Energy Outlook," International Energy Agency, 2009.
- [27] L. Reijnders, "Conditions for the sustainability of biomass based fuel use," *Energy Policy*, vol. 34, p. 863–876, 2006.
- [28] R. Govinda, The Impacts of Biofuels on the Economy, Environment, and Poverty: A Global Perspective (Natural Resource Management and Policy), Washington: Springer, 2014.
- [29] C. Berg, Towards a world ethanol market?, Ratzeburg: F.O. Licht Commodity Analysis, 1988.

- [30] C. Wyman, Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, CRC Press, 1996.
- [31] G. Knothe, J. Van Gerpen and J. Krahl, The Biodiesel Handbook, AOCS Press, 2005.
- [32] G. R. Timilsina, "Biofuels in the long-run global energy supply mix for transportation," *Philosophical Transactions of the royal society A:mathematical, physical and engineering sciences*, vol. 372, 2014.
- [33] M. Crocker, Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, RCS Publishing, 2011.
- [34] B. K. Bala, "Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines," *Energy Educ. Sci. Technol.*, vol. 15, p. 1–43, 2005.
- [35] S. Pinzi, L. Garcia, F. J. Lopez-GImenez, M. D. Luque de Castro, G. Dorado and M. P. Dorado, "The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications," *Energ. Fuel.*, vol. 23, p. 2325–2341, 2009.
- [36] G. Knothe, A. Matheaus and T. W. Ryan III, "Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester," *Fuel*, vol. 82, pp. 971-975, 2003.
- [37] M. Lapuerta, J. Rodriguez-Fernandez and E. Font de Mora, "Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number," *Energy Policy*, vol. 37, pp. 4337-4344, 2009.
- [38] I. M. Atadashi, M. K. Aroua and A. Abdul Aziz, "High quality biodiesel and its diesel engine application: A review," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 14, pp. 1999-2008, 2010.
- [39] M. Balat and H. Balat, "Progress in biodiesel processing," *Appl. Energ.*, vol. 87, pp. 1815-1835, 2010.
- [40] E. N. Frankel, Lipid Oxidation, The Oily Press, 1998.
- [41] G. Knothe, "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters," *Fuel Proc. Technol*, vol. 86, p. 1059, 2005.
- [42] M. E. Tat and J. H. Van Gerpen, "The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel," *J. Am. Oil. Chem. Soc.* , vol. 76, pp. 1511-1513, 1999.

- [43] W. Yuan and A. C. Hansen, "A numerical analysis of the spray characteristics of biodiesel blended with diesel fuel," in *15th Annual Conference of Liquid Atomization and Spray System*, Madison, WI, 2002.
- [44] C. Allen, K. C. Watts, R. G. Ackman and M. J. Pegg, "Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition," *Fuel*, vol. 78, pp. 1319-1326, 1999.
- [45] J. A. Waynick, "Effect of Increasingly Severe Hydrotreating on Stability-Related Properties of No. 2 Diesel Fuel," in *6th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels*, U.S., 1997.
- [46] A. Demirbas, "Progress and recent trends in biodiesel fuels," *Energ. Convers. Manage.*, vol. 50, pp. 14-34, 2009.
- [47] A. Demirbas, "Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels," *Fuel*, vol. 87, pp. 1743-1748, 2008.
- [48] W. F. Fassinou, A. Sako, A. Fofana, K. B. Koua and S. Toure, "Fatty acids composition as a means to estimate the high heating value (HHV) of vegetable oils and biodiesel fuels," *Energy*, vol. 2010, pp. 4949-4954, 2010.
- [49] M. F. Demirbas and M. Balat, "Recent advances on the production and utilization trends of bio-fuels: a global perspective," *Energ. Convers. Manage.*, vol. 47, pp. 2371-2381, 2006.
- [50] J. H. Faber Boog, E. L. Cardoso Silveira, L. Basilio d Caland and M. Turbino, "Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point," *Fuel*, vol. 90, pp. 905-907, 2011.
- [51] B. Tesfa, R. Mishra, F. Gu and N. Powles, "Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effect on fuel supply system in CI engines," *Renew. Energ.*, vol. 2010, pp. 2752-2760, 2010.
- [52] L. F. Ramirez-Verduzco, B. E. Garcia-Flores, J. E. Rodriguez-Rodriguez and A. R. Jaramillo-Jacob, "Prediction of the density and viscosity in biodiesel blends at various temperatures," *Fuel*, vol. 90, pp. 1751-1761, 2011.
- [53] M. J. Ramos, C. M. Fernandez, A. Casas, L. Rodriguez and A. Perez, "Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. Bioresource Technology," *Bioresource Technol.*, vol. 100, pp. 261-268, 2009.

- [54] C. Li-Hua, C. Ya-Fang, Y. Shih-Yang and C. Jungjui, "Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil–FAME–MeOH," *J. Membrane Sci.*, vol. 330, pp. 156-165, 2009.
- [55] M. Mittelbach and C. Remschmidt, *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*, Graz, Austria: Martin Mittelbach, 2004.
- [56] A. Karmakar, S. Karmakar and S. Mukherjee, "Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production," *Bioresour. Technol.*, pp. 7201-7210, 2010.
- [57] S. Saraf and B. Thomas, *Influence of feedstocks and process chemistry on biodiesel quality*, Houston: Exponent Inc., 2007.
- [58] H. Fukuda, A. Kondo and H. Noda, "Biodiesel fuel production by transesterification of oils," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 92, pp. 405-416, 2001.
- [59] D. Pimental and W. T. Patzek, "Ethanol production using corn, switchgrass and wood: biodiesel production using soybean and sunflower," *Nat. Resour. Resear.*, vol. 14, no. 1, pp. 65-76, 2005.
- [60] D. Qi, L. Geng, H. Chen, Y. Bian, J. Liu and X. Ren, "Combustion and performance evaluation of a diesel engine fueled with biodiesel produced from soybean crude oil," *Renew. Energ.*, vol. 34, pp. 2706-2713, 2009.
- [61] K. G. Georgogianni, A. P. Katsoulidis, P. J. Pomonis and M. G. Kontominas, "Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, pp. 671-676, 2009.
- [62] G. Antolin, F. Tinaut, Y. Briceno, V. Castano, C. Perez and A. Ramirez, "Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, pp. 111-114, 2002.
- [63] A. Z. Abdullah, B. Salamantina, H. Mootabadi and S. Bhatia, "Current status and policies on biodiesel industry in Malaysia as the world's leading producer of palm oil," *Energ. Pol.*, vol. 37, pp. 5440-5448, 2009.
- [64] E. Crabbe, C. Nolasco-Hipolito, G. Kobayashi, K. Sonomoto and A. Ishikazi, "Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties," *Proc. Biochem.*, vol. 37, pp. 65-71, 2001.

- [65] A. C. Pinto, L. N. Guarieiro, M. J. Rezende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres and W. A. Lopes, "Biodiesel: an overview," *J. Brazil. Chem. Soc.*, vol. 16, pp. 1313-1330, 2005.
- [66] J. Cvengros and Z. Cvengrosova, "Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids," *Biom. Bioenrg.*, vol. 27, pp. 173-181, 2004.
- [67] M. K. Lam, K. T. Lee and A. R. Mohamed, "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, pp. 500-518, 2010.
- [68] J. M. Kasteren and A. P. Nisworo, ". A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification," *Resour. COnserv. Recycl.*, vol. 50, pp. 442-458, 2007.
- [69] A. Banerjee and R. Chakraborty, "Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production—A review," *Resourc. Conserv. Recyc.*, vol. 53, pp. 490-497, 2009.
- [70] N. Ozbay, N. Oktar and N. Tapan, "Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): role of ion exchange resins," *Fuel*, vol. 87, pp. 1789-1798, 2008.
- [71] A. Tomasevic and S. Marinkovic, "Metanolysis of used frying oils," *Fuel Process. Technol.*, vol. 81, pp. 1-6, 2003.
- [72] R. Piloto-Rodriguez, E. Melo, L. Goyos-Perez and S. Verhelst, "Conversion of by-products from the vegetable oil industry into biodiesel and its use in internal combustion engines: a review," *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 31, pp. 287-301, 2012.
- [73] C. Oner and S. Altun, "Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine," *Appl. Energ.*, pp. 2114-21286, 2009.
- [74] J. Lu, K. Nie, F. Xie, F. Wang and T. Tan, "Enzymatic synthesis of fatty acid methyl esters from lard with immobilized *Candida* sp," *Process. Biochem.*, vol. 42, pp. 1367-1370, 2007.
- [75] M. Guru, A. Koca, O. Can, C. Cinar and F. Sahin, "Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine," *Renew. Energy*, vol. 35, pp. 637-643, 2010.

- [76] O. Andersen and J. Weinbach, "Residual animal fat and fish for biodiesel production: Potentials in Norway," *Biomass. Bioen.*, vol. 34, pp. 1183-1188, 2010.
- [77] M. Sheedlo, "A review of the processes of biodiesel production," *Basic. Biotechnol.*, vol. 4, pp. 61-65, 2008.
- [78] L. Canoira, M. Rodriguez-Gamero, E. Querol, R. Alcantara, M. Lapuerta and F. Olivia, "Biodiesel from Low-Grade Animal Fat: Production Process Assessment and Biodiesel Properties Characterization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 4, pp. 7997-8004, 2008.
- [79] M. Guru, B. Artukoglu, A. Keskin and A. Koca, "Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive," *Energy Convers. Manage.*, vol. 50, pp. 498-502, 2009.
- [80] M. Bowker, *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*, Oxford Science Publications, 1998.
- [81] R. A. Van Santen, *Catalysis — An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Amsterdam: Elsevier, 1993.
- [82] G. Ertl, H. Knozinger, F. Schlögl and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis: 2nd edition*, Wiley, 2008.
- [83] A. J. Robertson, "The Early History of Catalysis," *Plat. Metal. Rev.*, vol. 19, p. 64, 1975,.
- [84] J. H. Ross, *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*, Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [85] G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications: 2nd Edition*, Oxford Science Publications, 1987.
- [86] I. Horvath, *Encyclopedia of Catalysis*, Wiley-Interscience, 2003.
- [87] F. Asinger and H. M. Steiner, *Paraffins: Chemistry and Technology*, Elsevier, 1968.
- [88] T. Kimura, "Development of Pt/ ZrO_2 Catalyst for Isomerization of Light Naphtha," *Catal. Today*, vol. 81, pp. 57-63, 2003.

- [89] H. Kondoh, K. Tanaka, Y. Nasaka, T. Tago and T. Masuda, "Catalytic cracking of heavy oil over TiO₂-ZrO₂ catalysts under superheated steam conditions," *Fuel*, vol. 167, pp. 288-294, 2016.
- [90] A. de Klerk, *Future Energy* (Second Edition), Elsevier, 2014.
- [91] M. A. Arribas, F. Marquez and A. Martinez, "Activity, Selectivity, and Sulfur Resistance of Pt/WO_x-ZrO₂ and Pt/Beta Catalysts for the Simultaneous Hydroisomerization of n-Heptane and Hydrogenation of Benzene," *J. Catal.*, vol. 190, no. 2, pp. 309-319, 2000.
- [92] L. Leprince, *Conversion Processes*, Edition Technip, 2001.
- [93] T. Loften and E. A. Blekkan, "Isomerisation of n-hexane over sulphated zirconia modified by noble metals," *Appl. Catal. A*, vol. 299, pp. 250-257, 2006.
- [94] E. Furimsky and F. E. Massoth, "Deactivation of hydroprocessing catalysts," *Catal. Today*, vol. 52, pp. 381-495, 1999.
- [95] A. Corma, "Transformation of hydrocarbons on zeolite catalysts," *Catal. Lett.*, vol. 22, pp. 33-52, 1993.
- [96] Z. B. Wang, A. Kamo, T. Yoneda, T. Komatsu and T. Yashima, "Isomerization of n-heptane over Pt-loaded zeolite β catalysts," *Appl. Catal. A*, vol. 159, pp. 119-132, 1997.
- [97] M. Fahim, T. AL-Sahhaf and A. Elkilani, *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier Science, 2009.
- [98] C. M. Yoshioka, M. H. Jordao, D. Zanchet, T. F. Garetto and D. Cardoso, "A new activation process of bimetallic catalysts and application to the n-hexane isomerization," *Appl. Catal. A*, vol. 355, pp. 20-26, 2009.
- [99] P. M. Lima, T. Garetto, C. L. Cavalcante Jr. and D. Cardoso, "Isomerization of n-Hexane on Pt-Ni Catalysts Supported on Nanocrystalline H-BEA Zeolite," , Vol. 172, No. 1, 2011, pp. 195-202," *Catal. Today*, vol. 172, pp. 195-202, 2011.
- [100] R. Le Van Mao and M. A. Saberi, "Catalysts for the hydroisomerization of n-heptane, prepared according to the concept of 'triangular' site configuration (acid/metal/desorption-transfer promoting sites)," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 242, pp. 139-150, 2002.

- [101] S. A. Hanafi, H. M. Gobara, M. S. ELMelawy, S. A. Abo-El-Enein and A. A. Alkahlawy, "Catalytic performance of dealuminated H-Y zeolite supported bimetallic nanocatalysts in Hydroisomerization of n-hexane and n-heptane, (2014) 23, 119–," *Egypt. J. Petrol.*, vol. 23, pp. 119-133, 2014.
- [102] K. Arata and M. Hino, *Chem. Lett.*, vol. 1259, 1979.
- [103] M. Hino and K. Arata, "Reactions of butane and isobutane catalysed by titanium oxide treated with sulphate ion. Solid superacid catalyst," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 1148, pp. 1148-1149, 1979.
- [104] V. C. Holm and G. C. Bailey. USA Patent 3032599, 1962.
- [105] T. Yamaguchi, "Recent progress in solid superacid," *Appl. Catal.*, vol. 61, no. 1, pp. 1-25, 1990.
- [106] G. D. Yadav and J. J. Nair, "Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 33, pp. 1-48, 1999.
- [107] A. Gheniciu and D. Farcasiu, "A comparative study of the catalytic behavior of aluminum chloride and sulfated zirconia," *Catal. Lett.*, vol. 44, no. 1, pp. 29-35, 1997.
- [108] A. Sayari, Y. Yang and X. Song, "Hydrogen Effect on n-Butane Isomerization over Sulfated Zirconia-Based Catalysts," *J. Catal.*, vol. 167, no. 2, pp. 346-353, 1997.
- [109] J. C. Yori, M. A. Damato, G. Costa and J. M. Parera, "Isomerization of n-Butane on Pt/SO₂-4-ZrO₂ and Mechanical Mixtures of Pt/Al₂O₃+SO₂-4-ZrO₂," *J. Catal.*, vol. 153, no. 2, pp. 218-223, 1995.
- [110] T. Yamaguchi, "Alkane isomerization and acidity assessment on sulfated ZrO₂," *Appl. Catal. A.*, vol. 222, no. 1-2, pp. 237-246, 2001.
- [111] M. Busto, "Screening of optimal pretreatment and reaction conditions for the isomerization-cracking of long paraffins over Pt/WO₃-ZrO₂ catalysts," *Appl. Catal. A.*, vol. 387, no. 1, pp. 35-44, 2010.
- [112] J. Ward, "Hydrocracking processes and catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 35, pp. 55-85, 1993.

- [113] A. Akhmedov and S. Al-Khowaiter, "Recent advances and future aspects in the selective isomerization of high n-alkanes," *Catal. Rev.*, vol. 49, pp. 33-139, 2007.
- [114] V. Calemma, S. Peratello and C. Perego, "Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on Pt/amorphous SiO₂-Al₂O₃ catalyst," *Appl. Catal. A. Gen.*, vol. 190, pp. 207-218, 2000.
- [115] S. Zhang, Y. Zhang, J. T. Tierney and I. Wender, "Anion-modified zirconia: effect of metal promotion and hydrogen reduction on hydroisomerization of n-hexadecane and Fischer-Tropsch waxes," *Fuel Process. Technol.*, vol. 69, pp. 59-71, 2001.
- [116] F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau and M. Guisnet, "Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes: 7. Influence of the Balance between Acid and Hydrogenating Functions on the Transformation of n-Decane on PtHY Catalysts," *J. Catal.*, vol. 162, pp. 179-189, 1996.
- [117] A. Chica and A. Corma, "Hydroisomerization of Pentane, Hexane, and Heptane for Improving the Octane Number of Gasoline," *J. of Catal.*, vol. 187, pp. 167-176, 1999.
- [118] J. H. Gary, G. E. Handwerk and M. J. Kaiser, *Petroleum Refining: Technology and Economics*, 5th edition, CRC Press, 2007.
- [119] G. D. Veronica, R. R. Rosin and D. K. Sullivan, *Tutorial: Light Naphta Isomerization*, Des Plaines, Illinois: UOP LLC, 2011.
- [120] P. J. Kuchar, J. C. Bricker, M. E. Reno and R. S. Haizmann, "Paraffin isomerization innovations," *Fuel Process. Technol.*, vol. 35, pp. 183-200, 1993.
- [121] S. Mohamed, "Clean fuel specifications are met with light naphtha isomerization technologies from UOP," Honeywell UOP, 2011. [Online]. Available: <http://www.uop.com/clean-fuel-specifications-met-light-naphtha-isomerization-technologies-uop/>. [Accessed 07 08 2016].
- [122] P. Felizardo, M. J. Neiva Correia, I. Raposo, J. F. Mendes, R. Berkemeier and J. M. Bordado, "Production of biodiesel from waste frying oils," *Waste Manage.*, vol. 26, pp. 487-494, 2006.
- [123] M. G. Kulkarni and A. K. Dalai, "Waste cooking oil — an economical source for biodiesel: a review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 2901-2913, 2006.

- [124] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce and J. G. Goodwin Jr, " Synthesis of biodiesel via acid analysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 5353-5363, 2005.
- [125] J. M. Marchetti, V. U. Miguel and A. F. Errazu, "Possible methods for biodiesel production," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 11, pp. 1300-1311, 2007.
- [126] B. K. Barnwal and M. P. Sharma, "Prospects of Biodiesel production from vegetable oils in India. Renew Sust Energy," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 9, no. 4, pp. 363-378, 2005.
- [127] V. Miguel, G. Trubiano, G. Perez, D. O. Borio and A. F. Errazu, "Kinetic analysis of enzymatic esterification of fatty acids and ethanol," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 133, pp. 619-624, 2001.
- [128] A. Srivastava and R. Prasad, "Triglycerides-based diesel fuels," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 4, pp. 111-133, 2004.
- [129] Y. C. Sharma, B. Singh and S. N. Upadhyay, "Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. Fuel 2008; 87: 2355–2373," *Fuel*, vol. 87, pp. 2355-2373, 2008.
- [130] M. Zabeti, W. M. Wan Daud and M. K. Aroua, "Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, pp. 770-777, 2009.
- [131] M. K. Lam, K. T. Lee and A. R. Mohamed, "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review," *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, pp. 500-518, 2010.
- [132] Y. Park, J. Lee, S. Chung, I. Park, S. Lee, D. Kim, J. Lee and K. Lee, "Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel," *Bioresourc. Technol.*, vol. 101, pp. 59-61, 2010.
- [133] S. Semwal, A. Arora, R. Badoni and D. Tuli, "Biodiesel production using heterogeneous catalysts," *Bioresourc. Technol.*, vol. 102, pp. 2151-2161, 2011.
- [134] Y. Sharma, B. Singh and J. Korstad, "Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review," *Fuel*, vol. 90, no. 4, pp. 1309-1324, 2011.

- [135] K. Jacobson, R. Gopinath, L. C. Meher and A. K. Dalai, "Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil," *Appl. Catal. B*, vol. 85, pp. 86-91, 2008.
- [136] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, F. Xue and S. Tang, "Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 252, pp. 107-112, 2006.
- [137] P. A. Suarez, S. M. Plentz-Meneghetti, M. R. Meneghetti and C. R. Wolf, "Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry," *Quim Nova*, vol. 30, pp. 667-676, 2007.
- [138] N. M. Xavier, S. D. Lucas and A. P. Rauter, "Zeolites as efficient catalysts for key transformations in carbohydrate chemistry," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 305, pp. 84-89, 2009.
- [139] A. A. Kiss, A. C. Dimian and G. Rothenberg, "Solid acid catalysts for biodiesel production —towards sustainable energy," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 348, pp. 75-81, 2006.
- [140] K. H. Chung, D. R. Chang and B. G. Park, "Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, pp. 7438-7443, 2008.
- [141] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho and P. Jenvanitpanjakul, "Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts," *Chem. Eng. J.*, vol. 116, pp. 61-66, 2006.
- [142] F. Omota, A. C. Dimian and A. Bliet, "Fatty acid esterification by reactive distillation: part 2 - kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, pp. 3175-3185, 2003.
- [143] Y. M. Park, D. W. Lee, D. K. Kim, J. S. Lee and K. Y. Lee, "The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel," *Catal. Today.*, vol. 131, pp. 238-243, 2008.
- [144] P. Yong-Moo, J. Y. Lee, C. Sang-Ho, I. S. Park, S. Y. Lee, D. K. Kim, J. S. Lee and K. Y. Lee, "Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO_3/ZrO_2 catalyst for production of biodiesel," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 59-61, 2010.

- [145] S. Furuta, H. Matsubishi and K. Arata, "Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure," *Catal. Commun.*, vol. 5, pp. 721-723, 2004.
- [146] H. Chen, B. Peng, D. Wang and J. Wang, "Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts," *Front. Chem. Eng. Chin.*, vol. 1, pp. 11-15, 2007.
- [147] B. X. Peng, Q. Shu, J. F. Wang, G. R. Wang, D. Z. Wang and M. H. Han, "Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis," *Process. Saf. Environ. Prot.*, vol. 86, pp. 441-447, 2008.
- [148] R. Gutierrez-Baez, J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortes-Jacome, P. J. Sebastian and A. Vasquez, "Effects of the SO₄ groups on the textural properties and local order deformation of SnO₂ rutile structure," *Langmuir*, vol. 20, pp. 4265-4271, 2004.
- [149] G. Kafuku, M. K. Lam, J. Kasedo, K. T. Lee and M. Mbarawa, "Heterogeneous catalyzed biodiesel production from Moringaoleifera oil," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, pp. 1525-1529, 2010.
- [150] A. Sivasamy, K. Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev and S. Miertus, "Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils," *Chem. Sus. Chem.*, vol. 2, pp. 278-300, 2009.
- [151] K. Narasimharao, D. R. Brown, A. F. Lee, A. D. Newman, P. F. Siril and S. J. Tavener, "Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production," *J. Catal.*, vol. 248, pp. 226-234, 2007.
- [152] S. Zhang, Y. G. Zu, Y. J. Fu, M. Luo, D. Y. Zhang and T. Effereth, "Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst," *Bioresour. Technol.*, vol. 2010, pp. 931-936, 2010.
- [153] F. Cao, Y. Chen, F. Zhai, J. Li, J. Wang and X. Wang, "Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 101, pp. 93-100, 2008.
- [154] W. Y. Lou, M. H. Zong and Z. Q. Duan, "Efficient production of biodiesel from high free fatty acid containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, pp. 8752-8758, 2008.

- [155] M. Hara, "Environmentally benign production of biodiesel using heterogeneous catalysts," *Chem. Sus. Chem.*, vol. 2, pp. 129-135, 2009.
- [156] I. K. Mbaraka, K. J. McGuire and B. H. Shanks, "Acidic mesoporous silica for the catalytic conversion of fatty acids in beef tallow," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, 2006.
- [157] A. Bajaj, P. Lohan, P. N. Jha and R. Mehrotra, "Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview," *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, vol. 62, pp. 9-14, 2010.
- [158] A. Srivastava and R. Prasad, "Triglycerides-based diesel fuels," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 4, pp. 111-133, 2000.
- [159] B. M. Krishna and J. M. Mallikarjuna, "Properties and performance of cotton seed oil-diesel blends as a fuel for compression ignition engines," *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 1, pp. 1-10, 2009.
- [160] M. Ziejewski, K. R. Kaufman, A. W. Schwab and E. H. Pryde, "Diesel engine evaluation of a nonionic unflower oil-aqueous ethanol microemulsion," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 61, pp. 1620-1626, 1984.
- [161] A. M. Namasivayam, T. Korakianitis, R. J. Crookes, D. H. Bob-Manuelk and J. Olsen, "Biodiesel, emulsified biodiesel and dimethyl ether as pilot fuels for natural gas fuelled engines," *Appl. Energy*, vol. 87, pp. 769-778, 2010.
- [162] M. Balat and M. F. Demirbas, "Bio-oil from pyrolysis of black alder wood," *Energy Source. Part A*, vol. 31, pp. 1719-1727, 2009.
- [163] P. D. Patil and S. Deng, "Optimization of biodiesel production from edible and nonedible vegetable oils," *Fuel*, vol. 88, pp. 1302-1306, 2009.
- [164] J. Xin, H. Imahara and S. Saka, "Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol," *Fuel*, vol. 87, pp. 1807-1813, 2008.
- [165] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim and W. J. Fernando, "Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review," *Appl. Catal. A.*, vol. 363, pp. 1-10, 2009.
- [166] D. Nimcevic and R. J. Gapes, "Transesterification of Fat, vol. WO0188072, 2004,". European Union Patent EP1409622, 22 11 2001.

- [167] J. H. Van Gerpen, "Biodiesel processing and production, Fuel Processing Tech". 86 1097-1107 2005 Fuel Process. Technol..
- [168] C. L. Peterson, J. L. Cook, J. C. Thompson and J. S. Taberski, "Continuous flow biodiesel production," *Appl. Eng. Agriculture*, vol. 18, no. 1, pp. 5-11, 2002.
- [169] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion and J. A. Chodorge, "New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants," *Catal. Today*, vol. 106, pp. 190-192, 2005.
- [170] J. Bart, N. Palmeri and S. Cavallero, Biodiesel science and technology. From soil to oil., Woodhead Publishing, 2010.
- [171] A. Chouhan and A. Sarma, "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 4378-4399, 2011.
- [172] S. Branauer, P. H. Emmett and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.
- [173] E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Haleda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, pp. 373-380, 1951.
- [174] N. Stojkovic, M. Vasic, M. Marinkovic, M. Randjelovic, M. Purenovic, P. Putanov and A. Zarubica, "A comparative study of n-hexane isomerization over solid acid catalysts: sulfated and fosfated zirconia," *Chem. Ind. & Chem. Eng. Q.*, vol. 18, no. 2, pp. 209-220, 2012.
- [175] A. A. Ali and M. I. Zaki, "Thermal and spectroscopic studies of polymorphic transitions of zirconia during calcination of sulfated and phosphated $Zr(OH)_2$ precursors of solid acid catalyts," *Thermochim. Acta*, vol. 336, pp. 17-25, 1999.
- [176] G. Boskovic, A. Zarubica and P. Putanov, "Precursor affected properties of nanostructured sulfated zirconia:morphological, textural and structural correlations," *J. Optoelectron. Adv. M.*, vol. 9, no. 7, pp. 2251-2257, 2007.
- [177] H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, "Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal zirconium system by X-Ray diffraction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 67, no. 6, p. 119, 1984.

- [178] K. Tanabe, "Solid acid and base catalysts," *Catal. Sci. and Technol.*, pp. 231-273, 1981.
- [179] A. Zarubica, "Surface properties and memory effect - key factors in determining the catalytic efficiency of sulfated zirconia," *Advanced Technologies*, vol. 4, no. 1, pp. 16-25, 2015.
- [180] G. Knothe, "Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy," *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, vol. 77, pp. 489-493, 2000.
- [181] A. Zarubica, B. Jovic, P. Nikolic, P. Putanov and G. Boskovic, "Temperature imposed textural and surface synergism affecting isomerization activity of sulfated zirconia catalyst," *J. Serb. Chem. Soc.*, vol. 74, pp. 14-29, 2009.
- [182] A. Zarubica, P. Putanov and G. Boskovic, "Content of sulfates and their stability - key factors determining the catalytic activity of sulfated zirconia catalysts," *J. Serb. Chem. Soc.*, vol. 72, p. 679, 2007.
- [183] A. Zarubica, D. Milicevic, A. Bojic, R. Ljupkovic, M. Trajkovic, N. Stojkovic and M. Marinkovic, "Solid base-catalyzed transesterification of sunflower oil: An essential oxidation state/composition of CaO based catalyst and optimization of selected process parameters," *Oxid. Comm.*, vol. 38, no. 1, pp. 183-200, 2015.
- [184] D. E. Leyden, *Chemically Modified Oxide Surfaces*, New York: Gordon and Breach, 1989.
- [185] N. Katada, J. Endo, K. Notsu, N. Yasunobu and N. Naito, "Superacidity and Catalytic Activity of Sulfated Zirconia," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 10321-10328, 2000.
- [186] V. G. Deshmane and Y. G. Adewuyi, "Mesoporous nanocrystalline sulfated zirconia synthesis and its application for FFA esterification in oils," *Appl. Catal. A.: Gen.*, vol. 462, pp. 196-206, 2013.
- [187] W. Stichert and F. Shuth, "Influence of Crystallite Size on the Properties of Zirconia," *Chem. Mater.*, vol. 10, pp. 2020-2026, 1998.
- [188] L. J. Lakshmi, Z. Ju and E. C. Alyea, "Synthesis, Characterization, and Activity Studies of Vanadia Supported on Zirconia and Phosphorus-Modified Zirconia," *Langmuir*, vol. 15, pp. 3521-3528, 1999.

- [189] B. Li and R. Gonzales, "Sol-Gel Synthesis and Catalytic Properties of Sulfated Zirconia Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 3141-3148, 1996.
- [190] G. Mekhamer and H. Ismail, "Structure analysis of phosphated zirconia catalysts using XRD and nitrogen adsorption method," *Colloids Surf., A*, vol. 164, pp. 227-235, 2000.
- [191] A. Zarubica, M. Miljkovic, E. Kiss and G. Boskovic, "Benefits of mesopores in sulfated zirconia catalyst," *React. Kinet. Catal. L.*, vol. 90, p. 145, 2007.
- [192] M. Benaissa, J. Santiesteban, G. Diaz, C. Chang and M. Jose-Yamagan, "Interaction of sulfate groups with the surface of zirconia: An HRTEM characterization study," *J. Catal.*, vol. 161, p. 694, 1996.
- [193] K. Föttinger, G. Kingler and H. Vinek, "In situ IR investigation of n-hexane isomerization over Pt containing sulfated zirconia," *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 226, p. 195, 2004.
- [194] J. Kannedo and K. Teong Lee, "Transesterification of palm oil and crude sea mango (*Cerbera odollam*) oil: The active role of simplified sulfated zirconia catalyst," *Biomass Bioenergy*, vol. 40, pp. 96-104, 2012.
- [195] K. Suwannakarn, E. Lotero, J. G. Goodwin Jr. and C. Lu, "Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides," *J. Catal.*, vol. 255, pp. 279-286, 2008.
- [196] N. Stojkovic, M. Vasic, R. Ljupkovic, M. Marinkovic, M. Randjelovic, A. Zarubica, "Influence of catalyst properties on biodiesel production from sunflower oil via sulfated zirconia: Total acidity and sulfur in highest oxidation state – essential factors for catalytic efficiency," *Oxid. Comm.*, vol 40, no 1, p. 313, 2017.
- [197] G. Bošković, A. Zarubica, N. Kovacevic and P. Putanov, "Precursor Memory effect determining structural properties of sulfated zirconia," *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 91, no. 3, pp. 849-854, 2008.
- [198] C. Phillippi and K. Mazdiyasi, "Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 54, no. 5, p. 254–258, 1971.
- [199] C. Perry, F. Lu, D. Liu and B. Alzyab, "Phonons and phase transitions in zirconia," *J. Raman. Spectroscopy*, vol. 21, no. 9, pp. 577-584, 1990.
- [200] A. Zarubica, M. Randjelovic, M. Momcilovic, N. Stojkovic, M. Vasic and N. Radulovic, "The balance between acidity and tetragonal phase fraction in the

- favorable catalytic act of modified zirconia towards isomerized n-hexane(s)," *Optoelectron. Adv. Mat.*, vol. 7, no. 1-2, pp. 62-69, 2013.
- [201] D. E. Lopez, J. G. Goodwin, D. A. Bruce and S. Furuta, "Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts," *Appl. Catal. A:Gen.*, vol. 339, no. 15, pp. 76-83, 2008.
- [202] A. A. Ali and M. I. Zaki, "HT-XRD, IR and Raman Characterization of Metastable Phases Emerging in the Thermal Genesis Course of Monoclinic Zirconia Via Amorphous Zirconium Hydroxide," *Termochim. Acta*, vol. 387, pp. 29-38, 2002.
- [203] C. Morterra, G. Poncelet, F. Pinna and M. Signoretto, "Crystal phase, spectral features, and catalytic activity of sulfated-doped zirconia systems," *J. Catal.*, vol. 109, p. 157, 1995.
- [204] B. M. Reddy, P. M. Sreekanth and P. Lakshmann, "Sulfated zirconia as an efficient Catalyst for organic synthesis and transformation reactions," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 93, p. 237, 2005.
- [205] P. Duwez and F. Odell, "Phase Relationships in the System Zirconia—Ceria," *J. Am. Soc.*, vol. 33, no. 9, pp. 274-283, 1950.
- [206] P. Duwez, F. Odell and F. Brown, "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 5, pp. 107-113, 1952.
- [207] R. Suyama, T. Ashida and S. Kume, "ChemInform Abstract: Synthesis of the Orthorhombic Phase of ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 17, no. 10, p. 314, 1986.
- [208] O. Manoilova, R. Olindo, C. Arean and J. Lercher, "Variable temperature FTIR study on the surface acidity of variously treated sulfated zirconia," *Catal. Comm.*, vol. 8, no. 6, pp. 865-870, 2007.
- [209] T. Yamaguchi and M. Ookawa, "A consideration on the state of dispersed metal nitrate and carbonate of Group 1 and 2 elements and basicity generation," *Catal. Today*, vol. 116, no. 2, pp. 191-195, 2006.
- [210] P. D. Mercera, J. G. Van Ommen, E. B. Doesburg, A. J. Burggraaf and J. R. Ross, "Zirconia as a support for catalysts: Evolution of the texture and structure on calcination in air," *Appl. Catal.*, vol. 57, no. 1, pp. 127-148, 1990.

- [211] T. Yamaguchi, K. Tanabe and C. Y. Kung, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 67, 1986.
- [212] R. Srinivasan, R. A. Keogh, D. R. Nilburn, D. R. Milburn and B. H. Davis, "Sulfated Zirconia Catalysts: Characterization by TGA/DTA Mass Spectrometry," *J. Catal.*, vol. 153, no. 1, pp. 123-130, 1995.
- [213] B. H. Davis, R. A. Keogh and R. Srinivasan, "Sulfated zirconia as a hydrocarbon conversion catalyst," *Catal. Today*, vol. 20, no. 2, pp. 219-256, 1994.
- [214] K. Arata, "Solid SUPERacids," *Adv. Catal.*, vol. 37, pp. 165-211, 1990.
- [215] J. B. Conant and N. F. Hall, "A study of superacid solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 49, no. 12, pp. 3062-3070, 1927.
- [216] L. P. Hammett and A. J. Deyrup, "A series of simple basic indicators. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 7, pp. 2721-2739, 1932.
- [217] D. Fraenkel, "Acid Strength of Sulfated Zirconia Inferred from Catalytic Isobutane Conversion," *Chem. Lett.*, vol. 28, pp. 917-918, 1999.
- [218] K. Shimizu, N. Kounami, H. Wada, T. Shishido and H. Hattori, "Isomerization of n-butane by sulfated zirconia: the effect of calcination temperature and characterization of its surface acidity," *Catal. Lett.*, vol. 54, no. 3, pp. 153-158, 1998.
- [219] Y. Sun, S. Ma, Y. Du, L. Yuan, S. Wang and J. Yang, "Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with Brønsted acidic sites from a simple calcination," *J. Phys. Chem. B.*, vol. 109, pp. 2567-2572, 2005.
- [220] V. V. Brei, "Superacids based on zirconium dioxide. 2005;41:165e75.," *Theor. Exp. Chem.*, vol. 41, pp. 165-175, 2005.
- [221] G. A. Mekhamer, "Characterization of phosphated zirconia by XRD, Raman," *Colloid. Surface.*, vol. 141, pp. 227-235, 1998.
- [222] K. M. Parida and P. K. Pattnayak, "Studies on $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$:I Effect of H_2PO_4 on textural and acidic properties of ZrO_2 ," *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 182, pp. 381-387, 1996.
- [223] V. Adeeva, H. Liu, B. Xu and W. Sachtler, "Alkane isomerization over sulfated zirconia and other solid acids," *Top. Catal.*, vol. 6, no. 1, pp. 61-76, 1998.

- [224] D. Farcasju, J. Q. Li and A. Kogelbauer, "The mechanism of conversion of hydrocarbons on sulfated metal oxides. Part IV. Kinetics of the reaction of methylcyclopentane on sulfated zirconia1," *J. Mol. Catal. A. Chem.*, vol. 124, pp. 67-78, 1997.
- [225] M. S. Wong, D. M. Antonelli and J. Y. Ying, "Synthesis and characterization of phosphated mesoporous zirconium oxide," *Nanostruct. Mater.*, vol. 9, pp. 165-168, 1997.
- [226] D. Spielbauer, G. Mekhmer, T. Riemer, M. Zaki and H. Knozinger, "Structure and Acidic Properties of Phosphate-Modified Zirconia," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, pp. 4681- 4688, 1997.
- [227] V. Pavrulesku, S. Coman, P. Grange and V. I. Pavrulesku, "Preparation and characterization of sulfated zirconia catalysts obtained via various procedures," *Appl. Catal. A-Gen.*, vol. 27, p. 176, 1999.
- [228] B. H. Davis, R. A. Keogh, S. Alerasool, D. J. Zalewski, D. E. Day and P. K. Doolin , "Infrared study of pyridine adsorbed on unpromoted and promoted sulfated zirconia," *J. Catal.*, vol. 183, no. 1, pp. 45-52, 1999.
- [229] L. B. Hamouda, A. Ghorbel, F. A. Figueras and F. V. Corma, "Study of acidic and catalytic properties of sulfated zirconia prepared by sol-gel process: Influence of preparation conditions," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 130, no. 2, pp. 971-976, 2000.
- [230] L. Andersson, "Kinetic study of the oxidative dehydrogenation of propane over vanadia supported on amorphous AlPO," *Appl. Catal. A*, vol. 112, no. 2, pp. 209-218, 1994.
- [231] X. Li, K. Nagaoka, L. Simon, R. Olindo and J. Lercher, "Mechanism of butane skeletal isomerization on sulfated zirconia," *J. of Catal.*, vol. 232, no. 2, pp. 456-466, 2005.
- [232] T. Yamaguchi, T. Jin and K. Tanabe, "Structure of acid sites on sulfur-promoted iron oxide," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 14, pp. 3148-3152, 1986.
- [233] D. Kaucky, Z. Sobalik, J. M. Hidalgo, R. Cerny and O. Bortnovsky, " Impact of dopant metal ions in the framework of parent zirconia on the n-heptane isomerization activity of the Pt/WO₃-ZrO₂ catalysts," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 420, pp. 107-114, 2016.

- [234] P. Wang, J. Zhang, G. Wang, C. Li and C. Yang, " Nature of active sites and deactivation mechanism for n-butane isomerization over alumina-promoted sulfated zirconia," *J. Catal.*, vol. 338, pp. 124-134, 2016.
- [235] L. Bikmetova, M. Smolikov, G. Abdel-Aleem, D. El-Desouki, S. Abdel-Hamid, S. Ghoneim and A. Ibrahim, " Supported Sulfated Zirconia Catalysts for Isomerization of n-hexane," *Proc. Engin.*, vol. 152, pp. 87-93, 2016.
- [236] P. Wang, J. Zhang, C. Han, C. Yang and C. Li, " Effect of modification methods on the surface properties and n-butane isomerization performance of La/Ni-promoted $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$," *App. Surf. Sci.*, vol. 378, pp. 489-495, 2016.
- [237] B. Loveless, A. Gyanani and D. Muggli, "Discrepancy between TPD- and FTIR-based measurements of Brønsted and Lewis acidity for sulfated zirconia," *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 84, p. 591, 2008.
- [238] F. Ye, Z. Dong and H. Zhang, "n-Hexane isomerization over copper oxide-promoted sulfated zirconia supported on mesoporous silica," *Catal. Commun.*, vol. 10, pp. 2056-2059, 2009.
- [239] J. Duchet, D. Guillaume, A. Monnier, C. Dujardin, J. Gilson, J. van Gestel, G. Szabo and P. Nascimento, "Isomerization of n-Hexane over Sulfated Zirconia: Influence of Hydrogen and Platinum," *J. Catal.*, vol. 198, pp. 328-337, 2001.
- [240] M. Luzgin, A. Stepanov, V. Shmachkova and N. Kotsarenko, "n-Pentane Conversion on Sulfated Zirconia in the Absence and Presence of Carbon Monoxide: Evidence for Monomolecular Mechanism of Isomerization from the ^{13}C MAS NMR Study," *J. Catal.*, vol. 203, no. 2, pp. 273-280, 2001.
- [241] B. Bardin and R. Davis, "A Comparison of Cesium-Containing Heteropolyacid and Sulfated Zirconia Catalysts For Isomerization of Light Alkanes," *Top. Catal.*, vol. 6, pp. 77-86, 1998.
- [242] S. Rezgui, R. Jentoft and B. Gates, "n-pentane isomerization and disproportionation catalyzed by promoted and unpromoted sulfated zirconia," *Catal. Lett.*, vol. 51, no. 3, pp. 229-234, 1998.
- [243] V. Ipatieff and H. Pines, "Conjunct polymerization -the influence of temperature, concentration, and quantity of sulfuric acid on polymerization of olefins," *J. Org. Chem.*, vol. 1, no. 5, pp. 464-489, 1936.

- [244] J. Haw, B. Richardson, I. Oshiro, N. Lazo and J. Speed, "Reactions of propene on zeolite HY catalyst studied by in situ variable temperature solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 6, pp. 2052-2058, 1989.
- [245] N. Essayem, Y. Ben Taarit, C. Feche, P. Gayraud, G. Sapaly and C. Naccache, "Comparative study of n-pentane isomerization over solid acid catalysts, heteropolyacid, sulfated zirconia, and mordenite: dependence on hydrogen and platinum addition," *J. Catal.*, vol. 219, pp. 97-106, 2003.
- [246] Y. Liu, K. Na and M. Misono, "Skeletal isomerization of n-pentane over Pt-promoted cesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 141, no. 1-3, pp. 145-153, 1999.
- [247] G. Yaluris, R. Larson, J. Kobe, M. Gonzalez, K. Fogash and J. Dumesic, "Selective Poisoning and Deactivation of Acid Sites on Sulfated Zirconia Catalysts for n-Butane Isomerization," *J. Catal.*, vol. 158, no. 1, pp. 336-342, 1996.
- [248] H. Matsushashi, H. Shibata, H. Nakamura and K. Arata, "Skeletal isomerization mechanism of alkanes over solid superacid of sulfated zirconia," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 187, pp. 99-106, 1999.
- [249] M. Risch and E. Wolf, "n-Butane and n-pentane isomerization over mesoporous and conventional sulfated zirconia catalysts," *Catal. Today*, vol. 62, pp. 255-268, 2000.
- [250] N. Stojković, M. Vasić, R. Ljupković, A. Zarubica, "The influence of selected process parameters on the reactions of n-hexane isomerization and transesterification catalyzed by sulfated zirconia," *Advan. Technol.*, vol 6, no 1, 2017 (Accepted).
- [251] G. Volkova, S. Reshetnikov, L. Shkuratova, A. Budneva and E. Paukshtis, "n-Hexane skeletal isomerization over sulfated zirconia catalysts with different Lewis acidity," *Chem. Engin. J.*, vol. 134, pp. 106-110, 2007.
- [252] D. E. Lopez, J. G. Goodwin Jr, D. A. Bruce and E. Lotero, "Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 295, pp. 97-105, 2005.

- [253] R. Comelli, C. Vera and J. Parera, "Influence of ZrO₂ Crystalline Structure and Sulfate Ion Concentration on the Catalytic Activity of SO₂-ZrO₂," *J. Catal.*, vol. 96, pp. 96-101, 1995.
- [254] X. Li, K. Nagaoka, R. Olindo and J. Lercher, "Synthesis of highly active sulfated zirconia by sulfation with SO₃," *J. Catal.*, vol. 238, no. 1, pp. 39-45, 2006.
- [255] B. Fu, L. Gao, L. Niu, R. Wei and G. Xiao, *Energy Fuels*, vol. 23, pp. 569-572, 2008.
- [256] S. Gryglewicz, "Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts," *Bioresour. Technol.*, vol. 70, no. 3, pp. 249-253, 1999.
- [257] A. Corma and S. Iborra, "Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts," *J. Catal.*, vol. 173, no. 2, pp. 315-321, 1998.
- [258] H. Ghobrakar, O. Schaf and U. Guth, "Zeolites—from kitchen to space," *Prog. Solid. State. Ch.*, vol. 27, no. 2-4, pp. 29-73, 1999.
- [259] D. Lopez, K. Suwannakarn, D. Bruce and J. Goodwin Jr., "Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature," *J. Catal.*, vol. 247, no. 1, pp. 43-50, 2007.
- [260] M. G. Kulkarni, R. Gopinath, L. C. Meher and A. K. Dalai, "Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification," *Green. Chem.*, vol. 8, pp. 1056-1062, 2006.
- [261] L. C. Meher, S. N. Naik and L. Das, "Methanolysis of Pongamia pinnata (karanja) oil for production of biodiesel," *Sci. Ind. Res.*, vol. 63, pp. 913-918, 2004.
- [262] H. Raheman and A. G. Phadatare, "Diesel engine emissions and performance from blends of karanja methyl ester and diesel," *Biomass Bioenerg.*, vol. 27, pp. 393-397, 2004.
- [263] S. K. Karmee and A. Chadha, "Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, pp. 1425-1429, 2005.
- [264] S. K. Peters, R. Ganswindt, H. P. Neuner and E. Weinder, "Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 104, no. 3, pp. 324-330, 2002.

- [265] J. Kaita, T. Mimura, N. Fukuoda and Y. Hattori, "Catalysts for transesterification". USA Patent 6407269, 18 6 2002.
- [266] B. Freedman, R. O. Butterfield and E. H. Pryde, "Transesterification kinetics of soybean oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 63, pp. 1375-1380, 1986.
- [267] K. S. Liu, "Preparation of Fatty-Acid Methyl Esters for Gas Chromatographic Analysis of Lipids in Biological-Materials," *J. Am. Oil Chem Soc.*, vol. 71, pp. 1179-1187, 1994.
- [268] S. Yan, S. O. Salley and K. S. Ng, "Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste water oils over ZnO–La₂O₃ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 353, pp. 203-212, 2009.
- [269] Q. Shu, J. Gao, Z. Nawaz, Y. Liao, D. Wang and J. Wang, "Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbonbased solid acid catalyst," *Appl. Energ.*, vol. 87, pp. 2589-2596, 2010.
- [270] Y. S. Li, S. Lian, D. M. Tong, R. L. Song, W. Y. Yang, R. W. Qing and C. W. Hu, "One-step production of biodiesel from *Nannochloropsis* sp. on solid base Mg–Zr catalyst," *Appl. Energ.*, vol. 88, pp. 3313-3317, 2011.
- [271] G. Teng, L. Gao, G. Xiao and H. Liu, "Transesterification of soybean oil to biodiesel over heterogeneous solid base catalyst," *Energy Fuels*, vol. 23, pp. 4630-4634, 2009.
- [272] D. Rattanaphra, A. P. Harvey, A. Thanapimmetha and P. Srinophakun, "Kinetic of myristic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides over sulfated zirconia," *Renew. Energy*, vol. 36, pp. 2679-2686, 2011.
- [273] D. Rattanaphra, A. P. Harvey, A. Thanapimmetha and P. Srinophakun, "Simultaneous transesterification and esterification for biodiesel production with and without a sulphated zirconia catalyst," *Fuel*, vol. 97, pp. 467-475, 2012.
- [274] J. A. Melero, L. F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias and D. Briones, "Biodiesel Production with Heterogeneous Sulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Catalysts," *Energy Fuels*, vol. 23, pp. 539-547, 2009.
- [275] B. R. Moser, *Biodeisel production, properties and feedstocks*, Springer, 2011, pp. 285-347.

- [276] J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clemens and G. Knothe, Biodiesel production technology, 1617 Cole Boulevard, Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 2004.
- [277] D. Y. Leung, X. Wu and M. K. Leung, "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification," *Appl. Energy*, vol. 87, pp. 1083-1095, 2010.
- [278] H. J. Wright, J. B. Segur, H. V. Clark, S. K. Coburn, E. E. Langdom and R. N. DuPuis, "A report on ester interchange," *Oil Soap*, vol. 21, pp. 145-148, 1944.
- [279] F. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production: a review," *Bioresour. Technol.*, vol. 70, pp. 1-15, 1999.
- [280] R. Jothiramalingam and M. K. Wang, "Review of Recent Developments in Solid Acid, Base, and Enzyme Catalysts (Heterogeneous) for Biodiesel Production via Transesterification," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 6162-6172, 2009.
- [281] S. Romano, "Vegetable oils-a new alternative," in *Vegetable oils Fuels- Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels*, Fargo. ND. USA, 1982.
- [282] M. Canakci and J. V. Gerpan, "Biodiesel production via acid catalysis," *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.*, vol. 42, pp. 1203-1210, 1999.
- [283] S. V. Ghadge and H. Raheman, "Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids," *Biomass. Bioenergy*, vol. 28, pp. 601-605, 2005.
- [284] J. A. Melero, J. Iglesias and G. Morales, "Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges," *Green Chem.*, vol. 11, pp. 1285-1308, 2009.
- [285] I. Atadashi, M. Aroua, A. A. Aziz and N. Sulaiman, "Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks," *Renew. Sust. Energy Rev.*, vol. 16, pp. 3275-3285, 2012.
- [286] Y. Zhang, W. T. Wong and K. F. Yung, "One-step production of biodiesel from rice bran oil catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia via simultaneous esterification and transesterification," *Bioresour. Technol.*, vol. 147, pp. 59-64, 2013.

- [287] R. Tesser, M. Di Serio, M. Guida, M. Nastasi and E. Santacesaria, "Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides," *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 7978., vol. 44, no. 21, pp. 7978-7982, 2005.
- [288] S. M. Son, H. Kimura and K. Kusakabe, "Esterification of oleic acid in a threephase, fixed-bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 2130-2132, 2011.
- [289] A. A. Kiss, F. Omota, A. C. Dimaian and G. Rothenberg, "The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation," *Top. Catal.*, vol. 40, pp. 141-150, 2006.
- [290] C. M. Garcia, S. Teixeira, L. L. Marciniuk and U. Schuchardt, "Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, pp. 6608-6613, 2008.
- [291] X. M. Song and A. Sayari, "Sulfated Zirconia-Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress," *Catal. Rev. Sci. Eng.* , vol. 38, pp. 329-412, 1996.
- [292] A. Corma and H. Garcia, "Organic reactions catalyzed over solid acids," *Catal. Today*, vol. 38, no. 3, pp. 257-308, 1997.
- [293] F. Omota, A. C. Dimian and A. Bliet, "Fatty acid esterification by reactive distillation: Part 2—kinetics-based design for sulphated zirconia catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 14, pp. 3175-3185, 2003.
- [294] A. West, D. Posarac and N. Ellis, "Simulation, Case Studies and Optimization of a Biodiesel Process with a Solid Acid Catalyst," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 5, 2007.
- [295] J. Ni and F. C. Meunier, "Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors," *Appl. Catal. A: Gen.*, pp. 122-130, 2007.
- [296] U. Schuchardt, R. Sercheli and R. M. Vargas, "Transesterification of Vegetable Oils: a Review," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 9, no. 1, pp. 199-210, 1998.
- [297] G. Vicente, M. Martinez and J. Aracil, "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems," *Bioresour. Technol.* , vol. 92, no. 3, pp. 397-305, 2004.

- [298] V. Mao, S. Konar and D. Boocock, "The pseudo-single-phase, base-catalyzed transesterification of soybean oil," *Amer. Oil Chem. Soc.*, vol. 91, no. 8, pp. 803-808, 2004.
- [299] W. Ye, Y. Gao, H. Ding, M. Liu, S. Liu, X. Han and J. Qi, "Kinetics of transesterification of palm oil under conventional heating and microwave irradiation, using CaO as heterogeneous catalyst," *Fuel*, vol. 180, pp. 574-579, 2016.



7. IZVOD

Zbog sve strožih propisa i ograničenja koji se uvode u cilju umanjenja uticaja sagorevanja fosilnih goriva na zagađenost atmosfere, ekološki povoljni tehnološki/hemijski procesi za poboljšavanje osobina postojećih goriva, kao i procesi proizvodnje novih vrsta goriva koje imaju manji negativan uticaj na životnu sredinu sve više dobijaju na značaju.

U ovoj disertaciji, ispitane su reakcije izomerizacije *n*-alkana (kao petrohemijski značajanog industrijskog procesa koji za cilj ima povećanje oktanskog broja benzina) i transesterifikacije biljnog ulja metanolom u cilju dobijanja metil estara masnih kiselina (MEMK) kao primarnog proizvoda (poznat i pod nazivom biodizel, koristi se kao ekološka alternativa dizel gorivu fosilnog porekla). U obe reakcije, kao katalizator je korišćen ZrO₂ modifikovan odabranim kiselim grupama, odnosno fosfatima i sulfatima.

Katalizator (ZrO₂) je sintetisan iz različitih prekursora, kalcinisan na različitim temperaturama i modifikovan fosfatnim ili sulfatnim kiselim grupama. Izvršena je karakterizacija fizičko-hemijskih svojstava katalizatora, uključujući teksturalna, strukturna, morfološka i površinska svojstva, kao i poređenje između različitih vrsti i serija katalizatora (modifikovanih i nemodifikovanih), radi utvrđivanja uticaja ugrađivanja fosfata i sulfata u ZrO₂ katalizator, kao i uticaja načina/metode sinteze, prekursora i temperature kalcinacije na pomenuta fizičko-hemijska svojstva ZrO₂ katalizatora.

Fosfatima i sulfatima modifikovani ZrO₂ katalizatori su upotrebljeni u reakciji izomerizacije *n*-pentana i *n*-heksana. Ispitan je uticaj fizičko-hemijskih svojstava katalizatora na njegovu aktivnost/efikasnost u reakcijama izomerizacije *n*-pentana i *n*-heksana. Pored aktivnosti katalizatora u reakciji i kinetike reakcije, proučena je i njegova selektivnost ka favorizovanom proizvodu (*i*-C₅ i *i*-C₆).

Istražena je i aktivnost katalizatora ZrO₂ modifikovanog fosfatima i sulfatima u reakciji transesterifikacije suncokretovog ulja metanolom. Osim uticaja fizičko-hemijskih osobina katalizatora, ispitan je i uticaj odabranih parametara reakcije (molarni odnos metanola prema ulju, brzina mešanja i maseni udeo katalizatora u smeši) na prinos glavnog proizvoda reakcije (MEMK), kao i kinetika reakcije transesterifikacije. Takođe je izvršeno i ispitivanje uticaja količine vode i slobodnih masnih kiselina na aktivnost katalizatora, odnosno prinos MEMK.

Pored toga, ispitana je i deaktivacija ZrO_2 katalizatora u reakcionim/procesnim ciklusima, kao i mogućnost regeneracije katalizatora samo rekalcinisanjem, a i ponovnim nanošenjem kisele funkcije između ciklusa. U slučaju sulfatima modifikovanih katalizatora, ispitan je i fenomen izdvajanja sulfata sa površine ZrO_2 u toku reakcije.



8. SUMMARY

Due to ever increasing standards in petrochemistry that have a goal of decreasing the influence of fossil fuel burning on the environment, ecologically favorable technological/chemical processes for improving the properties of existing fuels, as well as processes for production of new fuels that have a smaller negative effect on the environment have gained importance in recent years.

In this dissertation, the reactions of *n*-alkane isomerization (as a petrochemically important industrial process that has a goal of increasing the octane number of gasoline) and transesterification of plant oil by methanol with the goal of obtaining fatty acid methyl esters (FAME) as a primary product (also known as "Biodiesel", used as an ecological alternative for regular diesel obtained from fossil sources) have been investigated. In both reaction, ZrO₂ modified with phosphates or sulfates was used as a catalyst.

The catalyst (ZrO₂) was synthesized from different precursors, calcined at different temperatures and modified with either phosphate or sulfate groups. The complete characterization of physical-chemical properties was performed (including textural, structural, morphological and surface properties), and the catalysts were compared by type and series (modified and unmodified). This was done in order to establish the influence of modification of the ZrO₂ catalyst with phosphates and sulfates, as well as the influence of synthesis method, precursor and temperature on the above mentioned physical-chemical properties of the catalyst.

Phosphate and sulfate modified ZrO₂ catalyst are used in the reactions of *n*-pentane and *n*-hexane isomerization. The influence of physical-chemical properties on the catalyst activity/efficiency in the reactions of *n*-pentane and *n*-hexane isomerization was assessed. Besides catalyst activity in the reaction and reaction kinetics, the selectivity of the catalyzed reaction towards favorable (*i*-C₅ and *i*-C₆) products was investigated.

The activity of the ZrO₂ catalyst modified by phosphates and sulfates in the reaction of transesterification of sunflower oil by methanol was assessed. Besides the influence of physical-chemical properties of the catalyst, the influence of selected reaction parameters (molar ratio of methanol to oil, rate of mixing and catalyst mass %) on the yield of main product (FAME) was investigated, as well as the reaction kinetics. Research of the influence of water amount and free fatty acids amount present in oil (thus the reaction mixture) on the reaction yield (FAME yield) was also performed.

In addition, deactivation (in consecutive reaction/process cycles, as well as possible regeneration by re-calcination and/or another impregnation by acid functions) of ZrO_2 based catalysts in the reaction of transesterification of sunflower oil with methanol was investigated. In case of sulfate modified catalysts, the phenomenon of sulfate leeching from the surface of ZrO_2 during the reaction was also assessed.



9. BIOGRAFIJA

Nikola I. Stojković je rođen 27. Marta 1983. godine u Nišu, gde je završio osnovnu školu Dobrosav Jovanović – Stanko i gimnaziju Svetozar Marković.

Prirodno – matematički fakultet u Nišu, Odsek za hemiju, upisao je školske 2002/2003 godine, a studije završio 09. Jula 2009. godine, sa prosečnom ocenom 8,56 i ocenom 10 na diplomskom radu i time stekao zvanje “diplomirani hemičar”. Doktorske akademske studije na Odseku za hemiju Prirodno matematičkog fakulteta upisao je školske 2009/2010. godine. Položio je sve ispite predviđene studijskim programom sa ocenom 10.

Od Januara 2011. godine je angažovan na projektu “Kombinatorne biblioteke heterogenih katalizatora, prirodnih proizvoda i njihovih analoga: put ka novim biološki aktivnim agensima” Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Objavio je 8 radova u međunarodnim časopisima (M23) i dva rada u časopisu nacionalnog značaja (M52), a rezultate svojih istraživanja saopštio je na međunarodnim i nacionalnim naučnim skupovima.

10. BIBLIOGRAFIJA

I) Radovi u međunarodnim časopisima, M₂₃ (poena: 3)

1. **N. Stojković**, M. Vasić, M. Marinković, M. Randelović, M. Purenović, P. Putanov, A. Zarubica, *A comparative study of n-hexane isomerization over solid acids catalysts: sulfated and phosphated zirconia*, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 18 (2) (2012) 209-220.
2. A. Zarubica, M. Randelović, M. Momčilović, **N. Stojković**, M. Vasić, N. Radulović. *The balance between acidity and tetragonal phase fraction in the favorable catalytic act of modified zirconia towards isomerized n-hexane(s)*; Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications 7 (1-2) (2013) 62-69.
3. **Nikola Stojkovic**, M. Stojkovic, M. Marinkovic, G. Chopra, D. Kostic, A. Zarubica, *Polyphenol content and antioxidant activity of Anthemis Cretica L. (asteraceae)*; OXID. COMM. 37 (1) (2014) 237-246.
4. Milos Marinkovic, **Nikola Stojkovic**, Marija Vasic, Radomir Ljupkovic, Tijana Stamenkovic, Marjan Randjelovic, Aleksandra Zarubica, *KI/Al₂O₃ as heterogeneous catalyst in biodiesel preparation: K⁺ key factor for catalyst efficiency*, Oxidation communications 39 (3A) (2016) 2606-2617.
5. Milos M. Marinkovic, **Nikola I. Stojkovic**, Marija B. Vasic, Radomir B. Ljupkovic, Sofija M. Rancic, Boban R. Spalovic, Aleksandra R. Zarubica, *Synthesis of biodiesel from sunflower oil over potassium loaded alumina as heterogeneous catalyst: the effect of process parameters*, Chemical Industry 70 (6) (2016) 639-648.
6. A.R. Zarubica, D. Milićević, A. Lj. Bojić, R.B. Ljupković, M. Trajković, **N.I. Stojković**, M.M. Marinković, *Solid base – catalyzed transesterification of sunflower oil: An essential oxidation state/composition of CaO-based catalyst and optimisation of selected process parameters*, OXID. COMM. 38 (1) (2015) 183-200.
7. Vasic Marija B., Randjelovic Marjan S., Mitrovic Jelena Z., **Stojkovic Nikola I.**, Matovic Branko Z., Zarubica Aleksandra R., *Decolorization of crystal violet over TiO₂ and TiO₂ doped with zirconia photocatalysts*, Chemical Industry, (2016) DOI:10.2298/HEMIND160521036V

8. **Nikola Stojkovic**, Marija Vasic, Radomir Ljupkovic, Milos Marinkovic, Marjan Randjelovic, Aleksandra Zarubica, *Influence of catalyst properties on biodiesel production from sunflower oil via sulfated zirconia: Total acidity and sulfur in highest oxidation state – essential factors for catalytic efficiency*, Oxidation communications (2017) 40 (1) xxx-xxx.

II) Radovi u časopisima nacionalnog značaja M₅₂

1. Nikola Stojković, Marija Vasić, Radomir Ljupković, Aleksandra Zarubica, The influence of selected process parameters on the reactions of *n*-hexane isomerization and transesterification catalyzed by sulfated zirconia, *Advanced technologies*, 2017, 6 (1) (Accepted).
2. Dragana Marković, Aleksandra Zarubica, Nikola Stojković, Marija Vasić, Milorad Cakić, Goran Nikolić, *Alginates and similar exopolysaccharides in biomedical application and pharmacy: Controlled delivery of drugs*, *Advanced technologies*, 5(1) (2016) 39-52

III) Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u celini, M₃₃ (poena: 1)

1. A. Zarubica, **N. Stojković**, M. Randelović, M. Marinković, N. Radulović, M. Vasić, *Influence of different parameters on biodiesel yield using CaO heterogeneous catalyst*, *Physical Chemistry 2012*, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 24-28 September 2012, C-05-P, 165-169, ISBN: 978-86-82475-27-9.
2. A. Zarubica, M. Vasic, M. Marinkovic, **N. Stojkovic**, J. Nedeljkovic, Photocatalytic decolorisation of selected organic dyes by mesoporous TiO₂ thin films, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 22-26 September 2014, C-16-P, 280-283, ISBN 978-86-82475-30-9.

IV) Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu, M₃₄ (poena: 0,5)

3. **N. Stojković**, M. Vasić, M. Marinković, M. Randelović, M. Purenović, A. Zarubica, *A comparative study of n-hexane isomerization over solid acids catalysts: sulfated and phosphated zirconia*, Book of abstracts, 9th Symposium

“Novel Technologies and Economic Development”, Leskovac, October 21-22, 2011, 92.

4. M. Marinković, M. Vasić, **N. Stojković**, P. Putanov, N. Radulović, A. Zarubica, *Mesoporous zirconia modified by phosphates: An impact on structural and catalytic properties in isomerization of n-hexane*, 4th International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Book of Abstracts, 6-9 September, Bulgaria, 2011, P2-32, 133.

5. M. Vasić, M. Marinković, **N. Stojković**, P. Putanov, A. Zarubica, *Tungstate impact on mesoporous zirconia properties in isomerization of n-hexane*, 4th International Symposium Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Book of Abstracts, 6-9 September, Bulgaria, 2011, P2-33, 134.

6. **N. Stojković**, M. Vasić, M. Randjelović, N. Radulović, P. Putanov, A. Zarubica, *Influence of Different Parameters on Yield of Biodiesel Produced over CaO Catalyst*, IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, October 22-25 2012, St. Petersburg, Russia, OY-IV-6, 107.

7. M. Randjelović, **N. Stojković**, R. Ljupković, M. Marinković, P. Putanov, A. Zarubica, *Could Calcination Temperature Stand for CaO Catalyst Real Activation Actin Transesterification of Sunflower Oil?*, IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, October 22-25 2012, St. Petersburg, Russia, OY-IV-5, 106.

8. Marinković, Miloš M., **Stojković, Nikola I.**, Vasić, Marija B., Randjelović, Marjan S., Zarubica, Aleksandra R., The influence of various reaction parameters over alumina as support with base promoter on the activity in the transesterification reaction of sunflower oil, SOE DAAD Annual Meeting, From molecules to Functionalized Materials, October 2013, Cluj-Napoca, (CD ROM).

9. **Stojković, Nikola I.**, Vasić, Marija B., Marinković, Miloš M., Randjelović, Marjan S., Zarubica, Aleksandra R., Influence of different parameters on the activity of sulfated zirconia catalyst in the reaction of transesterification of sunflower oil, SOE DAAD Annual Meeting, From molecules to Functionalized Materials, October 2013, Cluj-Napoca, (CD ROM).

10. Zarubica Aleksandra R., Randjelović Marjan S., **Stojković Nikola I.**, Vasić Marija B., Marinković Miloš M., Photocatalytic decomposition of selected

organic dye with TiO₂ and M-modified TiO₂ catalysts, SOE DAAD Annual Meeting, From molecules to Functionalized Materials, Cluj-Napoca, October 2013.

V) Saopštenja sa nacionalnog skupa štampana u celini, M₆₃ (poena:0,5)

11. Vasić, Marija B., **Stojković, Nikola I.**, Marinković, Miloš M., Randjelović, Marjan S., Radulović, Niko S., Zarubica, Aleksandra R., Process parameters affecting TiO₂ photo-catalytic activity, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection, EnviroChem, May 21-24, 2013, Vršac, Serbia, 344-345, ISBN: 978-86-7132-052-8.

12. **Nikola Stojkovic**, Marko Andjelkovic, Aleksandra Radovanovic, Aleksandra Zarubica, Blaga Radovanovic, Energetic potential of grape by-products, EnviroChem, June 9-12, 2015, Palic, Serbia, 366-367.

13. **Nikola Stojkovic**, Marko Andjelkovic, Vladimir Radovanovic, Ana Milenkovic Andjelkovic, Blaga Radovanovic, Aleksandra Zarubica, The use of grape waste for obtaining antioxidant and antimicrobial agents, EnviroChem, June 9-12, 2015, Palic, Serbia, 368-369.

14. **Nikola Stojkovic**, Marija Vasic, Milos Marinkovic, Aleksandra Radovanovic, Aleksandra Zarubica, Blaga Radovanovic, Photocatalytic decolourisation of selected dyes by TiO₂ thin films, EnviroChem, June 9-12, 2015, Palic, Serbia, Appendix, 3-4.

2.2. Национални пројекат на коме је ангажован:

ОН 172061; назив: “Комбинаторне библиотеке хетерогених катализатора, природних производа, модификованих природних производа и њихових аналога: пут ка новим биолошки активним агенсима”; област: основна истраживања (Министарство просвете и науке Републике Србије).

11. IZJAVE AUTORA





ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом:

Сулфатима и фосфатима модификован ZrO_2 као катализатор у изабраним индустријски значајним петрохемијским процесима

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

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

У Нишу, 03.07.2017.

Аутор дисертације:

Никола И. Стојковић

Потпис аутора дисертације:



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

Име и презиме аутора: Никола И. Стојковић

Наслов дисертације: Сулфатима и фосфатима модификован ZrO_2 као катализатор у

изабраним индустријски значајним петрохемијским процесима

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

У Нишу, 03.07.2017.

Аутор дисертације:

Никола И. Стојковић

Потпис аутора дисертације:



ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом: Сулфатима и фосфатима модификован ZrO_2 као катализатор у изабраним индустријски значајним петрохемијским процесима

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

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

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

У Нишу, 05.07.2017.

Аутор дисертације:

Никола И. Стојковић

Потпис аутора дисертације:

ТИПОВИ ЛИЦЕНЦИ КРЕАТИВНЕ ЗАЈЕДНИЦЕ

1. Ауторство (CC BY)

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

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

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

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

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 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 (CC BY-NC-SA)

Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од 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 (CC BY-ND)

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 аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

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

Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од 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.