

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO–METALURŠKI FAKULTET

Ivana Z. Lukić

**KINETIKA HETEROGENE METANOLIZE
SVEŽEG I KORIŠĆENOG BILJNOG ULJA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ivana Z. Lukić

**KINETICS OF HETEROGENEOUS
METHANOLYSIS OF SUNFLOWER AND
USED VEGETABLE OIL**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentor:

Dr **Dejan Skala**, naučni savetnik u penziji
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd
Dr **Željko Grbavčić**, profesor emeritus
Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

***Članovi
komisije:***

Dr **Irena Žižović**, vanredni profesor
Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr **Nikola Nikačević**, vanredni profesor
Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr **Vlada Veljković**, redovni profesor
Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu

Dr **Miodrag Zdujić**, naučni savetnik
Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

Datum odbrane: 14.07.2015.

SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	i
IZVOD.....	iv
ABSTRACT	vi
LISTA SIMBOLA.....	viii
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO.....	5
2.1 Biodizel.....	5
2.1.1 Istorijat	7
2.1.2 Standardi.....	8
2.1.3 Najčešće korišćene sirovine za dobijanje biodizela	9
2.1.4 Metanoliza TG.....	16
2.2 Postupci dobijanja biodizela.....	18
2.2.1 Homogeno bazno katalizovana metanoliza.....	18
2.2.2 Homogeno kiselo katalizovana metanoliza.....	19
2.2.3 Metanoliza katalizovana enzimima.....	20
2.2.4 Nekatalizovana metanoliza – metanoliza u natkritičnim uslovima.....	21
2.3 Heterogeno katalizovana metanoliza.....	24
2.3.1 Primena heterogenih katalizatora u industrijskom dobijanju biodizela	24
2.3.2 Vrsta katalizatora.....	26
2.3.3 CaO i katalizatori na bazi jedinjenja Ca.....	29
2.3.4 Reakcioni uslovi heterogeno katalizovane metanolize	34
2.3.4.1 Temperatura reakcije.....	34
2.3.4.2 Molarni odnos metanol:ulje	35
2.3.4.3 Intenzitet mešanja.....	35
2.3.4.4 Vreme trajanja reakcije	36
2.3.4.5 Količina i priprema katalizatora.....	36
2.3.5 Mehanohemija u sintezi katalizatora.....	38
2.4 Metanoliza korišćenog ulja.....	40
2.5 Kinetika heterogeno katalizovane metanolize.....	46
2.5.1 Maseno-prenosna ograničenja u procesu metanolize.....	48
2.5.2 Brzina hemijske reakcije	50
2.5.3 Mehanizam metanolize katalizovane CaO	59

3.	EKSPERIMENTALNI DEO.....	61
3.1	Polazne sirovine.....	61
3.2	Priprema katalizatora – mehanohemijska sinteza.....	61
3.3	Karakterizacija katalizatora	62
3.4	Sinteza MEMK.....	64
3.5	Gasna hromatografija (GC)	66
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	67
4.1	Karakterizacija katalizatora	67
4.1.1	XRD	67
4.1.2	TGA/DSC.....	68
4.1.3	FTIR	69
4.1.4	SEM/EDS	71
4.1.5	Raspodela veličine čestica.....	73
4.1.6	Baznost	73
4.1.7	Stabilnost katalizatora	74
4.2	Metanoliza suncokretovog ulja.....	75
4.2.1	Analiza reakcije metanolize suncokretovog ulja.....	75
4.2.2	Mehanizam metanolize TG	76
4.2.3	Kinetika heterogeno katalizovane metanolize.....	78
4.2.3.1	Uticaj temperature na brzinu metanolize suncokretovog ulja.....	82
4.2.3.1.1	Analiza prenosa mase u metanolizi suncokretovog ulja	83
4.2.3.1.2	Analiza perioda u kom hemijska reakcija kontroliše brzinu procesa	90
4.2.4	Simulacija procesa metanolize suncokretovog ulja na različitim temperaturama.....	92
4.2.5	Uticaj različitih hidrodinamičkih uslova na brzinu metanolize suncokretovog ulja.....	93
4.2.5.1	Uticaj intenziteta mešanja na brzinu metanolize.....	95
4.2.5.3	Uticaj molarnog odnosa metanol–ulje na brzinu metanolize.....	102
4.2.5.4	Poređenje eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti konverzije TG.....	104
4.2.6	Poređenje predloženog modela sa kinetičkim modelima heterogeno katalizovane metanolize u literaturi	105
4.2.7	Primena predloženog kinetičkog modela za opisivanje kinetike metanolize suncokretovog ulja katalizovane CaO i Ca(OH) ₂	109

4.3 Metanoliza korišćenog biljnog ulja (KBU)	111
4.3.1 Uticaj polazne sirovine na brzinu metanolize	111
4.3.2 Kinetika heterogeno katalizovane metanolize KBU	115
4.3.2.1 Uticaj temperature na brzinu metanolize KBU	115
4.3.3 Simulacija procesa metanolize KBU na različitim temperaturama	118
4.3.4 Uticaj različitih reakcionih uslova na brzinu metanolize KBU.....	119
4.3.4.1 Uticaj intenziteta mešanja na brzinu metanolize KBU	119
4.3.4.2 Uticaj molarnog odnosa metanol–ulje na brzinu metanolize.....	121
4.3.4.3 Uticaj količine katalizatora na brzinu metanolize.....	122
4.4 Deaktivacija katalizatora	123
5. ZAKLJUČAK	130
LITERATURA	133
PRILOG.....	152
BIOGRAFIJA.....	158

KINETIKA HETEROGENE METANOLIZE SVEŽEG I KORIŠĆENOG BILJNOG ULJA

IZVOD

U ovoj disertaciji ispitivana je sinteza metil estara masnih kiselina (MEMK), odnosno biodizela u reakciji metanolize triglicerida (TG) u prisustvu čvrstog katalizatora. Sinteza katalizatora izvršena je mehanohemijским putem polazeći od CaO i ZnO prahova uz dodatak vode, kako bi se dobio prekursor $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, koji se žarenjem na 700 °C prevodi u smešu oksida CaO·ZnO. Nakon detaljne karakterizacije, CaO·ZnO katalizator korišćen je u reakciji metanolize rafinisanog suncokretovog i korišćenog biljnog ulja (KBU) koja je izvedena u šaržnim uslovima.

U cilju određivanja parametara koji u potpunosti definišu brzinu metanolize i ukazuju na osnovne otpore od kojih ona zavisi, analiziran je uticaj temperature, molarnog odnosa metanol:ulje, mase katalizatora i intenziteta mešanja na brzinu procesa. Utvrđeno je da brzina procesa zavisi od otpora prenosu mase TG do površine katalizatora i otpora hemijskoj reakciji na površini katalizatora, koji su definisani kao recipročna vrednost ukupnog zapreminskog koeficijenta prenosa mase, $k_{mt,TG}$, i konstante brzine reakcije pseudo prvog reda, k . Ovi kinetički parametri određuju vrednost prividne konstante brzine k_{app} koja se menja sa napredovanjem procesa metanolize, odnosno sa promenom stepena konverzije TG. Brzina procesa je na taj način opisana kinetičkim modelom nepovratne reakcije prvog reda sa promenljivom prividnom konstantom brzine koja uzima u obzir i prenos mase TG i brzinu hemijske reakcije između TG i metanola.

Utvrđeno je da ukupan zapreminski koeficijent prenosa mase, $k_{mt,TG}$, zavisi od specifične međufazne površine, kao i da se može predstaviti kao funkcija stepena konverzije TG. Ova pretpostavka se bazira na uočenom efektu da se dostizanjem određene kritične konverzije TG nakon stvaranja prvih količina monoglicerida (MG), diglicerida (DG) i MEMK, brzina prenosa mase znatnije uvećava i postaje veća od brzine hemijske reakcije na površini katalizatora. Tada reakcija na površini katalizatora počinje da kontroliše brzinu ukupnog procesa.

Pokazano je da se glavni otpor prenosu mase nalazi u metanolnoj fazi oko čestice katalizatora i posledica je male međusobne rastvorljivosti TG i metanola. Prenos mase u dispergovanoj fazi najviše zavisi od veličine kapi, tj. srednjeg Sauter-ovog prečnika kapi. U ovoj tezi predložena je određena korekcija korelacije objavljene u literaturi za izračunavanje Sauter-ovog prečnika kapi koja uzima u obzir i prisustvo čvrste faze, odnosno početnu masu katalizatora korišćenog u metanolizi.

Utvrđeno je da na konstantu brzine hemijske reakcije metanolize suncokretovog ulja utiču temperatura i intenzitet mešanja, dok na brzinu prenosa mase utiču i drugi hidrodinamički uslovi.

Brzina heterogeno katalizovane metanolize KBU mnogo je veća od metanolize svežeg ulja. Uticaj prenosa mase je uočen samo na temperaturi od 60 °C, a i tada je veoma mali. Analizom sastava polazne sirovine zaključeno je da je ovako velika brzina procesa posledica prisustva male količine MG i DG u polaznom KBU kao i različitog masno kiselinskog sastava TG ulja. MG i DG su površinski aktivna jedinjenja, utiču na povećanje specifične međufazne površine tako što smanjuju međupovršinski napon između ulja i metanola i povećavaju rastvorljivost ulja u metanolu.

Pri ponovnom korišćenju CaO·ZnO katalizatora došlo je do značajnog smanjenja aktivnosti nakon trećeg ponovljenog procesa sa istom masom katalizatora. Do deaktivacije katalizatora najverovatnije dolazi zbog adsorpcije produkata metanolize i formiranja kompleksa Ca i glicerola kojima su aktivni centri blokirani, a njihovo prisustvo dovelo je i do aglomeracije sitnih čestica katalizatora, smanjujući tako aktivnu površinu katalizatora.

Ključne reči: Biodizel, kinetika, heterogeni katalizator, prenos mase, CaO, ZnO

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj: 544.421.081.7:66.094.942:665.3

KINETICS OF HETEROGENEOUS METHANOLYSIS OF SUNFLOWER AND USED VEGETABLE OIL

ABSTRACT

The synthesis of fatty acid methyl esters (FAME), i.e. biodiesel, in the methanolysis of triglycerides (TG) in the presence of solid catalyst was studied. Heterogeneous catalyst was synthesized by mechanochemical treatment of CaO and ZnO powder mixture with the addition of water required for the formation of corresponding mixed hydroxides, $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, followed by calcination at 700 °C in air to obtain CaO·ZnO composite powder. After detailed characterization CaO·ZnO catalyst was used in methanolysis of refined sunflower as well as used vegetable oil (UVO) in the batch conditions.

Influence of temperature, agitation speed, catalyst amount and methanol to oil molar ratio on the rate of reaction was analyzed in order to determine parameters that completely define the rate of methanolysis and indicate the basic resistances on which it depends. It was revealed that the rate of the process depends on the two resistances – mass transfer of triglycerides to the catalyst surface and chemical reaction on the catalyst surface, which are defined as reciprocal value of $k_{mt,TG}$, the overall triglyceride volumetric mass transfer coefficient and k , the effective pseudo-first order reaction rate constant. These kinetic parameters actually determine the value of the apparent reaction rate constant, k_{app} , which changes with the progression of the methanolysis process, i.e. with the change of triglyceride conversion. The rate of the process is thus described with the simple kinetic model of irreversible pseudo-first order reaction with the variable apparent rate constant, which takes into account both the triglycerides mass transfer and chemical reaction between TG and methanol.

The overall volumetric mass transfer coefficient, $k_{mt,TG}$, was found to depend on interfacial area between the oil and methanol, and can be presented as the function of TG conversion. This assumption is based on the observed effect that when critical conversion of TG is achieved, after formation of small amounts of MG, DG and FAME, the mass transfer rate starts to be higher than the rate of chemical reaction on the catalyst surface. Then the chemical reaction starts to control the overall process rate.

It was shown that the dominant mass transfer resistance exists in the methanol phase around the catalyst particle and is the consequence of low solubility between TG and methanol. The mass transfer in dispersed (methanol) phase mostly depends on the drop size, i.e., the Sauter mean drop value. In this thesis some correction of correlation reported in literature for Sauter mean drop value calculation is proposed which takes into account the presence of solid phase in reaction mixture.

Also, it was found that chemical reaction rate constant in methanolysis of sunflower oil depends on the temperature and stirring intensity, while the mass transfer is also influenced by other hydrodynamic conditions.

The rate of the heterogeneous methanolysis of used vegetable oil was much higher compared to the methanolysis of virgin sunflower oil, followed by small influence of mass transfer at the beginning of process even at 60 °C. The analysis of feedstock composition revealed that higher rate of the methanolysis is a consequence of presence of small amounts of MG and DG in the initial oil, as well as the different fatty acid chain composition of TG in oils. MG and DG are surface active compounds causing the increase of the interfacial area through the decrease of interfacial tension between the oil and methanol and as a result increase the solubility of the oil in methanol.

When CaO·ZnO catalyst was reused, the significant drop of activity of this catalyst occurred in the third run with the same mass of catalyst. The deactivation is, most probably, caused by adsorption of methanolysis products and formation of Ca and glycerol complex, which block the active centers of catalyst. Their presence also led to the agglomeration of small particles, decreasing the active surface of the catalyst.

Keywords: Biodiesel, kinetics, heterogeneous catalyst, mass transfer, CaO, ZnO

Scientific field: Chemistry and chemical technology

Specific scientific field: Chemical Engineering

UDC number: 544.421.081.7:66.094.942:665.3

LISTA SIMBOLA

A	predeksponencijalni faktor u Arenijusovoj jednačini
a	specifična međufazna površina ulje–metanol, m^{-1}
a_0	specifična međufazna površina na početku procesa, m^{-1}
a_m	aktivna specifična površina katalizatora, m^2/g
a_s	međufazna površina tečno–čvrsto, m^{-1}
$c_{G,L}$	koncentracija glicerola u metanolnoj fazi, mol/dm^3
$c_{G,S}$	koncentracija glicerola na površini katalizatora, mol/dm^3
c_M	koncentracija metanola u reakcionoj smeši, mol/dm^3
$c_{M,S}$	koncentracija metanola na površini katalizatora, mol/dm^3
$c_{M,L}$	koncentracija metanola u metanolnoj fazi, mol/dm^3
$c_{TG,0}$	početna koncentracija TG u uljnoj fazi, mol/dm^3
c_{TG}	koncentracija TG u uljnoj fazi, mol/dm^3
$c_{TG,L}$	koncentracija TG u metanolnoj fazi, mol/dm^3
c_t	ukupna koncentracija aktivnih mesta na površini katalizatora, mol/g_{cat}
c_v	koncentracija slobodnih mesta na površini katalizatora, mol/g_{cat}
d_p	prečnik čestica katalizatora, m
d_{32}	srednji Sauter -ov prečnik kapi, mm
D	koeficijent difuzije, m^2/s
Di	prečnik impelera mešalice, m
Ea	energija aktivacije, kJ/mol
g	ubrzanje zemljine teže, m/s^2
k	konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda, min^{-1}
k_{app}	prividna konstanta brzine procesa metanolize, min^{-1}
$k_{c,TG}$	koeficijent prenosa mase TG za kontinualnu fazu, m/min
$k_{d,TG}$	koeficijent prenosa mase TG za dispergovanu fazu, m/min
$(k_{mt,TG})_0$	ukupan zapreminski koeficijent prenosa mase TG na početku procesa,
min^{-1}	
$k_{mt,TG}$	ukupan zapreminski koeficijent prenosa mase TG, min^{-1}
$k_{mt,TG}^S$	ukupan koeficijent prenosa mase TG, m/min
$k_{s,TG}$	koeficijent prenosa mase za čvrstu fazu, m/min

m_{kat}	masa katalizatora, g
m_{TG}	koeficijent raspodele TG između metanolne i uljne faze
n	intenzitet mešanja, min^{-1}
P	snaga koja se prenosi fluidu radom mešalice ($= \psi \cdot \rho_{mix} \cdot n^3 \cdot D_i^5$), $\text{kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^3$
$(-r_{TG})$	brzina metanolize, $\text{mol} / (\text{dm}^3 \cdot \text{min})$
R	univerzalna gasna konstanta, $\text{J} / \text{mol} \cdot \text{K}$
t	vreme, min
V	zapremina reakcione smeše, m^3
V_c	zapremina kontinualne faze, m^3
x_{TG}	stepen konverzije TG

Grčki simboli

μ_c	viskoznost kontinualne faze, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
ρ_c	gustina kontinualne faze, kg / m^3
ρ_p	gustina čestica katalizatora, kg / m^3
ρ_{mix}	gustina reakcione smeše, kg / m^3
σ	površinski napon, N / m
φ	udeo dispergovane faze
ψ	bezdimenzioni faktor snage mešalice
Φ_{mt}	brzina prenosa mase TG

Skraćenice

DG	digliceridi
G	glicerol
KBU	korišćeno biljno ulje
M	metanol
MEMK	metil estri masnih kiselina
MG	monogliceridi
S	aktivni centar katalizatora
SMK	slobodne masne kiseline
TG	trigliceridi

1. UVOD

Usled ograničenih rezervi fosilnih goriva, visoke cene sirove nafte, kao i sve veće brige za životnu sredinu, alternativna goriva dobila su značajnu pažnju u poslednjih nekoliko decenija. Biodizel, čije su osnovne komponente metil estri masnih kiselina (MEMK), nastaje u reakciji metanolize triglicerida (TG), a kao alternativno gorivo može se koristiti čist ili mešati sa dizelom mineralnog porekla. Za proizvodnju biodizela koriste se obnovljive sirovine, odnosno ulja biljnog porekla ili životinjske masti. Biodizel je biorazgradiv, netoksičan, a emisija čvrstih čestica u atmosferu tokom sagorevanja znatno je manja od emisije tokom sagorevanja goriva mineralnog porekla. Takođe, ugljen dioksid koji nastaje sagorevanjem biodizela delom se utroši u procesu fotosinteze i razvoja uljnih kultura.

Sve veća potreba za biodizelom zahteva optimizaciju procesa proizvodnje koja će omogućiti velike proizvodne kapacitete, pojednostavljene operacije, visok prinos i manju količinu otpadnih materija. Cena biodizela je jedna od glavnih prepreka njegove šire primene i može biti smanjena na dva načina: razvojem nove efikasnije tehnologije za proizvodnju MEMK ili smanjenjem cene sirovine (korišćena ulja i životinjske masti). Cena sirovine ima dominantan uticaj na cenu biodizela i iznosi 70 do 80% od ukupne cene biodizela u zavisnosti od toga koja se sirovina koristi (Ahmad i sar., 2011; Demirbaş, 2007a; Gui i sar., 2008). Nisko kvalitetna, a jeftina sirovina kao što je korišćeno biljno ulje iz restorana, hotela i sl., zahteva da se prethodno reši nepovoljan uticaj povećanog sadržaja slobodnih masnih kiselina (SMK) koje poseduju ovakve sirovine (Çanakçi, 2007; Çanakçi i Özsezeng, 2005; Enweremadu i Mbarawa, 2009). Korišćenje ulja sa velikim sadržajem SMK praktično nije moguće kod klasičnog alkalnog (homogenog) postupka sinteze, jer se sa SMK i alkalnim katalizatorom stvaraju sapuni i drugi sporedni proizvodi. Ovakva ulja se moraju obrađivati u cilju proizvodnje MEMK dvostepenim kiselinsko-alkalnim postupkom (Çanakçi i Van Gerpen, 2003). Primenom heterogeno katalizovane sinteze MEMK SMK se veoma brzo prevode u metil estre masnih kiselina pa se na određen način može umanjiti ili sasvim eliminisati naveden nedostatak alkalne homogene metanolize.

Upotrebom heterogenih katalizatora, koji su čvrsta, nerastvorna ili slabo rastvorna komponenta u kompleksnoj reakcionoj smeši u procesu metanolize biljnih

ulja, značajno se pojednostavljuje postupak izdvajanja i prečišćavanja proizvoda, smanjuju ekološki problemi, a time omogućava i ponovno korišćenje katalizatora, čime se postiže i pozitivan ekonomski efekat (López Granados i sar., 2009a; Ma i Hanna, 1999). Najveći broj istraživanja heterogeno katalizovane metanolize odnosi se na primenu oksida metala kao katalizatora reakcije metanolize TG. CaO kao katalizator metanolize najviše je zastupljen u literaturi zbog njegove niske cene, dobrih katalitičkih osobina i mogućnosti ponovne upotrebe (Birla i sar., 2012; Kawashima i sar., 2009; Kouzu i sar., 2008a; Kouzu i sar., 2009a; Liu i sar., 2008a; López Granados i sar., 2007; López Granados i sar., 2009b; Martín-Alonso i sar., 2010; Singh i Fernando, 2007; Veljković i sar., 2009; Vujicic i sar., 2010). Ipak, iako malo, izluživanje CaO u metanolu je jedan od nedostataka ovog katalizatora, zbog čega je neophodno poboljšati svojstva CaO različitim strukturnim i drugim promjenama katalizatora koji u osnovi ima CaO kao prekursor, odnosno aktivnu komponentu koja katalizuje proces metanolize TG. Jedna mogućnost je da se nanošenjem na odgovarajući nosač (Al_2O_3 , SiO_2) (Albuquerque i sar., 2008a; Umdu i sar., 2009; Zabeti i sar., 2010) ili mešanjem sa drugim oksidima (MgO , ZnO) (Alba-Rubio i sar., 2010; Kesić i sar., 2012; Ngamcharussrivichai i sar., 2008; Rubio-Caballero i sar., 2009; Taufiq-Yap i sar., 2011; Yan i sar., 2008) umanjí neželjeni efekat luženja CaO, pre svega, u metanolu.

U dosadašnjim istraživanjima pokazano je da se kalcijum cink hidroksid dihidrat može uspešno sintetisati mehanohemijским tretmanom ZnO i Ca(OH)_2 u prisustvu vode, a zatim žarenjem stvorenog dihidrata ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) prevesti u smešu oksida $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$ (Kesić i sar., 2012). Mehanohemijский tretman različitih prahova se može koristiti za aktivaciju i sintezu različitih materijala uključujući i katalizatore, a karakteriše ga jednostavna radna procedura, kao i mogućnost sinteze materijala koji se drugim postupcima teško dobijaju (Zdujić, 2001). $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$ dobijen mehanohemijским putem u prvim eksperimentima koji su nedavno objavljeni pokazao se kao veoma aktivan u reakciji metanolize suncokretovog ulja (Kesić i sar., 2012).

Kinetika heterogeno katalizovane metanolize bila je predmet manjeg broja istraživanja (Birla i sar., 2012; Kaur i Ali (2014); Kouzu i sar., 2008a; Kumar i Ali 2012, 2013; Liu i sar., 2010; Miladinović i sar., 2014; Patil i sar., 2011; Reinoso i sar., 2014; Shu i sar., 2011; Singh i Fernando, 2007; Veljković i sar., 2009; Vujicic i sar., 2010; Wang i Yang, 2007). Neki autori (Dossin i sar., 2006a i 2006b) koristili su Eley–

Rideal-ov mehanizam sa adsorpcijom metanola na aktivnim centrima katalizatora (MgO) kao limitirajućim stupnjem od koga zavisi brzina procesa, dok su drugi predložili jednostavan model kinetike reakcije prvog reda u odnosu na TG u cilju definisanja ukupne brzine metanolize u prisustvu nano-MgO na visokim temperaturama (Wang i Yang, 2007). Takođe, u nekim radovima je objašnjeno da se tokom heterogene metanolize menja mehanizam odnosno red reakcije (Kouzu i sar., 2008a; Miladinović i sar., 2014). Utvrđeno je da se u početnoj fazi proces metanolize TG može analizirati kao reakcija nultog, a zatim kako napreduje konverzija TG kao nepovratna reakcija prvog reda (Kouzu i sar., 2008a). Generalno, najčešće se u literaturi proces metanolize biljnog ulja sa oksidima različitih metala kao katalizatorom definiše kinetikom koja odgovara reakciji prvog reda. Međutim, neophodno je napomenuti da je heterogeno katalizovana metanoliza biljnog ulja veoma kompleksan proces koji se odigrava u trofaznom sistemu koji se na početku sastoji od čvrste (katalizator) i dve tečne faze koje se ne mešaju (TG i metanol). Prenos mase jednog od reaktanata do granice dve tečne faze, njegovo rastvaranje u drugoj tečnoj fazi, kao i kasniji prenos mase do površine čestice katalizatora, u ovako kompleksnom sistemu ima veliki uticaj na ukupnu brzinu procesa metanolize, a posebno u početnoj fazi i stvaranju prvih manjih količina proizvoda. Zato, kako je pokazano ovim radom, za potpuno opisivanje kinetike procesa metanolize, neophodno je uzeti u obzir i potpuno definisati brzinu prenosa mase reaktanata, odnosno brzinu hemijske reakcije metanolize na površini katalizatora. Sigmoidni oblik krive zavisnosti prinosa MEMK od vremena objašnjen je postojanjem maseno-prenosnih ograničenja u početnom periodu metanolize (Veljković i sar., 2009). Tek stvaranjem prvih količina međuproizvoda (DG, odnosno MG), koji su, inače, efikasni emulgatori, brzina hemijske reakcije na površini katalizatora počinje da upravlja ukupnom brzinom procesa.

U ovoj tezi primenjen je CaO·ZnO katalizator dobijen mehanohemijским putem. CaO i ZnO su, uz dodatak vode, tretirani određeno vreme u mlinu sa kuglama. Postoji i drugi način sinteze polaznih mešanih hidroksida Ca i Zn (taložna metoda) iz kojih se kalcinacijom dobija mešani oksid CaO·ZnO (Rubio-Caballero i sar., 2009). Međutim, mehanohemijский postupak je jednostavniji, prekursor kalcijum cink hidroksid dihidrat dobija se „direktnom“ sintezom polazeći od CaO, ZnO i vode, bez drugih komponenata, te je za pripremu CaO·ZnO katalizatora upotrebljena samo mehanohemijский sinteza

mešanih hidroksida koja je praćena njihovim prevođenjem u mešane okside postupkom kalcinacije (Kesić i sar., 2012). Aktivnost ovako pripremljenog CaO·ZnO katalizatora analizirana je u procesu metanolize svežeg suncokretovog i korišćenog biljnog ulja. Ispitan je uticaj temperature, molarnog odnosa metanol:ulje, mase katalizatora i intenziteta mešanja na brzinu procesa. Takođe, ispitana je mogućnost višestrukog korišćenja istog katalizatora u ponovljenim eksperimentima metanolize. Analizirana je kinetika procesa metanolize i određeni parametri koji u potpunosti definišu ukupnu brzinu metanolize i ukazuju na osnovne otpore od kojih zavisi brzina procesa. Predložen je kinetički model koji opisuje proces metanolize uzimajući u obzir brzinu prenosa mase TG i brzinu hemijske reakcije. Razmatran je, takođe, proces deaktivacije heterogenog katalizatora u procesu metanolize ulja.

Glavni ciljevi ovog rada su:

- ispitivanje aktivnosti CaO·ZnO katalizatora dobijenog mehanohemijским tretmanom odgovarajućih prahova CaO i ZnO, kao i njegove stabilnosti u procesu metanolize korišćenog odnosno svežeg biljnog ulja,
- analiza uticaja sastava polazne sirovine, temperature, molarnog odnosa metanol:ulje, mase katalizatora i intenziteta mešanja na brzinu procesa i
- razvoj kinetičkog modela koji opisuje proces metanolize uključujući i brzinu prenosa mase TG i brzinu hemijske reakcije na površini katalizatora.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Biodizel

Fosilna goriva, pre svega nafta i njeni derivati, predstavljaju najvažniji izvor energije za transport zbog velike toplotne moći, rasprostranjenih nalazišta i relativno jednostavne eksploatacije i manipulacije. Međutim, svetske naftne zalihe se neprekidno smanjuju, resursi su ograničeni, a cena nafte raste. Još jedan veliki nedostatak upotrebe nafte i njenih derivata je zagađenje životne sredine kao posledica emisije velikih količina oksida azota, sumpora i ugljenika, kao i čađi i drugih čvrstih čestica koje nastaju prilikom sagorevanja ovakvih goriva.

Zbog svega toga, poslednjih nekoliko decenija velika pažnja usmerena je na iznalaženje mogućnosti za smanjenje potrošnje fosilnih goriva i zamenu alternativnim i obnovljivim izvorima energije. Alternativno gorivo mora biti tehnički podesno, ekonomski konkurentno, bazirano na obnovljivim sirovinama, ekološki povoljno i lako dostupno (Srivastava i Prasad, 2000). Najperspektivnija alternativna goriva su tzv. biogoriva dobijena iz biomase, u koja, pored bioetanolu i biogasa, spada i biodizel.

Posmatrano sa tehničkog aspekta, biodizel predstavlja visoko kvalitetno gorivo za dizel motore. Njegove karakteristike su slične karakteristikama dizel goriva, a može se koristiti čist ili mešati sa dizelom mineralnog porekla u svim odnosima. Ovo gorivo može se danas koristiti u standardnim dizel motorima, bez ili uz male modifikacije. U zavisnosti od udela biogoriva u mešavini, biodizeli se nazivaju B100 (čist, 100% biodizel), B5 (5% biodizel i 95% fosilni dizel), B20 (20% biodizel i 80% fosilni dizel) itd. Biodizel sadrži 10–11% kiseonika koji doprinosi potpunijem sagorevanju u motorima (Srivastava i Prasad, 2000), ali zato ima za isto toliku vrednost manji toplotni efekat u odnosu na dizel gorivo dobijeno iz nafte. Biodizel poseduje relativno visoku temperaturu ključanja, oko 150 °C, u odnosu na dizel gorivo fosilnog porekla (oko 70 °C, Demirbaş, 2009a). To je ujedno i prednost biodizela jer su manji problemi pri skladištenju i transportu. Biodizel obezbeđuje bolje paljenje, a ima i dobre mazive karakteristike prilikom korišćenja u dizel motorima, što znači veću efikasnost i trajnost. Ipak mora se naglasiti, što je već navedeno, da je nepovoljna karakteristika biodizela njegova manja toplotna moć u odnosu na dizel fosilnog porekla (oko 12%) što direktno utiče na višu potrošnju ovog goriva u motorima. Biodizel ima i nešto nižu vrednost pH koja nepovoljno utiče na neke delove automobila izrađene od plastike i gume.

Sa stanovišta očuvanja životne sredine, biodizel ima niz prednosti. Kao prvo, biodizel je biorazgradiv i nije toksičan. Biodizel se razgrađuje 4 puta brže od dizela fosilnog porekla (virgin dizela). Posle 28 dana čak 77–89% biodizela različitog porekla se razgradi u poređenju sa svega 18% dizel goriva (Demirbas, 2007a). Bolje karakteristike pri sagorevanju, usled većeg sadržaja kiseonika, predstavljaju prednost u odnosu na dizel mineralnog porekla jer se tokom njegovog sagorevanja smanjuje emisija čestica i prašine u atmosferu, kao i emisija CO, CO₂, SO₂ i nesagorelih ugljovodonika (Xue i sar., 2011). Emisija aromatičnih i poliaromatičnih jedinjenja, koja predstavljaju toksične i mutagene materije, takođe je smanjena (Lapuerta i sar., 2008; Xue i sar., 2011). Na manju emisiju ovih jedinjenja, pored sadržaja kiseonika kao najvažnijeg faktora, utiče sastav polazne sirovine koja se koristi za proizvodnju biodizela, udeo biodizela u mešavini biodizela i virgin dizela, cetanski broj, karakteristike samog motora i vreme ubrizgavanja (Mofijur i sar., 2013). Jedini štetni oksidi čija je emisija povećana jesu oksidi azota, a kao glavni razlog za to navodi se nešto bolji proces ubrizgavanja kada se koristi biodizel (Lapuerta i sar., 2008). Smatra se da se ovaj problem može rešiti dodavanjem odgovarajućih aditiva (Mofijur i sar., 2013; Xue i sar., 2011). Takođe, jako bitna činjenica vezana za očuvanje životne sredine je da veća količina CO₂ koja se emituje pri sagorevanju biodizela bude kompenzovana odgovarajućom količinom CO₂ koju biljke u procesu fotosinteze utroše tokom svog životnog ciklusa. Ukoliko bi se postigla potpuna jednakost u pogledu emisije i potrošnje CO₂, tokom sagorevanja biodizela, odnosno rasta i razvoja uljonosnih biljnih kultura, moglo bi se reći da je biodizel praktično neutralan i neškodljiv za čovekovu sredinu. U Tabeli 1 dati su podaci o srednjim vrednostima emisije gasova koji su proizvod sagorevanja biodizela (B100) i mešavine biodizel–virgin dizel (B20) u poređenju sa virgin dizelom, uzimajući da je emisija virgin dizela 100 %.

Tabela 1 Poređenje produkata sagorevanja čistog biodizela (B100) i mešavine biodizel–dizel (B20) sa fosilnim dizelom (Balat i Balat, 2010)

Vrsta emisije	B100, %	B20, %
Ugljenik (II) oksid	–48	–12
Nesagoreli ugljovodonici	–67	–20
Čestice	–47	–23
Oksidi azota	+10	+2
Oksidi sumpora	–100	–20
Toksične materije	–60 do –90	–12 do –20
Mutagene materije	–80 do –90	–20

2.1.1 Istorijat

Na Svetskoj izložbi u Parizu 1900. godine Rudolf Dizel testirao je biljno ulje dobijeno iz kikirikija kao gorivo za pokretanje prvog »dizel« motora (Knothe i sar., 2005). Usled razvoja proizvodnje nafte, odnosno dizel goriva kao jedne od njenih frakcija, ovaj projekat nije zaživeo, a biljna ulja su korišćena kao gorivo samo s vremena na vreme, ali najčešće u vanrednim uslovima (za vreme II svetskog rata). Određeni nedostaci biljnih ulja (veliki viskozitet, nepotpuno sagorevanje, otežano ubrizgavanje u motor, polimerizacija ulja i sl.) doveli su do toga da su započeta istraživanja na njihovoj modifikaciji u cilju sinteze adekvatnog goriva za postojeće dizel motore. Najčešće primenjivan postupak modifikacije biljnih ulja je akoholiza, odnosno reakcija između TG biljnih ulja i nižih alkohola, pre svega metanola i etanola, pri čemu nastaju metil ili etil estri masnih kiselina, koji se pojednostavljeno označavaju jednim imenom biodizel.

Verovatno prva dokumentovana upotreba goriva koje odgovara današnjoj definiciji biodizela zabeležena je u Belgijskom patentu iz 1937. godine i opisuje upotrebu etil estara palminog ulja (Chavanne, 1937). Posle duže pauze, zbog energetske krize sedamdesetih i početkom osamdesetih godina prošlog veka ponovo se javlja interesovanje za alternativne izvore energije (Knothe, 2010). Prva istraživanja mogućnosti proizvodnje i korišćenja biodizela počela su prvo u Južnoj Africi, 1981. godine, a zatim u Austriji, Nemačkoj i na Novom Zelandu. Već 1987. godine izgrađeno je prvo pilot postrojenje u Austriji zasnovano na konverziji ulja repice u MEMK, a 1996. godine izgrađena su velika industrijska postrojenja za proizvodnju biodizela u Francuskoj i Nemačkoj. Usvojenom deklaracijom EU iz 2003. godine podstiče se upotreba biogoriva i korišćenje svih drugih obnovljivih izvora za proizvodnju energije za transport. Evropska strategija iz 2003. bila je da udeo biogoriva raste po stopi od 0,75% godišnje i da do 2010. godine oko 5,75% (Direktiva 2003/30/EC)¹, a do 2020. godine oko 10% (Direktiva 2009/28/EC)² alternativnog goriva bude zastupljeno u ukupnoj potrošnji goriva.

¹(2003) Directive 2003/30/EC, The European Parliament and the Council, 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport. OJ L, 123, 17.05.2003

²(2009) Directive 2009/28/EC, The European Parliament and the Council, 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. OJ L, 140, 05.06.2009

Proizvodnja biodizela u svetu danas nastavlja da se uvećava, ali mnogo sporije u odnosu na prethodne godine. U 2013. iznosila je 26,3 milijardi litara u poređenju sa 22,5 milijarde litara u 2012. godini³. Na regionalnoj osnovi, Evropa (posebno Nemačka, Francuska i Italija) dominira na globalnom tržištu proizvodnje biodizela sa učešćem od 42%, iako se prema podacima Evropskog odbora za biodizel, proizvodnja biodizela u Evropi nakon višegodišnjeg rasta u 2011. godini prvi put smanjila za oko 10% u odnosu na 2010. godinu⁴. Gledano po državama pojedinačno, SAD su najveći proizvođač biodizela u svetu sa 4,8 milijardi litara u 2013. godini, a zatim slede Nemačka i Brazil sa 3,1 i 2,9 milijardi litara, Argentina sa 2,3 milijarde litara i Francuska i Indonezija sa po 2 milijarde litara³.

U Srbiji je kompanija "Victoria oil" otvorila u Šidu 2007. godine prvo postrojenje za proizvodnju biodizela kapaciteta 100.000 tona godišnje. Međutim, nestabilnost tržišta i cene ulaznih sirovina, kao i nerazrađene podsticajne zakonske uredbe koje moraju da stimulišu oblast proizvodnje biodizela, uticali su na to da već početkom 2008. godine dođe do zaustavljanja proizvodnje biodizela u Šidu⁵.

2.1.2 Standardi

Biodizel koji se koristi u motorima u čistom obliku (B100) mora da bude u skladu sa određenim standardima za slična goriva proizvedena iz nafte. Karakteristike biodizela koji se dobija procesom alkoholize biljnih ulja definisane su standardom EN 14214 od strane Evropskog komiteta za standardizaciju (CEN), koji u potpunosti definiše kvalitet MEMK. Standard je prvi put usvojen 2003. godine, menjan je tokom godina, a poslednja verzija je iz 2012. godine i važi u zemljama članicama Evropske unije. Mnoge države su usvojile svoje nacionalne standarde za biodizel. Dok Evropski standard definiše biodizel kao MEMK, Američki nacionalni odbor za biodizel pod biodizelom podrazumeva mono-alkil estre masnih kiselina i definiše ih standardom ASTM D6751. CFPP (filtriranje na niskoj temperaturi) definiše se kao najniža temperatura na kojoj data zapremina goriva prolazi kroz standardni filter. Ova vrednost definisana nacionalnim standardima se kreće od +5 do -26 °C u zavisnosti od godišnjeg

³http://www.ren21.net/portals/0/documents/resources/gsr/2014/gsr2014_full%20report_low%20res.pdf

⁴www.ebb-eu.org

⁵<http://energija.wordpress.com/2008/07/31/uspon-i-pad-biodizela-u-srbiji/>

doba i države koja je usvojila odgovarajući standard⁶. Osnovne karakteristike biodizela prema standardu EN 14214 date su u Prilogu (Tabela P1).

2.1.3 Najčešće korišćene sirovine za dobijanje biodizela

Sirovine, odnosno izvor TG za dobijanje biodizela jesu različita biljna ulja (jestiva i nejestiva), masti životinjskog porekla, korišćena ulja, a u novije vreme i ulja dobijena iz mikroalgi. Izbor sirovine za dobijanje biodizela uglavnom zavisi od specifičnih uslova i prilika u nekoj državi (klima, zastupljenost određene poljoprivredne kulture, ekonomski razvoj države i slično). Masno kiselinski sastav TG sirovine, zajedno sa sadržajem SMK, vode i nečistoća utiče na karakteristike proizvoda metanolize odnosno biodizela, ali i na način njegove proizvodnje. O svemu se, stoga, mora voditi računa prilikom izbora sirovine za proizvodnju biodizela. Takođe, veoma važna je činjenica da proizvodnu cenu biodizela uglavnom određuje cena sirovine. Ona predstavlja 70–80% ukupnih troškova proizvodnje biodizela (Ahmad i sar., 2011; Demirbaş, 2007a; Gui i sar., 2008). Sastav i karakteristike ulja i masti koje se koriste kao sirovine za dobijanje biodizela dati su u Tabeli 2.

Trenutno se u svetu više od 95% biodizela proizvodi od jestivih ulja i to ulja repice, suncokreta, soje i palme (Atabani i sar., 2013). Jestiva ulja su lako dostupna, njihovu glavnu komponentu čine TG, a u svom sastavu ulja imaju i manju količinu diglicerida (DG) i monoglicerida (MG), dok su kod rafinisanih ili delimično prečišćenih ulja ovih biljaka, nečistoće, kao što su voda, SMK, fosfolipidi i dr., praktično minimalni. Stoga ova ulja predstavljaju najpogodniju sirovinu za proizvodnju biodizela.

Ulje repice je korišćeno već u prvim nastojanjima da se biodizel promovise kao čisto gorivo dobijeno iz obnovljivih izvora (Stamenković, 2008). Zbog visokog sadržaja oleinske kiseline ulje repice je pogodno za proizvodnju biodizela, a karakteristike MEMK proizvedenog iz ulja repice su zadovoljavajuće, zbog čega je repica usvojena kao najpoželjnija sirovina za proizvodnju biodizela u Evropi. Ulje suncokreta, iako sadrži veću količinu linolne kiseline koja zbog manje stabilnosti prema oksidaciji nepovoljno utiče na kvalitet biodizela, druga je najzastupljenija sirovina za proizvodnju

⁶<http://www.biofuelsystems.com/biodiesel/specification.htm>

biodizela u Evropi. Ulje soje je osnovna sirovina za dobijanje biodizela u SAD, Brazilu i Argentini, a ulje palme u azijskim državama.

Prinos ulja palme iznosi do 5366 L/ha što je mnogo više od prinosa ostalih ulja koji se kreće od 636 L/ha za ulje soje do 1070 L/ha za ulje repice i 1500 kg/ha za ulje suncokreta (Mata i sar., 2010). Prinos ulja iz odgovarajućih kultura predstavlja bitan faktor kod izbora sirovine za proizvodnju biodizela. Osim navedenih, za sintezu biodizela mogu se koristiti i kokosovo, kukuruzno, pamučno, bademovo, palmino, laneno ulje, ulje od kikirikija i mnoga druga. Međutim, sva navedena ulja imaju veliku proizvodnu i cenu na tržištu, pa zato postoji mala verovatnoća da će naći industrijsku primenu u proizvodnji biodizela.

Postoje brojni razlozi koji su protiv upotrebe jestivih ulja za proizvodnju biodizela. Pre svega, ovo se odnosi na sociološko pitanje da li ulja koristiti kao hranu ili za proizvodnju goriva. Naime, jestiva ulja su izvor važnih nutrijenata u ishrani ljudi. Problem predstavlja i korišćenje plodnog zemljišta za uzgajanje sirovina za proizvodnju biodizela umesto za proizvodnju hrane. Upotreba prehrambenih sirovina za proizvodnju biogoriva povećava njihovu cenu, a sa rastom cena hrane najviše je pogođena upravo najsiromašnija populacija nekog društva. Porast cene sirovine ima negativan uticaj i na održivost proizvodnje biodizela. Ne treba zanemariti činjenicu da ekstenzivnom proizvodnjom uljarica koje bi se koristile za proizvodnju biogoriva dolazi do devastacije tla, a u mnogim sredinama seku se šume, kako bi se povećalo raspoloživo plodno zemljište za ovu namenu.

Poslednjih godina istraživanja su usmerena na nejestive izvore TG koji su nepogodni za ljudsku ishranu najčešće zbog prisustva nekih toksičnih jedinjenja (Banković-Ilić i sar., 2012). U prirodi postoji veliki broj biljaka koje daju značajne količine nejestivih ulja koje se mogu gajiti uz mala ulaganja na zemljištu nepogodnom za gajenje poljoprivrednih kultura. Na taj način mogu se proizvesti jeftinije sirovine za proizvodnju biogoriva. Osnovni nedostatak upotrebe nejestivih ulja za proizvodnju biodizela je taj da neka od njih sadrže veće količine SMK, što utiče na povećanje troškova proizvodnje biodizela (Banković-Ilić i sar., 2012). Najznačajnije biljke od kojih se dobijaju nejestiva ulja su *Jatropha curcas*, karanja (*Pongamia pinnata*), duvan (*Nicotiana tabacum*), mahua (*Madhuca indica*), nim (*Azadirachta indica*), kaučuk

(*Hevea brasiliensis*), ricinus (*Ricinus communis*) i druge (Atabani i sar., 2013; Balat, 2011; Banković-Ilić i sar., 2012; Gui i sar., 2008).

Korišćena (otpadna) biljna ulja, kao sirovina za proizvodnju biodizela, posebno su interesantna i privlače veliku pažnju istraživača. To su ulja koja se prikupljaju po restoranima ili velikim sistemima za proizvodnju hrane. Ova ulja, nakon upotrebe, više nisu pogodna za ljudsku ishranu, a predstavljaju i problem zbog zagađenja životne sredine. Velike količine ovih ulja dostupne su širom sveta, posebno u razvijenim zemljama (otpad u restoranima, hotelima i sl). Procenjuje se da u zemljama Evropske unije nastane oko 0,7–1 miliona tona korišćenog ulja godišnje (Kulkarni i Dalai, 2006), u SAD čak oko 10, a u Kini 4,5 miliona tona godišnje (Maddikeri i sar., 2012). Cena im je dva do tri puta niža od cene rafiniranih biljnih ulja (Talebian-Kiakalaieh i sar., 2013). Pored toga što su znatno jeftinija od jestivih ulja i lako dostupna, njihovom upotrebom za proizvodnju biodizela rešava se i problem odlaganja otpadnog materijala, čime se postiže i smanjenje zagađenja životne sredine, pre svega vode i zemljišta. Međutim, tokom termičke obrade ulja na visokim temperaturama (160–200 °C) dolazi do fizičkih i hemijskih promena koje zavise od sastava polaznog ulja i stepena i dužine zagrevanja. Od fizičkih promena najznačajnije je povećanje viskoznosti i specifične toplote, promena boje i površinskog napona, kao i povećana tendencija ka stvaranju pene. Hemijske promene su posledica termolitičkih, oksidativnih i hidrolitičkih reakcija do kojih dolazi tokom zagrevanja ulja na visokoj temperaturi u cilju pripreme hrane (Maddikeri i sar., 2012). Termolitičke reakcije javljaju se u odsustvu kiseonika na visokim temperaturama i u njima od zasićenih masnih kiselina u ulju nastaju alkani, alkeni, niže masne kiseline, ketoni, CO i CO₂, a od nezasićenih dimeri i policiklična jedinjenja (Maddikeri i sar., 2012). Oksidacijom u kontaktu ulja sa kiseonikom iz vazduha dolazi najpre do formiranja peroksida iz kojih dalje, razgradnjom, nastaju druga jedinjenja tipa aldehida, ketona, ugljovodonika, alkohola i dr (Kulkarni i Dalai, 2006). Pri spravljanju hrane koja sadrži vodu dolazi do hidrolize TG pri čemu nastaju SMK, MG, DG i glicerol (Maddikeri i sar., 2012). Kao rezultat ovih reakcija korišćeno ulje sadrži mnogo neželjenih komponenti, pre svega čvrstih nečistoća, SMK i vode čiji sadržaj može da varira i u korišćenom ulju iz različitih izvora kreće se od 0,7 do 41,8% za SMK i 0,01 do 55,3% za vodu (Çanakçı, 2007). Zbog toga proizvodnja biodizela od

korišćenog biljnog ulja nije jednostavna i predložene su različite metode predtretmana i alkoholize.

Masti životinjskog porekla predstavljaju, takođe, potencijalnu sirovinu za proizvodnju biodizela. Mogu se koristiti sporedni proizvodi u industriji prerade mesa i ribe i to goveđi loj, svinjsko i živinsko salo i riblje ulje (Atabani i sar., 2012; Balat i sar., 2011). Glavni nedostatak korišćenja životinjskih masti je visok sadržaj zasićenih masnih kiselina, zbog čega njihovi metil estri imaju loše osobine na niskim temperaturama (Stamenković, 2008). U ribljim uljima dominiraju polinezasićene masne kiseline zbog čega ova ulja imaju visok jodni broj i podložna su oksidaciji (Stamenković, 2008).

Mikroalge su, kao sirovina za proizvodnju biodizela, interesantne zbog velike količine ulja i brze proizvodnje biomase (Balat, 2011). Prinos ulja kreće se od 58.700 L/ha za mikroalge sa niskim sadržajem ulja do čak 136.900 L/ha kod mikroalgi koje imaju visok sadržaj ulja, što je oko 25 puta više od prinosa ulja palme (Ahmad i sar., 2011). Dok raspoložive količine ostalih sirovina nisu dovoljne da odgovore današnjim potrebama za proizvodnju biodizela u svetu, mnogi istraživači ukazuju na to da bi alge mogle da zadovolje te potrebe. Njihovo gajenje ne zahteva veliku površinu zemljišta kao što je slučaj sa poljoprivrednim usevima, šumskim i ostalim biljkama (Ahmad i sar., 2011). Lako se gaje, skoro na svim mestima, mogu da rastu sa vrlo malo ili nimalo pažnje, koristeći sunčevu energiju, vodu nepogodnu za ljudsku upotrebu i jednostavne nutrijente koji su lako dostupni (Mata i sar., 2010). Međutim, mikroalge sadrže uglavnom nezasićene masne kiseline sa četiri i više dvostrukih veza, masno kiselinski sastav ulja varira od vrste do vrste, a uz to su pored ulja prisutne i druge komponente koje se ne mogu prevesti u metil estre, zbog čega prinos i kvalitet dobijenog biodizela nije zadovoljavajući (Singh i sar., 2014). Veliki nedostatak korišćenja mikroalgi kao sirovine za dobijanje biodizela je i energetska zahtevna, a samim tim i skupa ekstrakcija ulja iz algi (Singh i sar., 2014). Zato je neophodno da se započeta istraživanja i optimizacija kako kultivacije mikroalgi tako i ekstrakcije ulja nastave, kao i da se radi na razvoju procesa sinteze biodizela iz ove sirovine.

Tabela 2 Sastav sirovina za dobijanje biodizela–literaturni pregled

Ulje	Masne kiseline, %							Referenca
	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	ostale	
Jestiva ulja								
Repica	3,5	–	0,9	64,1	22,3	8,2	–	Demirbař (2003)
Suncokret	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	–	–	Demirbař (2003)
Soja	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3	–	Demirbař (2003)
Palma	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1	Demirbař (2003)
Pamuk	28,7	–	0,9	13,0	57,4	–	–	Demirbař (2003)
Kořtica masline	5,0	0,3	1,6	74,7	17,6	–	0,8	Demirbař (2003)
Kikiriki	11,4	–	2,4	48,3	32	0,9	4,0	Demirbař (2003)
Seme lana	5,1	0,3	2,5	18,9	18,1	55,1	–	Demirbař (2003)
Leřnik	4,9	0,2	2,6	83,6	8,5	0,2	–	Demirbař (2003)
Susam	13,1	–	3,9	52,8	30,2	–	–	Demirbař (2003)
Kokos	7,8	0,1	3,0	4,4	0,8	–	65,7	Demirbař (2003)
Nejestiva ulja								
<i>Jatropha curcas</i>	12,7	0,7	5,5	39,1	41,6	0,2	1,6	Atabani i sar. (2013)
Seme duvana	10,96	0,2	3,34	14,54	69,49	0,69	0,78	Singh i Singh (2010)
Mahua (<i>Madhuca indica</i>)	16,0–28,2	–	20,0–25,1	41,0–51,0	8,9–13,7	–	0,0–3,3	Srivastava i Prasad (2000)

Nastavak Tabele 2

Ulje	Masne kiseline, %							Referenca
	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	ostale	
Karanja (<i>Pongamia pinnata</i>)	3,7–7,9	–	2,4–8,9	44,5–71,3	10,8–18,3	–	1,1–3,5	Srivastava i Prasad (2000)
Ricinus ^a	1,1	–	3,1	4,9	1,3	–	89,6	Demirbaş (2003)
Kaučuk	10,2	–	8,7	24,6	39,6	16,3	–	Aransiola (2014)
Nim (<i>Azadirachta indica</i>)	13,6–16,2	–	14,4–24,1	0,8–3,4	49,1–61,9	2,3–15,8	0,2–0,26	Srivastava i Prasad (2000)
	Korišćena biljna ulja							
	8,5	–	3,1	21,2	55,2	5,9	4,2	Yaakob i sar. (2013)
	7,64	0,07	8,68	18,38	62,11	1,7	1,42	Srilatha i sar. (2012)
	11,58	0,11	4,26	24,84	53,55	5,6	3,78	Yan i sar. (2009)
Korišćena ulja iz različitih izvora	5,18	0,51	2,1	59,7	19,31	6,82	6,37	Chhetri i sar. (2008)
	26,5	–	21,35	10,9	1,7	–	–	Talebian-Kiakalaieh i sar. (2013)
	39,3	0,18	2,3	46,3	11,9	–	–	Lam i Lee (2010)
	20,4	4,6	4,8	52,9	13,5	0,8	2,0	Leung i Guo (2006)
	Životinjske masti i ulja							
Goveđi loj	22,99	2,86	19,44	41,6	3,91	0,49	3,56	Singh i Singh (2010)

Nastavak Tabele 2

Ulje	Masne kiseline, %							Referenca
	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	ostale	
Riblje ulje	10,1	0,1	4,4	26,9	51,8	0,4	6,3	Aransiola (2014)
Pileća mast	22,76	8,37	5,36	42,07	17,14	1,07	0,93	Singh i Singh (2010)
Salo	23,6	–	14,2	44,2	10,7	0,2	1,5	Aransiola (2014)
Mikroalge								
<i>Chlorella vulgaris</i>	–	–	3,4	16,3	79,4	0,1	0,1	Singh i sar. (2014)
<i>Scenedesmus sp.</i>	–	–	3,0	57,2	36,8	2,2	–	Singh i sar. (2014)
<i>Botryococcus sp.</i>	4,8	–	4,3	55,7	34,2	0,2	–	Singh i sar. (2014)

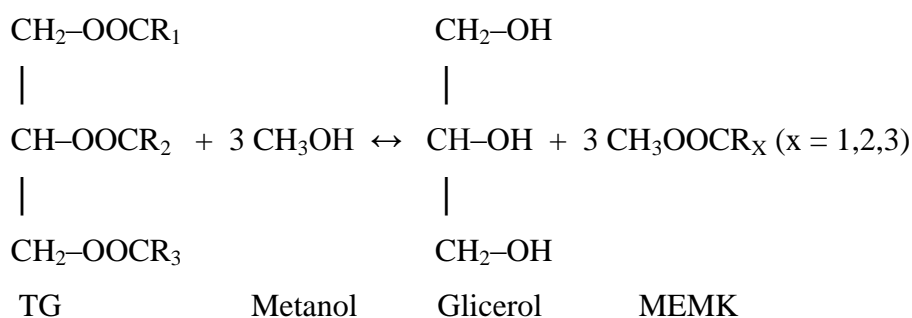
^a Ulje ricinusa sadrži 89,6 % ricinooleinske kiseline

2.1.4 Metanoliza TG

Najčešće primenjivan postupak sinteze MEMK odnosno biodizela je reakcija između TG i metanola. Generalno, reakcija u kojoj se jedan estar, kao što je TG, prevodi u drugi zamenom alkoksidnog jona je transesterifikacija. U literaturi su pojmovi alkoholiza i transesterifikacija korišćeni kao sinonimi. Alkoholiza TG biljnih ulja ili životinjskih masti je zapravo hidroliza estarskih grupa glicerida u prisustvu nižih alkohola i ponovne reakcije esterifikacije u kojoj sada nastaju estri masnih kiselina odgovarajućeg alkohola i glicerol.

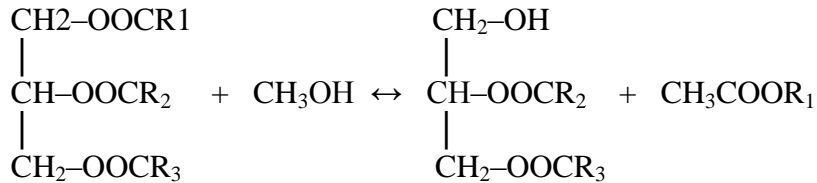
U alkoholizi se mogu koristiti bilo koji primarni i sekundarni monohidroksilni alkoholi sa najviše osam ugljenikovih atoma (Demirbaş, 2003). Najčešće korišćeni alkoholi u ovim reakcijama jesu metanol i etanol zbog njihove reaktivnosti, pogodnih osobina i niske cene. Etanol se dobija iz poljoprivrednih proizvoda, dakle obnovljivih sirovina, manje je štetan za životnu sredinu (Demirbaş, 2005), bolje se rastvara u uljima od metanola, a etil estri masnih kiselina imaju veći cetanski broj. Međutim, i pored prednosti etanola, etanoliza je ipak energetski zahtevnija, teže je razdvajanje faza (glicerola i etil estara masnih kiselina), a tragovi vode utiču značajno na prinos estara (Stamenković, 2008). Metanol ima nižu cenu i pogodne fizičke i hemijske osobine (polaran alkohol kratkog lanca), a metanoliza se odvija na blagim uslovima uz lakše odvajanje faza. Zbog toga, metanoliza ima dominaciju u procesima sinteze biodizela.

Metanoliza je reakcija u kojoj, prema zbirnoj stehiometrijskoj jednačini, jedan mol TG reaguje sa tri mola metanola (M), pri čemu nastaju tri mola MEMK i jedan mol glicerola (G), što se može prikazati sledećom opštom jednačinom:

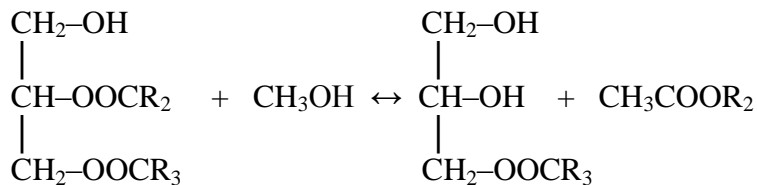


Šematski prikaz ukupne reakcije metanolize (R_1 , R_2 , R_3 – alkil grupe masnih kiselina)

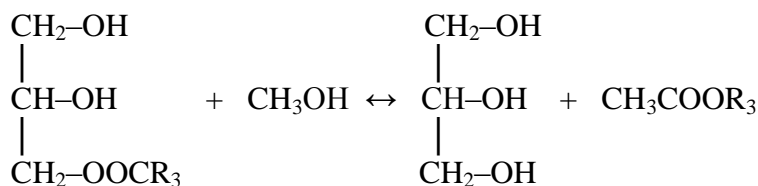
Složena reakcija metanolize se zapravo može prikazati kao tri uzastopne, povratne reakcije u kojima se TG prvo prevode u DG, zatim u MG i na kraju u glicerol. U svakom stupnju ove složene reakcije utroši se jedan mol metanola i proizvede po jedan mol MEMK. Stoga se složena reakcija metanolize može predstaviti sledećom šemom:



Prvi stupanj reakcije



Drugi stupanj reakcije



Treći stupanj reakcije

Reakcija metanolize je povratna, pa se najčešće realizuje u višku metanola da bi se ravnoteža pomerila ka nastajanju MEMK. Na početku reakcije sistem se sastoji od dve praktično nemešljive tečnosti jer je međusobna rastvorljivost TG i metanola veoma mala. Glicerol koji nastaje u reakciji većim delom se nalazi zajedno sa metanolom u takozvanoj metanolnoj fazi, dok nastali metil estri predstavljaju drugu organsku odnosno uljnu fazu. Kako reakcija dalje napreduje, povećava se količina metil estara i glicerola, da bi se u finalnom stadijumu ovog složenog procesa reakciona smeša ponovo

raslojila u dve organske faze. Prvu organsku fazu čine stvoreni estri, dok drugu predstavlja glicerolna faza u kojoj su najveći deo neizreagovalog metanola (viška) i glicerol. Neizreagovali TG, kao i MG i DG nalaze se u estarskoj fazi, dok se metanol raspoređuje u obe faze (Zhou i sar., 2006).

2.2 Postupci dobijanja biodizela

Metanoliza TG može se podeliti na osnovu prisustva i vrste katalizatora na nekatalizovanu, hemijski i enzimski katalizovanu metanolizu, kao i na osnovu rastvorljivosti katalizatora u reakcionoj smeši na homogeno i heterogeno katalizovanu metanolizu.

2.2.1 Homogeno bazno katalizovana metanoliza

Metanoliza katalizovana bazama predstavlja najviše proučavan i u komercijalnim procesima najčešće upotrebljavan postupak za proizvodnju biodizela. Realizuje se na umerenim reakcionim uslovima (najčešće na temperaturi ključanja metanola), u prisustvu manje količine alkohola (pri molarnom odnosu metanol:ulje od 6:1) i za relativno kratko vreme ostvaruje se visok stepen konverzije TG. Baze koje se najčešće koriste u procesu dobijanja MEMK su NaOH, KOH, karbonati i alkoksidi (natrijum ili kalijum metoksid, etoksid, propoksid ili butoksid) (Freedman i sar., 1984; Fukuda i sar., 2001; Ma i Hanna, 1999; Srivastava i sar., 2000; Vicente i sar., 2004; Zhang i sar., 2003). Najveći prinos ostvaruje se korišćenjem metoksida, jer su zanemarljivi gubici zbog saponifikacije TG, ali su oni skupi i veoma higroskopni, zbog čega je rad sa njima otežan (Vicente i sar., 2004). U komercijalne svrhe najčešće se koriste natrijum ili kalijum hidroksid jer su znatno jeftiniji, a reakcija je brza (Vicente i sar., 2004). Prednost kalijum hidroksida je smanjena tendencija nastajanja sapuna, zbog čega je smanjen gubitak metil estara rastvorenih u glicerolnom sloju i brže razdvajanje faza posle reakcije (Stamenković, 2008). Optimalna koncentracija katalizatora je u intervalu 0,5–1% u odnosu na ulje (Srivastava i sar., 2000). Reakcija katalizovana bazama mnogo je brža (oko 4000 puta) od kiselo katalizovane reakcije, a bazni katalizatori manje korozivni od kiselih (Ma i Hanna, 1999).

Bazno katalizovana metanoliza veoma je osetljiva na prisustvo nečistoća u ulju, pre svega na prisustvo SMK i vode, što predstavlja njen glavni nedostatak. Prisustvo vode utiče na proces saponifikacije indirektno preko hidrolize estara, dok SMK reaguju sa baznim katalizatorom direktno, pri čemu nastaju sapuni. Ovim se smanjuje efikasnost katalizatora, tj. smanjuje se količina aktivnog katalizatora u smeši, a dolazi i do povećanja viskoznosti i formiranja emulzija, što otežava separaciju nastalog glicerola. Najbolji prinos metil estara se može ostvariti ako su reaktanti u potpunosti anhidrovani i pri sadržaju SMK u biljnim uljima do 0,5% (Ma i Hanna, 1999). Reakcija još uvek može biti katalizovana bazama, ukoliko je sadržaj SMK veći (do 5%), ali se tada katalizator mora dodati u višku, radi nadoknađivanja njegovog gubitka pri saponifikaciji (Ma i Hanna, 1999). Još jedan nedostatak bazno katalizovane metanolize je i to što je nakon završene sinteze MEMK neophodno ukloniti katalizator i produkte saponifikacije. Primenjuju se različite tehnike prečišćavanja, koje se najčešće zasnivaju na pranju proizvoda transesterifikacije zagrejanom vodom (Skala i sar., 2004). Nove tehnologije prečišćavanja i uklanjanja nečistoća iz estarske faze pored mokrog pranja (vodom ili organskim rastvaračima) obuhvataju i suvo pranje (adsorpcijom ili jonoizmenjivačkim procesom), membranske separacione tehnologije i primenu jonskih tečnosti (Stojković i sar., 2014).

2.2.2 Homogeno kiselo katalizovana metanoliza

U metanolizi katalizovanoj kiselinama ostvaruju se visoki prinosi estara, ali reakcije su spore i traju dugo, ili se realizuju na visokim temperaturama. Kao katalizatori najčešće se koriste mineralne kiseline H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , kao i organske sulfonske kiseline (Freedman i sar., 1984, 1986; Fukuda i sar., 2001; Zhang i sar., 2003). Osnovna prednost kiselih katalizatora je što katalizuju i reakciju esterifikacije SMK, pa su pogodni za metanolizu ulja lošijeg kvaliteta, odnosno ulja sa većim sadržajem SMK. Kao i kod metanolize katalizovane bazama, prisustvo vode ima manji negativan uticaj i na kiselo katalizovanu metanolizu.

Najveći praktični značaj u kiselo katalizovanoj metanolizi ima primena sumporne kiseline zbog niske cene i dehidracionih osobina što je važno sa aspekta uklanjanja vode oslobođene pri esterifikaciji SMK, dok je nedostatak korozivnost

sumporne kiseline (Stamenković, 2008). Pokazano je da je za efikasnu alkoholizu sa sumpornom kiselinom kao katalizatorom (1 mas%) na 65 °C, pri molarnom odnosu metanol:ulje od 30:1, potrebno 50 sati da bi se ostvarila 99% konverzija glicerida u odgovarajuće MEMK (Freedman i sar., 1984, 1986; Ma i Hanna, 1999). Povećanje stepena konverzije moguće je ostvariti sa većom koncentracijom katalizatora u reakcionoj smeši, dužim vremenom trajanja alkoholize, izvođenjem sinteze na višoj temperaturi i sa višim molarnim odnosom metanol:ulje.

2.2.3 Metanoliza katalizovana enzimima

Enzimski katalizovana alkoholiza ima određenih prednosti u odnosu na alkoholizu katalizovanu bazama ili kiselinama. Odigrava se na nižim temperaturama, SMK i voda ne utiču na prinos MEMK jer se metanoliza i esterifikacija odigravaju istovremeno, enzim kao katalizator se jednostavno uklanja, nije neophodno prečišćavanje nastalih MEMK i glicerola, a njihova separacija je jednostavna. Međutim, osnovni nedostatak je mala brzina alkoholize u prisustvu enzima. Vreme trajanja reakcije je toliko dugo da se meri danima. Takođe, cena enzima je velika, tako da ovaj način sinteze nije profitabilan u industrijskim razmerama. Jedan od načina za prevazilaženje ovih nedostataka je imobilizacija enzima, čime se omogućava njegovo višestruko korišćenje (Iso i sar., 2001), a istovremeno povećava stabilnost i aktivnost enzima (Soumanou i Bornscheuer, 2003).

Problem enzimski katalizovane metanolize predstavlja i mala stabilnost u prisustvu polarnih alkohola, kao što su metanol i etanol. Višak metanola se adsorbuje na imobilisani enzim, blokira pristup TG i tako smanjuje aktivnost enzima. Najveći značaj u prevazilaženju inaktivacije lipaza metanolom i povećanju efikasnosti procesa ima postepeno dodavanje metanola, u skladu sa dinamikom njegove potrošnje (Watanabe i sar., 2000). Takođe, povećanje prinosa može se postići i dodavanjem organskih rastvarača, kao što su 1,4 dioksan (Iso i sar., 2001) i izooktan (Soumanou i Bornscheuer, 2003), ali i u prisustvu natkritičnog CO₂ (Rathore i Madras, 2007).

Na aktivnost enzima utiče količina vode. Svakom enzimu pogoduje određena koncentracija vode. Pozitivan efekat vode ogleda se u tome što ona sprečava inaktivaciju lipaza metanolom (Lara i Park, 2003), dok sa druge strane lipaze katalizuju

reakciju hidrolize, pa je potrebno naći optimalni sadržaj vode između sprečavanja hidrolize i povećanja enzimске aktivnosti za reakciju metanolize, koji zavisi od vrste lipaze, kvaliteta polazne sirovine i prisustva rastvarača (Hsu i sar., 2002; Lara i Park, 2003; Shah i sar., 2004).

Pozitivan uticaj na prinos metil estara ima i primena smeše dve lipaze sa različitim specifičnostima prema supstratu (Lee i sar., 2006). Primena smeše lipaza, od kojih je jedna aktivnija u katalizi reakcije esterifikacije SMK, a druga u reakciji metanolize omogućava dobijanje biodizela iz jeftinih sirovina koje se, generalno, odlikuju velikim sadržajem SMK (Christensen i sar., 2006).

2.2.4 Nekatalizovana metanoliza – metanoliza u natkritičnim uslovima

Alkoholiza se može odigrati bez prisustva katalizatora i izvodi se sa alkoholima na temperaturama i pritiscima iznad njihovih kritičnih vrednosti tj. u natkritičnim uslovima. Kritična temperatura i pritisak za metanol iznose 239 °C i 8,09 MPa (Warabi i sar., 2004). Alkoholi u natkritičnom stanju poseduju veliku gustinu, koja je bliska gustini tečnog alkohola, što utiče na povećanje moći rastvaranja TG u ugušćenom gasu (metanolu). Difuzivnost alkohola u natkritičnim uslovima je manja od difuzivnosti u stanju gasa, ali veća je od difuzivnosti tečnog alkohola, dok je viskoznost mala i bliska viskoznosti gasova. Ove osobine ugušćenog (natkritičnog) alkohola omogućavaju bolje rastvaranje ulja i alkohola. Jedna od najvažnijih karakteristika alkohola, njegova polarnost, praktično nestaje u natkritičnim uslovima. Tako se metanol u natkritičnim uslovima ponaša kao nepolaran rastvarač, pa stoga predstavlja dobar medijum za rastvaranje TG. U natkritičim uslovima metanola vrednosti dielektrične konstante metanola i ulja su vrlo bliske, što je preduslov da se ostvari jednofazni sistem (Kusdiana i Saka, 2001a, 2004). Tada je rastvorljivost metanola u ulju praktično potpuna, što stimulatивно deluje na povećanje brzine reakcije, pa se za veoma kratko vreme od svega nekoliko minuta postiže visok prinos MEMK. Jedna od velikih prednosti natkritične alkoholize je i to što se reakcija izvodi bez prisustva katalizatora pa je prečišćavanje produkata nakon reakcije mnogo jednostavnije jer nema faze neutralizacije katalizatora kao ni uklanjanja nastalih sapuna.

Veoma značajna osobina natkritične metanolize je ta da prisustvo SMK i vode u reakcionoj smeši nemaju negativan uticaj na prinos MEMK. SMK se brzo prevode u odgovarajuće estre i time doprinose ostvarenju većeg stepena konverzije TG i prinosa MEMK. Prisustvo vode ima, takođe, pozitivan efekat na nastajanje MEMK, pre svega zbog činjenice da se pod uticajem vode ubrzava hidroliza TG, pri čemu nastaju SMK koje znatno brže reaguju u reakciji esterifikacije, dajući odgovarajuće MEMK (Kusdiana i Saka, 2001, 2004a).

U dosadašnjim radovima iz ove oblasti ispitivan je uticaj pritiska, temperature i početnog odnosa reaktanata (molarni odnos metanol:ulje) na prinos MEMK. Još u prvim istraživanjima utvrđeno je da su optimalni uslovi temperatura od 350 °C, pritisak od 45 MPa i molarni odnos metanol:ulje od 42:1, kada se za 4 min postiže prinos MEMK od 95% (Kusdiana i Saka, 2001b; Saka i Kusdiana, 2001). Takođe, zaključeno je da na temperaturama iznad 400 °C dolazi do sporednih nepoželjnih reakcija, pre svega reakcija krekovanja i dehidrogenovanja, što smanjuje prinos nastalih MEMK. Slični rezultati su objavljeni i kasnije (Demirbaş 2002, 2009b; Madras i sar., 2004), dok su Imahara i sar. (2008) zaključili da temperatura ne bi trebalo da bude viša od 300 °C jer dolazi do dekompozicije nastalih MEMK. He i sar. (2007) su utvrdili da povećanje pritiska iznad 25 MPa nema uticaja na prinos MEMK. Dodatkom kosolventa, propana i ugljenik (IV) oksida, može se postići visok prinos na nižoj radnoj temperaturi (280 °C) i pri manjem molarnom odnosu metanol:ulje od 24:1 (Cao i sar., 2005; Han i sar., 2005).

Jedan od načina izvođenja reakcije je i dvostepeni proces, u kome se najpre vrši hidroliza TG, a zatim esterifikacija dobijenih masnih kiselina (Kusdiana i Saka 2004b; Minami i Saka 2006). Na ovaj način smanjuje se količina metanola potrebna za izvođenje reakcije, jer je esterifikacija brža od alkoholize, a i nastale masne kiseline se ponašaju kao autokatalizatori.

Poređenje različitih tehnologija proizvodnje biodizela dato je u Tabeli 3. Homogena bazno katalizovana metanoliza je, u sadašnjim uslovima, najčešće primenjivan postupak industrijske proizvodnje biodizela. Ovaj postupak ima značajnih prednosti, ali i nedostataka koji se odnose prvenstveno na proces izdvajanja i prečišćavanja proizvoda, kada je neophodno ukloniti katalizator i nastale sapune, kao i na prisustvo vode i SMK u sirovini. Istraživanja su zato usmerena ka razvoju ekološki i ekonomski povoljnijih procesa. U cilju poboljšanja ekonomije procesa u budućnosti će

prioritet imati jeftinije sirovine, kakva su korišćena i otpadna ulja, masti ili nejestiva ulja. Enzimski katalizovana metanoliza je energetski manje zahtevan proces u kome se prisutne SMK efikasno konvertuju u metil estre, dok se u nekatalizovanoj metanolizi istovremeno, veoma brzo, odigravaju reakcije metanolize TG i esterifikacije SMK uz postizanje visokog prinosa MEMK. Pored navedenih prednosti osnovna prepreka za uvođenje enzimske i nekatalizovane metanolize u industrijsku proizvodnju je visoka cena ovih procesa. Značajno mesto u razvoju novih tehnologija sinteze biodizela zauzima razvoj heterogeno katalizovanih procesa, gde su istraživanja usmerena ka pronalaženju aktivnih i stabilnih katalizatora koji se lako odvajaju od proizvoda reakcije i mogu se koristiti dugo bez smanjenja aktivnosti uz upotrebu sirovina sa visokim sadržajem SMK.

Tabela 3 Poređenje različitih tehnologija proizvodnje biodizela (Helwani i sar., 2009; Marchetti i sar., 2007; Veljković, 2008)

	Homogeno katalizovana		Enzimski katalizovana	Nekatalizovana reakcija	Heterogeno katalizovana*
	Bazno	Kiselno			
Reakcioni uslovi	60–70 °C 0,1 MPa	55–80 °C 0,1 MPa	30–40 °C 0,1 MPa	239–385 °C > 8,09 MPa	60–252 °C 0,1–24 MPa
SMK u sirovinama	Proizvodi saponifikacije	Metil estri	Metil estri	Metil estri	Zavisi od reakcionih uslova
Voda u sirovinama	Ometa reakciju	Ometa reakciju	Zavisi od vrste lipaze	Nema uticaja	Do određene količine pozitivno
Prinos MEMK	Visok	Visok	Visok	Visok	Visok
Izdvajanje glicerola	Teško	Teško	Lako	Lako	Lako
Prečišćavanje MEMK	Višestruko ispiranje	Višestruko ispiranje	Nepotrebno	Nepotrebno	Lako
Cena katalizatora	Niska	Niska	Relativno visoka	Ne koristi se katalizator	Niska
Vreme trajanje reakcije	1–4 h	1–8h	>10h	120–240 s	0,1–3h

*CaO kao katalizator

2.3 Heterogeno katalizovana metanoliza

Sve veća potreba za biodizelom zahteva optimizaciju procesa proizvodnje koja će omogućiti velike proizvodne kapacitete, pojednostavljene operacije, visok prinos i manju količinu otpadnih materija. Heterogeno katalizovana metanoliza se smatra novom, boljom tehnologijom dobijanja biodizela, zbog činjenice da sinteza MEMK postaje manje problematična za životnu sredinu, a istovremeno ima i povoljniji ekonomski efekat jer se u znatnoj meri smanjuju troškovi proizvodnje. Upotrebom heterogenih katalizatora nerastvornih u reakcionoj smeši značajno se pojednostavljuje postupak izdvajanja i prečišćavanja proizvoda, nema otpadnih voda čime se smanjuju ekološki problemi, a moguće je ponovno korišćenje katalizatora, čime se postiže i pozitivan ekonomski efekat (López Granados i sar., 2009a; Ma i Hanna, 1999). Utrošak energije se može smanjiti i do 50%, što značajno smanjuje ukupne proizvodne troškove (Glišić i sar., 2009).

Sa druge strane, nedostaci heterogeno katalizovanih procesa su postojanje trofaznog (čvrsto–tečno–tečno) sistema, u kome su izražena maseno-prenosna ograničenja, što utiče na smanjenje brzine reakcije, veći početni molarni odnos metanol:ulje, više temperature reakcije, kao i, u nekim slučajevima, kompleksne metode sinteze katalizatora. Takođe, jedan od problema vezanih za heterogene katalizatore je i njihova deaktivacija sa vremenom usled trovanja, sinterovanja ili izluživanja aktivne komponente (Refaat, 2008). Izluživanje predstavlja jedan od najčešćih problema kod primene heterogenih katalizatora za sintezu biodizela jer rastvaranje aktivne komponente katalizatora u reakcionoj smeši zahteva dodatno prečišćavanje biodizela čime se gube prednosti heterogenog procesa metanolize.

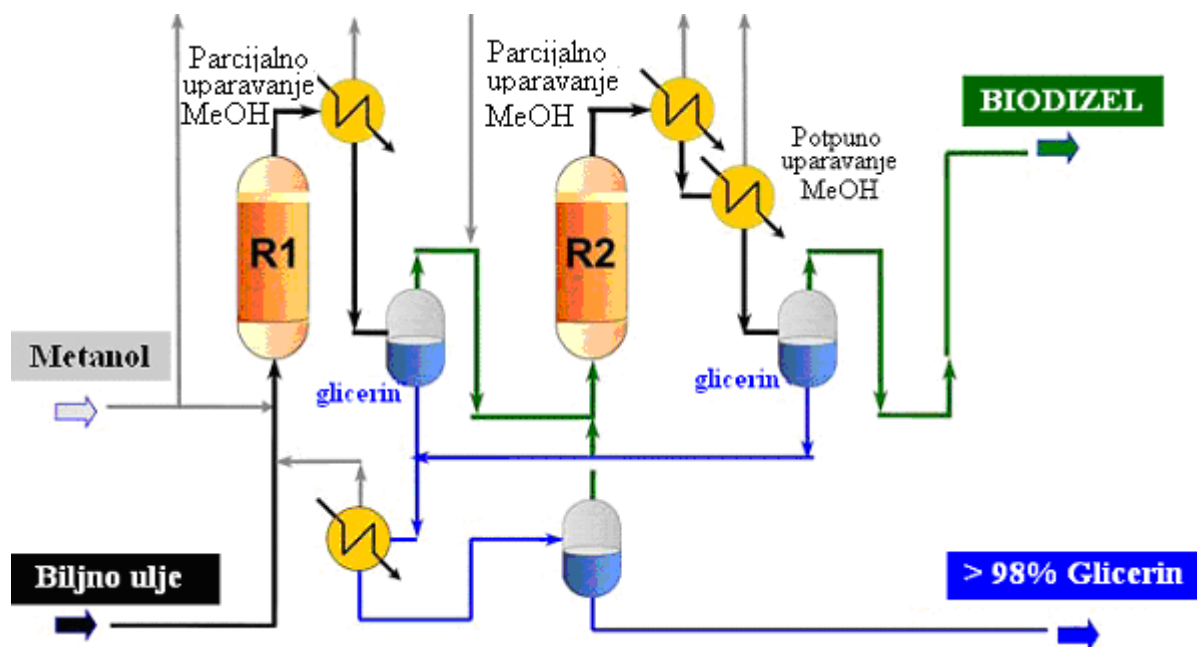
2.3.1 Primena heterogenih katalizatora u industrijskom dobijanju biodizela

Na Slici 1 prikazana je šema industrijskog procesa dobijanja biodizela zasnovanog na heterogeno katalizovanoj metanolizi, poznatog kao Esterfip-H proces. Projektovan je od strane Axens IFP Group Technologies (Francuska) i prvo postrojenje pušteno je u rad u martu 2006. godine u Francuskoj, Sète. Maja 2007. godine završena

je druga fabrika u Švedskoj, dok je u izgradnji narednih godina bilo još 6 fabrika na različitim lokacijama širom sveta.⁷

U razvijenom Esterfip-H procesu koristi se heterogeni čvrsti katalizator, koji se sastoji od mešavine oksida cinka i aluminijuma (Stern i sar., 1999). Reakcija se izvodi na povišenoj temperaturi i pritisku u odnosu na homogeno katalizovani proces, uz višak metanola. Višak metanola uklanja se uparavanjem i vraća u proces sa svežim metanolom. Željeni stepen konverzije, neophodan da bi se proizvodio biodizel po evropskim standardima, postiže se u dva sukcesivna stupnja, reakcije i odvajanja glicerola, da bi se pomerila ravnoteža prilikom odvijanja procesa metanolize. ‘Katalitička sekcija’ procesa sastoji se iz dva reaktora sa pakovanim slojem, koji se napajaju uljem i metanolom u zadatom odnosu. Višak metanola se nakon svakog reaktora odvodi parcijalnim uparavanjem. Nakon toga, estri i glicerol se odvajaju u gravitacionom separatoru. Odvojeni glicerol se prikuplja, a zaostali metanol uklanja uparavanjem. Da bi se proizveo biodizel po evropskim standardima, u fazi prečišćavanja sirovog biodizela (MEMK) moraju se ukloniti i poslednji tragovi metanola i glicerola. ‘Sekcija za prečišćavanje’ metil estara sastoji se iz vakuum uparivača za metanol i adsorbera za uklanjanje glicerola. Osnovne karakteristike ovog postupka su: visok prinos biodizela, glicerol čistoće iznad 98%, bez tragova neorganskih soli i manja potrošnja katalizatora po toni proizvedenog biodizela. Esterfip-H ne uključuje procese neutralizacije i prečišćavanja; samim tim, zagađenje voda i operativni troškovi su značajno manji (Bournay i sar., 2005).

⁷ www.axens.net



Slika 1 Uprošćena šema Esterfip-H procesa (Bournay i sar., 2005)

Na laboratorijskom nivou dosta napora uloženo je u pronalaženje čvrstog katalizatora, kiselog ili baznog, pogodnog za heterogeno katalizovani proces alkoholize biljnih ulja. Katalitička aktivnost heterogenog katalizatora zavisi od njegove prirode, veličine i specifične površine čestica, načina njegove pripreme, kao i od uslova u kojima se reakcija odvija. U dosadašnjim istraživanjima najviše pažnje posvećeno je uticaju različitih promenljivih na reakciju alkoholize, a faktori koji najviše utiču su: vrsta i količina katalizatora, temperatura, molarni odnos metanol:ulje, vreme trajanja reakcije, temperatura kalcinacije katalizatora i prisustvo rastvarača.

2.3.2 Vrsta katalizatora

Veliki broj različitih jedinjenja korišćen je u ispitivanjima heterogeno katalizovane metanolize na laboratorijskom nivou: oksidi, hidroksidi, alkoksidi i soli alkalnih i zemnoalkalnih metala, jonoizmenjivačke smole, zeoliti i modifikovani zeoliti, dolomiti, Mg–Al hidrotalciti, katalizatori na bazi ugljenika, alkilguanidini i dr.

Najveći broj istraživanja heterogeno katalizovane metanolize odnosi se na primenu oksida zemnoalkalnih metala kao katalizatora reakcije. Katalitička aktivnost oksida zemnoalkalnih metala raste sa povećanjem njihove baznosti sledećim

redosledom $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$. Iako BaO ima najveću katalitičku aktivnost, zbog rastvorljivosti u metanolu i stvaranja veoma toksičnog kompleksnog jedinjenja nema praktičnu primenu (Miladinović i sar., 2010). SrO ima značajnu katalitičku aktivnost i nerastvoran je u metanolu, međutim brzo gubi katalitičku aktivnost u reakciji sa CO_2 i H_2O iz vazduha gradeći SrCO_3 i Sr(OH)_2 (Liu i sar., 2007). Veliki broj istraživanja se odnosi na primenu CaO kao katalizatora, zbog njegove relativno velike baznosti, male rastvorljivosti u metanolu, mogućnosti dobijanja iz jeftinih, prirodnih sirovina i jednostavnog rukovanja. Baznost MgO je najmanja, a pokazalo se i da je aktivnost na nižim temperaturama (60 °C) slaba (Gryglewicz, 1999; Vicente i sar., 1998), dok se sa povećanjem temperature može ostvariti veći prinos (Di Serio i sar., 2006). U natkritičnoj katalizovanoj metanolizi i vreme potrebno za postizanje visokih prinosa MEMK značajno se skraćuje (Wang i Yang 2007).

Katalitička aktivnost Ba(OH)_2 jeste visoka, ali zbog velike rastvorljivosti u metanolu, metanoliza sa Ba(OH)_2 kao katalizatorom je homogeno–heterogena (Gryglewicz, 1999; Stamenković i sar., 2014). Ca(OH)_2 manje je katalitički aktivan, a visok prinos MEMK može se ostvariti u dužem vremenskom periodu trajanja reakcije (Kouzu i sar., 2008). Takođe, može da se koristi i kalcijum-metoksid, koji poseduje zadovoljavajuću aktivnost, a može se i višestruko koristiti kao katalizator jer zadržava aktivnost i nakon 20 ciklusa primene (Liu i sar., 2008b). CaCO_3 je jeftin katalizator, ali ima malu katalitičku aktivnost na nižim temperaturama (Suppes i sar., 2004).

Jonoizmenjivačke smole su interesantne kao katalizatori heterogeno katalizovane metanolize zbog niske cene i mogućnosti ponovnog korišćenja nakon odgovarajućeg postupka regeneracije (Lopez i sar., 2005; Shibasaki-Kitakawa i sar., 2007), a pogodne su i za kontinualnu proizvodnju biodizela (Ren i sar., 2012).

Zeoliti i zeoliti modifikovani jonskom izmenom alkalnih katjona pokazali su relativno slabu katalitičku aktivnost, a tek jonskom izmenom katjona (K i Cs) povećava se njihova baznost, što pozitivno utiče na njihove katalitičke osobine (Suppes i sar., 2004).

Mg–Al hidrotalciti su, takođe, korišćeni kao čvrsti katalizatori u reakciji metanolize (Cantrell i sar., 2005; Xie i sar., 2005). Kalcinacijom hidrotalcita dolazi do njihove razgradnje i prelaska u mešavinu dobro dispergovanih Mg i Al oksida, pri čemu se povećava i baznost ovako dobijenog katalizatora (Xie i sar., 2005). Da bi se postigao

zadovoljavajući prinos MEMK potrebna je ili viša temperatura ili veći molarni odnos metanol–ulje (Liu i sar., 2007).

Veliki broj istraživanja usmeren je ka povećanju katalitičke aktivnosti heterogenih katalizatora i poboljšanju katalitičkih sistema, odnosno razvoju stabilnih i visoko aktivnih katalizatora, koji se ne deaktiviraju i ne izlužuju u reakcionoj smeši. Takođe, bitno je da se katalizator može dobiti jednostavnom i ekonomski povoljnom procedurom. Fiksiranjem aktivne komponente katalizatora u fino dispergovanoj formi na odgovarajući nosač sa velikom specifičnom površinom, mnogostruko se povećava aktivnost katalizatora. Na ovaj način postižu se ogromne uštede jer se sadržaj aktivne komponente u ukupnoj masi katalizatora drastično smanjuje. Pored toga, na ovaj način olakšava se i regeneracija katalizatora i povećava njegova stabilnost, a ispitivanje ovakvih sistema daje osnovu za razvoj kontinualnih postupaka heterogeno katalizovane metanolize.

Katalitička aktivnost jedinjenja kalijuma (K_2CO_3 , KNO_3 , KF, KI, KOH) na nosaču bila je predmet većeg broja istraživanja pri čemu je kao nosač najčešće korišćena alumina (Boz i sar., 2009; D’Cruz i sar., 2007; Ebiura i sar., 2005; Noiroj i sar., 2009; Verziu i sar., 2009; Vyas i sar., 2009; Xie i Li, 2006; Xie i sar., 2006), ali i drugi, kao što su: silika (Abdullah i sar., 2009; Samarat i sar., 2009), alumosilikatni nosač (Lukić i sar., 2009, 2010), MgO (Ilgen i Akin, 2009; Liang i sar., 2009a, b), zeoliti (Noiroj i sar., 2009; Xie i sar., 2007), ugalj (Hameed i sar., 2009), ugarak (Liu i sar., 2011), pepeo iz procesa sagorevanja uglja (Kotwal i sar., 2009) i ZnO (Xie i Huang, 2006). Iako su uglavnom pokazali veoma dobru aktivnost, najveći nedostatak katalizatora koji sadrže jedinjenja kalijuma je pad aktivnosti pri ponovnom korišćenju (Lukić i sar., 2009; Kotwal i sar., 2009; Noiroj i sar., 2009; Vyas i sar., 2009) usled njegovog izluživanja u reakcionu smešu (Martin Alonso i sar., 2007).

Od oksida prelaznih metala najviše pažnje privukli su oksidi Zr, Ti i Zn (Zabeti i sar., 2009). Međutim, oni su pokazali slabu aktivnost u reakciji metanolize čak i na višoj temperaturi (Antunes i sar., 2008; Jitputti i sar., 2006). Antunes i sar. (2008) postigli su prinos od samo 15% i 35% MEMK sa ZnO kao katalizatorom posle 7 h reakcije na 100 i 130 °C, a Karmee i Chadha (2005) od 83% nakon 24 h na 120 °C. Tek modifikacijom ZnO, TiO_2 i ZrO_2 , najčešće sumpornom kiselinom i oksidom volframa, kada se dobijaju jako kiseli katalizatori (Furuta i sar., 2004; Jitputti i sar., 2006; Park i sar., 2008, 2010)

ili kombinacijom sa drugim jedinjenjima (Kim i sar., 2012; Madhuvilakku i Piraman, 2013; Omar i Amin, 2011; Sree i sar., 2009; Wen i sar., 2010b) postaju efikasni katalizatori u reakciji metanolize ulja, pri čemu se mogu uspešno koristiti i za metanolizu ulja slabijeg kvaliteta, odnosno sa većim sadržajem SMK.

Poslednjih godina istraživanja u oblasti heterogeno katalizovane metanolize usmerena su ka razvoju katalitičkih sistema koji simultano katalizuju reakcije metanolize TG i esterifikacije SMK, zbog činjenice da korišćena, kao i nejestiva ulja, koja sadrže visok procenat SMK postaju najznačajnije potencijalne sirovine za proizvodnju biodizela. S obzirom na to da kiseli katalizatori predstavljaju bolji izbor za reakciju esterifikacije a bazni za reakciju metanolize, najnovija istraživanja bave se razvojem bifunkcionalnih katalizatora tj. katalizatora koji bi istovremeno posedovali i kisela i bazna mesta čime bi bila omogućena simultana kataliza obe reakcije (Borges i Díaz, 2012). Pored već pomenutih mešanih oksida MgO/TiO₂ koji su pokazali dobar potencijal za proizvodnju biodizela iz korišćenog ulja (Wen i sar., 2010), odgovarajućom modifikacijom amfoternog ZrO₂ stroncijumom dobija se katalizator sa dobro balansiranim kiselim i baznim mestima (Omar i Amin, 2011). Kao bifunkcionalni katalizatori korišćeni su još i K/TiO₂ (Salinas i sar., 2010), K/kamen plovačac (Boregs i sar., 2011), MnCeO_x sistemi (Cannilla i sar., 2010), Mo–Mn/γ-Al₂O₃-15 wt% MgO (Farooq i sar., 2013) i drugi.

2.3.3 CaO i katalizatori na bazi jedinjenja Ca

CaO je jedan od najčešće korišćenih katalizatora u dosadašnjim istraživanjima heterogeno katalizovane alkoholize. Još 1984. godine Peterson i Scarrah (1984) uspešno su koristili CaO u alkoholizi ulja repice. Sa ekonomske tačke gledišta, CaO je pogodan jer je osnovna sirovina za njegovo dobijanje kalcijum karbonat koji je lako dostupan i jeftin. Osim toga, CaO se može dobiti i iz otpadnih materijala koji sadrže CaCO₃, kao što su školjke, ljuska jajeta i sl. (Kouzu i Hidaka, 2012). Pored toga što je jeftin i može biti pripremljen na jednostavan način, CaO ima relativno veliku baznost, slabo se rastvara u metanolu i pokazao je veoma dobru katalitičku aktivnost pri blagim reakcionim uslovima.

Katalitička aktivnost CaO zavisi od temperature žarenja, ali u literaturi postoje neslaganja oko toga koja je optimalna, a vrednosti se kreću od 550 °C (Veljković i sar.,

2009) do 900 °C (Kouzu i sar., 2009a). Suprotno rezultatima drugih autora, čak je objavljeno da je nežareni CaO imao veću aktivnost od žarenog na 500 °C, ali posle dužeg trajanja reakcije, a kao razlog navedeno je postojanje površinskih hidroksilnih grupa (Arzamendi i sar., 2008). Temperatura žarenja, naravno, zavisi od toga da li se kao polazna sirovina koristi komercijalni CaO ili neko drugo jedinjenje kalcijuma.

CaO se može dobiti žarenjem različitih prekursora, kao što su kalcijum karbonat, kalcijum hidroksid, kalcijum acetat, kalcijum nitrat (Cho i sar., 2009), gašeni kreč (Kouzu i sar., 2009b), a u poslednje vreme je, u skladu sa trendom da se što bolje reciklira otpad, kako iz ekonomskih razloga, tako i zbog brige za životnu sredinu, ispitivana aktivnost CaO dobijenog iz ljuske jajeta (Wei i sar., 2009), ostriga (Nakatani i sar., 2009), rakova (Boey i sar., 2009), mekušaca i puževa (Birla i sar., 2012; Viriyampikul i sar., 2010, 2012).

Pored temperature žarenja, važnu ulogu ima i atmosfera u kojoj se vrši žarenje. U kontaktu sa vazduhom CaO vrlo brzo podleže hidrataciji i karbonizaciji, što dovodi do smanjenja katalitičke aktivnosti jer se H₂O i CO₂ vezuju za aktivne centre katalizatora (Kouzu i sar., 2008a; López Granados i sar., 2007).

Uticao vode i SMK u polaznom ulju na aktivnost katalizatora veoma je važan zbog činjenice da se proizvodnja biodizela sve više okreće ka korišćenim i nejestivim uljima kao sirovinama. Dodavanjem male količine vode generiše se više metoksidnih anjona, koji čine stvarni katalizator koji pokreće reakciju i time je pokazano da vlaga povećava aktivnost CaO (Liu i sar., 2008a). Međutim, Kouzu i sar. (2008b, 2009a) zaključili su da do povećanja aktivnosti u prisustvu vode dolazi zbog povećanog izluživanja kalcijuma koji se ponaša tada kao homogeni katalizator. Uticaj prisustva SMK kojih ima u ulju slabijeg kvaliteta ispitan je u alkoholizi korišćenog ulja sa 2,5% SMK. Ostvaren je prinos od preko 99% MEMK, ali je deo CaO reagovao sa SMK i prešao u sapune kalcijuma (Kouzu i sar., 2008a). Sa povećanjem kiselosti ulja smanjuje se prinos MEMK usled neutralizacije površinskih baznih mesta katalizatora, a nakon reakcije sa uljem koje je sadržalo 10% oleinske kiseline CaO je postao jako viskozan materijal sličan gelu kao rezultat reakcije saponifikacije SMK i kalcijuma (Soares Dias i sar., 2013).

Kada je čvrst katalizator u pitanju, veoma je važno proceniti izluživanje aktivnih komponenti sa katalizatora, jer rastvaranje katalizatora u reakcionoj smeši zahteva

dodatne korake pranja i prečišćavanja biodizela kako bi se postigao kvalitet propisan standardima. Uz to, gube se prednosti heterogeno katalizovanog procesa metanolize, odnosno mogućnost ponovnog korišćenja katalizatora. U slučaju CaO istraživanja su pokazala da dolazi do izluživanja manje količine u reakcionu smešu (Kouzu i sar., 2009a; López Granados i sar., 2009a). Osim toga što se CaO rastvara u metanolu (Gryglewicz, 1999), proces izluživanja je nešto komplikovaniji jer se osobine tečne faze pomešane sa CaO katalizatorom menjaju na reakcionim uslovima metanolize sa povećanjem stepena konverzije. López Granados i sar. (2009a) utvrdili su da je rastvorljivost CaO u metanolu red veličine manja od rastvorljivosti u smeši glicerol–metanol i biodizel–glicerol–metanol zbog formiranja Ca digliceroksida u reakciji CaO sa glicerolom. Merenjem koncentracije Ca izluženog u metanolizi ulja repice katalizovanoj nano česticama CaO zaključeno je da se čak 95% izluženog kalcijuma nalazi u glicerolnoj fazi, a samo 5% u metil estrima (Zhao i sar., 2013). Rezultati o broju ciklusa korišćenja CaO u kojima ne dolazi do značajnog smanjenja njegove katalitičke aktivnosti su različiti i kreću se od 3 (Kouzu i sar., 2008a) do čak 20 (Liu i sar., 2008a).

Katalitička aktivnost CaO može se povećati upotrebom ultrazvuka ili dodatkom odgovarajućeg kosolventa kao što je tetrahidrofuran kako bi se povećala rastvorljivost metanola u ulju (Gryglewicz, 1999). Uranjanjem u rastvor amonijum karbonata i žarenjem na visokoj temperaturi CaO postaje čvrsta superbaza koja pokazuje visoku katalitičku aktivnost (Zhu i sar., 2006). Aktivacija CaO metanolom povećava njegovu aktivnost (Kawashima i sar., 2009), dok male količine biodizela u početnoj smeši (do 3 mas% u odnosu na ulje) značajno povećavaju brzinu metanolize TG (López Granados i sar., 2009b). CaO je modifikovan i uranjanjem u rastvor bromooktana i heksana čime je dobijen aktivan i stabilan katalizator sa prinosom MEMK od preko 95% posle 15 ciklusa (Tang i sar., 2013). Ukupna površina i termička stabilnost modifikovanog CaO u odnosu na komercijalni su povećani, a ostvaren veći prinos MEMK za kraće vreme je posledica brže difuzije TG do površine katalizatora koja je postala hidrofobna dejstvom modifikatora. Među načinima za poboljšanje katalitičke aktivnosti CaO je metoda hidratacije i dehidratacije, čime se dobija katalizator sa većom specifičnom površinom i količinom baznih aktivnih centara (Yoosuk i sar., 2010).

Da bi se poboljšala aktivnost, ali i smanjilo izluživanje, mnogi istraživači koristili su modifikovani CaO u reakciji metanolize. Jedan od najčešćih pristupa je dopiranje CaO alkalnim metalom pri čemu je najčešće na CaO impregniran LiNO₃ (Kumar i Ali, 2010; MacLeod i sar., 2008; Martin Alonso i sar., 2009; Watkins i sar., 2004). Pored Li/CaO, MacLeod i sar. (2008) testirali su i CaO dopiran nitratima Na i K u transesterifikaciji ulja repice i zaključili da su ovi katalizatori imali veću baznost od čistog CaO, ali i da je Li najstabilniji za dopiranje jer je u tom slučaju izluživanje najmanje. Kumar i Ali (2010) su impregnirali nanokristalni CaO nitratima i karbonatima Li, Na i K i zaključili da je katalizator dobijen impregnacijom CaO sa Li₂CO₃ najaktivniji. Litijum je nanošen i na CaO dobijen iz ljuske jajeta (Boro i sar., 2014) ali i pored dobre aktivnosti, došlo je do njenog pada prilikom ponovnog korišćenja katalizatora. Detaljnijim ispitivanjem deaktivacije Li/CaO katalizatora utvrđeno je da, iako je početna aktivnost analogna aktivnosti čistog CaO, prisustvo litijuma ima negativan uticaj na stabilnost katalizatora jer dolazi do bržeg formiranja Ca digliceroksida koji dovodi do većeg izluživanja Ca (Puna i sar., 2014).

Impregnacijom 3,5% K⁺ na CaO dobijen je efikasan katalizator u reakciji transesterifikacije različitih ulja, koja sadrže i do 10,26% i 8,4% vlage i SMK, redom (Kumar i Ali, 2012). Ispitivanja izluživanja ovog katalizatora su pokazala zanemarljiv doprinos homogene katalize. Nanokatalizator KF/CaO pokazao je veliku stabilnost u transesterifikaciji omogućivši prinos od 91% posle 16 ciklusa (Wen i sar., 2010a). Rezultati su pokazali da je KF/CaO stabilniji od čistog CaO jer je koncentracija Ca²⁺ u biodizelu iznosila 31,6 i 150 mg/l, redom. Impregnacijom Zr na CaO dobijen je katalizator koji se takođe pokazao kao veoma aktivan u transesterifikaciji ulja slabijeg kvaliteta ostvarivši potpunu konverziju pri sadržaju SMK do 15% i vode do 2% (Kaur i Ali, 2014).

Nanošenje CaO na materijale sa velikom specifičnom površinom predstavlja dobar način da se poveća stabilnost i smanji izluživanje aktivne komponente. CaO na Al₂O₃ sintetizovan je metodom impregnacije iz vodenog rastvora Ca acetata (Zabeti i sar., 2009b) i sol-gel metodom (Umdu i sar., 2009) i u oba slučaja ostvaren je prinos MEMK od preko 95%. Sa povećanjem temperature žarenja CaO/Al₂O₃ katalizatora aktivnost opada zbog stvaranja manje bazne i manje aktivne kalcijum-aluminatne faze (Benjapornkulaphong i sar., 2009). Neutralna alumina pokazala se kao najbolji nosač za

CaO jer je došlo do formiranja Ca digliceroksida na površini, što nije primećeno u slučaju bazne i kisele alumine (Pasupulety isar., 2013). Pored alumine, kao nosači CaO ispitane su i različite vrste silike (Albuquerque i sar., 2008; Samarat i sar., 2010; Witoon i sar., 2014), tri vrste zeolita (Wu i sar., 2013), MgO (Yan i sar., 2008) i SnO₂ (Xie i Zhao, 2013).

Aktivnost mešanih oksida, CaO i La₂O₃ (Taufiq-Yap i sar., 2014; Yan i sar., 2009) i CaO i MgO (Albuquerque i sar., 2008b; 2009; Taufiq-Yap i sar., 2011) povezuje se sa prisustvom većeg broja jačih baznih mesta i većom specifičnom površinom od odgovarajućih referentnih oksida. CaO·ZnO katalizator pokazao je dobru aktivnost u metanolizi različitih ulja (Kesić i sar., 2012; Ngamcharussrivichai i sar., 2008; Rubio-Caballero i sar., 2009; Taufiq-Yap i sar., 2011). U ovim istraživanjima pokazano je da je CaO·ZnO stabilan i da je ZnO doprineo manjem izluživanju Ca. Pored izluživanja važan faktor koji može dovesti do deaktivacije katalizatora je i adsorpcija organskih supstanci tj. intermedijara i proizvoda reakcije na površini katalizatora. Primenom CaO·ZnO u transesterifikaciji ulja iz koštice palme pokazano je da se više od 12% organskih depozita, uključujući MEMK, glicerol, MG i DG, nalazilo na površini katalizatora nakon reakcije, što je bilo glavni uzrok deaktivacije, dok je izluživanje bilo beznačajno (Ngamcharussrivichai i sar., 2008). Takođe, ispitivani su i različiti načini regeneracije i zaključeno je da se ovi kontaminanti mogu efikasno ukloniti pranjem mešavinom metanola i rastvora amonijum hidroksida a katalizator se može uspešno koristiti 3 puta.

Žarenjem dolomita (koji se pretežno sastoji od CaCO₃ i MgCO₃) dobija se aktivni mešani oksid CaO i MgO (Ngamcharussrivichai i sar., 2010; Ilgen, 2011). Međutim, potrebna je velika količina katalizatora koja ide i do 15,6% i veliki molarni odnos metanol:ulje od 30:1 da bi se ostvario veći prinos (Wilson i sar., 2008).

Prinos MEMK od 97,5% postignut je kada je kao katalizator korišćen mešani oksid CaO·MgO·ZnO (odnos Ca:Mg:Zn od 3:1:1), pri molarnom odnosu metanol:ulje 20:1, na temperaturi 60 °C i sa 6% katalizatora (Limmanee i sar., 2014). Niz metalnih oksida tipa A–B–O, gde je A alkalni, zemnoalkalni ili retki metal, a B prelazni metal, korišćen je u metanolizi, a najstabilniji i najaktivniji su bili CaZrO₃ perovskitne strukture i CaO–CeO₂ kod koga pervoksit nije nastao, sa prinosom MEMK većim od 80% posle 5 i 7 ciklusa korišćenja, redom (Kawashima i sar., 2008).

2.3.4 Reakcioni uslovi heterogeno katalizovane metanolize

U dosadašnjim istraživanjima heterogeno katalizovana metanoliza je ispitivana u različitim uslovima. Mnogobrojni faktori utiču na brzinu reakcije i prinos MEMK, a među najvažnijim su: temperatura reakcije, molarni odnos metanola i ulja, vreme trajanja reakcije, intenzitet mešanja i vrsta, količina i priprema katalizatora.

2.3.4.1 Temperatura reakcije

Temperatura predstavlja jedan od najznačajnijih faktora koji utiču na reakciju alkoholize. Poznato je da sa porastom temperature raste i brzina reakcije. Temperature na kojima se izvodi alkoholiza uz prisustvo heterogenog katalizatora kreću se od sobne temperature (Reddy i sar., 2006) pa čak do temperature od 260 °C na kojoj se metanol nalazi u natkritičnim uslovima (Wang i Yang, 2007). Najveći broj ispitivanja vršen je na temperaturi ključanja metanola ili malo ispod nje.

Optimalna temperatura zavisi od vrste katalizatora koji se koristi, načina pripreme i njegove aktivnosti. Na sobnoj temperaturi konverzija je iznosila svega 2% posle 12 h kada je u transesterifikaciji ulja soje korišćen komercijalni CaO, dok je sa nanokristalnim CaO ostvarena konverzija od 99% pri potpuno istim uslovima (Reddy i sar., 2006). Već na 65 °C bilo je potrebno svega 2 h za prinos MEMK od 99% u metanolizi ulja soje u prisustvu CaO dobijenog žarenjem krečnjaka (Kouzu i sar., 2009a), a dalje povećanje temperature i prelazak metanola u natkritične uslove doprinelo je povećanju brzine reakcije koja je završena za samo 6 min (Demirbas, 2007b).

Slično je i sa MgO, koji se na sobnoj temperaturi pokazao kao prilično neaktivan sa stepenom konverzije od svega 6% (Reddy i sar., 2006), dok je na 60 °C prinos MEMK bio 11% (Vicente i sar., 1998). Sa povećanjem temperature povećava se aktivnost MgO, da bi na 260 °C kompletna metanoliza bila za samo 10 min (Wang i Yang, 2007). Na nižim temperaturama aktivna su samo najjača bazna mesta, dok sa povećanjem temperature aktivna postaju i mesta srednje jačine baznosti. Zbog toga, na višoj temperaturi veći značaj ima poroznost katalizatora, pa se veći prinos postiže sa

katalizatorima čija srednja veličina pora čini aktivna mesta dostupnim (Di Serio i sar., 2006).

2.3.4.2 Molarni odnos metanol:ulje

Opseg molarnih odnosa koji se koriste u reakciji alkoholize kreće se od 4:1 do 275:1 (Stamenković, 2008). Dossin i sar. (2006a) zaključili su da se reakcija metanolize odvija po Eley–Rideal mehanizmu, što znači da se reakcija odigrava između metanola adsorbovanog na aktivne centre katalizatora i TG iz tečne faze. Sa povećanjem molarnog odnosa metanol:ulje povećava se i pogonska sila za adsorpciju metanola, a time i brzina reakcije. Međutim, povećanje molarnog odnosa metanol:ulje utiče na brzinu metanolize do određene vrednosti, nakon čega više nema uticaja na prinos MEMK (Xie i sar., 2006), a vrednost veća od optimalne otežava proces separacije metil estara i glicerola. Na višim temperaturama korišćen je i veći molarni odnos metanol:ulje. Tako, optimalan odnos za reakciju u prisustvu MgO iznosi 36:1 (Wang i Yang, 2007), a u prisustvu CaO 41:1 (Demirbas, 2007b).

2.3.4.3 Intenzitet mešanja

Mešanje reakcione smeše je jako bitan faktor jer omogućava bolji kontakt između reaktanata kao i sitnjenje kapi metanola čime nastaje velika međufazna površina između ulja i metanola (Stamenković i sar., 2008). Mešanje omogućava, takođe, suspendovanje čvrstog katalizatora u reakcionoj smeši, čime se broj raspoloživih aktivnih centara povećava. Broj obrtaja mešalice koji obezbeđuje idealno mešanje reakcione smeše i potpuno suspendovanje čvrste faze u šaržnom reaktoru zavisi od prečnika impelera i čestica katalizatora, količine katalizatora i gustine tečne faze i katalizatora (Dossin i sar., 2006b). Intenzitet mešanja utiče naročito na početni period metanolize tokom kog prenos mase dominira sistemom. Utvrđeno je da su ograničenja vezana za prenos mase TG do aktivnih centara na površini katalizatora značajno umanjena pri brzinama mešanja u opsegu 400–600 min⁻¹ (Bambase i sar., 2007), dok se na 600 min⁻¹ mogu potpuno zanemariti (Vicente i sar., 2005).

2.3.4.4 Vreme trajanja reakcije

Optimalno vreme trajanja reakcije zavisi, pre svega, od temperature na kojoj se proces realizuje, molarnog odnosa metanol:ulje, ali i od vrste katalizatora. Heterogeno kiselo katalizovana metanoliza je dosta sporiji proces, pa je tako sa katalizatorima $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{K}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ i WO_3/ZrO_2 , za postizanje prinosa od preko 95%, pored visoke temperature od 250 °C i velikog molarnog odnosa od 40:1, bilo potrebno 20 h (Furuta i sar., 2004, 2006). S druge strane, sa CaO kao katalizatorom na temperaturi refluksa metanola već tokom 1 h trajanja reakcije ostvaren je prinos MEMK od 93% (Kouzu i sar., 2008a).

Kada su reakcije realizovane u natkritičnim uslovima metanola, skoro potpuna konverzija postignuta je za samo 6, odnosno 10 min sa CaO, odnosno MgO kao katalizatorom (Demirbas, 2007b; Wang i Yang, 2007).

2.3.4.5 Količina i priprema katalizatora

S obzirom na to da se heterogeno katalizovana metanoliza odigrava na aktivnim centrima na površini katalizatora, njegova ukupna raspoloživa specifična površina ima veliki uticaj na brzinu reakcije i prinos MEMK. U zavisnosti od vrste katalizatora heterogeno katalizovana metanoliza ispitivana je u širokom opsegu količine katalizatora u odnosu na korišćenu masu (čak do 40% u odnosu na masu ulja). Veća količina katalizatora u reakcionoj smeši (masa katalizatora u odnosu na masu ulja) obezbeđuje veću aktivnu površinu na kojoj se odigrava reakcija i omogućava njenu veću brzinu, povećava prinos metil estara, ali i znatno poskupljuje sam proces, dok se sa malom količinom ostvaruje manja konverzija TG, odnosno prinos MEMK.

Način pripreme katalizatora veoma utiče na njegove krajnje osobine. Različite metode pripreme čvrstog katalizatora za heterogeno katalizovanu metanolizu detaljno su opisane u literaturi. One uključuju termički predtretman, impregnaciju, precipitaciju ili taloženje, fizičko mešanje i hidrotermalnu sintezu (Refaat, 2011). Termički predtretman tj. žarenje na odgovarajućoj temperaturi predstavlja jedan od najčešćih načina aktivacije katalizatora. Žarenjem baznih katalizatora uklanja se voda i CO_2 sa površine, a pored toga dolazi i do reorganizacije površinskih atoma kao i onih u masi katalizatora, što

menja broj i prirodu baznih mesta i utiče na povećanje baznosti, odnosno koncentracije i jačine baznih centara. Optimalna temperatura žarenja zavisi od vrste katalizatora. Već je u prethodnom delu ukazano da se katalitička aktivnost CaO može povećati kalcinacijom na odgovarajućoj temperaturi. U kontaktu sa vazduhom, na baznim mestima CaO dolazi do hemisorpcije CO₂ i H₂O i nastajanja CaCO₃ i Ca(OH)₂ čime se smanjuje broj aktivnih centara na površini katalizatora (López Granados i sar, 2007a). Katalizator žaren na 200 °C ima veoma malu aktivnost, žarenjem na 500 °C dolazi samo do dehidratacije Ca(OH)₂, a na 700 °C CaCO₃ prelazi u CaO, čime se bazna mesta oslobađaju za katalitičku aktivnost. Izborom različitih temperatura uz testove ispitivanja aktivnosti CaO u procesu metanolize TG utvrđeno je koja temperatura aktivacije omogućava da se ostvari najbolja aktivnost CaO i postigne veliki prinos MEMK. Ukoliko se katalizator CaO/ZnO aktivira na 400 ili na 800 °C, prinos metanolize razlikuje se za oko 10% (Rubio-Caballero i sar., 2009).

Yoosuk i sar. (2010) su predložili hidrotermalnu tehniku u pripremi CaO. Hidriranjem i žarenjem povećava se specifična površina i ukupna koncentracija baznih mesta, što doprinosi povećanju aktivnosti CaO od 18,4%.

Metoda impregnacije je jedna od češće korišćenih u sintezi katalizatora za heterogeno katalizovanu metanolizu. Impregnacijom aktivne komponente na nosač dobijaju se katalizatori sa većom specifičnom površinom, a nosači imaju ulogu i da stabilizuju impregnirane molekule aktivnog katalizatora i onemoguće njegovo izluživanje. Na ovaj način se može povećati i baznost katalizatora, a korišćenjem nosača u nekim slučajevima smanjuju se i maseno-prenosna ograničenja (Miladinović i sar., 2010). Kao aktivne komponente najčešće su korišćeni različiti metali, oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala i jedinjenja kalijuma, a kao nosači alumina, silika, zeoliti, MgO, ZnO i ZrO₂.

Precipitacija ili taloženje je postupak dobijanja čvrstog taloga iz rastvora i čest je način pripreme katalizatora. Pokazao se dobrim za postizanje velike koncentracije aktivnih katalitičkih mesta (Refaat, 2011). Koprecipitacija se koristi za sintezu višekomponentnih sistema, kao što su, na primer, mešani oksidi. Nedostatak ove metode je to što se na ovaj način uglavnom dobijaju materijali nehomogenog sastava. Ovaj način pripreme katalizatora može se upotrebiti za sintezu prekursora od kog se žarenjem kasnije dobija finalni katalizator.

Sol-gel postupak u sintezi heterogenih katalizatora pruža mogućnost kontrole strukture i sastava na molekulskom nivou kao i mogućnost uvođenja nekoliko komponenti u jednom stupnju, odnosno jednostepenu sintezu kompleksnih materijala (Lukić i sar., 2009). Konačne osobine ovako dobijenih katalizatora zavise od fizičko-hemijskih tretmana u svakoj fazi sol-gel postupka: od prirode i koncentracije katalizatora korišćenih za sintezu gelova, vrste rastvarača, pH, koncentracije soli, temperature i vremena geliranja, kao i od načina i temperature sušenja dobijenih gelova.

Fizičkim mešanjem različitih polaznih materijala može se dobiti katalizator sa visokim sadržajem aktivne komponente. Nedostatak ove metode pripreme katalizatora je mala kristaliničnost tako dobijenih supstanci (Refaat, 2011). Katalizatori sa visokim sadržajem aktivne komponente obično imaju manju specifičnu površinu, pa samim tim i malu površinsku koncentraciju aktivnih centara za transesterifikaciju (Refaat, 2011).

2.3.5 Mehanohemija u sintezi katalizatora

Mehanohemija se bavi proučavanjem fizičko-hemijskih promena u materijalu koje nastaju usled dejstva mehaničke energije. Kada tokom mlevenja dolazi do fizičkih i hemijskih promena u materijalu, tada se govori o mlevenju kao mehanohemijskom tretmanu. Mehanohemijski tretman različitih prahova se može koristiti za aktivaciju i sintezu različitih materijala uključujući i katalizatore, a karakteriše ga manja potrošnja energije i mnogo jednostavnija radna procedura (Zdujić, 2011). Mlevenje ili mehanohemijski tretman se koristi za hemijske reakcije u čvrstom stanju, homogenizaciju dva ili više praškastih materijala, kao i za promenu veličine čestica (smanjenje ili povećanje), promenu oblika čestica i promenu svojstava praškastog materijala. Tokom mlevenja odigravaju se brojni procesi na makroskopskom, mikroskopskom i atomskom nivou i dolazi do strukturnih promena koje dovode do neuređene kristalne ili amorfne faze. Osnovna karakteristika mehanohemijskih procesa je da se odigravaju u izrazito neravnotežnim uslovima (Zdujić, 2011). Postoje različiti tipovi mlinova za mehanohemijski tretman prahova, ali uglavnom proces mlevenja karakteriše dejstvo kuglica na praškasti materijal, a proizvodi veoma zavise od uslova mlevenja (Zdujić, 2001). Osim jednostavne procedure, prednost ove metode u sintezi katalizatora je i što često ne uključuje rastvarač, a može omogućiti i nastanak aktivnijih i selektivnijih katalizatora. Ovim postupkom se mogu dobiti mešoviti oksidi metala, kao

i dispergovani metali na čvrstim nosačima (Ralphs i sar., 2013). Mehanohemijski tretman može da služi i kao prekursorska tehnika, nakon čega se termijski tretman koristi za kompletiranje reakcije, prevođenje neuređene u dobro iskristalizovanu fazu ili termijske reakcije (Zdujić, 2001).

Katalizatori na bazi CaO i ZnO sintetizovani su koprecipitacijom tj. taloženjem iz rastvora KOH i mehanohemijskim tretmanom prahova Ca(OH)₂ i ZnO u prisustvu vode, a zatim žareni na 700 °C. Aktivnost na različite načine pripremljenog CaO·ZnO ispitana je u procesu metanolize suncokretovog ulja (Kesić i sar., 2012). Utvrđeno je da mehanohemijski pripremljen katalizator ima veću aktivnost, a ostvaren prinos MEMK iznosio je 97,5% u poređenju sa 84% kada je korišćen katalizator dobijen taložnom metodom. Takođe, pokazano je da mehanohemijski dobijen katalizator ima veću baznost i manju veličinu čestica, što je doprinelo njegovoj većoj aktivnosti.

2.4 Metanoliza korišćenog ulja

Trenutna komercijalna upotreba rafiniranih biljnih ulja za proizvodnju biodizela dobija oštre kritike širom sveta, pre svega, zbog korišćenja jestivih ulja namenjenih ishrani ljudi u cilju proizvodnje goriva. Pored toga proces proizvodnje biodizela, nije ekonomičan zbog visoke cene sirovine pa se istraživanja sve više usmeravaju ka upotrebi drugih alternativnih izvora TG, kao što su korišćena biljna ulja (KBU). Glavni nedostatak ovih ulja kao sirovine za dobijanje biodizela je taj da KBU sadrži mnogo neželjenih komponenti, pre svega čvrstih nečistoća, SMK i vode čiji sadržaj može da varira. Prema studiji koju je uradio Çanakçi (2007), sadržaj SMK u KBU iz različitih izvora kretao se od 0,7 do 41,8% i vode od 0,01 do 55,3%. Prisustvo velike količine SMK i vode dovodi do odigravanja neželjenih sporednih reakcija kao što su stvaranje sapuna i hidroliza TG, što smanjuje prinos biodizela i utiče na potrošnju katalizatora. Zato je predtretman KBU skoro obavezan pre transesterifikacije TG sa metanolom.

Predtretman KBU. Čvrste čestice mogu se ukloniti filtriranjem ili centrifugiranjem, a nečistoće rastvorne u vodi pranjem toplom vodom (Demirbas, 2009b; Maddikeri i sar., 2012). Voda iz ulja može se ukloniti zagrevanjem na temperaturi od preko 100 °C (Demirbas, 2009b; Yaakob i sar., 2013) ili sušenjem pomoću silika gela, anhidrovanih sulfata, kalcijum hlorida i slično (Maddikeri i sar., 2012; Refaat, 2010). Da bi se smanjila količina SMK u ulju predloženo je više metoda. Esterifikacijom SMK sa metanolom u prisustvu katalizatora dobijaju se metil estri. SMK se mogu ukloniti iz ulja neutralizacijom alkalijama (KOH ili NaOH) čime nastaju sapuni koji se zatim mogu izdvojiti dekantacijom (Cvengroš i Cvengrošová, 2004). Adsorpcija predstavlja efikasan i energetski nezahtevan način za smanjivanje sadržaja SMK u KBU. Dvostepenom adsorpcijom pomoću bazno tretiranog aktivnog uglja i hidrofilnog adsorbenta kao što je alumina ili silika gel mogu se uspešno ukloniti i SMK i vlaga, dok se hromatografijom u koloni sa 50% magnezijum silikata i 50% aluminijum oksida smanjuje sadržaj vode i SMK sa 10,6 na 0,23% i sa 0,2 na 0,02%, redom, što utiče na povećanje prinosa MEMK sa 25 na 96% (Maddikeri i sar., 2012; Refaat, 2010). Destilacione tehnike imaju, takođe, značajnu ulogu u separacionim tehnologijama. Ubrizgavanjem pare snižava se temperatura ključanja jedinjenja i omogućava njihovo uparavanje na nižim temperaturama. Primenom ovakvog tretmana može se, takođe,

smanjiti sadržaj vlage i SMK u ulju (Maddikeri i sar., 2012). Vakuom destilacijom postiže se dobro sušenje na temperaturi od 159 °C i pritisku od 20 mbar, dok su za deacidifikaciju KBU potrebni i nešto oštriji uslovi od 200–280 °C i 0,1–8 mbar (Cvengroš i Cvengrošová, 2004). Predtretmanom KBU može se značajno uvećati prinos i kvalitet dobijenih MEMK. Svaka primena predtretmana, međutim, utiče na troškove proizvodnje biodizela, zbog čega treba razmotriti sve moguće načine izvođenja metanolize i pripreme KBU.

Homogeno katalizovana metanoliza. Klasična homogeno bazno katalizovana metanoliza nije pogodna za dobijanje biodizela iz KBU sa visokim sadržajem SMK jer bazni katalizatori reaguju sa njima dajući sapune. Za prevazilaženje problema saponifikacije predložena je upotreba veće količine KOH (Demirbas, 2009b), kao i korišćenje K i Na metoksida, jer u njihovoj strukturi nema OH grupa neophodnih za saponifikaciju (Vicente i sar., 2004). U svakom slučaju, sadržaj SMK treba da bude što niži, pri čemu neki navode da je to manje od 0,5% a neki manje od 2% za bazno katalizovanu metanolizu (Lam i sar., 2010). Homogeno kiselo katalizovana metanoliza nije osetljiva na prisustvo SMK i može simultano da katalizuje esterifikaciju i transesterifikaciju. Međutim, ona je spora, zahteva visoke temperature i veliku količinu alkohola i katalizatora, a može izazvati koroziju opreme, zbog čega se ne preporučuje za metanolizu KBU (Kulkarni i Dalai, 2006).

Dvostepena metanoliza. S obzirom na prednosti i nedostatke bazno i kiselo katalizovane metanolize, mnogi istraživači proučavali su dvostepeni metod sinteze biodizela iz KBU, gde se u prvom stupnju kiseli katalizator koristi za esterifikaciju SMK, a zatim se u drugom stupnju izvodi transesterifikacija ulja u prisustvu baznog katalizatora (KOH ili NaOH). Za dvostepeno dobijanje biodizela iz ulja sa visokim sadržajem SMK razvijeno je pilot postrojenje (Çanakçi i Van Cerpen, 2003). Ulje je tretirano sa H_2SO_4 da bi se sadržaj SMK smanjio ispod 1%, nakon čega je transesterifikacija izvedena u prisustvu KOH. Dobijen je visok prinos MEMK, ali je brzina reakcije esterifikacije bila relativno spora. U prvom stupnju dvostepenog procesa može se koristiti i čvrst katalizator za esterifikaciju SMK, kao što je $Fe_2(SO_4)_3$ (Patil i sar., 2009; Wang i sar., 2007) ili HF/SiO_2 (Corro i sar., 2011) nakon čega se izvodi metanoliza sa alkalijama. Nedostatak dvostepenog procesa predstavlja uklanjanje katalizatora u oba stupnja. Katalizator iz prvog stupnja može se ukloniti neutralizacijom

baznim katalizatorom u drugom stupnju, ali to zahteva veću količinu katalizatora, što poskupljuje proces sinteze biodizela (Kulkarni i Dalai, 2006). Dvostepeni metod u kome su u oba stupnja korišćeni heterogeni katalizatori – TPA/Nb₂O₅ (TPA - 12-volfram fosforna kiselina) za esterifikaciju i ZnO/Na-Y zeolit za transesterifikaciju pokazao se kao veoma efikasan jer su, osim postignutog visokog prinosa, oba katalizatora bila stabilna uz višestruku mogućnost ponovljenog korišćenja iste mase katalizatora (Srilatha i sar., 2012).

Heterogeno katalizovana metanoliza. U prisustvu heterogenog katalizatora može se izvesti istovremena esterifikacija SMK i transesterifikacija TG. S obzirom na druge prednosti heterogeno katalizovane metanolize, ovaj način predstavlja jedan od perspektivnijih za dobijanje biodizela iz KBU. U metanolizi KBU sa 3,7% SMK katalizovanoj komercijalnim CaO (sušenim na 120 °C) došlo je do delimične neutralizacije katalizatora SMK i stvaranja sapuna, pa je ostvaren prinos MEMK od 86-87%, a CaO je mogao da se koristi 3 puta bez pada aktivnosti (Puna i sar., 2013). Prinos MEMK bio je za oko 10% manji nego kada je korišćeno ulje repice pri istim uslovima. S druge strane, visok prinos od 95,66% MEMK je ostvaren u metanolizi korišćenog ulja sa 1,12% SMK u prisustvu komercijalnog CaO žarenog na 900 °C u sličnim reakcionim uslovima (Girish i sar., 2013). Primećena je velika razlika u prinosu MEMK pri kraćem vremenu trajanja metanolize jestivog sojinog i korišćenog ulja, dok je posle 2h u oba slučaja postignut prinos od preko 99% MEMK (Kouzu i sar., 2008a). S obzirom na ove rezultate, zaključeno je da SMK na početku metanolize reaguju sa katalizatorom, ali nije u pitanju adsorpcija, već dolazi do stvaranja sapuna, koji se, zatim, sa površine katalizatora prevode u rastvor – reakcionu smešu. Tokom ovog procesa površina katalizatora, odnosno odgovarajuća bazna mesta, postaju ponovo aktivna mesta gde se odigrava proces metanolize TG. Nedostatak je što nastali sapuni ostaju u biodizelu, utičući tako na njegov kvalitet. Yan i sar. (2009) zaključili su da CaO–La₂O₃ može da toleriše do 3,6% SMK i da je za visok prinos samo potrebno nešto duže vreme, oko 3 h, u poređenju sa 1 h kada se u metanolizi koristi rafinisano ulje soje. Prisustvo vode u ulju do 4,0% skoro da nije imalo uticaja na prinos MEMK, što je pripisano tome da voda nije imala uticaja na ukupnu baznost katalizatora. Literaturni pregled heterogeno katalizovane metanolize korišćenih ulja prikazan je u Tabeli 4.

Tabela 4 Pregled heterogeno katalizovane metanolize korišćenih ulja

Katalizator	SMK, %	Voda, %	Reakcioni uslovi				Prinos, %	Stabilnost katalizatora	Ref.	
			$T, ^\circ\text{C}$	Molarni odnos	Maseni % kat.	Vreme, h				Brzina mešanja, min^{-1}
CaO komercijalni	3,7	0,11	65	12:1	5	4	–	86–87	3. ciklus 88%	Puna i sar. (2013)
CaO komercijalni	3,66	0,11	65	12:1	5	4	–	87	nastaju sapuni	Soares Dias i sar. (2013)
CaO (žarenjem CaCO ₃)	2,6	0,05	65	10:1	1	a) 0,5 b) 1 c) 2	–	a)0 b)66 c)>99	nastaju sapuni	Kouzu i sar. (2008a)
CaO komercijalni	1,12	0,07	65	12:1	5	3	600	95,66	–	Girish i sar. (2013)
CaO komercijalni	0,52	0,09	65	6:1	5	3	800	92	2. ciklus 78%, izluživanje–310 mg/kg Ca ²⁺ u MEMK	Viola i sar. (2012)
CaO iz kućice puža	0,97	–	60	6:1	2	8	–	99,58	–	Birla i sar. (2012)
CaO iz školjke	1,12	0,07	65	a)18:1 b)12:1	a) 8 b) 5	3	600	a)95,84 b)80,52	–	Girish i sar. (2013)
CaO iz školjke <i>Mereterix mereterix</i>	0,36	–	60	6.03:1	3	3	1100	>89	–	Nair i sar. (2012)
CaO iz korala	0,57	–	65	15:1	100	2	–	98	5. ciklus 94% 10. ciklus 0%	Roschat i sar. (2012)
Ba/CaO	1,35	0,09	65	9:1	3	3	1000	88	3. ciklus 54,07%	Balakrishnan i sar. (2013)
CaO–ZrO ₂	0,87	0,124	65	30:1	10	2	500	92,1	10. ciklus 80% (više CaO manja stabilnost)	Molaei Dehkordi i Ghasemi (2012)
CaO–La ₂ O ₃	3,78	0,06	58	20:1	5	3	450	94,3	–	Yan i sar. (2009)

Nastavak Tabele 4

Katalizator	SMK, %	Voda, %	Reakcioni uslovi					Prinos, %	Stabilnost katalizatora	Ref.
			$T, ^\circ\text{C}$	Molarni odnos	Maseni % kat.	Vreme, h	Brzina mešanja, min^{-1}			
$\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,10}$	0,45	*	50	18:1	3	4	–	94,9	–	Dias i sar. (2013)
CMA ¹⁾	4,1	1,8	60	50:1		2	fixed bed reactor	86,5	–	Ketcong i sar. (2014)
KOH/alumina	0,98	–	70	9:1	5	2	–	96,8	3.ciklus 83,1% usled izluživanja K	Agarwal i sar. (2013)
K-kamen plovućac	1,01	–	60	21:1	20	4	–	90,9	nema sapuna	Borges i sar. (2011)
K_3PO_4	0,52	0,09	65	6:1	5	3	800	78	2. ciklus 66%, izluživanje–4,9 mg/kg K^+ u MEMK	Viola i sar. (2012)
SrO	0,52	0,09	65	6:1	5	3	800	86	2. ciklus 64 %, izluživanje–19 mg/kg Sr^{2+} u MEMK	Viola i sar. (2012)
Sr/ZrO ₂	2,54	0	115,5	29:1	2,7	1,5	–	79,7	–	Wan Omar i Amin (2011a,2011b)
TiO ₂ –MgO	1,8	1,9*	160	50:1	10	6	1500	92,3	4. ciklus 81,2% uz pranje metanolom-izluživanje i zaostali TG i G u porama	Wen i sar. (2010)
MgZnAlO	1,35	0,09	182	16:1	9	6	–	85	nema sapuna	Olutoye i Hameed (2013a)
$\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_{1+x}\text{O}_2$	1,01	0,09*	188	9:1	2,55	4	–	78	4. ciklus 77% uz regeneraciju	Olutoye i Hameed (2011)
Zn stearat/ SiO ₂	15	–	200	18:1	3	10	600	98	ne pada aktivnost posle 4 ciklusa	Jacobson i sar. (2008)
SO ₄ ²⁻ / TiO ₂ –SiO ₂	1,05	–	120	20:1	10	3	400	77	3. ciklus 10 %	Shao i sar. (2013)

Nastavak Tabele 4

Katalizator	SMK, %	Voda, %	Reakcioni uslovi				Prinos, %	Stabilnost katalizatora	Ref.	
			T, °C	Molarni odnos	Maseni % kat.	Vreme, h				Brzina mešanja, min ⁻¹
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂	2,54	0,16	150	15:1	3	3	350	92,3	ne dolazi do izluživanja S	Lam i Lee (2010)
SO ₄ ²⁻ / SnO ₂ -SiO ₂	2,54	0,16	150	15:1	6	1	350	68,4 88,2 (biodizel kao kosolvent)	-	Lam i Lee (2010)
Ti-SBA-15	1,47	-	200	108:1	15	3	28 (vibracije)	97,6	-	Chen i sar. (2014)
Zr-SBA-15	2,03	0,14	209	45,8:1	12,45	6	2000	~94	2 puta uz regeneraciju	Melero i sar. (2012)
Mo-Mn/γ-Al ₂ O ₃ -15 wt% MgO	1,64	0,102*	100	27:1	5	4	500	91,4	uz regeneraciju 8. ciklus 80% 10. ciklus ~67%	Farooq i sar. (2013)
Quntinite-3T	15	-	75	15:1	10	6	-	97,72	nema sapuna	Kondamudi i sar. (2011)
Fe(HSO ₄) ₃	14,7	*	205	15:1	1	4	350	94,5	5. ciklus 91,2%	Alhassan i sar. (2013)
Gline	0,151	0,09	150	15:1	3,5	5	500	81	3. ciklus 72% (pranje metanolom i heksanom)	Olutoye i Hameed (2013b)
HPA	5,1	1	65	70:1	10	14	300	88,6	5. ciklus 70% (pranje metanolom i heksanom)	Talebian-Kiakalaieh i sar. (2013)

*zagrevanje na 100 – 150°C da bi se uklonila voda

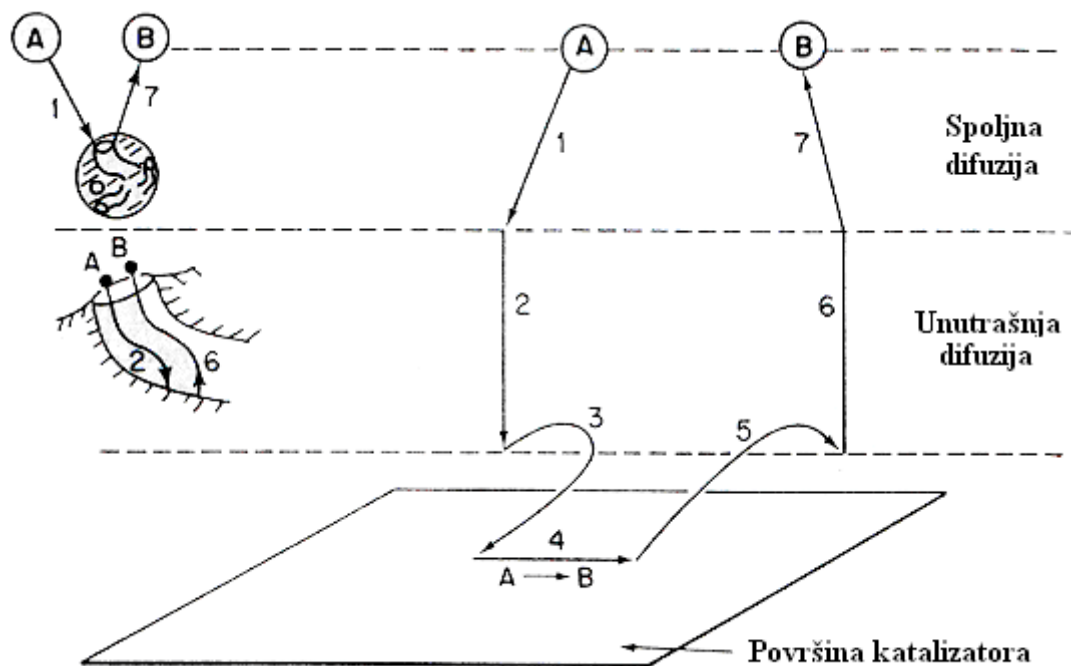
¹⁾katalizator dobijen mešanjem gašenog kreča sa Mg i Al prekursorima, sastoji se od CaO, Ca(OH)₂, MgO, MgAl₂O₄, and Ca₁₂Al₁₄O₃₃

2.5 Kinetika heterogeno katalizovane metanolize

Poznavanje kinetike procesa i definisanje kinetičkih parametara od velikog je značaja za projektovanje reaktora i celokupnog postrojenja za sintezu MEMK. Pored toga, kinetika procesa sinteze MEMK omogućava da se izvrši optimizacija operativnih i reakcionih uslova u cilju postizanja maksimalnog prinosa i smanjenja troškova izvođenja procesa. Razumevanje kinetike metanolize neophodno je za razvoj matematičkih modela koji opisuju brzinu procesa i omogućavaju predviđanje napredovanja reakcije pod određenim reakcionim uslovima.

U opštem slučaju, ukupan mehanizam po kom se odigrava neka heterogeno katalizovana reakcija može se podeliti na nekoliko individualnih koraka koji su prikazani na Slici 2. Stupnjevi koji se odigravaju određenim redosledom tokom odigravanja reakcije su sledeći (Fogler, 1992) :

1. prenos reaktanata iz mase fluida do spoljne površine katalizatora,
2. difuzija reaktanata od spoljne površine čestica katalizatora u unutrašnju poroznu strukturu,
3. adsorpcija najmanje jednog reaktanta na površini katalizatora,
4. hemijska reakcija na površini (najčešće uključuje nekoliko stupnjeva),
5. desorpcija adsorbovanih vrsta sa površine katalizatora,
6. difuzija proizvoda iz pora katalizatora do spoljne površine katalizatora i
7. maseni prenos proizvoda od spoljne površine katalizatora ka masi fluida.



Slika 2 Stupnjevi u heterogeno katalizovanoj reakciji (Fogler, 1992)

Stupnjevi 1, 2, 6 i 7 su fizički procesi, a ukoliko katalizator nije porozan, stupnjevi 2 i 6 nisu prisutni. Stupnjevi 1 i 7 zavise od hidrodinamike fluida, veličine čestica katalizatora i difuzionih karakteristika učesnika reakcije. Efikasnost celog procesa zavisi od efikasnosti svakog pojedinačnog stupnja, ali, kao što je poznato, brzinu reakcije određuje najsporija faza. Kada je difuzija vrlo brza u poređenju sa ostalim stupnjevima reakcije, koncentracija reaktanata u blizini aktivnih centara je praktično jednaka onoj u struji fluida i u ovakvoj situaciji prenos mase, odnosno difuzija ne utiče na ukupnu brzinu reakcije. U drugom slučaju, ako je reakcija veoma brza u poređenju sa stupnjem difuzije, prenos mase utiče na brzinu reakcije.

Metanoliza TG sastoji se iz tri povratne, uzastopno-uporedne reakcije u kojima dolazi do stupnjevite konverzije TG u metil estre. Još u proučavanjima homogeno katalizovane (Noureddini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005; 2006) a kasnije i heterogeno katalizovane reakcije metanolize (Veljković i sar., 2009), primećeno je postojanje tri stupnja: početni spori, kontrolisan prenosom mase TG, zatim brzi period kontrolisan brzinom hemijske reakcije i poslednji period koji karakteriše koncentracija proizvoda metanolize u blizini površine katalizatora koja utiče na postizanje ravnotežnih uslova.

Kod ovako složenih sistema kao što je heterogeno katalizovana metanoliza, jednačina za brzinu obuhvata više stupnjeva, odnosno otpora. To su najčešće otpor prenosu mase i otpor hemijskoj reakciji, koje je neophodno objediniti u jedan zajednički izraz za ukupnu brzinu procesa (Levenspiel, 1979).

2.5.1 Maseno-prenosna ograničenja u procesu metanolize

Na početku složenog procesa heterogeno katalizovane metanolize reakciona smeša predstavlja trofazni sistem koji se sastoji od dve nemešljive tečne faze, metanola i ulja, i čvrste faze, tj. katalizatora. Brzina prenosa mase u sistemima tečno–tečno zavisi od procesa sitnjenja i koalescencije kapi emulgovane faze, koji određuju veličinu i raspodelu veličine kapi i specifičnu međufaznu površinu (Stamenković, 2008). Rastvorljivost ulja u metanolu i metanola u ulju je mala, zbog čega je mala međufazna površina između reaktanata, što rezultuje sporim prenosom mase TG iz uljne faze ka međufaznoj površini metanol–ulje. Efikasnije sitnjenje kapi emulgovane faze, tj metanola, koje dovodi do povećanja specifične međufazne površine ulje–metanol može se postići intenzivnijim mešanje. Brzina prenosa mase može se još povećati i povećanjem temperature i dodatkom nekog kosolventa u cilju boljeg mešanja ulja i metanola.

Kod heterogeno katalizovane metanolize reaktanti moraju da stignu do površine čestice katalizatora na kojoj se odigrava reakcija, pri čemu se najveći otpor prenosu mase uglavnom nalazi u filmu fluida oko čestice. Ukoliko je otpor prenosu mase veći od otpora hemijskoj reakciji, brzina procesa je ograničena kretanjem reaktanata ka površini katalizatora koje je okarakterisano koeficijentom prenosa mase, k_{mt} . Koeficijent prenosa mase se može izračunati na osnovu empirijskih i poluempirijskih bezdimenzionih korelacija između Sherwood-ovog ($Sh = kd/D$), Schmidt-ovog ($Sc = \mu/\rho D$) i Reynolds-ovog broja ($Re_i = \rho n D_i/\mu$).

Pri većim intenzitetima mešanja reakcione smeše i pri dovoljno visokim temperaturama vreme trajanja početnog perioda metanolize se znatno skraćuje (Nourredini i Zhu, 1997), zbog čega je često prenos mase zanemaren pri modelovanju kinetike procesa metanolize.

Kinetika metanolize ulja suncokreta katalizovane CaO (Veljković i sar., 2009) i Ca(OH)₂ (Stamenković i sar., 2010) modelovana je jednostavnim modelom i opisana početnim periodom kontrolisanim prenosom mase TG, nakon čega sledi kinetički kontrolisan period. Ukupna brzina hemijske reakcije može se opisati kinetikom reakcije pseudo-prvog reda. S obzirom na to da su maseno-prenosna ograničenja vezana za malu dostupnu aktivnu površinu katalizatora koja je, u početnom periodu procesa uglavnom pokrivena adsorbovanim molekulima metanola, ona su značajna pri malim količinama katalizatora (1 i 2,5% u odnosu na ulje) a bitno se smanjuju sa povećanjem količine katalizatora, kada se i početni period reakcije znatno skraćuje (Stamenković i sar., 2010). Zapreminski koeficijent prenosa mase TG se povećava približno proporcionalno povećanju mase katalizatora u slučaju CaO u celom opsegu, tj. od 1 do 10%, a u slučaju Ca(OH)₂ samo do 5%. Pri većoj količini Ca(OH)₂, celokupna aktivna površina katalizatora nije raspoloživa za katalizu usled aglomeracije čestica (Stamenković i sar., 2010). Konstanta brzine reakcije u slučaju metanolize katalizovane Ca(OH)₂ povećava se eksponencijalno sa povećanjem količine upotrebljenog katalizatora od 1 do 10% u odnosu na masu ulja, dok u slučaju CaO ona ne zavisi od količine katalizatora.

Kinetički model koji su predložili Veljković i sar. (2009) dao je dobre rezultate i za opisivanje kinetike transesterifikacije ulja soje katalizovane Ca metoksidom (Deshmane i Adewuyi, 2013). Zaključeno je da se isti model koji obuhvata i prenos mase, može koristiti i za transesterifikaciju u prisustvu ultrazvuka, pri čemu je ultrazvuk uticao značajno na povećanje koeficijenta prenosa mase, odnosno na ubrzanje početnog perioda procesa, bez značajne promene ukupne kinetike transesterifikacije. Miladinović i sar. (2014) opisali su kinetiku metanolize ulja suncokreta katalizovanu negašenim krečom modelom koji obuhvata promenu mehanizma reakcije i maseno-prenosna ograničenja. Prepostavili su model reakcije nultog reda pri visokim koncentracijama TG, tj. u početnom periodu metanolize, i prvog reda pri niskim koncentracijama TG, tj. u kasnijem periodu reakcije. Maseno-prenosna ograničenja uključena su u model kroz koncentraciju MEMK kao meru dostupne aktivne površine katalizatora jer se MEMK ponašaju kao kosolvent povećavajući međufaznu površinu metanol-ulje a time i brzinu prenosa mase TG do spoljne površine katalizatora. Liu i sar. (2010) su u ispitivanjima kinetike heterogeno katalizovane transesterifikacije ulja soje, takođe, uzeli u obzir otpor prenosu mase. Na osnovu izračunatih vrednosti zaključili su da najveći otpor

predstavlja difuzioni film na granici između tečne i čvrste faze, a kada je prinos MEMK veći od 55% otpor na međufaznoj površini metanol–ulje je moguće zanemariti.

Kinetika metanolize sirovog ulja soje katalizovane Mg metoksidom određena je: 1) maseno prenosnim ograničenjima na početku reakcije; 2) nepovratnom reakcijom pseudo-drugog reda kada je brzina procesa najveća i 3) povratnom reakcijom pseudo-drugog reda u blizini ravnoteže (Huang i sar., 2009). Ovi autori su odredili ukupan zapreminski koeficijent prenosa mase TG (k_{ca}) i zaključili da on zadržava konstantnu vrednost tokom celog perioda u kom prenos mase kontroliše brzinu procesa. Takođe, utvrdili su da povećanje temperature i intenziteta mešanja imaju veliki uticaj na vrednost k_{ca} , odnosno povećava se efikasnost prenosa mase i skraćuje period kontrolisan prenosom mase.

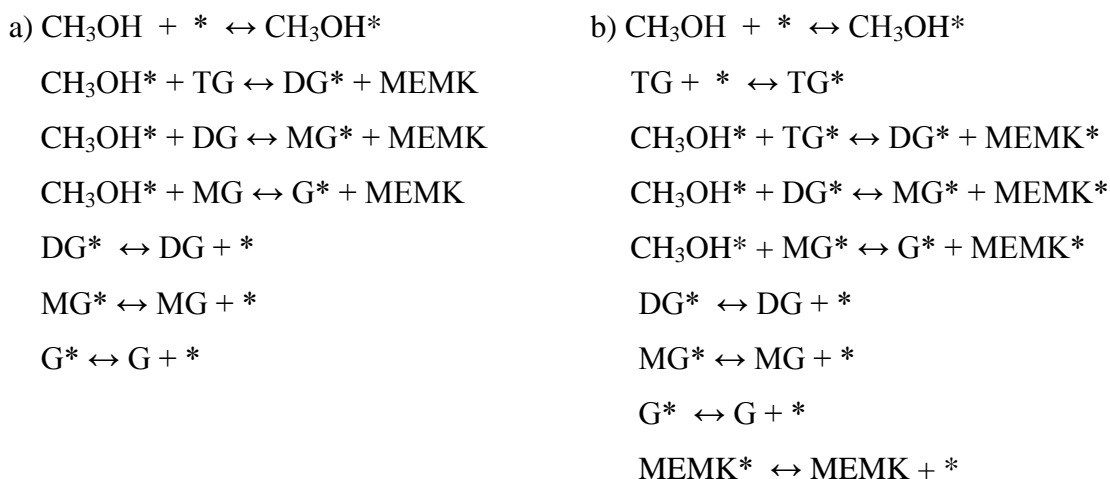
Jednodimenzionalni heterogeni model koji obuhvata i prenos mase i reakciju razvijen je na osnovu Eley–Rideal (ER) mehanizma za opisivanje kinetike kontinualne transesterifikacije ulja palme katalizovane KF/Ca–Mg–Al hidrotalcitom (Xiao i sar., 2012).

Kako reakcija metanolize napreduje, nastaju MEMK koji predstavljaju zajednički rastvarač za obe faze kada reakciona smeša može da se analizira kao "pseudo" jednofazni sistem, a tada počinje i brzi period nastajanja MEMK (Nourredini i Zhu, 1997; Vicente i sar., 2005). Na prenos mase ima uticaja i veličina kapi dispergovane faze, tj. metanola. Sa napredovanjem metanolize dolazi do njihovog sitnjenja i formiranja malih kapi i njihove stabilizacije površinski aktivnim jedinjenjima, MG i DG, koji, takođe, nastaju kao proizvodi reakcije. Ovo sve dovodi do povećanja specifične međufazne površine, što doprinosi povećanju brzine prenosa mase, a time i ukupne brzine procesa (Stamenković i sar., 2008). Brzina hemijske reakcije postaje manja od brzine prenosa mase, određujući tako u drugom periodu kinetiku procesa metanolize.

2.5.2 Brzina hemijske reakcije

Tri glavna koraka koja opisuju reakciju na površini katalizatora su: adsorpcija reaktanata na aktivnim centrima katalizatora, zatim reakcija koja se između njih odigrava i na kraju desorpcija nastalih proizvoda. Reakcija na površini katalizatora može se odigrati prema Eley–Rideal (ER) tipu, tj. mehanizmu jednog aktivnog centra,

gde se jedan od reaktanata adsorbuje na aktivni centar katalizatora, a drugi se nalazi u tečnoj fazi ili Langmuire–Hinshelwood (LH) tipu, odnosno mehanizmu dva aktivna centra, gde su molekuli oba reaktanta adsorbovani na dva susedna aktivna centra na površini katalizatora. Kinetički model heterogeno katalizovane metanolize može se klasifikovati na osnovu pretpostavljenog tipa reakcionog mehanizma. U literaturi su za opisivanje heterogeno katalizovane metanolize korišćena oba tipa mehanizma. Na Slici 3 prikazane su elementarne reakcije ER (a) i LH (b) mehanizma bazne heterogeno katalizovane metanolize. Kada se reakcija odigrava na baznom katalizatoru dolazi do adsorpcije metanola na aktivnim centrima katalizatora, dok se u slučaju kiselog katalizatora adsorbuje TG.



Slika 3 Elementarne reakcije a) Eley–Rideal i b) Langmuire–Hinshelwood mehanizma bazne heterogeno katalizovane metanolize (Kapil i sar., 2011)

Kinetika transesterifikacije etil acetata sa metanolom u prisustvu MgO katalizatora opisana je trostepenim ER mehanizmom sa adsorpcijom metanola kao limitirajućim stupnjem (Dossin i sar., 2006b). U prvom stupnju dolazi do adsorpcije metanola na aktivnom centru katalizatora. Zatim adsorbovani metanol reaguje sa etil acetatom iz tečne faze i nastaje metil acetat i adsorbovani etanol koji se desorbuje u trećem stupnju. S druge strane, metanoliza etil acetata opisana je LH mehanizmom koji se odigrava u četiri stupnja (Hattori i sar., 2000). Po ovom mehanizmu, u prvom stupnju dolazi do adsorpcije metanola i etil acetata na dva susedna aktivna centra na površini katalizatora. Reakcijom između njih u drugom stupnju nastaje intermedijerni proizvod,

koji se u trećem stupnju razgrađuje na metil acetat i etanol koji se u poslednjem stupnju desorbuje.

Dossin i sar. (2006a) zaključili su da se i metanoliza trioleina katalizovana MgO može opisati primenom ER mehanizma sa adsorpcijom metanola kao limitirajućim stupnjem i ovaj kinetički model su koristili u simulaciji industrijskog dobijanja biodizela u kontinualnom reaktoru. Ilgen i Akin (2012) su primenom metode početnih brzina odredili da je red reakcije 1,08 u odnosu na TG i 0,46 u odnosu na metanol u reakciji metanolize ulja repice katalizovane KOH/MgO katalizatorom. Izveli su jednačine za brzinu na osnovu ER i LH mehanizma i zaključili da ER mehanizam sa reakcijom na površini katalizatora kao limitirajućim stupnjem tačnije opisuje reakciju metanolize ulja repice u prisustvu KOH/MgO heterogenog katalizatora. Slično je u metanolizi trikaprilina u prisustvu hidrotalcita (Chantrasa i sar., 2011): iz početnih brzina korišćenjem stepenog izraza za brzinu određen je red reakcije na 60 °C (0,70 u odnosu na trikaprilin i 1,92 u odnosu na metanol) i na 120 °C (0,54 u odnosu na trikaprilin i 1,10 u odnosu na metanol). Proučavan je i mehanizam po kom se odvija reakcija, dovodenjem u kontakt katalizatora samo sa trikaprilinom ili metanolom pre reakcije i pokazano je da predkontakt sa trikaprilinom smanjuje aktivnost katalizatora iz čega je zaključeno da se najpre adsorbuje metanol koji zatim reaguje sa trikaprilinom iz tečne faze. ER mehanizam sa reakcijom na površini katalizatora kao limitirajućim stupnjem daje dobro slaganje sa podacima dobijenim na 120 °C, dok je za 60 °C predložen bimolekularni put po kom se molekul trikaprilina adsorbuje na adsorbovani metanol pre nego što reaguje sa drugim molekulom metanola iz tečne faze.

López i sar. (2007) su prvi predložili mehanizam koji opisuje metanolizu triacetina u prisustvu kisele jonoizmenjivačke smole Nafion[®] SAC-13. Selektivnim trovanjem katalitičkih mesta piridinom pokazali su da reakcija uključuje jedno aktivno mesto. Prema ovom mehanizmu prvo dolazi do protonovanja TG koji reaguje sa metanolom iz tečne faze. Međutim, izraz za brzinu odstupa od klasičnog ER mehanizma jer je u njega uključen i član koji se odnosi na kompetitivnu adsorpciju metanola, s obzirom na to da je red reakcije u odnosu na metanol manji od 1.

Kapil i sar. (2011) analizirali su i uporedili tri mehanizma: ER, Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) i Hattori mehanizam u sintezi biodizela u prisustvu hidrotalcita kao katalizatora. Hattori mehanizam kao i LHHW pretpostavlja

adsorpciju i metanola i TG na aktivna mesta katalizatora, ali je razlika u tome što oni prvo formiraju intermedijer koji se zatim razlaže na DG i MEMK. Najbolje slaganje eksperimentalnih podataka postignuto je korišćenjem LHHW mehanizma sa adsorpcijom metanola kao limitirajućim stupnjem.

Model zasnovan na LH mehanizmu predložen je za opisivanje kinetike metanolize ulja repice katalizovane nano česticama CaO (Zhao i sar., 2013). Maseno-prenosna ograničenja su eliminisana brzinom mešanja od 600 min^{-1} , a pretpostavljeno je da je stupanj adsorpcije TG limitirajući stupanj, jer je njegova adsorpcija sporija od adsorpcije metanola zbog veličine molekula i sternih smetnji.

Kinetičke jednačine dobijene na osnovu LH modela uspešno su korišćene za modelovanje kinetike metanolize ulja soje katalizovane $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ pri kontinualnoj proizvodnji biodizela u reaktoru sa pakovanim slojem (Hsieh i sar., 2010). S druge strane, ER mehanizam sa reakcijom na površini katalizatora kao limitirajućim stupnjem predložen je za opisivanje kinetike transesterifikacija ulja palme u prisustvu KF/Ca–Mg–Al hidrotalcita kao katalizatora u reaktoru sa nepokretnim slojem (Xiao i sar., 2010).

Najveći broj istraživača za opisivanje kinetike heterogeno katalizovane metanolize koristio je jednostavan model kinetike reakcije prvog reda. Pregled dosadašnjih ispitivanja kinetike heterogeno katalizovane metanolize različitih ulja prikazan je u Tabeli 5.

Primećeno je da je brzina reakcije metanolize ulja soje u prisustvu CaO funkcija koncentracije TG u reakcionoj smeši i da se kinetički model reakcije menja sa napredovanjem reakcije i povećanjem udela MEMK (Kouzu i sar., 2008a). Za opisivanje kinetike reakcije u prvom periodu predložen je model reakcije nultog reda, a razlog za sporu reakciju u ovom periodu jeste kombinacija male rastvorljivosti ulja u metanolu i slaba katalitička aktivnost. U kasnijem periodu korišćen je model reakcije prvog reda u odnosu na TG. Kinetika metanolize ulja soje na temperaturi od $200 \text{ }^\circ\text{C}$ katalizovane oksidima metala opisana je modelom reakcije prvog reda kada su korišćeni CaO, MgO, PbO i MnO_2 , odnosno trećeg reda kada je korišćen BaO (Singh i Fernando, 2007). Kinetika procesa metanolize ulja soje katalizovane nano česticama MgO na temperaturama od $200\text{--}260 \text{ }^\circ\text{C}$ opisana je jednostavnim modelom kinetike reakcije prvog reda u odnosu na TG. Izračunata vrednost energije aktivacije od $75,94 \text{ kJ/mol}$

manja je od energije aktivacije nekatalizovane metanolize pri istim reakcionim uslovima (Wang i Yang, 2007).

Složeniji model koji se sastoji od tri povratne uzastopne reakcije korišćen je za opisivanje kinetike metanolize različitih ulja katalizovane heteropoli kiselinama na glini K-10 (Bokade i Yadav, 2009). I upravne i povratne reakcije su reakcije drugog reda, a konstante brzine reakcija iznose $0,12-0,84 \text{ h}^{-1}$, pri čemu je vrednost konstante brzine reakcije konverzije MG u MEMK i glicerol najveća. Modelom od tri povratne uzastopne reakcije opisana je i metanoliza trioleina katalizovana jonoizmenjivačkom smolom Amberlist 15, a najsporija reakcija je reakcija konverzije trioleina u diolein (Paterson i sar., 2013). Za opisivanje kinetike metanolize korišćenog ulja u prisustvu kiselog katalizatora na bazi ugljenika, takođe je korišćen složen model, ali od četiri povratne uzastopne reakcije, gde su pored reakcija metanolize TG, DG, odnosno MG, uključili i reakciju esterifikacije SMK (Shu i sar., 2011). Eksperimentalni rezultati su pokazali da sve reakcije, i upravne i povratne, prate kinetički model definisan reakcijom drugog reda, pri čemu je pokazano da se predloženi model dobro slaže sa eksperimentalnim rezultatima.

Tabela 5 Literaturni pregled dosadašnjih ispitivanja kinetike heterogeno katalizovane metanolize

Katalizator	Ulje	Reakcioni uslovi					Prinos, %	Red reakcije	Konstanta brzine	Ref.
		$T, ^\circ\text{C}$	Molarni odnos	Maseni % kat.	Vreme, h	Brzina mešanja, min^{-1}				
CaO	ulje soje	65	10:1	1	2		>99	nulti na početku, kasnije prvi u odnosu na TG	0,044 min^{-1}	Kouzu i sar. (2008a)
CaO	ulje soje	215	6:1	2	0,5		75	prvi u odnosu na metanol	0,0046 min^{-1}	Singh i Fernando (2007)
CaO	ulje suncokreta	60	6:1	1–10	2	900	98	pseudo-prvi	0,07 min^{-1}	Veljković i sar. (2009)
CaO (kućica puža)	korišćeno ulje	50–65	6:1	2	8		87,3	pseudo-prvi	0,0105 min^{-1}	Birla i sar. (2012)
CaO	ulje suncokreta	60	6:1	1	5,5		<20	pseudo-prvi	0,0083 min^{-1}	Vujičić i sar. (2010)
CaO	<i>Camelina sativa</i>	100	15:1	0.5	3		30	pseudo-prvi	0,0006 min^{-1}	Patil i sar. (2011)
CaO	ulje soje	60	12:1	2	3		90	pseudo-prvi	0,0000325 min^{-1}	Liu i sar. (2010)
nano CaO	ulje repice	50–65	9:1	3	2	600	100	pseudo-prvi	0,0071–0,0468 min^{-1}	Zhao i sar. (2013)
nano CaO velike specifične površine	ulje repice	50–65	9:1	0,3	1	600	100	pseudo-prvi	0,0132–0,0921 min^{-1}	Zhao i sar. (2013)
CaO (kreč)	ulje suncokreta	60	6:1–18:1	1–10	1,5–2	900	~100	nulti na početku, kasnije prvi u odnosu na TG	0,065–0,44 ^a	Miladinović i sar. (2014)
Ca(OH) ₂	ulje suncokreta	60	6:1	1–10		900		pseudo-prvi	0,02–0,07 min^{-1}	Stamenković i sar. (2010)
Ca(OCH ₃) ₂	ulje soje	55–65	12:1	1	2	1000	95 na 65°C	pseudo-prvi	0,024–0,051 min^{-1}	Deshmane i Adewuyi (2013)
Ca(OCH ₂ CH ₃) ₂	ulje soje	30–65	12:1	3	1,5	800	20–95	pseudo-prvi	0,000045–0,00034	Liu i sar. (2008c)

Nastavak Tabele 5

Katalizator	Ulje	Reakcioni uslovi					Prinos, %	Red reakcije	Konstanta brzine	Ref.
		$T, ^\circ\text{C}$	Molarni odnos	Maseni % kat.	Vreme, h	Brzina mešanja, min^{-1}				
Zn/CaO	korišćeno ulje semena pamuka (8,4%SMK)	35–65	9:1	5	0,75	500	>99 na 65°C	pseudo-prvi	0,01–0,1 min^{-1}	Kumar i Ali (2013)
K-CaO	korišćeno ulje	35–65	12:1	7,5	6,5– 1,5	600	100	pseudo-prvi	0,0034– 0,062 min^{-1}	Kumar i Ali (2012)
Zr/CaO	<i>Jatropha crucas</i>	35–65	15:1	5	2	500	70–100	pseudo-prvi	na 65°C 0,062 min^{-1}	Kaur i Ali (2014)
CsF/CaO	ulje soje	45–60	a) 12:1 b) 6:1	8	1		98	pseudo-drugi, povratna	a) 0,0011-0,0043 $\text{L mol}^{-1}\text{min}^{-1}\text{g cat}^{-1}$	Liu i sar. (2012)
CaO/Al ₂ O ₃	ulje soje	125–200	9:1	3	6	500	90	pseudo-prvi	0,0029–0,013 min^{-1}	Pasupulety i sar. (2013)
CaO/SiO ₂	ulje kukuruza	50–65	16:1	6	8	600	65,5–90,6	pseudo-prvi	0,1298–0,2954 h^{-1}	Moradi i sar. (2014)
CaO-La ₂ O ₃	ulje soje	58	20:1	5	1	450	94,3	pseudo-prvi	–	Yan i sar. (2009)
CaO/C	triacetin	60	6:1	1,5	1		75	pseudo-prvi	0,14 min^{-1}	Zu i sar. (2010)
CaO na pepelu	ulje palme	45–65	12:1	6	3	700	63–97	pseudo-prvi	0,0041–0,0118 min^{-1}	Ho i sar. (2014)
KI na školjki ostrige	ulje soje	60	6:1	3,5	4		85	pseudo-prvi	0,4385 h^{-1}	Jairam i sar. (2012)
nano MgO	ulje soje	200–260	36:1	3	10–20 min	1000	100	prvi	0,00091-0,0065 s^{-1}	Wang i Yang (2007)
MgO PbO Mn ₂ O	ulje soje	215	6:1	2	0,5		66 84 80	prvi	0,0011 0,0032 0,0014 min^{-1}	Singh i Fernando (2007)
BaO	ulje soje	215	6:1	2	0,5		85	treći	0,0085 $\text{g}^2 \text{mol}^{-2} \text{min}^{-1}$	Singh i Fernando (2007)
SrO	ulje palme	55–65	9:1	2,5	1	ultrazvuk	100	pseudo-drugi	0,36-0,85 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	Salamatinia i sar. (2013)

Nastavak Tabele 5

Katalizator	Ulje	Reakcioni uslovi					Prinos, %	Red reakcije	Konstanta brzine	Ref.
		T, °C	Molarni odnos	Maseni % kat.	Vreme, h	Brzina mešanja, min ⁻¹				
Zn glicerolat	ulje soje	a) 100 b) 140	30:1	3	6	500	a) 65,9 b) 76,6	pseudo-prvi	0,000045–0,00075 min ⁻¹	Reinoso i sar. (2014)
Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ x2 H ₂ O	ulje repice	20–60	29:1	5	3		20	pseudo-prvi	0,00025–0,0014 min ⁻¹	Zięba i sar. (2010)
K/γ-Al ₂ O ₃	ulje soje	60	24:1	3	1	900	96,4	pseudo-prvi	0,00096 s ⁻¹	Chen i sar. (2011)
KNO ₃ /Al ₂ O ₃	<i>Jatropha</i>	50–70	12:1	6	6	600	84 na 70°C	0,5078	0,0031–0,0363 ml ^{0,5} mol ^{-0,5} h ⁻¹	Vyas i sar. (2009)
Na/La	ulje soje	a) 100 b) 215	7:1	2	2		a) >99 b) 40	1 u odnosu na TG i 2 u odnosu na metanol	a) 197,8 m ⁶ mol ⁻² min ⁻¹ g ⁻¹ b) 5581,6	Singh i Fernando (2009)
KF/Mg-La	ulje semena pamuka	35–65	12:1	5	1		~100	pseudo-prvi	na 65°C 0,0937 min ⁻¹	Song i sar. (2011)
KOH/MgO	ulje repice	65	6:1–15:1	3	9	1000	95	1,08 u odnosu na TG i 0,46 u odnosu na M	0,00058 l ² ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹ kat·min ⁻¹	Ilgen i Akin (2012)
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	ulje morskog manga	90–150	12:1	8g	3		94,1	1,1	0,0032–0,0317 min ⁻¹	Kansedo i Lee (2013)
jonoizmenjivačke smole	ulje semena pamuka	30–70	6:1	1,5	3		60–95	pseudo-prvi	0,0039–0,0117 s ⁻¹	Jaya i Ethirajulu (2011)
smola Nafion [®] SAC-13	triacetin	60	6:1	1g	9		~50	0,9 u odnosu na TG i 0,88 u odnosu na metanol	0,05 L ^{1,8} ·min mol ^{-1,8}	López i sar. (2007)
hidrotalcit	trikaprilin (uz heksan kao kosolvent)	a) 60 b) 120	15:1	1g	1	2140	35	a) 0,7 i b) 0,54 u odnosu na TG; a) 1,92 i b) 1,1 u odnosu na metanol	a) 1,08×10 ⁻⁶ mol ^{-1,62} L ^{2,62} min ⁻¹ b) 3,43×10 ⁻⁵ mol ^{-0,64} L ^{1,64} min ^{-1b}	Chantrasa i sar. (2011)
dolomit	ulje kikirikija	64	12:1	4	2		95,22 ^c	1,34	0,048 min ⁻¹	Niu i sar. (2014)

Nastavak Tabele 5

Katalizator	Ulje	Reakcioni uslovi					Prinos, %	Red reakcije	Konstanta brzine	Ref.
		$T, ^\circ\text{C}$	Molarni odnos	Maseni % kat.	Vreme, h	Brzina mešanja, min^{-1}				
dolomit	ulje repice	65	6:1	3	3		91,78	1 u odnosu na TG i -1,2 u odnosu na metanol	$0,0039 (l^{-0,2}/\text{mol}^{-1,2}) \cdot (\text{g}^{-1}\text{cat min}^{-1})$	Ilgen (2012)
kaolin	a) ulje soje b) ulje palme	63	a) 20:1 b) 10:1	a) 50 b) 10	a) 1 b) 2	600	~95	pseudo-prvi	a) $0,177 \text{ min}^{-1}$ b) $7,886 \text{ min}^{-1}$	Dang i sar. (2013)
12-TPA/Nb ₂ O ₅	korišćeno ulje	150–225	18:1	3	18	600	92	pseudo-prvi	$0,00058\text{--}0,0025 \text{ h}^{-1}$	Srilatha i sar. (2010)
Na ₃ PO ₄	ulje palme	190–250	18:1	1	0,5	600	98,5	pseudo-prvi	$0,446\text{--}0,1267 \text{ s}^{-1}$	Thinnakorn i Tscheikuna (2014)
Na ₂ Ti ₃ O ₇ ·nH ₂ O	ulje soje	60–120	20:1	1,85	8	600	22,7–99,9	pseudo-prvi	$0,00054\text{--}0,0144 \text{ min}^{-1}$	Hernández-Hipólito i sar. (2014)
HPA	korišćeno ulje	50–70	70:1	10	14	300	88,6	pseudo-prvi	$0,059\text{--}0,1062$	Talebian-Kiakalaieh i sar. (2013)

^apri molarnom odnosu 6:1 i količini katalizatora od 1% konstanta brzine je $0,065 \text{ min}^{-1}$, a pri odnosu 18:1 i količini katalizatora 10% je $0,44 \text{ min}^{-1}$

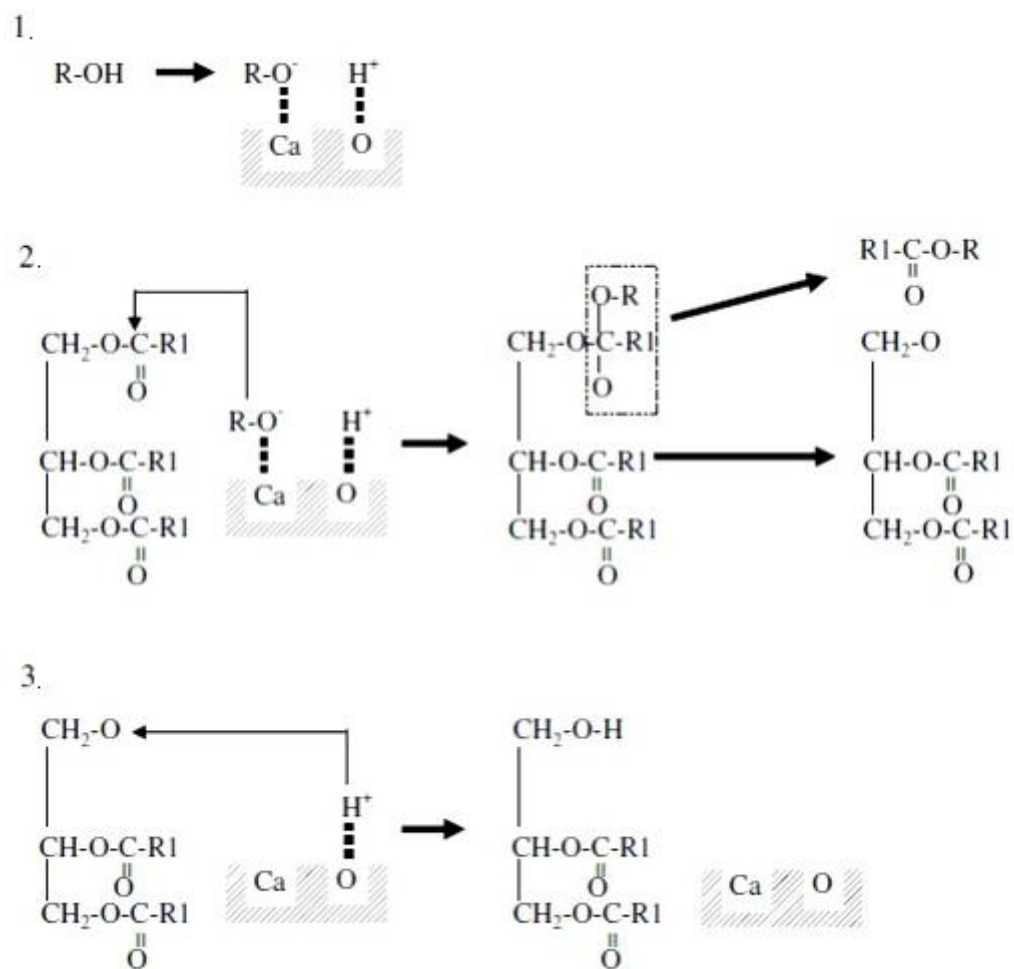
^c prinos glicerola

^b određeno na osnovu početne brzine reakcije, gde je konverzija bila manja od 10%

2.5.3 Mehanizam metanolize katalizovane CaO

Mehanizam reakcije metanolize katalizovane CaO je proučavan od strane mnogih istraživača (Gryglewicz, 1999; Kouzu i sar., 2008a). Gryglewicz (1999) je zaključio da je Ca metoksid koji nastaje u reakciji CaO i metanola katalitički aktivna faza. Kao što se vidi sa Slike 4, u prvom stupnju dolazi do izdvajanja protona iz metanola na baznom centru katalizatora i formiranja metoksidnog jona. Metoksidni jon dalje reaguje sa karbonilnim ugljenikovim atomom TG i nastaje alkoksikarbonilni intermedijer, iz kojeg nastaje molekul metil estera i anjon DG. Zatim, anjon DG reaguje sa protonovanim katalizatorom, pri čemu se formira DG i regeneriše se katalizator. Ciklus se nastavlja sve dok sva tri karbonilna centra TG ne reaguju sa metoksidnim jonima da bi dali jedan mol glicerola i 3 mola metil estera.

Daljim istraživanjem mehanizma, neki autori su došli do zaključka da je CaO ili Ca metoksid aktivna faza samo na početku reakcije transesterifikacije, a da nastankom glicerola on reaguje sa CaO dajući Ca-digliceroksid, $\text{Ca}(\text{O}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5)_2$, koji dalje predstavlja katalizator reakcije (Kouzu i sar., 2008b, 2010a; León-Reina i sar., 2013; López Granados i sar., 2010). Kouzu i sar. (2010b) takođe su приметili da Ca-gliceroksid reaguje sa metanolom, tako što dođe do zamene jednog gliceroksidnog anjona metoksidnim, pri čemu nastaje novo jedinjenje formule $\text{CH}_3\text{O}-\text{Ca}-\text{O}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5$.



Slika 4 Mehanizam reakcije metanolize TG sa CaO kao katalizatorom

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Polazne sirovine

Za sintezu katalizatora korišćeni su CaO (dobijen kalcinacijom kreča poreklom iz južne Srbije) i ZnO (Kemika, Zagreb, Jugoslavija). Za ispitivanje aktivnosti heterogenih katalizatora, odnosno sintezu MEMK korišćeno je komercijalno ulje suncokreta (Dijamant, Zrenjanin, Srbija), KBU sakupljeno iz restorana u (Beogradu Srbija) i metanol čistoće >99,5% (Fluka, Švajcarska). Karakteristike ulja date su u Tabeli 6. Sadržaj vode u ulju određen je Karl Fišerovom volumetrijskom titracijom. Masno kiselinski sastav TG KBU određen je gasnom hromatografijom sa masenom spektroskopijom (GC/MS), a sadržaj MG i DG tečnom hromatografijom (HPLC).

Tabela 6 Karakteristike i sastav ulja suncokreta i korišćenog biljnog ulja (na 20 °C)

Karakteristika	Ulje suncokreta	Korišćeno biljno ulje
Sadržaj vode, %	0,03	0,07
Kiselinski broj, mgKOH/g	0,29	2,54
Gustina, kg/m ³	918,4	922,2
Viskoznost, mPas	92,0	90,33
MG, %	0,3	2,0
DG, %	n.d.	0,1
C 14:0	–	0,98
C 16:0	7,01	26,84
C 18:0	3,94	4,58
C 18:1	26,03	16,54
C 18:2	62,54	43,22

3.2 Priprema katalizatora – mehanohemijska sinteza

Katalizator CaO·ZnO dobijen je mehanohemijskim putem i naknadnim žarenjem. Mehanohemijska sinteza izvedena je u planetarnom mlinu Fritsch Pulverisette 5 sa dve cirkonijumske posude zapremine 500 cm³ napunjene cirkonijumskim

kuglicama prečnika 10 mm (Slika 5). Masa kuglica je iznosila 500 g, a maseni odnos kuglica prema prahu bio je približno 30. Kao polazna smeša korišćeni su prahovi CaO (3,63 g) i ZnO (10,54 g) u molarnom odnosu 1:2 uz dodatak stehiometrijski potrebne količine vode (5,83 g) kako bi se dobio kalcijum cink hidroksid dihidrat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ugaona brzina nosećeg diska, merena tahometrom, iznosila je 150 min^{-1} ($15,7 \text{ rad/s}$) u prvih sat vremena mlevenja, a zatim je povećana na 250 min^{-1} ($26,2 \text{ rad/s}$) i tom brzinom je smeša mlevena još 2 h. Nakon mehanohemijske sinteze, katalizator je žaren 3 h na $700 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 5 Planetarni mlin Fritsch Pulverisette 5

3.3 Karakterizacija katalizatora

Rendgenska difrakcija (XRD)

Rendgenska difrakciona analiza izvršena je na difraktometru za prah D/MAX-RB (Rigaku Corporation, Japan) sa $\text{Cu K}\alpha$ zračenjem ($\lambda=0,15418 \text{ nm}$). Raspon ugla 2θ je iznosio od 10 do 70 °, korak $0,02$ °, vreme zadržavanja $0,50$ s. Za identifikaciju prisutnih faza korišćene su kartice iz PDF (Powder Diffraction File) datoteke ICDD (International Centre for Diffraction Data) baze podataka.

Termogravimetrijska analiza i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (TGA/DSC)

TG/DTG analiza izvršena je na SDT Q-600 TA instrumentu zagrevanjem uzorka od sobne temperature do 800 °C konstantnom brzinom od 10 °C/min, u atmosferi vazduha pri protoku 100 ml/min.

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

FTIR analiza uzoraka je izvedena na uređaju Bomem (Hartmann & Braun) u opsegu talasnih brojeva od 400 do 4000 cm^{-1} pri rezoluciji 4 cm^{-1} . FTIR spektri snimani su metodom pravljenja KBr tableta (200 mg KBr i 1 mg uzorka).

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energetski disperziona spektroskopija X-zračenja (EDS)

Morfologija i hemijski sastav katalizatora ispitani su na sobnoj temperaturi pomoću Quanta 200 SEM sistema sa EDS detektorom (FEI Company, Netherlands).

Raspodela veličine čestica

Raspodela veličine čestica merena je na uređaju Mastersizer 2000 (Micro Precision Hydro 2000, Malvern Instruments Ltd.) koji detektuje čestice veličine 0,02 do 2000 μm . Prah je dispergovan u izopropil alkoholu i tretiran u ultrazvučnom kupatilu 5 min (na 40 kHz i 50 W).

Hametovi indikatori

Bazna jačina i količina aktivnih centara čvrste baze određeni su metodom titracije pomoću Hametovih indikatora. Jačina baznih aktivnih centara određuje se na osnovu promene boje indikatora adsorbovanog na površini katalizatora. Količina baze izražava se brojem ili količinom (mmol) baznih centara po jedinici mase ili površine čvrste supstance. Korišćeni su sledeći indikatori: fenolftalein ($H_- = 9,3$), timolftalein ($H_- = 10,0$), timolviolet ($H_- = 11,0$) i 4-nitroanilin ($H_- = 18,0$). Odmereno je 500 mg katalizatora i pomešano sa 1 ml indikatora rastvorenog u 20 ml metanola i posle 2 h

uočena boja. Za određivanje količine baze tj. baznosti korišćena je titracija benzoevom kiselinom (0,02 mol/l anhidrovanog etanolnog rastvora).

Rastvorljivost

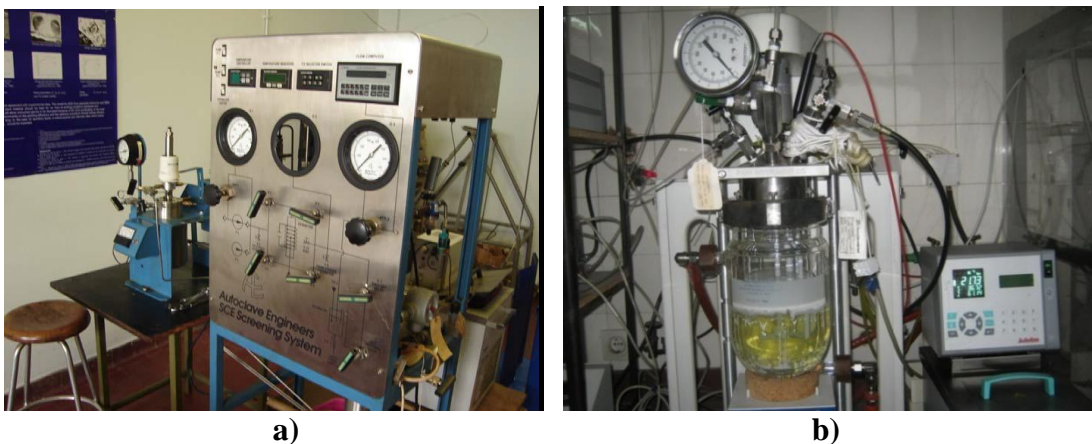
Rastvorljivost katalizatora u metanolu na 60 °C određena je merenjem Ca (II) i Zn (II) koncentracije na HITACHI Z-2000 polarizovanom atomskom apsorpcionom spektrofotometru.

3.4 Sinteza MEMK

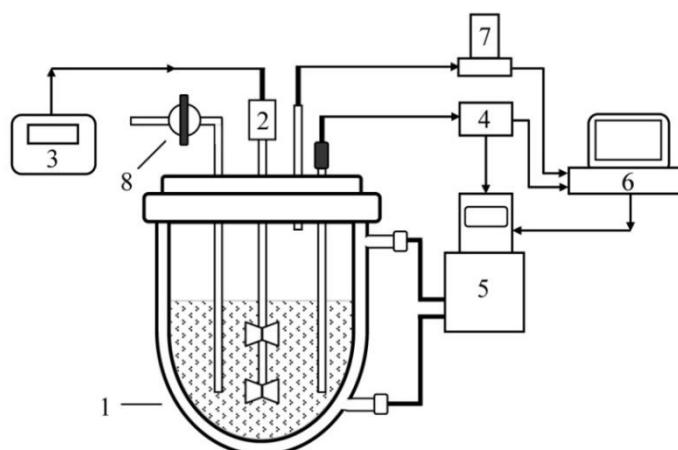
Katalitička aktivnost katalizatora testirana je u reakciji metanolize ulja suncokreta i korišćenog biljnog ulja. Ispitivanja su realizovana na uređajima Autoclave Engineers SCE Screening System, SAD (Slika 6a) i Series 5100, Parr, SAD (Slika 6b). Autoclave Engineers je šaržni reaktor zapremine 0,3 dm³, opremljen mešalicom i dva grejača radi održavanja neophodne temperature u reaktoru. Temperatura je merena pomoću termopara kako u omotaču autoklava, tako i direktno u samom autoklavu. U ovom reaktoru realizovana je metanoliza suncokretovog i korišćenog ulja na različitim temperaturama (60, 70, 84 i 96 °C). Odmerena količina polaznih sirovina uneta je u reaktor, pri čemu je katalizator (2,6 g) prvo pomešan sa metanolom (47 g), a zatim je dodato ulje (130 g). Molarni odnos metanola i ulja je iznosio 10:1, a masa katalizatora 2% od mase ulja. Reakciona smeša je mešana nakon dostizanja željene temperature brzinom od 300 min⁻¹. Uzorci su uzimani u različitim vremenskim trenucima kroz ventil na reaktoru. Nakon filtriranja i uparavanja metanola, uzorci su analizirani korišćenjem gasne hromatografije.

Stakleni reaktor Series 5100 Parr (Slika 6b i 7) je zapremine 1 dm³, grejanje se postiže SE-6 cirkulatorom (Julabo, Nemačka) sa PID kontrolom i spoljašnjim Pt 100 senzorom unutar reakcione smeše. Izmerena temperatura beležena je na PC računaru. Pritisak u reaktoru je praćen kompjuterski sistemom za prikupljanje podataka korišćenjem Pressure Meter F-502C (Bronkhorst, Holandija) uređaja. Brzina mešanja kontrolisana je pomoću 4836 Controller (Parr, SAD). U ovom reaktoru realizovana su ispitivanja uticaja temperature, molarnog odnosa metanola i ulja (10:1 i 6:1), mase

katalizatora (2, 1 i 0,5%) i brzine mešanja (300 i 1000 min⁻¹) na kinetiku metanolize suncokretovog ulja, kao i metanoliza KBU na 60 °C.



Slika 6 Laboratorijsko postrojenje: a) Autoclave Engineers SCE Screening System; b) Series 5100 Parr



Slika 7 Šema aparature Series 5100 Parr: 1. Stakleni reaktor sa oblogom; 2. Mešalica; 3 Regulator mešalice; 4. PC interface; 5. Jedinica za zagrevanje; 6. PC; 7. Pretvarač pritiska; 8. Ventil za uzimanje uzorka iz reaktora

U troglrom balonu sa magnetnom mešalicom, kondenzatorom i uljanim kupatilom realizovana su ispitivanja uticaja molarog odnosa metanola i ulja (10:1 i 6:1), mase katalizatora (2 i 1%) i brzine mešanja (300 i 1000 min⁻¹) na kinetiku metanolize KBU.

3.5 Gasna hromatografija (GC)

Gasnohromatografska analiza je izvedena na uređaju Varian 3400 sa plameno-jonizujućim detektorom (GC-FID), on-column injektorom i MET Biodiesel kapilarnom kolonom, dužine 14 m, unutrašnjeg prečnika 0,53 mm i debljinom filma stacionarne faze od 0,16 μm . Temperatura injektora je iznosila 330 °C, dok je kolona programirano zagrevana na sledeći način: 2 min izotermno na 50 °C, 50 °C – 110 °C brzinom od 50 °C/min, 1 min izotermno na 110 °C, 110 °C – 170 °C brzinom od 4 °C/min, 3 min na 170 °C, 170 °C – 340 °C brzinom od 20 °C/min i na kraju je 15 min održavana na 340 °C. Temperatura FID detektora je iznosila 345 °C. Noseći gas je bio azot sa protokom od 2,2 cm^3/min .

Kvantitativna analiza izvršena je primenom korekcionih faktora. Da bi se odredili korekcionni faktori, prvo je pripremljen standardni rastvor koji je sadržao poznate mase (T_i) metiloleata (ME), monostearina (MG), distearina (DG) i tristearina (TG), kao i metil laurata (s) koji je korišćen kao standard. Hromatografisanjem određene zapremine (1 μl) standardnog rastvora određene su površine svih pikova (P_i), a zatim je svaki od njih podeljen odgovarajućom masom (T_i). Korekcionni faktori (F_i) dobijeni su deobom ovih količnika (za svako jedinjenje) količnikom za standard:

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

gde je i – ME, MG, DG, TG; s – standard. Korekcionni faktor dobijen za metil oleat usvojen je kao korekcionni faktor za sve metil estre, dok su faktori za mono-, di- i tristearin usvojeni kao korekcionni faktori za sve mono-, di- i trigliceride.

Iz ove jednačine sledi da je masa (T_i) bilo koje komponente jednaka:

$$T_i = (P_i/F_i) \cdot (T_s/P_s)$$

Kada se ovo uvrsti u izraz za izračunavanje mas% određene komponente, na primer metil estara, nakon skraćivanja (T_s/P_s), dobija se:

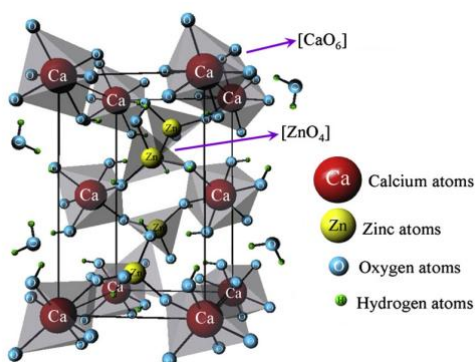
$$\text{mas \% ME} = \frac{P_{ME}/F_{ME}}{\sum P_i/F_i} = \frac{P_{ME}/F_{ME}}{P_{ME}/F_{ME} + P_{MG}/F_{MG} + P_{DG}/F_{DG} + P_{TG}/F_{TG}} \cdot 100$$

Izračunati korekcionni faktori koji su korišćeni prilikom računanja mas% metil estara imali su sledeće vrednosti: $F_{ME} = 0,95$, $F_{MG} = 0,3$, $F_{DG} = 0,4$ i $F_{TG} = 0,5$.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Karakterizacija katalizatora

Cilj mehanohemijskog tretmana prahova CaO i ZnO uz stehiometrijski potrebnu količinu vode bio je da se dobije kalcijum cink hidroksid dihidrat čija je molekulska formula $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. U jediničnoj ćeliji, Ca atom je okružen sa 6 atoma kiseonika u rogljevima oktaedra, dok je atom Zn okružen sa 4 atoma kiseonika. Voda je preko vodoničnih veza povezana sa hidroksilnom grupom kako je šematski prikazano na Slici 8 (Xavier i sar., 2009). Mehanohemijski dobijeno jedinjenje kalcijum cink hidroksid dihidrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) žarenjem na 700 °C razlaže se na mešani oksid CaO·ZnO, kompozit koji se sastoji iz CaO i ZnO faza.

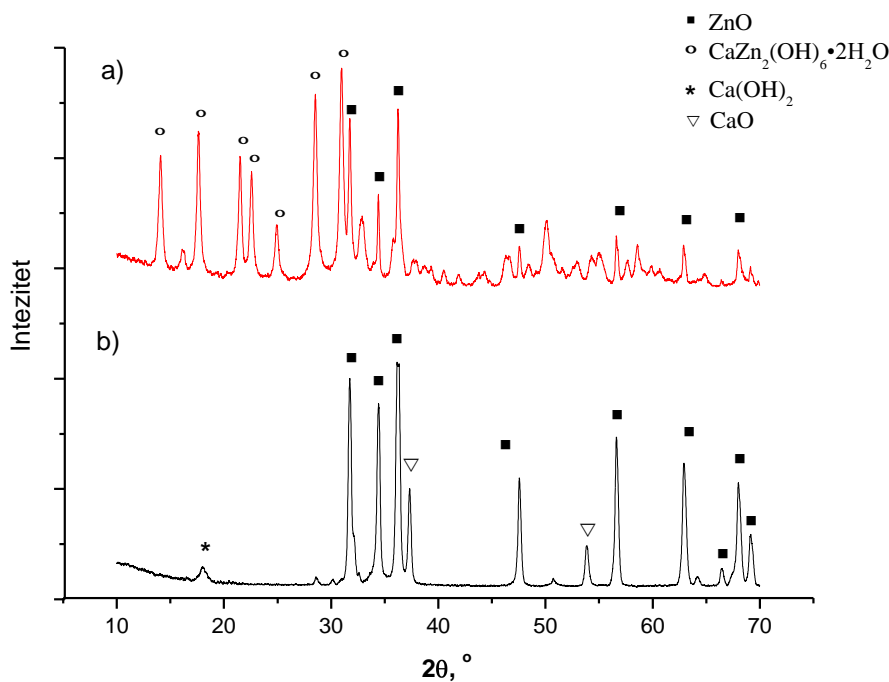


Slika 8 Šematski prikaz jedinične ćelije kalcijum cink hidroksid dihidrata ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

4.1.1 XRD

Rendgenskom analizom utvrđen je fazni sastav pripremljenog katalizatora. XRD sintetizovanog uzorka pre žarenja (Slika 9), pokazala je da je mehanohemijskim tretmanom prahova CaO i ZnO uz stehiometrijski potrebnu količinu vode nastao kalcijum cink hidroksid dihidrat, što pokazuju karakteristični pikovi na vrednostima ugla 2θ : 14,2; 17,8; 21,6; 22,7; 25,0; 28,6 i 31,1 (JCPDS 25-1449). Javljaju se i pikovi karakteristični za ZnO na 31,8; 34,5; 36,3; 47,6; 56,7; 62,9 i 68,0 (JCPDS 36-1451), dok pikovi koji odgovaraju CaO nisu primećeni, kao ni pikovi drugih jedinjenja Ca koja su mogla da nastanu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 u

reakciji sa vodom odnosno CO_2 iz vazduha). Prisustvo pikova koji odgovaraju ZnO ukazuje na to da se sinteza $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nije odigrala do kraja. Difraktogram katalizatora nakon žarenja na 700°C (Slika 9b) pokazuje da je došlo do formiranja smeše oksida CaO (JCPDS 37-1497) i ZnO.



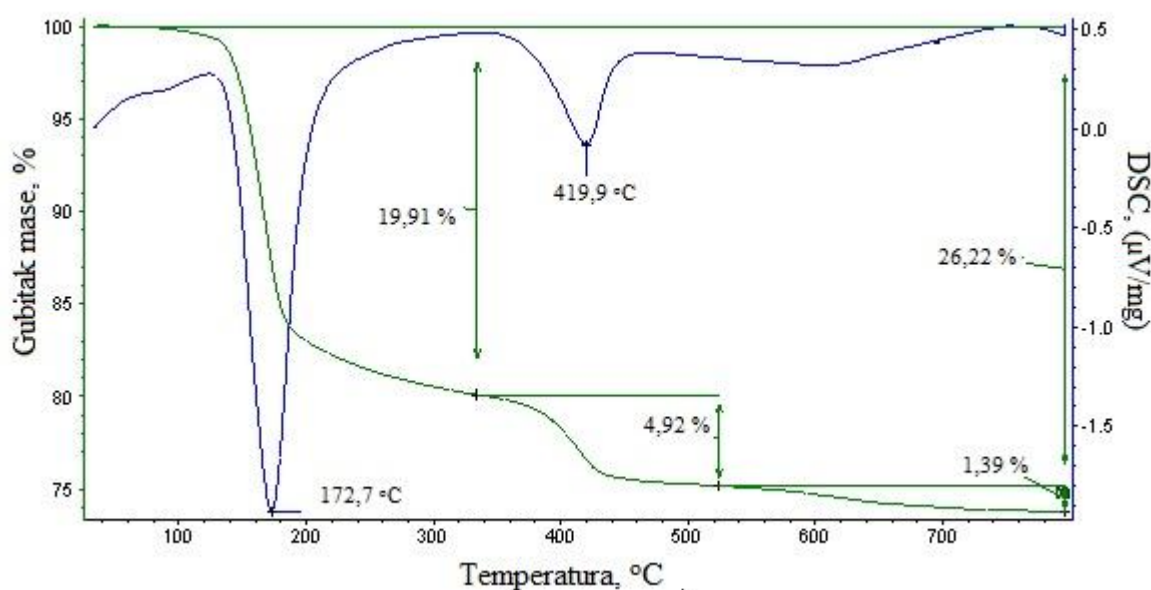
Slika 9 XRD analiza sintetizovanog katalizatora a) pre i b) posle žarenja na 700°C

4.1.2 TGA/DSC

TGA analiza $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pokazuje njegovo dvostepeno razlaganje (Wang i sar., 2008). Prvi, dominantni, gubitak mase može se primetiti između 130 i 180°C i odgovara gubitku kristalne vode i prelasku $\text{Zn}(\text{OH})_2$ u ZnO. Gubitak vode i dehidroksilacija javljaju se u veoma uskoj temperaturnoj oblasti, zbog čega se ova dva pika preklapaju. Taj gubitak mase, teorijski izračunat na osnovu polaznog sastava, iznosi 23,3%. Drugi gubitak mase javlja se na oko 415°C i odgovara prelasku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u CaO, a teorijski izračunat iznosi 5,8%.

Na Slici 10 prikazane su TGA/DSC krive sintetizovanog katalizatora. Može se videti da prvi gubitak mase iznosi 19,91% i praćen je endotermnim pikom na $172,7^\circ\text{C}$ na DSC krivoj, a drugi 4,92% uz endotermni efekat na $419,9^\circ\text{C}$. To znači da je prilikom zagrevanja do 420°C ukupan gubitak mase 24,83%, što je manje od teorijskog koji

iznosi 29,2% pri potpunoj razgradnji $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na CaO i ZnO . Ovo potvrđuje rezultate XRD analize da nije došlo do potpune sinteze $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i da deo ZnO nije izreagovao, dok je odgovarajući manji deo CaO verovatno prešao u $\text{Ca}(\text{OH})_2$, odnosno u CaCO_3 . Gubitak mase od 1,39% na oko 700 °C ukazuje na prisustvo vrlo male količine CaCO_3 . Čist CaCO_3 prelazi žarenjem u CaO na 785 °C, ali u kombinaciji sa ZnO i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odnosno CaO ova temperatura razgradnje Ca karbonata je nešto niža (Ngamcharussrivichai i sar., 2008). S obzirom na to da je $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stabilan na vazduhu (Rubio-Caballero i sar., 2009), do formiranja karbonata verovatno dolazi u reakciji polaznog CaO sa CO_2 iz vazduha na samom početku mlevenja, jer je utvrđeno da do ove reakcije dolazi vrlo brzo, već nakon samo 5 min kontakta sa vazduhom (López Granados i sar., 2007).



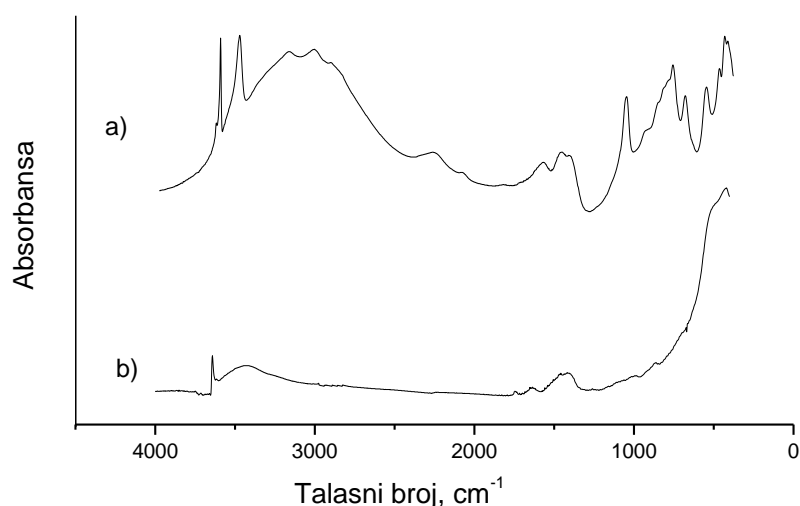
Slika 10 TGA/DSC kriva sintetizovanog katalizatora

4.1.3 FTIR

Na FTIR spektru katalizatora pre žarenja mogu se videti trake karakteristične za $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Slika 11). Dve oštre trake na 3615 i 3505 cm^{-1} odnose se na vibracije istezanja hidroksilne grupe (Rubio-Caballero i sar., 2009). Traka slabijeg intenziteta na 3643 cm^{-1} pripisuje se O–H grupama iz $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Voda iz kristalne rešetke obično apsorbuje u oblasti 3550–3200 cm^{-1} usled simetričnih i asimetričnih

O–H vibracija istezanja, ali ove trake se pomeraju ka nižim vrednostima kada hidroksilni jon stvara vodonične veze sa vodom unutar kristalne strukture, pa se trake na 3150, 3034 and 2880 cm^{-1} pripisuju vibracijama istezanja O–H grupa iz H_2O molekula (Lin i sar., 1995). Takođe, traka na 1600 cm^{-1} odnosi se na H–O–H vibracije savijanja u molekulima vode iz kristalne rešetke. Traka na 1070 cm^{-1} pripisuje se Zn–O–H vibracijama savijanja, dok traka na 564 cm^{-1} odgovara vibraciji Zn–O veze u skeletu ZnO_4 (Lin i sar., 1995). Jedva primetan pik na 940 cm^{-1} ukazuje na vibracije O–H veze koja formira most između dva atoma metala (Lin i sar., 1995). Prisustvo karbonata potvrđuje široka traka centrirana na 1465 cm^{-1} koja odgovara O–C–O vibracijama istezanja (López Granados i sar., 2007; Rubio-Caballero i sar., 2009). Trake na 874 i 712 cm^{-1} potiču, takođe, od karbonatnih grupa, dok asimetrično istezanje CO_2 daje traku na 2350 cm^{-1} na FTIR spektru (Nakamoto, 1997). Trake na frekvencijama nižim od 500 cm^{-1} nisu dovoljno istražene, ali se pretpostavlja da se odnose na veze u oksidima Ca i Zn (Nakamoto, 1997).

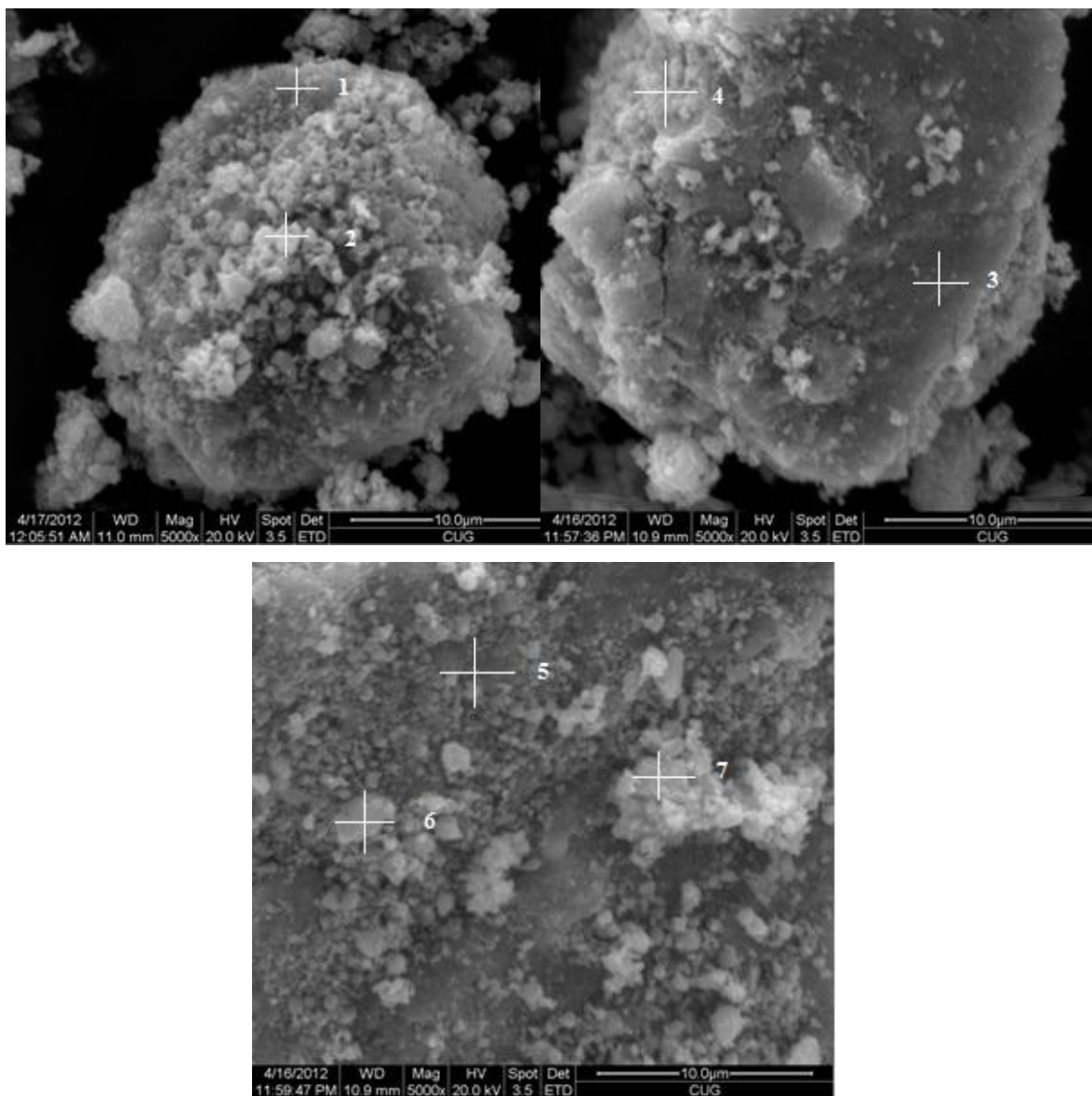
FTIR analiza katalizatora nakon žarenja na 700 °C (Slika 11b) ukazuje na prisustvo karbonata (traka na 1465 cm^{-1} , ali manje izražena nego kod nežarenog uzorka), kao i hidroksilne grupe iz $\text{Ca}(\text{OH})_2$, za šta je ranije objašnjeno da je posledica brze reakcije CaO sa H_2O i CO_2 iz vazduha.



Slika 11 FTIR spektri sintetizovanog katalizatora a) pre i b) posle žarenja na 700 °C

4.1.4 SEM/EDS

Morfologija i površinska struktura katalizatora posle žarenja analizirani su skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), a sastav čestica pomoću EDS-a. Na SEM slikama katalizatora (Slika 12) može se uočiti aglomeracija malih sfernih čestica, uključujući i nano čestice. Male čestice slične strukture spajaju se dajući veće aglomerate. Nekoliko tačaka na površini uzorka izabrano je za EDS analizu da bi se odredila raspodela atoma Ca, Zn i O i rezultati su dati u Tabeli 7. Može se videti da odnos Zn/Ca iznosi približno 2,2 na svim mestima, što je blisko teorijskoj vrednosti koja odgovara kalcijum cink hidroksid dihidratu, i ukazuje na to da je postignuta prilično uniformna raspodela CaO i ZnO i dobijen fini kompozitni prah sastavljen od CaO·ZnO agregata submikronskih veličina.



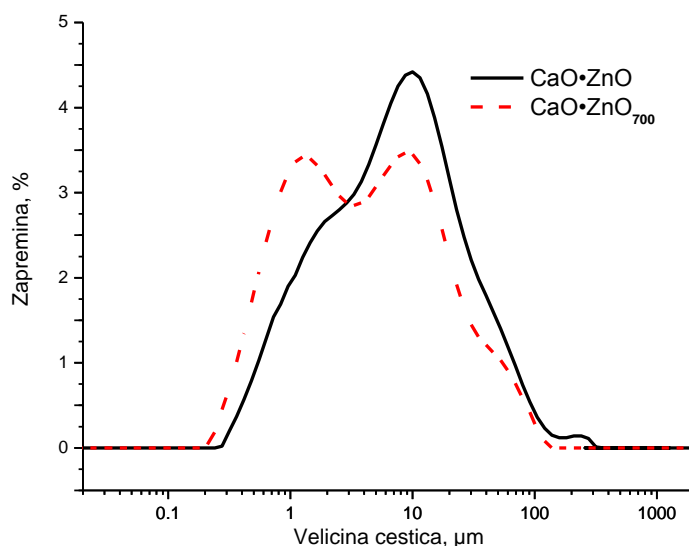
Slika 12 SEM slike CaO-ZnO katalizatora sa obeleženim pozicijama na kojima je izvršena EDS analiza (pozicije odgovaraju rezultatima datim u tabeli 7)

Tabela 7 Rezultati EDS analize izvršene na različitim mestima na površini katalizatora prikazanim na Slici 12

Redni broj spektra	at. % Ca	at. % Zn	at. % O
1	21,63	47,67	30,70
2	18,73	41,08	40,19
3	19,52	45,32	35,16
4	23,78	61,34	14,88
5	21,15	48,79	30,06
6	22,29	49,31	28,40
7	17,26	36,36	46,38

4.1.5 Raspodela veličine čestica

Raspodela veličine čestica katalizatora pre žarenja je uniformna sa veličinom čestica u opsegu 0,3–300 μm , dok se posle žarenja dobija bimodalna raspodela, gde jedna frakcija obuhvata čestice veličine 0,2–3 μm , a ostatak je u rasponu 3–100 μm (Slika 13). Postojanje sitnih čestica zajedno sa velikim aglomeratima, što je uočeno na SEM slikama, može biti razlog bimodalne raspodele veličine čestica. Srednja vrednost veličine čestica smanjuje se sa 6,9 pre na 4,3 μm posle žarenja, što je posledica uklanjanja H_2O i CO_2 žarenjem $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Specifična površina povećala se sa 1,97 na 3,1 m^2/g , što se i dalje smatra malom vrednošću i ukazuje na to da se pripremljeni $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$ katalizator može smatrati katalizatorom male specifične površine i male poroznosti.



Slika 13 Raspodela veličina čestica katalizatora pre (—) i posle (- -) žarenja na 700 °C

4.1.6 Baznost

Bazna jačina katalizatora je bila niža od $H_- = 18,4$ jer nije primećena promena boje kada je indikator 4-nitroanilin korišćen i može se označiti kao $11,0 < H_- < 18,4$. Pored glavnih baznih mesta sa H_- između 11,0 i 18,4 za koja je određena baznost iznosila 0,276 mmol/g, na sintetizovanom katalizatoru postoje i bazna mesta jačine između 9,3 i 10,0 (baznost 0,116 mmol/g) kao i između 10,0 i 11,0 (baznost 0,180 mmol/g), što pokazuje da $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$ katalizator sadrži različite tipove površinskih

baznih mesta. Mlevenje može uticati na povećanje baznosti zemnoalkalnih hidroksida (Watanabe i sar., 1995), a Kesić i sar. (2012) pokazali su da način pripreme katalizatora utiče na njegovu baznost i da su mehanohemijski dobijeni CaO·ZnO katalizatori bazniji od katalizatora dobijenog taložnom metodom. Upotrebom CaO kao polaznog materijala povećana je bazna jačina dobijenog katalizatora u odnosu na katalizator kod kog je korišćen Ca(OH)₂ i koja je iznosila između $H_- = 9,3$ i $10,0$.

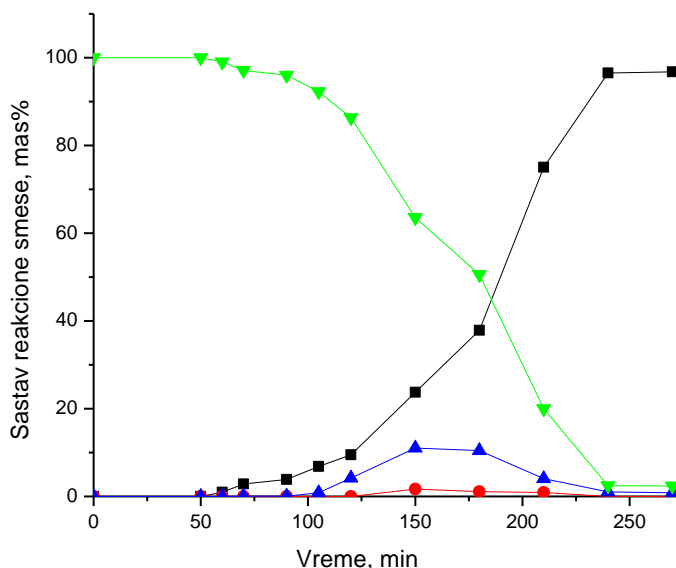
4.1.7 Stabilnost katalizatora

U razvoju čvrstog katalizatora za proizvodnju biodizela veoma je važno proveriti da li dolazi do izluživanja aktivnih komponenti. Pošto je pokazano da se CaO delimično rastvara u metanolu (Gryglewicz, 1999; Martín-Alonso i sar., 2010; López Granados i sar., 2009a), neophodno je bilo ispitati stabilnost sintetizovanog CaO·ZnO katalizatora. Da bi se utvrdila rastvorljivost katalizatora u metanolu, određena je količina Ca²⁺ i Zn²⁺ jona prisutnih u metanolu nakon 2 h kontakta metanola i katalizatora na 60 °C i uklanjanja katalizatora nakon toga filtracijom. Koncentracija rastvorenih Ca²⁺ i Zn²⁺ jona iznosila je 62,4 i 7,1 mg/l. Da bi se ovaj rezultat uporedio sa izluživanjem CaO, ista analiza urađena je i sa čistim CaO koji je korišćen za sintezu katalizatora i u ovom slučaju koncentracija rastvorenih Ca²⁺ jona iznosila je 91 mg/l. López Granados i sar. (2009a) pokazali su da rastvorljivost CaO u metanolu iznosi 134 i 169 mg/l nakon vremena kontakta 1 i 3 h, što je ekvivalentno koncentraciji Ca²⁺ od 96 i mg/l. Ovi rezultati pokazuju da je sintetizovani CaO·ZnO katalizator stabilniji od čistog CaO i da mešani oksid stabilizuje CaO kao aktivnu komponentu i smanjuje proces izluživanja.

4.2 Metanoliza suncokretovog ulja

4.2.1 Analiza reakcije metanolize suncokretovog ulja

Promena sastava reakcione smeše u toku procesa metanolize suncokretovog ulja na 60 °C pri molarnom odnosu metanol:ulje 10:1 i sa 2 mas.% CaO·ZnO katalizatora prikazana je na Slici 14. Vidi se da je zavisnost sadržaja MEMK od vremena sigmoidna, a sa povećanjem koncentracije MEMK tokom reakcije smanjuje se koncentracija TG, dok se koncentracije MG i DG povećavaju, dostižu maksimum, a zatim opadaju, nakon čega ostaju nepromenjeni. Sigmoidni oblik krive karakterističan je za autokatalizovane reakcije i reakcije sa promenom mehanizma, a kako metanoliza nije autokatalizovana reakcija, Nouredдини i Zhu (1997) prvi su predložili hipotezu da u prvom, sporom, periodu prenos mase određuje brzinu procesa, nakon čega sledi brzi period kada brzinu procesa određuje brzina hemijske reakcije, dok na kraju procesa dominira spori period u kom se reakciona smeša bliži ravnotežnom sastavu kada je mala brzina nastajanja FAME.



Slika 14 Promena sastava reakcione smeše u toku reakcije metanolize suncokretovog ulja na 60 °C, pri molarnom odnosu metanol:ulje 10:1 i sa 2 mas % CaO·ZnO katalizatora (■ – MEMK; ● – MG; ▲ – DG i ▼ – TG)

U početnoj fazi procesa prenos mase TG iz uljne faze do međufazne površine ulje-metanol je spor i predstavlja glavni otpor koji na početku procesa kontroliše

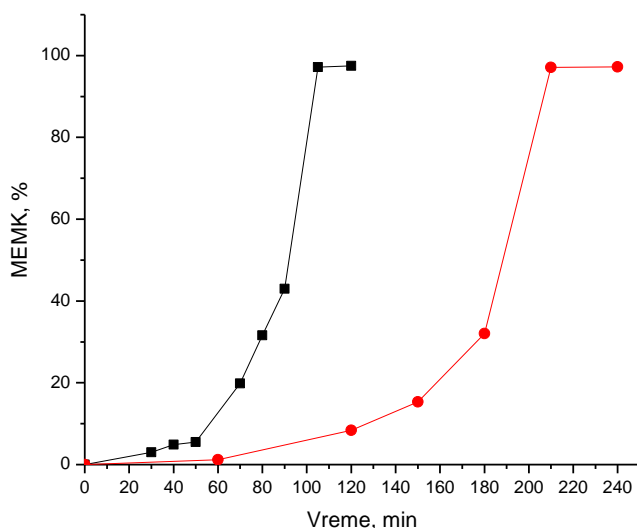
ukupnu brzinu metanolize. Ako posmatramo samo sistem metanol–ulje, dve tečnosti koje se ne mešaju, ulje predstavlja kontinualnu, a metanol dispergovanu fazu i prenos mase u ovakvom tečno–tečno sistemu povezan je sa veličinom kapi dispergovane faze, koje se sa napretkom reakcije metanolize brzo smanjuju, a time se povećava specifična međufazna površina. Takođe, na brzinu prenosa mase između faza imaju uticaj i ostali proizvodi metanolize, pre svega MG i DG koji su površinski aktivne supstance. Oni deluju kao emulgatori i utiču na nastajanje stabilnih emulzija sitnih kapi (Stamenković, 2008). Reakciona smeša postaje pseudo-homogena sa nastankom MEMK koji su dobri rastvarači za reaktante povećavajući rastvorljivost TG i metanola (Noureddini i Zhu, 1997). Ovaj efekat rezultuje, takođe, povećanjem međufazne površine dostupne za prenos mase a time do povećanja ukupne brzine procesa (Stamenković i sar., 2008). Kod heterogeno katalizovane metanolize maseno-prenosna ograničenja vezana su i za malu dostupnu aktivnu površinu katalizatora, koja je u početnoj fazi procesa uglavnom pokrivena adsorbovanim molekulima metanola (Veljković i sar., 2009). Prisustvo čvrstih čestica u sistemu tečno–tečno može uzrokovati i pojavu mikro turbulencija koje omogućuju brže smanjenje prečnika kapi metanola.

Nakon određene kritične konverzije TG brzina prenosa mase postaje veća od brzine hemijske reakcije na površini katalizatora i u tom periodu brzina reakcije kontroliše brzinu ukupnog procesa. Konačno, u trećem periodu metanolize, kada dolazi do skoro potpune konverzije TG, brzina nastajanja MEMK je veoma mala, kao posledica zanemarljive koncentracije TG u blizini površine katalizatora.

4.2.2 Mehanizam metanolize TG

Ukupna reakcija metanolize ulja sastoji se iz tri povratne uzastopno-uporedne reakcije. U prvoj TG reaguju sa metanolom dajući DG i MEMK. U drugoj uzastopnoj reakciji nastaju MG i MEMK iz DG i metanola, da bi u trećoj reakciji nastali glicerol i MEMK. Iako su u literaturi podjednako korišćeni i LH (Hsieh i sar., 2010; Kapil i sar., 2011; Zhao i sar., 2013) i ER (Chantrasa i sar., 2011; Dossin i sar., 2006a; Ilgen i Akin, 2012; Xiao i sar., 2010) mehanizmi za opisivanje reakcije heterogeno katalizovane metanolize, verovatnije je da se reakcija odvija po Eley–Rideal-ovom tipu mehanizma, odnosno da prvo dolazi do adsorpcije metanola na aktivne centre katalizatora i stvaranja metoksidnog jona, koji reaguje sa TG prisutnim u metanolnoj fazi. Standardna

eksperimentalna procedura je takva da se katalizator prvo pomeša sa metanolom pri čemu dolazi do njegove adsorpcije, a zatim se dodaje ulje. Za utvrđivanje da li je neophodno stvaranje metoksidnih jona u kontaktu katalizatora sa metanolom, koji zatim reaguju sa TG, izveden je eksperiment u kome je, za razliku od tipične procedure, katalizator naknadno dodan reakcionoj smeši nakon dostizanja temperature od 60 °C i smeša dobro izmešana i to većom brzinom (1200 min⁻¹), dok su ostali uslovi bili isti (2% katalizatora i molarni odnos metanola i ulja od 10:1). Reakcija se odvijala znatno sporije (Slika 15) iz čega je zaključeno da je neophodno dovesti u kontakt metanol i katalizator kako bi došlo do adsorpcije metanola na aktivne centre i formiranja metoksidnih jona.



Slika 15 Promena sadržaja MEMK sa vremenom tokom procesa metanolize suncokretovog ulja: ■ – standardna procedura pripreme smeše; ● – naknadno dodavanje katalizatora u izmešanu smešu ulja i metanola

Kompleksan heterogeni proces metanolize može se definisati sistemom sledećih jednačina:

1) Adsorpcija metanola (M) na aktivne centre katalizatora (S):



2) Prenos mase TG iz ulja do metanolne faze:



3) Hemijska reakcija po ER mehanizmu:





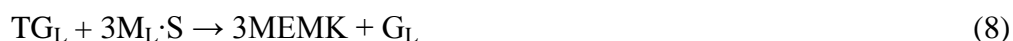
4) Prenos mase DG, MG i MEMK do međufazne površine ulje–metanol i dalje MEMK do uljne faze koja će se na kraju reakcije transformisati u metil estarsku fazu:



5) Desorpcija glicerola sa aktivnih centara katalizatora u metanolnu fazu; na kraju reakcije glicerol sa viškom metanola formiraće drugu fazu:



Kada su koncentracije DG i MG u uljnoj fazi, formirane u složenim uzastopno-uporednim reakcijama (3–5), zanemarljivo male, znači da je brzina nestajanja DG i MG mnogo brža od brzine nestajanja TG i kompleksna reakcija može se predstaviti samo jednom jednačinom:



Iako su rezultati karakterizacije katalizatora pokazali da je sintetizovani CaO·ZnO katalizator stabilniji od čistog CaO i da mešani oksid stabilizuje CaO kao aktivnu komponentu i smanjuje proces izluživanja Ca, ipak je neophodno proveriti doprinos homogene katalize ukupnoj brzini procesa. Da bi se to ispitalo, katalizator CaO·ZnO je tretiran metanolom pod istim eksperimentalnim uslovima kao u reakciji metanolize. Nakon toga je katalizator uklonjen filtracijom, a potom je metanol sa suncokretovim uljem u odnosu 10:1 uveden u reaktor i mešan 4h na 60 °C. Prinos MEMK je iznosio 0,21%. Ovo potvrđuje prethodni zaključak da je izluživanje Ca zanemarljivo i da se homogena reakcija praktično može zanemariti. Naime, koncentracija metoksidnih jona u reakcionoj smeši, nastala u reakciji metanola sa izluženim Ca, veoma je mala pa tako praktično ne dolazi do homogeno katalizovane metanolize TG.

4.2.3 Kinetika heterogeno katalizovane metanolize

S obzirom na složenost procesa heterogeno katalizovane metanolize, koji se odigrava u višefaznom sistemu, u cilju određivanja kinetičkih parametara i modelovanja procesa metanolize, uvedene su sledeće pretpostavke:

- 1) Reakcija metanolize odigrava se između metoksidnog jona adsorbovanog na površini katalizatora i glicerida rastvorenih u metanolnoj fazi, vrlo blizu površine katalizatora;
- 2) Doprinos homogeno katalizovane metanolize je zanemarljiv. Eksperimenti su to potvrdili, a i CaO·ZnO je praktično nerastvoran u metanolu;
- 3) Brzina adsorpcije metanola na aktivna mesta na površini katalizatora, kao i brzina desorpcije glicerola sa aktivnih mesta, ne limitiraju brzinu ukupnog procesa;
- 4) Brzina prenosa mase TG može uticati na brzinu ukupnog procesa u početnom periodu reakcije;
- 5) U kasnijoj fazi, kada je uticaj otpora prenosu mase smanjen, brzinu ukupnog procesa određuje brzina reakcije između metoksidnog jona i TG u metanolnoj fazi, koja se odigrava na površini katalizatora;
- 6) Konverzija TG iz suncokretovog ulja može se opisati kinetikom reakcije prvog reda;
- 7) Brzina unutrašnje difuzije, unutar čestica katalizatora, ne utiče na brzinu reakcije metanolize, jer je CaO·ZnO okarakterisan kao katalizator male specifične površine i male poroznosti;
- 8) Brzina prenosa mase proizvoda metanolize (MEMK) sa površine katalizatora u tečnu reakcionu smešu ne limitira brzinu ukupnog procesa;
- 9) S obzirom na to da je reakcija izvedena u šaržnom reaktoru, mešanje u sistemu je idealno, zbog čega su sastav reakcione smeše i raspodela čestica katalizatora u smeši uniformni.

Brzina adsorpcije metanola na aktivna mesta katalizatora (r_M) može se prikazati sledećom jednačinom:

$$(r_M) = k_{adM} \cdot c_{M,L} \cdot c_v - k_{dM} \cdot c_{M,S} = k_{adM} \left(c_{M,L} \cdot c_v - \frac{c_{M,S}}{K_M} \right) \quad (9)$$

gde su k_{adM} i k_{dM} konstante brzine adsorpcije i desorpcije metanola, redom, K_M – ravnotežna konstanta adsorpcije metanola ($=k_{adM}/k_{dM}$), $c_{M,L}$ – koncentracija metanola u metanolnoj fazi, $c_{M,S}$ – koncentracija metanola na površini katalizatora i c_v – koncentracija slobodnih mesta na površini katalizatora.

Na osnovu pretpostavke da je adsorpcija brza kada je $(r_M)/k_{adM} = 0$ pa iz jednačine (9) sledi:

$$c_{M,S} = K_M \cdot c_{M,L} \cdot c_v \quad (10)$$

Brzina hemijske reakcije ($-r_{TG}$) prema ukupnoj jednačini (8) je:

$$(-r_{TG}) = k_2 \cdot c_{TG,L} \cdot c_{M,S} \quad (11)$$

gde je $c_{TG,L}$ – koncentracija TG u metanolnoj fazi, blizu aktivnih centara katalizatora.

Brzina desorpcije glicerola sa aktivnog mesta katalizatora u metanolnu fazu definisana je jednačinom:

$$(r_G) = k_{dG} \cdot c_{G,S} - k_{adG} \cdot c_{G,L} \cdot c_v = k_d (c_{G,S} - K_G \cdot c_{G,L} \cdot c_v) \quad (12)$$

gde su k_{adG} i k_{dG} konstante brzine adsorpcije i desorpcije glicerola, redom; K_G – ravnotežna konstanta adsorpcije glicerola ($=k_{adG}/k_{dG}$), $c_{G,L}$ – koncentracija glicerola u metanolnoj fazi i $c_{G,S}$ – koncentracija glicerola na površini katalizatora.

Kako je i desorpcija glicerola brza ($(r_G)/k_{dG} = 0$) pa iz jednačine (12) sledi:

$$c_{G,S} = K_G \cdot c_{G,L} \cdot c_v \quad (13)$$

Ukupna koncentracija aktivnih mesta katalizatora je:

$$c_t = c_v + c_{G,S} + c_{M,S} \quad (14)$$

Koncentracija slobodnih mesta, kombinovanjem jednačina (10), (13) i (14) je:

$$c_v = \frac{c_t}{1 + K_G \cdot c_{G,L} + K_M \cdot c_{M,L}} \quad (15)$$

Nepoznata koncentracija adsorbovanog metanola na površini katalizatora je:

$$c_{M,S} = \frac{K_M \cdot c_{M,L} \cdot c_t}{1 + K_G \cdot c_{G,L} + K_M \cdot c_{M,L}} \quad (16)$$

Zamenom jednačine (16) u jednačinu (11) dobija se:

$$(-r_{TG}) = k_2 \cdot c_{TG,L} \cdot \frac{K_M \cdot c_{M,L} \cdot c_t}{1 + K_G \cdot c_{G,L} + K_M \cdot c_{M,L}} \quad (17)$$

Znajući da su na površini katalizatora adsorbovani samo molekuli metanola (pretpostavka 1), odnosno da je:

$$K_M \cdot c_{M,L} \gg 1 + K_G \cdot c_{G,L} \quad (18)$$

brzina reakcije metanolize TG može se prikazati izrazom:

$$(-r_{TG}) = k_2 \cdot c_{TG,L} \cdot c_t = k \cdot c_{TG,L} \quad (19)$$

gde je k konstanta brzine reakcije prvog reda.

Molekuli TG moraju preći iz glavne struje fluida do aktivnih centara katalizatora, a brzina prenosa mase, $\Phi_{mt} \cdot a$, mora biti jednaka brzini reakcije na površini katalizatora ($-r_{TG}$):

$$\Phi_{mt} \cdot a = k_{mt,TG} \cdot (c_{TG} - c_{TG,L}) = (-r_{TG}) \quad (20)$$

gde je a specifična međufazna površina tečno-tečno, $k_{mt,TG}$ – ukupan zapreminski koeficijent prenosa mase TG, a $\Phi_{mt} \cdot a$ – brzina prenosa mase TG definisana po zapremini reakcione smeše.

Ako se nepoznata koncentracija $c_{TG,L}$ iz jednačina (19) i (20) izrazi preko poznate koncentracije c_{TG} moguće je brzinu metanolize TG napisati u jednostavnom obliku:

$$(-r_{TG}) = \left(-\frac{dc_{TG}}{dt} \right) = \frac{k \cdot k_{mt,TG}}{k_{mt,TG} + k} \cdot c_{TG} = k_{app} \cdot c_{TG} \quad (21)$$

gde je k_{app} – prividna konstanta brzine procesa.

Kada je $k_{mt,TG} \ll k$, što se dešava u početnoj fazi procesa, onda je $k_{app} = k_{mt,TG}$ što znači da je brzina ukupnog procesa metanolize određena brzinom prenosa mase TG do aktivnih mesta katalizatora. Sa napredovanjem reakcije, koeficijent prenosa mase TG se povećava i kada postane $k_{mt,TG} \gg k$ onda je $k_{app} = k$ i brzinu ukupnog procesa metanolize određuje brzina hemijske reakcije između TG prisutnih u metanolnoj fazi i metanola adsorbovanog na aktivnim centrima katalizatora.

Koncentracija TG može se izraziti preko stepena konverzije TG sledećom jednačinom:

$$c_{TG} = c_{TG0} \cdot (1 - x_{TG}) \quad (22)$$

Pretpostavljajući da je reakciona smeša homogena (jednofazni sistem), koncentracija metanola menja se od 10 do 7 pri potpunoj konverziji TG prema jednačini (8). Međutim, stvarni molarni odnos metanola i TG u metanolnoj fazi je mnogo veći:

$$\frac{c_{M,L}}{c_{TG,L}} \gg M \quad (23)$$

gde je $M = 10$ početni molarni odnos metanola i ulja tj. TG.

Iz molskog bilansa za šaržni proces sinteze biodizela dobija se da je:

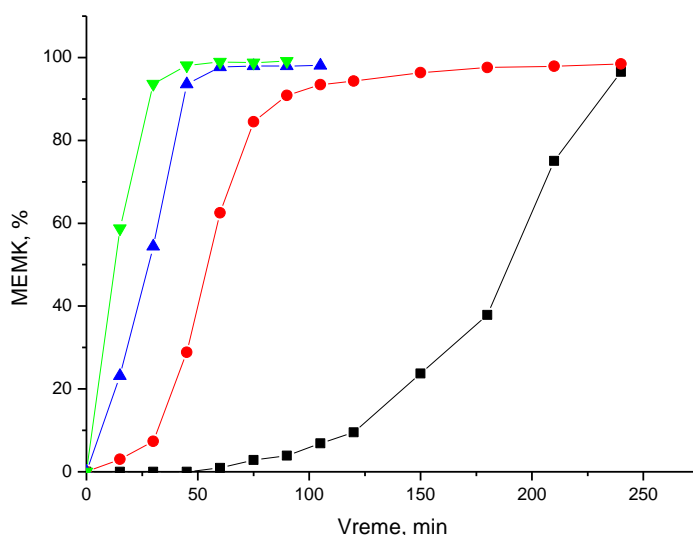
$$\frac{dx_{TG}}{dt} = k_{app} \cdot (1 - x_{TG}) \quad (24)$$

Integracijom jednačine od $t = 0$ kada je $x_{TG} = 0$ dobija se sledeća jednačina koja se može koristiti za određivanje prividne konstante brzine reakcije:

$$-\ln(1 - x_{TG}) = k_{app} \cdot t \quad (25)$$

4.2.3.1 Uticaj temperature na brzinu metanolize suncokretovog ulja

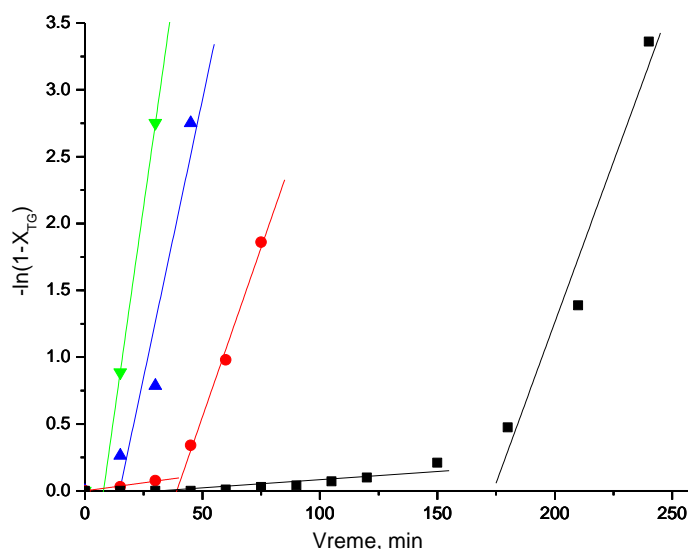
Promena sadržaja MEMK sa vremenom u toku procesa metanolize suncokretovog ulja na različitim temperaturama, pri molarnom odnosu metanol:ulje 10:1 i sa 2 mas% CaO·ZnO katalizatora (u odnosu na masu ulja) prikazana je na Slici 16. Sigmoidni oblik krive primećuje se u slučaju metanolize suncokretovog ulja na 60 i 70 °C, ukazujući na to da na ovim temperaturama postoji promena mehanizma koji određuje brzinu procesa, odnosno da brzina zavisi od dva otpora – prvi je otpor prenosu mase TG do površine čvrstog katalizatora, a drugi otpor hemijskoj reakciji na površini katalizatora. Kada je metanoliza ispitivana na višim temperaturama, 84 i 96 °C, sigmoidni oblik zavisnosti prinosa MEMK od vremena se praktično gubi i brzina nastajanja MEMK je velika od samog početka reakcije.



Slika 16 Prinos MEMK u zavisnosti od vremena tokom procesa metanolize suncokretovog ulja na različitim temperaturama (■ – 60 °C; ● – 70 °C; ▲ – 84 °C i ▼ – 96 °C) pri molarnom odnosu metanol:ulje 10:1 i sa 2 mas% CaO·ZnO katalizatora

Brzina procesa se, kao što je već rečeno, može definisati kao nepovratna reakcija prvog reda sa promenljivom vrednošću prividne konstante brzine, k_{app} , čiju vrednost zapravo određuju vrednosti koeficijenta prenosa mase, $k_{mt,TG}$, i konstante brzine hemijske reakcije, k . Zavisnost $-\ln(1 - x_{TG})$ od vremena analizirana je za metanolizu katalizovanu CaO·ZnO u cilju određivanja zapreminskog koeficijenta prenosa mase i

konstante brzine reakcije. Za metanolizu suncokretovog ulja na 60 i 70 °C ova zavisnost se može aproksimirati pravama sa različitim nagibom (Slika 17), koje odgovaraju početnom, odnosno kasnijem periodu procesa, gde ukupnim procesom upravlja prenos mase TG, odnosno hemijska reakcija na površini katalizatora. Koeficijent prenosa mase TG, $k_{mt,TG}$, i konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda, k , mogu se odrediti iz nagiba pravolinijske zavisnosti za početni i kasniji period procesa, redom. Na višim temperaturama prava linija ne prolazi kroz koordinatni početak upravo zbog pretpostavke da i tada postoji uticaj prenosa mase TG iako je u tom slučaju početni period veoma kratak. S obzirom na kompleksnost sistema, potrebno je analizirati posebno maseno-prenosna ograničenja i posebno brzinu hemijske reakcije, kako bi se detaljnije opisali fenomeni u trofaznoj smeši.



Slika 17 Zavisnost $-\ln(1 - x_{TG})$ od vremena za metanolizu suncokretovog ulja na
 ■ – 60 °C; ● – 70 °C; ▲ – 84 °C i ▼ – 96 °C

4.2.3.1.1 Analiza prenosa mase u metanolizi suncokretovog ulja

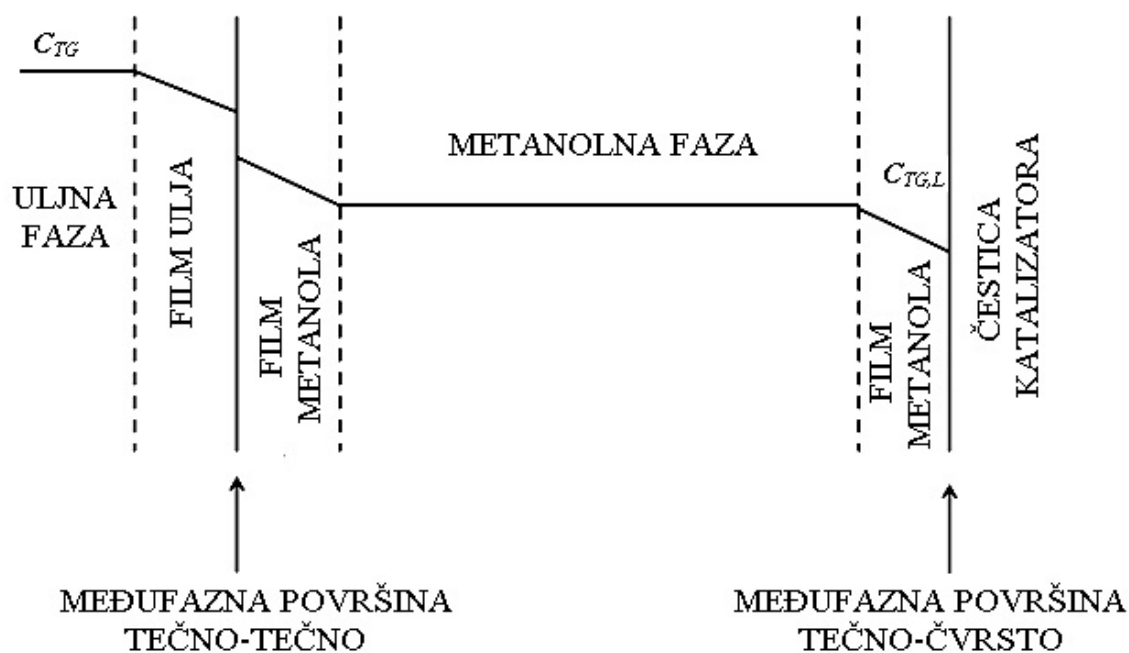
U početnoj fazi metanolize na nižim temperaturama ukupna brzina procesa limitirana je prenosom mase TG iz uljne faze do površine katalizatora. Stamenković i sar. (2007) sistem metanol i ulje posmatrali su kao emulziju u kojoj je ulje kontinualna faza u kojoj su dispergovane kapi metanola, dok su Liu i sar. (2010) smatrali da je metanol kontinualna faza kroz koju treba da prođu TG kao dispergovana faza da bi stigli

do čestice katalizatora. Pri molarnom odnosu metanol:ulje od 10:1, zapremina ulja je mnogo veća od zapremine metanola i logično je pretpostaviti da ulje predstavlja kontinualnu fazu u kojoj su dispergovane kapi metanola. Da bi se utvrdilo koja je faza kontinualna a koja dispergovana izračunat je korelacioni faktor koji su predložili Selker i Sleicher a bazira se na odnosu zapremina, gustina i viskoznosti svake faze (Gunvachai i sar., 2007):

$$x = \frac{V_M}{V_{ulja}} \cdot \left(\frac{\rho_M \mu_M}{\rho_{ulje} \mu_{ulje}} \right)^{0,3} \quad (26)$$

Na osnovu vrednosti datih u Tabeli 8 izračunata vrednost faktora x iznosi 0,13 i na osnovu nje se može zaključiti da je metanol dispergovana faza jer, za $x < 0,3$, lakša faza uvek je dispergovana (Gunvachai i sar., 2007).

Kada se složeni trofazni sistem posmatra na mikro nivou, odnosno kao čestica katalizatora i njeno okruženje, zbog činjenice da se prvo katalizator pomeša sa metanolom, metanol kvasi čestice i stvara film na međufaznoj površini metanol–katalizator. Zatim se dodaje ulje, stvarajući složeni trofazni sistem. Prema teoriji dva filma, slojevi ulja i metanola formiraju se na međufaznoj površini tečno–tečno (metanol–ulje) i molekul TG koji dolazi iz mase ulja mora da savlada otpor ova dva sloja, delimično se rastvori u metanolu i zatim da savlada otpor u sloju uz međufaznu površinu tečnost–čvrsto da bi se našao u blizini aktivnih centara na površini katalizatora gde se odigrava reakcija (Slika 18).



Slika 18 Otpori prenosu mase u sistemu tečno-tečno-čvrsto

U ovakvom sistemu tečno-tečno-čvrsto otpori prenosu mase kroz slojeve uz međufaznu površinu ulje-metanol, zatim kroz metanolnu fazu i na kraju kroz sloj uz međufaznu površinu metanol-katalizator, vezani su u red. Za analizu otpora prenosu mase u ovakvom sistemu, neophodno je uzeti u obzir koeficijente prenosa mase TG iz mase ulja do granične površine sa metanolom, $k_{c,TG}$, zatim kroz sloj u metanolnoj fazi uz česticu katalizatora, $k_{d,TG}$, i kroz sloj metanola oko čestice katalizatora, $k_{s,TG}$.

Vrednost koeficijenta prenosa mase u kontinualnoj fazi može se izračunati prema korelaciji koju su dali Calderbank i Moo-Young (1961):

$$k_{c,TG} = 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot \left[\frac{P \cdot \mu_c}{V_c \cdot \rho_c^2} \right]^{\frac{1}{4}} \cdot \left[\frac{\mu_c}{D \cdot \rho_c} \right]^{-\frac{2}{3}} \quad (27)$$

gde je: $P = \psi \cdot \rho_{mix} \cdot n^3 \cdot D_i^5$ – snaga koju mešalica rasipa, pri čemu je ψ bezdimenzioni faktor snage mešalice i iznosi 1,5 (Leveneur i sar., 2012), n – broj obrtaja mešalice (300 min^{-1}) a D_i – prečnik mešalice (0,05 m). Zapremina kontinualne faze tj. ulja iznosi $6,52 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, a gustina, viskoznost i koeficijent difuzije TG kroz TG i metanol dati su u Tabeli 8. Gustina smeše je $\rho_{mix} = \varphi \cdot \rho_d + (1 - \varphi) \cdot \rho_c$ (Stamenković, 2008) i iznosi 850 kg/m^3 . Sadržaj dispergovane faze, $\varphi = 0,3$, izračunat je na osnovu zapreminskog udela metanola u reakcionoj smeši na početku procesa za molarni odnos metanola i ulja

od 10:1. Koeficijent prenosa mase u kontinualnoj fazi zavisi od fizičkih osobina smeše i snage koju mešalica rasipa, tj. predaje smeši.

Tabela 8 Fizičke osobine ulja i metanola

	Ulje		Metanol	
	60 °C	96 °C	60 °C	96 °C
Gustina ρ , ^a kg/m ³	891	870 ^b	754	714
Viskoznost μ , ^a mPa·s	17,2	7,35 ^b	0,38	0,23
Koeficijent difuzije TG D , ^c m ² /s	$6,1 \cdot 10^{-11}$	$1,32 \cdot 10^{-10}$	$7,8 \cdot 10^{-10}$	$1,43 \cdot 10^{-9}$
Površinski napon, ^d mN/m	30,7	28,1	19,3	15,7

^a Frascari i sar. (2009);

^b Esteban i sar. (2012b);

^c Poling i sar. (2004);

^d Esteban i sar. (2012a)

Da bi se izračunao koeficijent prenosa mase u dispergovanoj fazi, korišćena je sledeća jednačina (Campanella i sar., 2006; Leveneur i sar., 2012):

$$k_{d,TG} = \frac{2\pi^2 D}{3d_{32}} \quad (28)$$

gde je d_{32} srednji Sauter-ov prečnik kapi. Njegova vrednost se može izračunati na osnovu korelacije koju su predložili Stamenković i sar. (2007):

$$d_{32} = 4782n^{-1.825} \quad (29)$$

međutim ova korelacija pretpostavlja zavisnost veličine kapi samo od brzine mešanja i izvedena je za homogenu katalizovanu metanolizu u opsegu brzine od 60–200 min⁻¹, odnosno sistem tečno–tečno, dok se u slučaju heterogeno katalizovane metanolize radi o složenijem sistemu tečno–tečno–čvrsto. U literaturi (Angle i Hamza, 2006; Pacek i sar., 1998; Zhou i Kresta, 1997) srednji Sauter-ov prečnik kapi dovodi se u vezu sa Weber-ovim brojem, We :

$$\frac{d_{32}}{D_i} \propto We^{-0,6} \quad (30)$$

pri čemu najčešće ima sledeći oblik:

$$\frac{d_{32}}{D_i} = C1(1 + C2\varphi) \cdot We^{-0,6} \quad (31)$$

gde je $We = \frac{\rho_c n^2 D_i^3}{\sigma}$, $C1$ – konstanta koja zavisi od sistema, $C2$ – konstanta koja ima vrednost između 1 i 10 i σ – površinski, tj. međupovršinski napon između dve tečne faze. Njegova vrednost je preuzeta iz literature za sistem suncokretovo ulje–metanol na

60 °C i iznosi 8,9 mN/m (Frascari i sar., 2008). Vidi se da je d_{32} , ustvari proporcionalan $n^{-1,2}$ što odgovara vrednosti koju predviđa teorija Kolmogorova na kojoj se i bazira većina korelacija za izračunavanje d_{32} . Stamenković i sar. (2007) dobili su nešto veću vrednost eksponenta (-1,825), koja je bliža vrednostima iz Mišekove jednačine (-2) za laminarne uslove strujanja, dok se vrednost od (-1,2) koristi za turbulentno strujanje (Stamenković, 2008). Režim strujanja određen je na osnovu Reynolds-ovog broja mešanja:

$$Re_i = \frac{\rho_{mix} n D_i^2}{\mu_{mix}} \quad (32)$$

čija vrednost za opseg brzina mešanja od 300–1000 min⁻¹ iznosi 472–1572 i ukazuje na to da je strujanje reakcione smeše metanol–ulje u prelaznom režimu kada je strujanje turbulentno u blizini impelera, a laminarno daleko od njega (Stamenković, 2008).

Uzimajući u obzir eksperimentalne podatke dobijene u metanolizi suncokretovog ulja na različitim uslovima, jednačina (31) korigovana je tako da uzima u obzir i prisustvo čvrste faze u reakcionoj smeši:

$$\frac{d_{32}}{D_i} = (C1 - C2 \cdot m)(1 - C3 \cdot \varphi) \cdot We^{-0,6} \quad (33)$$

gde je m – maseni procenat katalizatora korišćen u metanolizi ulja (važi za $0,5 \leq m \leq 2$). Vrednosti konstanti C1, C2 i C3 određene su nelinearnom regresionom analizom u programskom paketu Polymath Educational 6.10 i iznose 78,91; 34,5 i 2,61 redom. Prenos mase u dispergovanoj fazi zavisi najviše od veličine kapi, koja opet zavisi od brzine mešanja, ali iz jednačine (33) vidi se da zavisi i od gustine kontinualne faze, udela dispergovane faze, prečnika mešalice i površinskog napona.

Koeficijent prenosa mase za čvrstu fazu može se izračunati pomoću korelacije Calderbank i Jones-a (Campanella i sar., 2006; Leveneur i sar., 2012):

$$k_{s,TG} = \frac{D}{d_p} \left(2 + 0,31 \frac{d_p^3 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_c)}{\mu_c \cdot D} \right) \quad (34)$$

gde je d_p – prečnik čestice katalizatora (4,3 μm), g – gravitaciona konstanta (9,81 m²/s) i ρ_p – gustina katalizatora (3350 kg/m³).

S obzirom na to da ukupan otpor prenosu mase predstavlja sumu svih otpora, ukupan zapreminski koeficijent prenosa mase može se izračunati na osnovu sledećih jednačina:

$$\frac{1}{k_{mt,TG}} = \frac{1}{a} \left[\frac{1}{k_{c,TG}} + \frac{1}{m_{TG} k_{a,TG}} + \frac{a}{a_s m_{TG} k_{s,TG}} \right] = \frac{1}{a \cdot k_{mt,TG}^s} \quad (35)$$

$$\frac{1}{(k_{mt,TG})_0} = \frac{1}{a_0 \cdot k_{mt,TG}^s} \quad (36)$$

gde je: $(k_{mt,TG})_0$ – ukupan zapreminski koeficijent prenosa mase TG na početku procesa i zavisi od početne međufazne površine između ulja i metanola, $a_0 = 6\varphi/d_{32}$ a $k_{mt,TG}^s$ – ukupan koeficijent prenosa mase TG. Specifična površina katalizatora, $a_s = a_m \cdot m_{kat}/V$, a $m_{TG} = 0,0043$ koeficijent raspodele TG između faza izračunat na osnovu rastvorljivosti TG u metanolu koja iznosi 4 g/dm^3 na $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (Boocock i sar., 1996). Vrednosti koeficijenata prenosa mase i odgovarajućih otpora, kao i ukupnog koeficijenta prenosa mase TG na početku procesa za metanolizu suncokretovog ulja na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ date su u Tabeli 9.

Tabela 9 Proračun $(k_{mt,TG})_0$ za metanolizu suncokretovog ulja na $60 \text{ }^\circ\text{C}$

d_{32} , mm	a_0 , m^{-1}	a_s , m^{-1}	$k_{c,TG} \cdot 10^6$, m/min	$k_{d,TG}$ $\cdot 10^5$, m/min	$k_{s,TG}$, m/min	$\frac{1}{a_0 k_{c,TG}}$	$\frac{1}{a_0 m_{TG} k_{d,TG}}$	$\frac{1}{a_s m_{TG} k_{s,TG}}$	$(k_{mt,TG})_0$ $\cdot 10^4, \text{ min}^{-1}$
3,44	523,1	40300	8,79	8,95	0,022	220,6	4967	0,269	1,93

Ako se detaljnije analiziraju otpori prenosu mase TG (Tabela 9), vidi se da koeficijent prenosa mase TG kroz sloj metanola uz površinu katalizatora, $k_{s,TG}$, izračunat na osnovu jednačine (34) ima najvišu vrednost, odnosno otpor kroz ovaj film je najmanji, dok su koeficijenti prenosa mase u tečnoj fazi, $k_{d,TG}$ i $k_{c,TG}$, mnogo manji. Iako koeficijent prenosa mase TG do granice faza ima najmanju vrednost i ukazuje na to koliko se sporo TG prenose iz mase ulja prema graničnoj površini sa metanolom, najveći otpor se javlja u metanolnoj fazi, kao posledica male rastvorljivosti ulja u metanolu, što je izraženo preko koeficijenta raspodele TG između faza. Rastvorljivost ulja u metanolu je mala, a Boocock i sar. (1996) objavili su da ona iznosi $4,0 \text{ g/dm}^3$ na $40 \text{ }^\circ\text{C}$, što je, izraženo preko molske koncentracije praktično zanemarljivo. Mala rastvorljivost utiče na to da je otpor prenosu mase između dve tečne faze verovatno glavni uzrok sporog formiranja MEMK u početnom periodu metanolize suncokretovog ulja na nižim temperaturama, što pokazuju i vrednosti odgovarajućih koeficijenata prenosa mase. Ako se pogledaju korelacije za proračun koeficijenata prenosa mase,

može se zaključiti da porast temperature utiče na brži prenos mase TG kroz povećanje koeficijenta difuzije (Tabela 8), čime se smanjuje otpor difuziji kroz film TG oko kapi metanola i kroz metanolnu fazu oko čestice katalizatora. Takođe, porast temperature smanjuje viskoznost i gustinu reakcione smeše (Tabela 8), što pogoduje uticaju mešanja na sitnjenje kapi. Sa porastom temperature povećava se rastvorljivost metanola u ulju, ali i TG u metanolu, što najviše utiče na vrednost ukupnog koeficijenta prenosa mase. Već na 70 °C rastvorljivost TG u metanolu iznosi oko 2 mas% (Čerče i sar., 2005), dok potpuna rastvorljivost ulja i metanola može biti postignuta na temperaturi od oko 200 °C (Tang i sar., 2006).

Deljenjem jednačina (35) i (36) dobija se:

$$\frac{1}{k_{mt,TG}} = \frac{a_0}{a \cdot (k_{mt,TG})_0} \quad (37)$$

Pretpostavka je da se vrednost specifične međufazne površine tečno–tečno, a , povećava sa napredovanjem metanolize prema sledećoj relaciji:

$$\frac{a}{a_0} = 1 + \alpha \left[\frac{(c_{TG,0} - c_{TG})}{c_{TG,0}} \right]^\beta = 1 + \alpha (x_{TG})^\beta \quad (38)$$

a onda i $k_{mt,TG}$ koji definiše brzinu prenosa mase, a zavisi od specifične međufazne površine, predstavlja funkciju konverzije TG i menja se prema sledećoj relaciji:

$$k_{mt,TG} = (k_{mt,TG})_0 [1 + \alpha (x_{TG})^\beta] \quad (39)$$

Ova pretpostavka znači da kada se dostigne određena kritična konverzija TG, brzina prenosa mase (tj. zapreminski koeficijent prenosa mase, $k_{mt,TG}$) počinje da bude veći od brzine hemijske reakcije na površini katalizatora (tj. konstante brzine reakcije, k) i tada reakcija na površini katalizatora počinje da kontroliše brzinu ukupnog procesa.

Koeficijent prenosa mase TG, $k_{mt,TG}$, koji se može dobiti iz nagiba zavisnosti $-\ln(1 - x_{TG})$ od vremena predstavlja zapravo srednju vrednost za period kada brzinom procesa upravlja prenos mase, odnosno dok se ne postigne konverzija od oko 10–15% kada kreće brza metanoliza. Vrednosti $(k_{mt,TG})_0$, kao i optimizacionih parametara α i β dobijene su na osnovu simulacije korišćenjem programskog paketa Polymath Educational 6.10 i prikazane u Tabeli 10. Vrednost ukupnog zapreminskog koeficijenta prenosa mase na početku procesa metanolize suncokretovog ulja na 60 °C, izračunata na osnovu jednačine (36), nešto je niža od vrednosti dobijene iz simulacije na osnovu podataka za konverziju TG na početku procesa metanolize, ali je istog reda veličine i

može se reći da je postignuto dobro slaganje izračunatih i eksperimentalno određenih vrednosti.

Srednje vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase kada bi bila postignuta potpuna konverzija TG ($x_{TG} = 1$) izračunate su na osnovu sledeće jednačine:

$$(k_{mt,TG})_{ave} = (k_{mt,TG})_0 \int_0^1 (1 + \alpha x_{TG}^\beta) dx_{TG} \quad (40)$$

Na osnovu eksperimentalno utvrđenih vrednosti, može se zaključiti da srednja vrednost zapreminskog koeficijenta prenosa mase zavisi od temperature na kojoj se izvodi metanoliza i povećava se sa povećanjem temperature reakcije (Tabela 10). Na višim temperaturama otpor prenosu mase postaje manji od otpora hemijskoj reakciji, a sa povećanjem temperature, skraćuje se i vreme trajanja perioda reakcije u kome je brzina limitirana prenosom mase. Ovo je verovatno posledica i bržeg nastajanja emulgatora koji stabilizuju emulziju koju čine ulje i metanol.

Tabela 10 Kinetički parametri za metanolizu suncokretovog ulja

T, °C	Eksperimentalne i izračunate vrednosti			Određeni parametri		Standardna devijacija, σ
	k, min^{-1}	$(k_{mt,TG})_0, \text{min}^{-1}$	$(k_{mt,TG})_{ave}, \text{min}^{-1}$	α	β	
60	0,048	0,000205	0,012	378	1,37	0,0428
70	0,051	0,00244	0,151	167	1,75	0,0309
84	0,083	0,00285	0,244	192	1,27	0,0526
96	0,128	0,0326	1,830	215	2,9	0,0237

4.2.3.1.2 Analiza perioda u kom hemijska reakcija kontroliše brzinu procesa

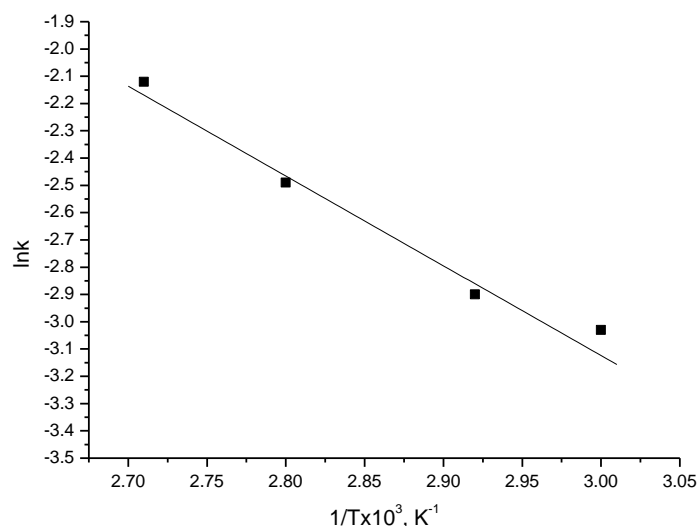
U drugoj fazi procesa metanolize suncokretovog ulja na nižim temperaturama kinetiku procesa određuje brzina hemijske reakcije. U toku procesa metanolize suncokretovog ulja na temperaturama od 84 i 96 °C brzina nastajanja MEMK je velika od samog početka metanolize. Poređenjem srednje vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase i konstante brzine reakcije za metanolizu suncokretovog ulja na temperaturama od 84 i 96 °C (Tabela 10) zaključuje se da na višim temperaturama otpor hemijskoj reakciji uglavnom kontroliše brzinu ukupnog procesa metanolize. Kao što je i očekivano vrednosti konstanti brzina reakcije se povećavaju sa povećanjem temperature reakcije. U metanolizi suncokretovog ulja na 60 °C vrednost konstante brzine reakcije iznosi $0,048 \text{ min}^{-1}$, što je blisko vrednosti koju su dobili Kouzu i sar. (2008a) kada je

CaO korišćen kao katalizator u metanolizi ulja soje, nešto niže od vrednosti koju su objavili Veljković i sar. (2009) i viša od vrednosti koje su dobili Vujičić i sar. (2010), Liu i sar. (2010) i Zhao i sar (2013).

Na osnovu vrednosti konstanti brzine reakcije na različitim temperaturama mogu se izračunati energije aktivacije reakcije metanolize primenom Arenijusove jednačine:

$$k = A \cdot e^{(-Ea/RT)} \quad (41)$$

gde je Ea – energija aktivacije, R – univerzalna gasna konstanta i A – predeksponencijalni faktor. Energija aktivacije određene iz nagiba zavisnosti $\ln k$ od $1/T$ (Slika 19) iznosi 26,5 kJ/mol za metanolizu suncokretovog ulja. Tipične vrednosti Ea objavljene u literaturi za homogeno bazno katalizovanu metanolizu svežeg ulja kreću se u opsegu 33–84 kJ/mol (Freedman i sar., 1986; Nouredini i Zhu, 1997). Kada je u pitanju heterogeno katalizovana transesterifikacija svežih ulja, vrednosti Ea se kreću u veoma širokom opsegu, od samo 14,1 kJ/mol, kada je u transesterifikaciji ulja soje korišćena kaolinska glina kao katalizator (Dang i sar., 2013), do čak 136,9 kJ/mol u metanolizi ulja palme katalizovanoj SrO (Salamatina i sar., 2013). S obzirom na širok opseg vrednosti Ea koje su objavljene u literaturi, može se zaključiti da se vrednost Ea određena za metanolizu suncokretovog ulja u prisustvu CaO·ZnO katalizatora nalazi u okviru objavljenih rezultata.



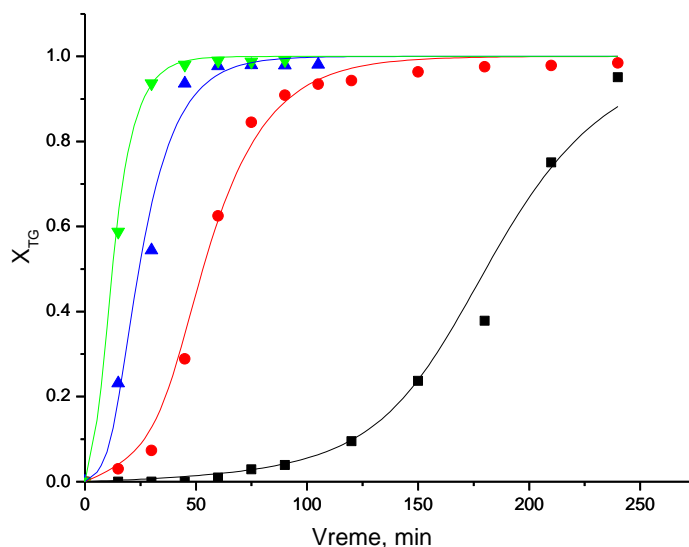
Slika 19 Arenijusova zavisnost konstanti brzine reakcije metanolize suncokretovog ulja od temperature

4.2.4 Simulacija procesa metanolize suncokretovog ulja na različitim temperaturama

Stepen konverzije TG na različitim temperaturama izračunat je na osnovu predloženog modela opisanog u prethodnom poglavlju:

$$\begin{aligned} \frac{dx_{TG}}{dt} &= k_{app} \cdot (1 - x_{TG}) = \frac{k \cdot k_{mt,TG}}{k_{mt,TG} + k} \cdot (1 - x_{TG}) = \\ &= \frac{k \cdot (k_{mt,TG})_0 [1 + \alpha(x_{TG})^\beta]}{k + (k_{mt,TG})_0 [1 + \alpha(x_{TG})^\beta]} \cdot (1 - x_{TG}) \end{aligned} \quad (42)$$

i parametara iz Tabele 10. U cilju simulacije i modelovanja korišćen je programski paket Polymath Educational 6.10 i izračunate vrednosti stepena konverzije u zavisnosti od vremena tokom reakcije su upoređene sa eksperimentalnim vrednostima, a dobijeni rezultati su prikazani na Slici 20.



Slika 20 Promena stepena konverzije TG u toku reakcije metanolize suncokretovog ulja na različitim temperaturama izračunatih na osnovu kinetičkog modela (—) i eksperimentalnih podataka (■ – 60 °C; ● – 70 °C; ▲ – 84 °C i ▼ – 96 °C)

Kvalitet slaganja modela procenjen je preko srednjeg relativnog procentualnog odstupanja koje je izračunato prema jednačini:

$$MRPD = \frac{100}{n} \sum_{1}^n \left| \frac{x_{TG_{mod}} - x_{TG_{exp}}}{x_{TG_{exp}}} \right|$$

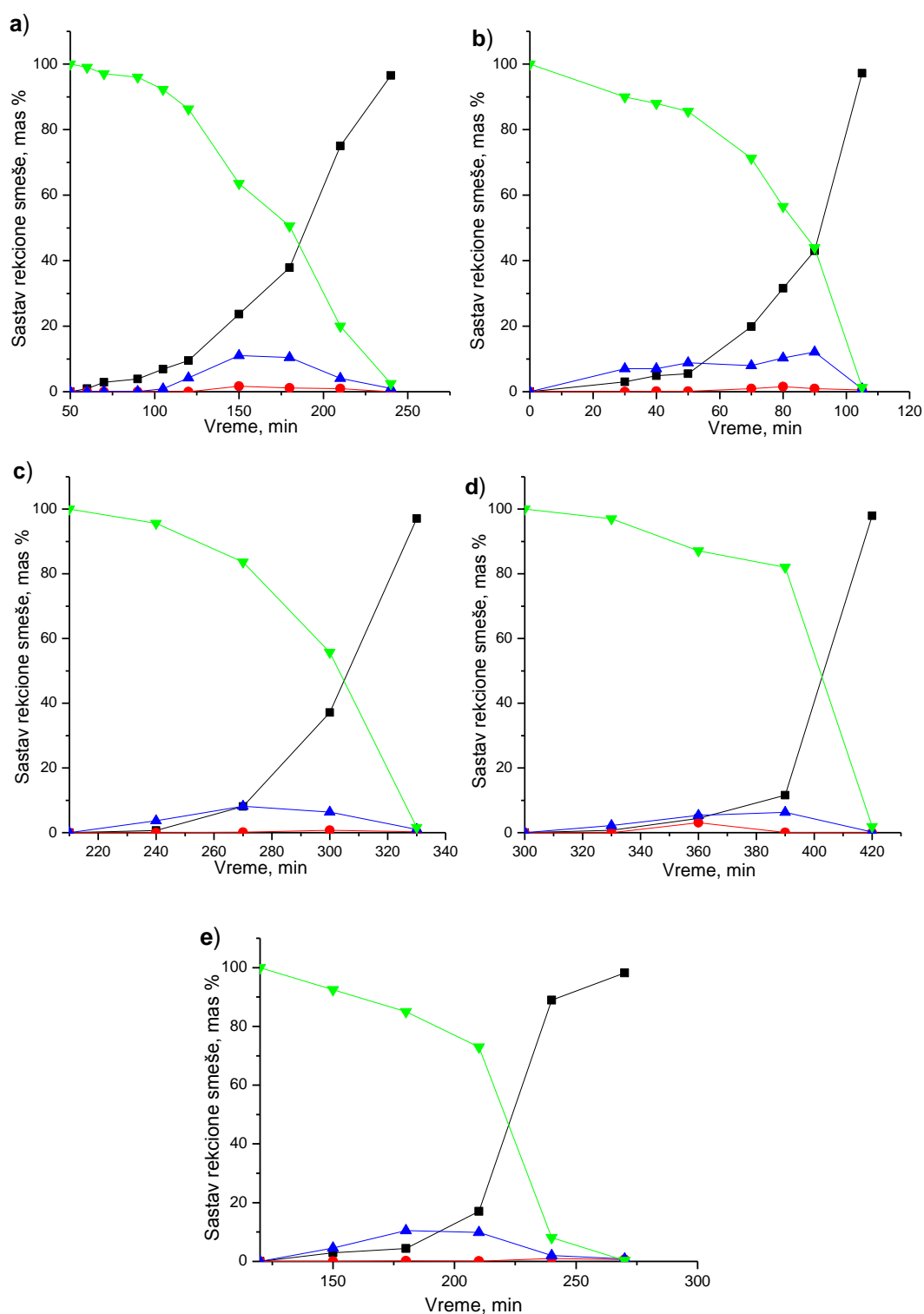
i standardne devijacije:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^n (x_{TG_{exp}} - x_{TG_{mod}})^2}{n}}$$

Srednja procentualna razlika između izračunatih i eksperimentalno određenih vrednosti stepena konverzije TG u toku reakcije metanolize suncokretovog ulja na temperaturama od 60 do 96 °C iznosi ±8,5%. Vrednosti izračunate standardne devijacije prikazane su u Tabeli 10 za svaku temperaturu, a za ceo opseg temperatura standardna devijacija iznosi 0,0385. Ovi rezultati pokazuju da se predloženi kinetički model koji obuhvata i brzinu prenosa mase, koja zavisi od specifične međufazne površine i predstavlja funkciju konverzije TG, i brzinu hemijske reakcije, dobro slaže sa eksperimentalnim podacima za celokupan proces metanolize.

4.2.5 Uticaj različitih hidrodinamičkih uslova na brzinu metanolize suncokretovog ulja

Pored temperature, na brzinu procesa utiču i druge promenljive kao što su brzina mešanja, količina katalizatora i molarni odnos metanola i ulja. Uticaj različitih hidrodinamičkih uslova na prividnu konstantu brzine analiziran je na temperaturi od 60 °C u šaržnom reaktoru. Rezultati analize sastava reakcione smeše pri različitim uslovima pokazuju da je u svim slučajevima količina formiranih MG minimalna, dok je identifikovana količina DG iznosila do 12% (Slika 21). U Tabeli 11 prikazani su podaci koji pokazuju vreme neophodno da se postigne potpuna konverzija TG i vreme kada količine MG i DG postižu svoje maksimalne vrednosti u reakcionoj smeši.



Slika 21 Promena sastava reakcione smeše sa vremenom a) metanol:ulje = 10:1, 2 mas% katalizatora, 300 min⁻¹; b) metanol:ulje = 10:1, 2 mas% katalizatora, 1000 min⁻¹; c) metanol:ulje = 10:1, 1 mas % katalizatora, 1000 min⁻¹; d) metanol:ulje = 10:1, 0,5 mas% katalizatora, 1000 min⁻¹; e) metanol:ulje = 6:1, 2 mas% katalizatora, 1000 min⁻¹ (■ – MEMK; ● – MG; ▲ – DG i ▼ – TG)

Tabela 11 Metanoliza suncokretovog ulja pri različitim uslovima

Exp	Molarni odnos metanol:ulje	Količina katalizatora, mas%	Intenzitet mešanja, min ⁻¹	DG, max/vreme, min	MG, max/vreme, min	Maksimalan prinos MEMK/vreme, min
1	10:1	2	1000	12,1/90	1,55/80	97,2/105
2	6:1	2	1000	10,5/180	0,97/240	98,2/270
3	10:1	1	1000	8,2/270	0,76/300	97,1/330
4	10:1	0,5	1000	6,3/390	3,11/360	97,9/420
5	10:1	2	300	11,1/150	1,7/150	96,5/240

4.2.5.1 Uticaj intenziteta mešanja na brzinu metanolize

S obzirom na to da su reaktanti u reakciji metanolize vrlo malo međusobno rastvorni, mešanje reakcione smeše predstavlja jako bitan faktor jer omogućava bolji kontakt između reaktanata kao i sitnjenje kapi metanola čime nastaje velika međufazna površina između ulja i metanola (Stamenković i sar., 2008). Mešanje takođe omogućava suspendovanje čvrstog katalizatora u reakcionoj smeši, čime se omogućava bolji kontakt metanola i TG sa raspoloživim aktivnim centrima katalizatora. Na nižim temperaturama, kao što je pokazano, brzina reakcije metanolize u početnoj fazi kontrolisana je prenosom mase reaktanata iz tečne faze do čestica katalizatora, a uloga prenosa mase najčešće se proučava kroz uticaj brzine mešanja na brzinu konverzije TG pod istim ostalim reakcionim uslovima. U cilju određivanja uticaja brzine mešanja, reakcija metanolize suncokretovog ulja katalizovana CaO·ZnO ispitivana je pri brzinama od 300 i 1000 min⁻¹, na temperaturi od 60 °C, pri molarnom odnosu metanol:ulje od 10:1 i sa 2 mas% katalizatora, a rezultati su prikazani na Slici 21.

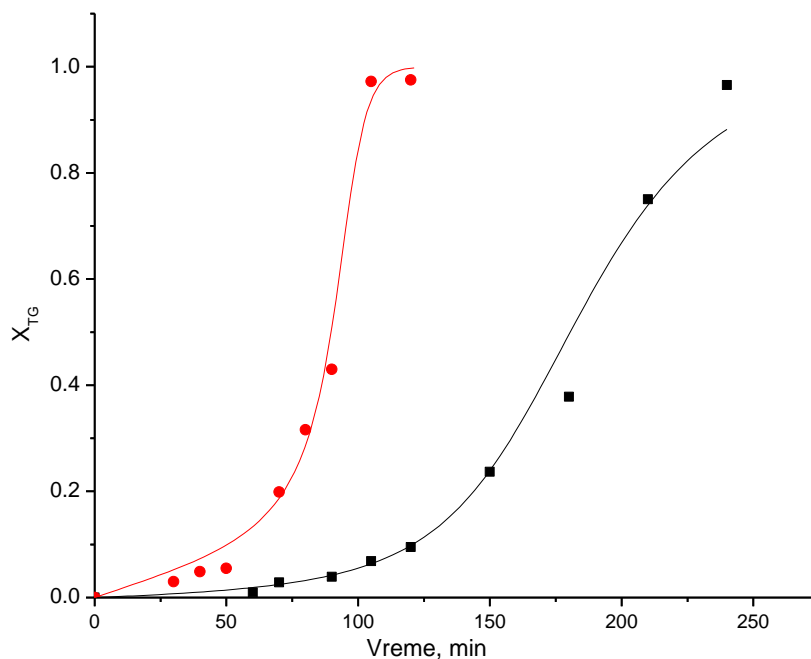
Iz rezultata se može zaključiti da intenzitet mešanja ima značajan uticaj na brzinu metanolize, što ukazuje na činjenicu da brzina procesa zaista u velikoj meri zavisi od brzine prenosa mase. Potpuna konverzija postiže se već nakon 105 min pri mešanju od 1000 min⁻¹ dok je pri 300 min⁻¹ potrebno 240 min. Sigmoidni oblik krive promene sadržaja MEMK sa vremenom vidi se u oba slučaja i ukazuje na postojanje promene mehanizma koji određuje brzinu procesa, kao što je već ranije objašnjeno. Prema Boocock i sar. (1996), čak i pri snažnom mešanju reakcione smeše postoje značajna maseno-prenosna ograničenja. Prenos mase u sistemu tečno–tečno odnosno

metanol–ulje je u vezi sa veličinom kapi dispergovane faze, u ovom slučaju metanola. Pri većoj brzini mešanja sitnjenje kapi metanola je efikasnije i brže od koalescencije kapi, pa dolazi do smanjenja srednje vrednosti veličine kapi, što dovodi do povećanja specifične međufazne površine, a ovo utiče na veću brzinu prenosa mase TG iz mase ulja prema graničnoj površini sa metanolom. Veličina kapi dispergovane faze smanjuje se i sa napredovanjem reakcije metanolize do konačne minimalne vrednosti na kojoj se disperzija stabilizuje usled stvaranja malih količina površinski aktivnih supstanci MG i DG, koji tako podstiču stvaranje velike međufazne površine između dve tečne faze. Slike 21 i Tabela 11 potvrđuju zaključak da formiranje čak i malih količina DG i MG u reakcionoj smeši utiče na povećanje brzine procesa.

Za analizu zavisnosti brzine procesa i kinetičkih parametara od brzine mešanja korišćena je predložena jednačina (42) koja pretpostavlja da je ukupan zapreminski koeficijent prenosa mase, $k_{mt,TG}$, koji zavisi od specifične međufazne površine, funkcija konverzije TG. Simulacija je izvršena korišćenjem programskog paketa Polymath Educational 6.10 i vrednosti parametara modela zasnovanog na složenom mehanizmu procesa su optimizovane. Parametri modela α, β, k i $(k_{mt,TG})_0$ prikazani su u Tabeli 12, a odgovarajuće krive na Slici 22.

Tabela 12 Vrednosti kinetičkih parametara za metanolizu suncokretovog ulja pri različitom intenzitetu mešanja (Reakcioni uslovi: 60 °C, metanol:ulje=10:1, 2 mas% CaO·ZnO)

Kinetički parametri	Intenzitet mešanja, min ⁻¹	
	1000	300
k, min^{-1}	0,530	0,048
α	210	378
β	2,35	1,37
$(k_{mt,TG})_0, \text{min}^{-1}$	0,0017	0,000205
Standardna devijacija, σ	0,0481	0,0419



Slika 22 Promena stepena konverzije TG u toku reakcije metanolize suncokretovog ulja na 60 °C, pri molarnom odnosu metanol:ulje od 10:1 i količini katalizatora od 2 mas% u funkciji intenziteta mešanja izračunatih na osnovu optimalnih vrednosti kinetičkih parametara (—) i eksperimentalnih podataka (■ – 300 min⁻¹; ● – 1000 min⁻¹)

Brzina mešanja ima značajan uticaj na uvećanje brzine prenosa mase na početku procesa, ali isto tako i kada je već stvorena određena količina MEMK, MG i DG, što se vidi iz nagiba krive koja predstavlja promenu konverzije TG sa vremenom (Slika 22). To znači da povećanje intenziteta mešanja sa 300 na 1000 min⁻¹ utiče i na iskorišćenje ukupne raspoložive površine katalizatora. Primećeno je da se pri izvođenju eksperimenta sa brzinom mešanja od 300 min⁻¹ određena masa katalizatora nalazila na dnu reaktora, što znači da nije bila iskorišćena, dok to nije zapaženo kada je intenzitet mešanja bio 1000 min⁻¹.

Iz proračuna otpora prenosu mase (Tabela 13) može se videti da pri intenzivnijem mešanju (1000 min⁻¹) nastaju fine kapi dispergovane faze i disperzija metanol–ulje je stabilizovana njihovim formiranjem. Srednji Sauter-ov prečnik kapi d_{32} može se izračunati na osnovu jednačine (33) iz koje se vidi zavisnost veličine kapi od brzine mešanja, n . Pri povećanju intenziteta mešanja sa 300 na 1000 min⁻¹ srednji Sauter-ov prečnik kapi smanjuje se sa 3,44 na 0,82 mm.

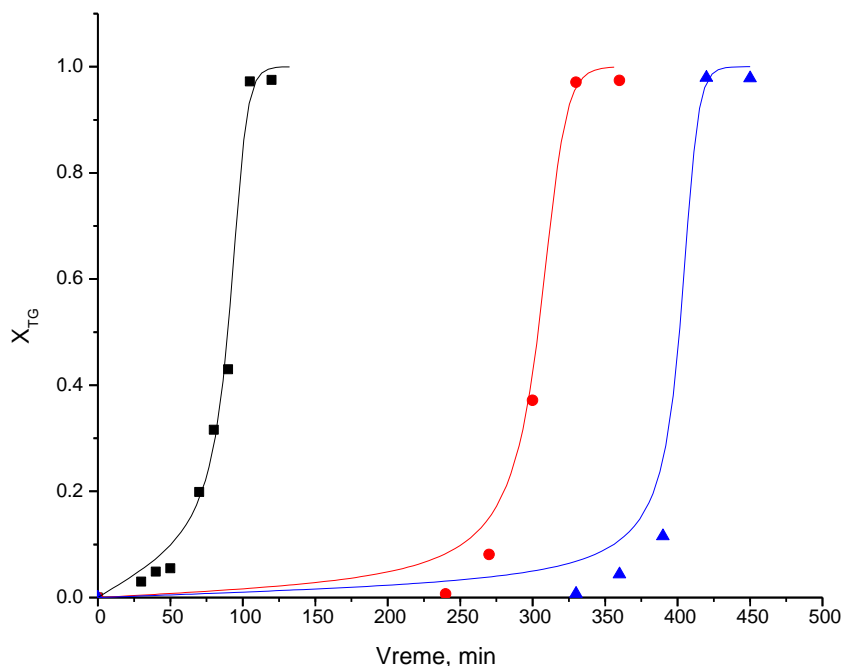
Tabela 13 Izračunate vrednosti koeficijenta prenosa mase pri različitom intenzitetu mešanja (Reakcioni uslovi: 60°C, metanol:ulje=10:1, 2 mas% CaO·ZnO)

Intenzitet mešanja, min ⁻¹	d_{32} , mm	a_0 , m ⁻¹	$k_{c,TG} \cdot 10^5$, m/min	$k_{a,TG} \cdot 10^5$, m/min	$k_{s,TG}$, m/min	$(k_{mt,TG})_0$, min ⁻¹
300	3,44	523,1	0,88	8,95	0,022	$1,94 \cdot 10^{-4}$
1000	0,81	2232,1	2,13	38,2	0,022	0,0033

Teorijska analiza i proračun pokazuju da srednji Sauter-ov prečnik od 0,81 mm dovodi do skoro 4 puta veće vrednosti specifične međufazne površine u odnosu na vrednost dobijenu kada je intenzitet mešanja iznosio 300 min⁻¹ što utiče i na povećanje ukupnog zapreminskog koeficijenta prenosa mase na početku procesa metanolize. Izračunata vrednost $(k_{mt,TG})_0$ nešto je veća od vrednosti koja je određena iz simulacione krive (Tabela 12), ali svakako se može zaključiti da sa povećanjem brzine mešanja sigurno dolazi do smanjenja veličine kapi dispergovane faze, tj. metanola, odnosno do povećanja specifične međufazne površine i bržeg prenosa mase TG, pa se početni, spori period procesa skraćuje sa oko 110 na 50 minuta, kada nakon određenog stepena konverzije TG dolazi do brzog povećanja ukupne brzine procesa.

4.2.5.2 Uticaj količine katalizatora na brzinu metanolize

Promena stepena konverzije sa vremenom za različite količine katalizatora (0,5; 1 i 2% u odnosu na masu ulja), pri istim uslovima reakcije (60 °C, metanol:ulje = 10:1 i 1000 min⁻¹) prikazana je na Slici 23.



Slika 23 Uticaj količine katalizatora na konverziju TG u toku reakcije metanolize suncokretovog ulja na 60 °C, pri molarnom odnosu metanol:ulje od 10:1 i brzini mešanja od 1000 min⁻¹; (—) simulacione krive izračunate na osnovu optimalnih vrednosti kinetičkih parametara; eksperimentalni podaci (■ – 2 mas%; ● – 1 mas%; ▲ – 0,5 mas% katalizatora)

U sva tri slučaja može se videti da postoji karakterističan vremenski period u kom konverzija TG dostiže 10–15% nakon kog počinje vrlo brza metanoliza. Ovaj početni period je utoliko kraći što je količina katalizatora u reakcionoj smeši veća. Za sistem sa 2 mas% katalizatora u odnosu na masu ulja ovaj karakteristični period iznosi 50–60 min, sa 1 mas% katalizatora oko 270 min, a sa 0,5 mas% oko 380 min. Nakon ovog perioda počinje brz proces metanolize čije je vremensko trajanje približno isto bez obzira na upotrebljenu količinu katalizatora. Tako se konverzija TG od 10–15% do skoro 97% ostvaruje za oko 60–65 min. S obzirom na to da je brzina mešanja ista u sva tri slučaja, kao i da su isti ostali reakcioni uslovi, ovi se rezultati mogu objasniti uzimajući u obzir dva moguća uticaja. Prvi je da veća količina čvrste faze dodatno svojim prisustvom utiče na brže sitnjenje kapi, a drugi da ukupna površina katalizatora na kojoj se odigrava reakcija tokom perioda kada se ostvaruje vrlo brza metanoliza, nema značajnijeg uticaja na brzinu procesa, pa je brzina metanolize definisana zapravo postignutom međufaznom površinom između ulja i metanola.

Određene su optimalne vrednosti kinetičkih parametara sa kojima su minimalne vrednosti standardne devijacije između simulacione krive i eksperimentalno dobijenih podataka i one su prikazane u Tabeli 14.

Tabela 14 Vrednosti parametara modela za metanolizu suncokretovog ulja sa različitom količinom katalizatora (reakcioni uslovi: 60 °C, metanol:ulje = 10:1, brzina mešanja 1000 min⁻¹)

Parametar	Količina katalizatora, mas%		
	2	1	0,5
k, min^{-1}	0,53	0,53	0,53
α	210	1300	3600
β	2,35	2,01	2,28
$(k_{mt,TG})_0, \text{min}^{-1}$	0,0017	0,00015	0,00010
$k_{mt,TG}$ za $x_{TG} = 0,1$	0,0033	0,0021	0,0020
a/a_0 za $x_{TG} = 0,1$	2	14	20
$k_{app,0}$	0,0017	0,00015	0,00010
k_{app} za $x_{TG} = 0,1$	0,0033	0,0021	0,0020
k_{app} za $x_{TG} = 0,9$	0,183	0,122	0,185
σ	0,0481	0,0530	0,0766

Prividna konstanta brzine reakcije, k_{app} , zavisi od otpora prenosu mase i otpora hemijskoj reakciji na površini katalizatora. Predloženi model pretpostavlja da samo parametri $(k_{mt,TG})_0$, α i β mogu zavisiti od količine katalizatora u reakcionoj smeši. Najbolje slaganje simulacione krive sa eksperimentalnim podacima postiže se kada se $(k_{mt,TG})_0$ smanjuje sa smanjenjem upotrebljene količine katalizatora, dok se α povećava, a β ostaje praktično isto. Smanjenje $(k_{mt,TG})_0$ za manje količine katalizatora rezultat je manje vrednosti međufazne površine metanol–ulje na početku procesa. Više vremena je potrebno za formiranje kritične količine DG i MG koji su odgovorni za formiranje velike međufazne površine neophodne za brži prenos mase TG iz mase ulja u metanolnu fazu. Može se videti da je kinetički parametar α u direktnoj vezi sa vremenom formiranja kritičnih količina MG i DG. Manja količina katalizatora vodi povećanju vrednosti parametra α , kada se konverzija TG od 10% (tj. kada je $x_{TG} = 0,1$) uzme kao kritična vrednost, razlika između vrednosti koeficijenta prenosu mase $k_{mt,TG}$

je mnogo manja od razlike između vrednosti $(k_{mt,TG})_0$ (Tabela 14). Može se zaključiti da je u prisustvu manje količine katalizatora u reakcionoj smeši potrebno određeno vreme za dostizanje kritične konverzija TG, ali i da je duži početni period metanolize praćen većim povećanjem međufazne površine između metanola i ulja (a/a_0 za $X = 0,1$, Tabela 14).

Na osnovu eksperimentalnih podataka, kao i rezultata simulacije, konstanta brzine reakcije, k , ima istu vrednost u svim slučajevima jer je nagib za sve eksperimentalne krive zavisnosti stepena konverzije TG od vremena praktično identičan. Eksperimentalni podaci pokazuju da se promena konverzije TG od 10% do 97–98% realizuje za 60–65 min bez obzira na to da li je metanoliza izvedena sa 2, 1 ili 0,5% katalizatora. Ovi rezultati pokazuju da je neophodno postići skoro istu vrednost prividne konstante brzine, k_{app} , pre nego što započne period brze metanolize (Tabela 14).

Sve ovo dokazuje polaznu pretpostavku da, za postizanje takozvanog “autokatalitičkog” efekta i velikog povećanja ukupne brzine metanolize za kratak vremenski period, reakciona smeša mora da sadrži male količine MG i DG, koji pospešuju povećanje međufazne površine između metanola i ulja na početku procesa. Kombinacija parametara α i β , preciznije povećanje samo parametra α (parametar β se može smatrati konstantnim), kao i smanjenje parametra $(k_{mt,TG})_0$ može rezultovati istom vrednošću prividne konstante za eksperimente izvedene sa 2, 1 i 0,5% katalizatora. Proračun konverzije TG sa vremenom (simulacija eksperimentalnih podataka) pokazuje da postoji ista sigmoidna promena prividne konstante brzine procesa sa vremenom, samo je ona ograničena na duži vremenski period ukoliko se koristi manja količina katalizatora za metanolizu.

Količina katalizatora direktno utiče na otpor prenosu mase ka katalizatoru kroz parametar a_s – međufaznu površinu tečno–čvrsto, koja je manja kada je količina katalizatora u smeši manja. Međutim, otpor prenosu mase iz tečne faze, odnosno metanola, prema čvrstoj fazi tj. katalizatoru je malo veći kada se koristi manja količina katalizatora zbog manje površine raspoložive za odigravanje metanolize. Optimizacija kinetičkih parametara pokazala je da otpor prenosu mase kada se koristi 0,5% katalizatora treba da bude još veći, što je uglavnom posledica početne vrednosti međufazne površine metanol–ulje (Tabela 14). Zbog toga je i korelacija za

izračunavanje srednjeg Sauter-ovog prečnika kapi u sistemu tečno–tečno (jednačina 33) morala biti korigovana tako da sadrži i član koji se odnosi na maseni procenat katalizatora, kako bi mogla da se koristi i za sistem tečno–tečno–čvrsto. Na osnovu izračunate vrednosti parametra $(k_{mt,TG})_0$ može se zaključiti da će prisustvo 2% katalizatora uzrokovati veću početnu vrednost međufazne površine metanol-ulje od vrednosti dobijene kada je količina katalizatora u smeši iznosila 0,5%. Koeficijenti prenosa mase TG do površine katalizatora i vrednosti d_{32} , a_0 , a_s , prikazani su u Tabeli 15.

Tabela 15 Proračun $(k_{mt,TG})_0$ za eksperimente izvedene sa različitom količinom katalizatora (Reakcioni uslovi: 60 °C, metanol:ulje = 10:1, brzina mešanja 1000 min⁻¹)

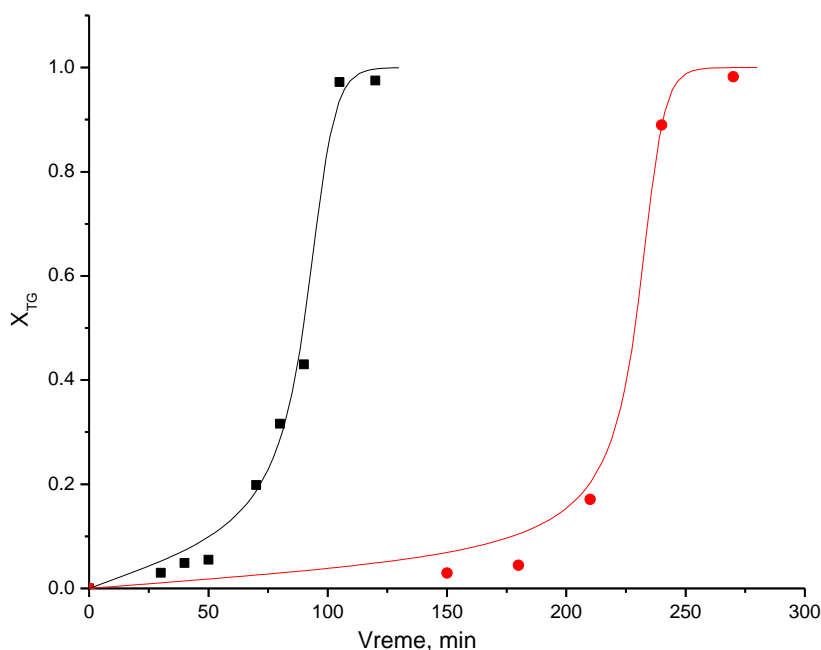
Masa katalizatora, %	d_{32} , mm	a_0 , m ⁻¹	a_s , m ⁻¹	$k_{c,TG} \cdot 10^5$, m/min	$k_{d,TG} \cdot 10^5$, m/min	$k_{s,TG}$, m/min	$(k_{mt,TG})_0$, min ⁻¹
2	0,82	2232,1	40300	2,13	38,2	0,022	0,0033
1	3,6	498,1	20043	2,13	8,55	0,022	$1,8 \cdot 10^{-4}$
0,5	5,0	358,7	10021	2,13	6,16	0,022	$9,41 \cdot 10^{-5}$

Kao što se može videti, izračunate vrednosti $(k_{mt,TG})_0$ (Tabela 15) i vrednosti dobijene korišćenjem simulacione krive (Tabela 14) veoma su bliske, što potvrđuje pretpostavku da početna međufazna površina između metanola i ulja, odnosno srednji Sauter-ov prečnik kapi, mora biti korigovan jednačinom (32) koja uzima u obzir prisustvo čvrste faze u reakcionoj smeši.

4.2.5.3 Uticaj molarnog odnosa metanol–ulje na brzinu metanolize

Povećanjem molarnog odnosa metanol–ulje povećava se i brzina metanolize. Međutim, i ovde postoji karakterističan period do postizanja kritične konverzije TG, koja iznosi oko 10%, nakon kog brzina metanolize postaje slična bez obzira na odnos metanola i ulja. Utvrđeno je da, kada je molarni odnos metanola i ulja 10:1, trenutak kada počinje brza metanoliza iznosi oko 50–60 min od početka procesa, a skoro potpuna konverzija TG ostvaruje se 40–45 min nakon toga. Kada je molarni odnos 6:1, intenzivna metanoliza počinje nakon 200 min i završava se posle 60–70 min (Slika 24).

Molarni odnos metanola i ulja utiče na brzinu prenosa mase jer je udeo dispergovane faze, odnosno metanola, φ , u reakcionoj smeši promenjen, a samim tim i specifična međufazna površina između ulja i metanola. Znajući da otpor prenosu mase kroz metanolnu fazu kontroliše ukupnu brzinu prenosa mase, udeo metanola u reakcionoj smeši uključen je i u korelaciju za proračun veličine kapi (jednačina 33). Pri molarnom odnosu 10:1 i 6:1 udeo dispergovane faze iznosi 30% i 18%, redom. Zbog toga je logično pretpostaviti da odnos metanol:ulje utiče pretežno na prenos mase i samo veoma malo na brzinu hemijske reakcije na površini katalizatora. Na osnovu ove pretpostavke izvršena je simulacija korišćenjem Polymath programskog paketa i definisani su optimalni parametri za molarni odnos 6:1 (60 °C, 1000 min⁻¹ i 2 mas% katalizatora): $k = 0,53 \text{ min}^{-1}$, $(k_{mt,TG})_0 = 0,00036 \text{ min}^{-1}$, $\alpha = 1175$ i $\beta = 2,49$. Standardna devijacija iznosi 0,035.



Slika 24 Uticaj molarnog odnosa metanol–ulje na konverziju TG u toku reakcije metanolize suncokretovog ulja na 60 °C, pri brzini mešanja od 1000 min⁻¹ i količini katalizatora od 2 mas%; (—) simulacione krive izračunate na osnovu optimalnih vrednosti kinetičkih parametara; eksperimentalni podaci (molarni odnos metanol:ulje: ● – 6:1; ■ – 10:1)

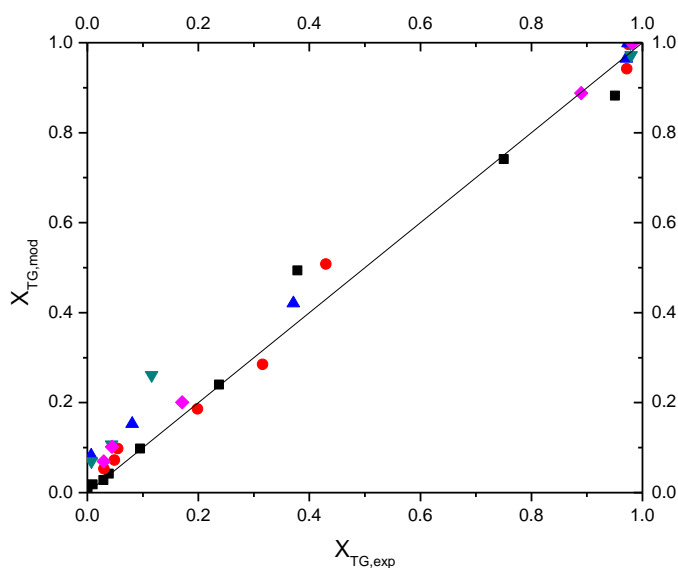
Vrednost srednjeg Sauter-ovog prečnika kapi za odnos metanola i ulja od 6:1 je 1,97 mm, specifična međufazna površina između metanola i ulja na početku procesa

metanolize je $548,3 \text{ m}^{-1}$ a otpor prenosu mase TG u metanolnoj fazi 2713 min. Ovaj otpor je mnogo veći od otpora prenosu mase TG kroz uljnu fazu i blizu površine katalizatora i određuje vrednost ukupog koeficijenta prenosa mase. Konačno, razlika između izračunate ($0,000357 \text{ min}^{-1}$) i eksperimentalno određene vrednosti ($0,00036 \text{ min}^{-1}$) jeste svega 0,8%.

Rezultati simulacije i proračuna ukazuju na to da se na početku metanolize sa molarnim odnosom metanola i ulja od 6:1, dakle u početnoj fazi procesa, uspostavlja stanje koje odgovara maloj brzini prenosa mase TG do površine katalizatora u odnosu na početnu fazu metanolize kada se koristi veći odnos metanola i ulja (10:1). Ukupna površina dispergovane faze je 4 puta manja kada odnos metanola i ulja iznosi 6:1 u poređenju sa ovom površinom kada je odnos metanola i ulja 10:1. Iako je energija koja se prenosi reakcionoj smeši mešanjem u oba slučaja praktično ista, specifični utrošak energije računat po zapremini dispergovane faze je veći kada je molarni odnos metanola i ulja manji. To znači da samo na početku procesa energija utrošena za mešanje faza nije dovoljna za fino dispergovanje metanola u uljnoj fazi. Razlika u veličini kapi metanola dovodi, takođe, do razlike u početnoj brzini metanolize, što traje sve dok se u reakcionoj smeši počnu da stvaraju sasvim male količine DG i MG koji deluju kao površinski aktivne materije. Treba istaći da se vrlo slična vrednost prividne konstante brzine dobija za konverziju TG od približno 10% bez obzira na to da li molarni odnos metanola i ulja iznosi 6:1 ili 10:1. Međutim, pri odnosu od 6:1, kao posledica formirane manje početne međufazne površine, neophodno je duže vreme za postizanje konverzije TG od 10%.

4.2.5.4 Poređenje eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti konverzije TG

Korelacija između eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti konverzije TG za metanolizu suncokretovog ulja pri različitim hidrodinamičkim uslovima prikazana je na Slici 25. Vrednost standardne devijacije za sve eksperimentalne podatke iznosi 0,049. Ovi rezultati pokazuju da između predloženog kinetičkog modela i eksperimentalnih rezultata postoji dosta dobro slaganje.



Slika 25 Poređenje vrednosti stepena konverzije određenih eksperimentalno i izračunatih na osnovu predloženog modela pri različitim hidrodinamičkim uslovima. Simboli: ■ – 300 min⁻¹, 2 mas% kat, 10:1; ● – 1000 min⁻¹, 2 mas% kat, 10:1; ▲ – 1000 min⁻¹, 1 mas% kat, 10:1; ▼ – 1000 min⁻¹, 0,5 mas% kat, 10:1 i ◆ – 1000 min⁻¹, 2 mas% kat, 6:1

4.2.6 Poređenje predloženog modela sa kinetičkim modelima heterogeno katalizovane metanolize u literaturi

U literaturi su za opisivanje kinetike heterogeno katalizovane metanolize u šaržnom reaktoru korišćeni različiti modeli, pri čemu je najveći broj istraživača koristio jednostavan model kinetike reakcije pseudo-prvog reda. S obzirom na to da je u metanolizi suncokretovog ulja katalizovanoj CaO·ZnO utvrđena sigmoidna zavisnost prinosa MEMK sa vremenom, što ukazuje na reakciju sa promenljivim mehanizmom, model pseudo-prvog reda se ne može primeniti. To se može videti i na osnovu Slike 17 gde zavisnost $-\ln(1 - x_{TG})$ od vremena nije pravolinijska, što se pre svega odnosi na analizu podataka na nižim temperaturama (60 i 70 °C). Na višim temperaturama model reakcije prvog reda se i može primeniti, ali odstupanje u početnom periodu je veće, što potvrđuje pretpostavku da prenos mase igra značajnu ulogu i kada se metanoliza izvodi na višim temperaturama.

Veoma mali broj modela obuhvata i prenos mase i brzinu hemijske reakcije (Tabela 16), a prvi takav su za opisivanje kinetike metanolize ulja suncokreta katalizovane CaO predložili Veljković i sar. (2009). I prenos mase i brzina hemijske

reakcije prate kinetiku prvog reda, a ovaj model su, takođe, koristili Stamenković i sar. (2010) i Deshmane i Adewuyi (2013) za metanolizu u prisustvu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{OH})_2$, redom. Međutim, nedostatak predloženog kinetičkog modela je to što se on može uspešno primeniti samo u početnom periodu ($k_{app} = k_{mt,TG}$) i kasnijem periodu reakcije ($k_{app} = k$), i tada dobro opisuje promene stepena konverzije TG sa vremenom i daje dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima, ali ne i u periodu procesa u kom brzina metanolize počinje brzo da se povećava.

Model Liu i sar. (2010) dosta je komplikovaniji i zapravo se sastoji od dva modela—'heterogeni tečno-tečno-čvrsto' u početnom periodu procesa i 'tečno-čvrsto' u kasnijem periodu metanolize, kada prinos MEMK pređe 55%. Prvi model obuhvata otpore prenosu mase preko koeficijenata prenosa mase koji se računaju, a međufazna površina između metanola i ulja, masa uljne faze i koeficijent raspodele TG između metanolne i uljne faze su funkcija prinosa biodizela. Korelacije su dobijene empirijski, na osnovu eksperimentalnih podataka za date reakcione uslove.

Kinetika metanolize sirovog ulja soje katalizovane Mg-metoksidom opisana je modelom koji se, u stvari, sastoji od 3 jednačine (Huang i sar., 2009): 1. za početni period reakcije kada maseno-prenosna ograničenja određuju brzinu; 2. nepovratna reakcija pseudo-drugog reda u fazi brze metanolize i 3. povratna reakcija pseudo drugog reda u blizini ravnoteže.

Može se zaključiti da su istraživači koji su u modelovanje kinetike heterogeno katalizovane metanolize uključili i uticaj otpora prenosu mase uglavnom delili proces na dva ili više perioda pri čemu se za svaki od njih koristi druga korelacija (Huang i sar., 2009; Liu i sar., 2010) ili koristili model koji ne opisuje najbolje prelazni period procesa u kom brzina metanolize počinje brzo da se uvećava (Stamenković i sar., 2010; Veljković i sar., 2009).

Za razliku od ostalih modela koji su ili previše jednostavni i ne obuhvataju prenos mase (npr. model nepovratne reakcije prvog reda) ili za promenu sastava reakcione smeše sa vremenom koriste više različitih korelacija, Miladinović i sar. (2014) su predložili model koji je dao dosta dobro slaganje tokom celog procesa metanolize. Pretpostavka ovih autora je da je autokatalitičko ponašanje procesa metanolize prouzrokovano povećanjem koncentracije MEMK koje povećavaju mešljivost ulja i metanola i na taj način povećavaju specifičnu međufaznu površinu

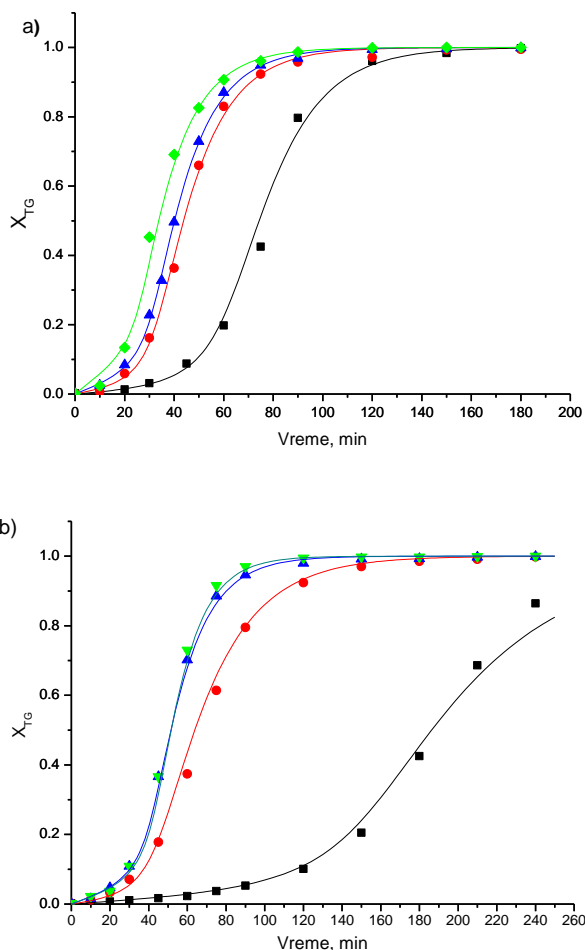
između ulja i metanola. Time prolazak čestica katalizatora kroz ovu međufaznu površinu postaje češći povećavajući dostupnost aktivnih centara katalizatora a time i brzinu prenosa mase TG. Dakle, maseno-prenosna ograničenja povezana su sa malom dostupnom aktivnom površinom katalizatora. Pretpostavljen je model reakcije nultog reda pri visokim koncentracijama TG, tj. u početnom periodu metanolize, i prvog reda pri niskim koncentracijama TG u kasnijem periodu reakcije. Takođe, autori smatraju da se reakcija na površini katalizatora odvija po LH mehanizmu, tj. dolazi i do adsorpcije TG. To je nešto drugačije tumačenje od predloženog u ovoj tezi po kom do povećanja specifične međufazne površine sa napretkom metanolize dolazi prvenstveno zbog nastajanja međuproizvoda reakcije MG i DG. Ova površinski aktivna jedinjenja, zbog toga povećavaju brzinu prenosa mase TG, a reakcija se odvija po ER mehanizmu.

Tabela 16 Kinetički modeli korišćeni za opisivanje heterogeno katalizovane metanolize koji obuhvataju i prenos mase

Katalizator	Model	k, min^{-1}	$k_{mt,TG}, \text{min}^{-1}$	Referenca	
CaO		0,07	0,0006–0,0064	Veljković i sar. (2009)	
Ca(OH) ₂	$\frac{dx_{TG}}{dt} = k_{app} \cdot (1 - x_{TG}) = \frac{k \cdot k_{mt,TG}}{k_{mt,TG} + k} \cdot (1 - x_{TG})$	0,021–0,077	0,0004–0,0021	Stamenković i sar.(2010)	
Ca(OCH ₃) ₂		0,024–0,051	0,00249–0,00409	Deshmane i Adewuyi (2013)	
CaO, Ca(OCH ₃) ₂ , Ca(OCH ₂ CH ₃) ₂ SrO	$-\frac{d(1 - Y_{MEMK})}{dt} = \frac{1/\varphi_{ulja}}{\frac{1}{a \cdot k_{d,TG}} + \frac{1}{a_s \cdot m_{TG} \cdot k_{s,TG}} + \frac{1}{a_s \cdot m_{TG} \cdot k_{hetero}}}$ za $Y_{FAME} > 55\%$: $Y_{FAME} = 1 - (1 - Y_{FAME}) \cdot e^{(-3600k(t-t_0))}$			Liu i sar. (2010)	
Mg(OCH ₃) ₂	$\frac{dY_{MEMK}}{dt} = \begin{cases} k_c a \cdot (1 - Y_{MEMK}) & (\text{za } 0 - t_1) \\ k_2 c_{TG0} \cdot (1 - Y_{MEMK})^2 & (\text{za } t_1 - t_2) \\ k_2^+ c_{TG0} \cdot (1 - Y_{MEMK}) \cdot (m - 3Y_{MEMK}) - 3k_2^- \cdot c_{TG0} \cdot Y_{MEMK}^2 & (\text{za } t_2 - \infty) \end{cases}$	k_2	$k_2^+ \cdot 10^3$	$k_2^- \cdot 10^4$	Huang i sar. (2009)
		L/(mol·h·g _{kat})			
		0,0628	3,3481	0,5754–	
		–	–	1,4429	
		$k_{mt,TG} \cdot 10^2, 1/\text{h} \cdot \text{g}_{\text{kat}}$			
		4,2145–7,5102			
CaO (negašeni kreč)	$\frac{dx_{TG}}{dt} = k_m \frac{(1 - x_{TG}) \cdot (c_{R0} + 3 \cdot c_{TG0} \cdot x_{TG})}{K + c_{TG0} \cdot (1 - x_{TG})}$	$k, \text{dm}^6/\text{mol}^2\text{min}$		Miladinović i sar. (2014)	
		0,045			
CaO·ZnO	$\frac{dx_{TG}}{dt} = \frac{k \cdot (k_{mt,TG})_0 [1 + \alpha(x_{TG})^\beta]}{k + (k_{mt,TG})_0 [1 + \alpha(x_{TG})^\beta]} \cdot (1 - x_{TG})$	k, min^{-1}	$k_{mt,TG}, \text{min}^{-1}$	ova teza	
		0,048–0,53	0,000205–0,0326		

4.2.7 Primena predloženog kinetičkog modela za opisivanje kinetike metanolize suncokretovog ulja katalizovane CaO i Ca(OH)₂

Za verifikaciju valjanosti modela predloženog u ovoj tezi, analizirani su eksperimentalni rezultati metanolize suncokretovog ulja katalizovane CaO (Veljković i sar., 2009) i Ca(OH)₂ (Stamenković i sar., 2010). Na Slici 26 prikazane su promene stepena konverzije TG sa vremenom izračunate na osnovu modela predloženog u ovoj tezi i upoređene sa eksperimentalnim vrednostima, a parametri modela i vrednosti standardne devijacije prikazani su u Tabeli 17. Vidi se da predloženi model dobro opisuje kinetiku metanolize katalizovanu CaO i Ca(OH)₂.



Slika 26 Promena stepena konverzije TG u toku metanolize suncokretovog ulja katalizovane a) CaO (Veljković i sar., 2009) i b) Ca(OH)₂ (Stamenković i sar., 2010) na 60 °C, pri molarnom odnosu metanol:ulje od 6:1, 900 min⁻¹ i količini katalizatora od: (■ – 1%; ● – 2,5%; ▲ – 5% i ▼ – 10%); (—) simulacione krive izračunate na osnovu optimalnih vrednosti kinetičkih parametara; eksperimentalni podaci (simboli)

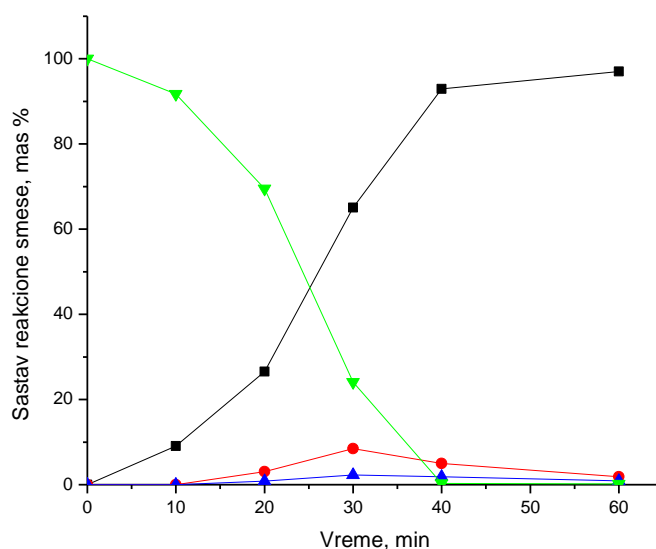
Tabela 17 Vrednosti parametara modela za metanolizu suncokretovog ulja katalizovanu CaO (Veljković i sar., 2009) i Ca(OH)₂ (Stamenković i sar., 2010)

Katalizator	Količina katalizatora, %	<i>k</i>	<i>k_{mt,0}</i>	<i>α</i>	<i>β</i>	<i>σ</i>
CaO (Veljković i sar., 2009)	1	0,07	0,0006	440	1,5	0,0292
	2,5	0,07	0,0015	445	1,68	0,0192
	5	0,07	0,0031	455	2,20	0,0099
	10	0,07	0,0064	495	2,85	0,0238
Ca(OH)₂ (Stamenković i sar., 2010)	1	0,021	0,0004	380	1,75	0,0268
	2,5	0,042	0,0009	430	1,55	0,0234
	5	0,064	0,0022	405	2,1	0,0147
	10	0,077	0,0021	405	2,1	0,0194

4.3 Metanoliza korišćenog biljnog ulja (KBU)

4.3.1 Uticaj polazne sirovine na brzinu metanolize

Brzina heterogeno katalizovane metanolize KBU mnogo je veća od metanolize svežeg ulja i dok je za postizanje prinosa MEMK od preko 96% u metanolizi svežeg ulja na 60 °C bilo potrebno 240 min (Slika 14), u slučaju metanolize KBU to je ostvareno već posle 60 min (Slika 27). Uticaj prenosa mase TG na samom početku procesa može se videti i u slučaju metanolize KBU, ali je veoma mali i ovaj početni period traje znatno kraće.



Slika 27 Promena sastava reakcione smeše u toku reakcije metanolize korišćenog ulja na 60 °C, pri molarnom odnosu metanol:ulje 10:1 i sa 2 mas% CaO·ZnO katalizatora (■ – MEMK; ● – MG; ▲ – DG i ▼ – TG)

Mnogo brža reakcija može se objasniti različitim sastavom polazne sirovine (Tabela 6). Tokom termičke obrade na visokim temperaturama (160–200 °C) biljna ulja podležu različitim fizičkim i hemijskim promenama (Enweremadu i Mbarawa, 2009). Osim fizičkih promena u vidu povećanja viskoznosti i specifične toplote i promene boje i površinskog napona, dolazi do hemijskih reakcija koje rezultuju povećanjem sadržaja SMK, nastajanjem ugljovodonika, formiranjem peroksida koji dalje daju različita jedinjenja kao što su aldehidi, ketoni i dr. (Kulkarni i Dalai, 2006; Maddikeri i sar., 2012). Pri prženju hrane koja sadrži vodu dolazi do delimične hidrolize TG pri čemu

nastaju i male količine MG, DG i SMK (Maddikeri i sar., 2012). Kidanje dvostrukih i trostrukih veza vodi formiranju TG koji sadrže masne kiseline sa kraćim lancima ugljenikovih atoma i različitih drugih produkata (Alireza i sar., 2010; Cvengroš i Cvengrošová, 2004; Houhoula i sar., 2002).

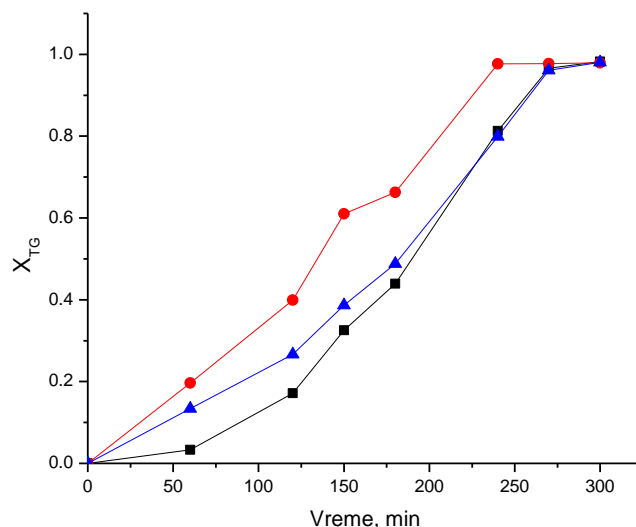
S obzirom na to da i pored prisustva SMK u KBU, za koje je poznato da imaju negativan efekat na brzinu metanolize, rezultati pokazuju da je metanoliza KBU bila brža od metanolize svežeg ulja, neophodno je prvo proveriti uticaj SMK na brzinu metanolize. Za proveru ovog uticaja, izvedena je metanoliza suncokretovog ulja kome je dodata oleinska kiselina, od 1,27%, koliko se SMK nalazi u KBU (Tabela 6) korišćenom u eksperimentalnom delu ovog rada. Dobijeni rezultati pokazali su da je metanoliza ovakvog ulja bila znatno sporija i posle 4 h količina SMK se smanjila na 0,13%, a u tom trenutku MEMK još uvek nisu bili formirani. To pokazuje da se 90% oleinske kiseline zapravo adsorbovalo i blokiralo aktivne centre katalizatora dovodeći do veoma spore metanolize TG. Isti eksperiment sa dodatkom oleinske kiseline izveden je i sa KBU i ponovo je reakcija bila nešto sporija i prinos MEMK posle 4h iznosio je svega 33%, potvrđujući činjenicu da prisustvo SMK ima negativan uticaj na brzinu metanolize.

Prema Kouzu i sar. (2008b), prisustvo vode u polaznoj sirovini do vrednosti od 1000 ppm ima pozitivan uticaj na prinos biodizela kada se kao katalizator u reakciji metanolize koristi CaO. Voda verovatno povećava mobilnost reaktanata ka površini katalizatora. Liu i sar. (2008a) utvrdili su da mala količina vode može da poboljša katalitičku aktivnost CaO i utiče na ubrzanje reakcije transesterifikacije, ali to se dešava kada je koncentracija vode 2,03%, dok je sa 0,84% vode (8400 ppm) uticaj zanemarljiv. Količina vode koja je određena u suncokretovom i korišćenom ulju iznosila je 0,07 i 0,03% (700 i 300 ppm), redom (Tabela 6). Tako mala razlika između sadržaja vode u KBU i suncokretovom ulju nije značajna za upadljivo različite brzine metanolize.

Analiza masno kiselinskog sastava TG u svežem i korišćenom ulju pokazala je da KBU sadrži veće količine masnih kiselina kraćeg lanca, kao što je palmitinska kiselina (26,84% u KBU i 7,01% u suncokretovom ulju). Iako u literaturi postoje i podaci koji govore o tome da dužina ugljovodoničnog lanca masnih kiselina koje ulaze u sastav TG nema uticaja na brzinu metanolize (Asakuma i sar., 2009), takođe je pokazano i da je katalitička aktivnost veća kada je korišćeno ulje koje sadrži više

masnih kiselina kraćeg lanca (Abreu i sar., 2004). Brzina transesterifikacije katalizovane čvrstim kiselinama smanjuje se sa povećanjem dužine alkil lanca, što je objašnjeno ne samo sternim smetnjama, već i odbijanjem između nepolarnih alkil lanaca i molekula metanola (Martín Alonso i sar., 2009a). TG koji u svom sastavu imaju masne kiseline sa manjim brojem C atoma reaguju brže od onih čije masne kiseline imaju veći broj C atoma, formirajući odgovarajuće DG i MG, kao i MEMK. Kada dođe do nastajanja estara i malih količina DG i MG, oni se rastvaraju u ulju i u metanolu, ponašajući se kao zajednički rastvarači. Time doprinose boljoj disperziji uljne i metanolne faze. Tokom procesa metanolize odvija se kompleksan fazni prelaz i sastav smeše menja se sa konverzijom TG. Početak metanolize se može opisati kontaktom dve tečne faze (metanol i ulje) koje se praktično ne mešaju, da bi na kraju metanolize reakcionu smešu činile ponovo dve organske faze koje se ne mešaju ili se slabo mešaju. Jedna je glicerolno–metanolna faza, dok drugu fazu čini uglavnom MEMK (Glišić i Skala, 2010). Tokom ovakvog faznog prelaza prisustvo malih koncentracija DG i MG formiranih u početnom periodu metanolize igra ulogu površinski aktivnih supstanci i vodi formiranju vrlo malih kapi dispergovane faze, smanjujući tako otpor prenosu mase.

Da bi se proverio uticaj površinski aktivnih jedinjenja (MG i DG), kao i MEMK, na brzinu metanolize, izvedena su dva eksperimenta metanolize suncokretovog ulja kome je dodat metil estarski sloj (10% računato na masu ulja) iz prethodne reakcije. U prvom eksperimentu sastav metil estarskog sloja bio je sledeći: MEMK 45,45%, MG 4,11%, DG 2,13% i TG 48,31%, a u drugom eksperimentu: MEMK 98,95%, MG 0,27%, DG 0,38% i TG 0,40%.



Slika 28 Promena stepena konverzije TG u zavisnosti od vremena u toku metanolize suncokretovog ulja bez i sa dodatkom metil estarskog sloja (■ – osnovna reakcija; ● – 10% metil estarskog sloja sastava: MEMK 45,45%, MG 4,11%, DG 2,13% i TG 48,31%; ▲ – 10% metil estarskog sloja sastava: MEMK 98,95%, MG 0,27%, DG 0,38% i TG 0,40%)

Kao što se sa Slike 28 može videti, dodatak metil estarskog sloja u oba slučaja uticao je na povećanje brzine procesa, što je posebno izraženo u početnom periodu. Brža metanoliza ostvarena je kada je u reakcionoj smeši na početku procesa sadržaj MG i DG bio veći, ukazujući na to da MG i DG zaista utiču na povećanje brzine procesa metanolize, utičući pre svega na to da se period procesa koji karakterišu maseno-prenosna ograničenja praktično izgubi usled bržeg prenosa mase TG kao posledice uvećane međufazne površine metanol–uljna faza. Kao što se u Tabeli 6 može videti, KBU već sadrži male količine DG i MG koje favorizuju stvaranje stabilne emulzije ulje–metanol, što može biti razlog zapaženog povećanja ukupne brzine metanolize.

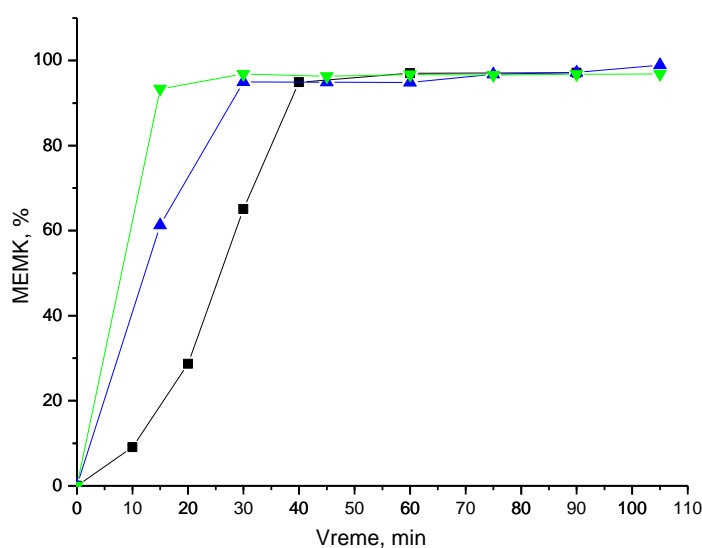
S obzirom na to da su eksperimenti pokazali da ni SMK ni voda nisu odgovorni za toliku razliku u brzini metanolize suncokretovog i korišćenog ulja, dok dodatak MG i DG suncokretovom ulju povećava brzinu reakcije, može se zaključiti da je ona posledica različitog masno kiselinskog sastava triglicerida ulja, kao i male količine MG i DG prisutne u KBU, za koje je pokazano da imaju pozitivan uticaj na brzinu metanolize (López Granados i sar., 2010).

4.3.2 Kinetika heterogeno katalizovane metanolize KBU

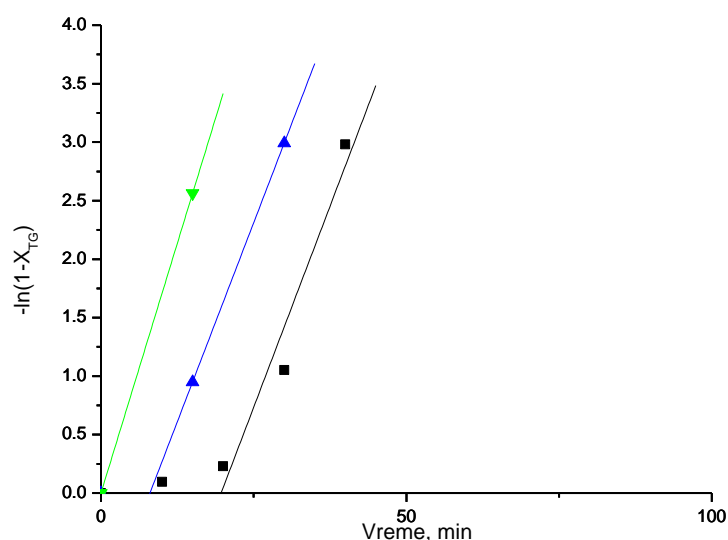
4.3.2.1 Uticaj temperature na brzinu metanolize KBU

Brzina heterogeno katalizovane metanolize KBU na svim temperaturama je mnogo veća od metanolize svežeg ulja i uticaj prenosa mase TG može se videti samo na 60 °C, a i tada je veoma mali (Slika 29).

Brzina procesa se, kao što je već rečeno, može definisati kao nepovratna reakcija prvog reda sa promenljivom vrednošću prividne konstante brzine, k_{app} , čiju vrednost zapravo određuju vrednosti koeficijenta prenosa mase, $k_{mt,TG}$, i konstante brzine hemijske reakcije, k . Vrednosti konstanti brzine reakcije izračunate su iz nagiba pravolinijske zavisnosti (Slika 30), dok su vrednosti koeficijenta prenosa mase TG određeni na osnovu predloženog modela i rezultati su prikazani u Tabeli 18.



Slika 29 Prinos MEMK u zavisnosti od vremena tokom procesa metanolize korišćenog ulja na različitim temperaturama (■ – 60 °C; ▲ – 84 °C i ▼ – 96 °C) pri molarnom odnosu metanol:ulje 10:1 i sa 2 mas% CaO·ZnO katalizatora



Slika 30 Zavisnost $-\ln(1 - x_{TG})$ od vremena za metanolizu suncokretovog ulja na ■ – 60 °C; ▲ – 84 °C i ▼ – 96 °C

Tabela 18 Vrednosti kinetičkih parametara za metanolizu KBU

$T, ^\circ\text{C}$	Eksperimentalni rezultati			Simulaciona kriva		Standardna devijacija
	k, min^{-1}	$(k_{\text{mt,TG}})_0, \text{min}^{-1}$	$(k_{\text{mt,TG}})_{\text{ave}}, \text{min}^{-1}$	α	β	σ
60	0,120	0,0038	0,311	213	1,63	0,0403
84	0,140	0,0033	0,493	308	1,08	0,0274
96	0,170	0,0038	1,664	520	0,19	0,0427

U toku procesa metanolize KBU na svim temperaturama brzina nastajanja MEMK je velika od samog početka. Poređenjem srednje vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase $(k_{\text{mt,TG}})_{\text{ave}}$ i konstante brzine reakcije za metanolizu KBU na 60–96 °C (Tabela 18), zaključuje se da na svim temperaturama otpor hemijskoj reakciji uglavnom kontroliše brzinu ukupnog procesa metanolize.

Analizom jednačina za proračun koeficijenata prenosa mase tj. parametara koji u njima figurišu, kao i odgovarajućih otpora (Poglavlje 4.2.3.1.1), može se zaključiti da su parametri koji se odnose na geometriju sistema (prečnik mešalice (D_i), zapremina kontinualne faze (V_c), snaga koju mešalica rasipa (P)) potpuno isti za metanolizu

korišćenog i suncokretovog ulja na 60 °C jer su eksperimenti izvedeni u istoj aparaturi, dok se iz Tabela 8 i 19 vidi da su i fizičke osobine svežeg i korišćenog ulja dosta slične.

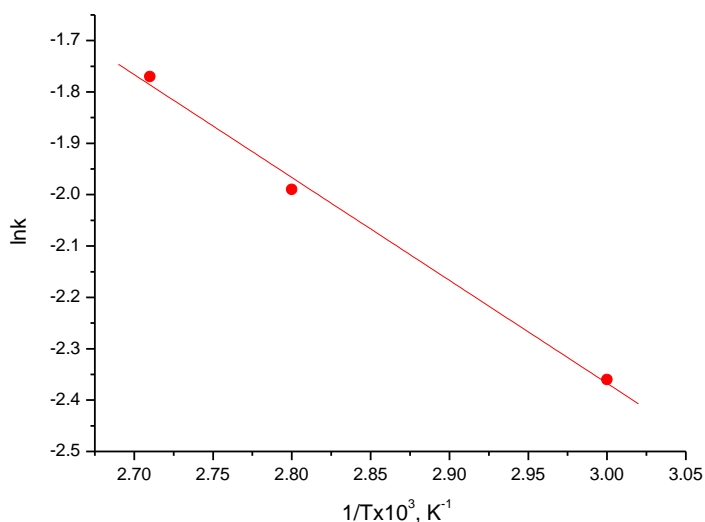
Tabela 19 Fizičke osobine korišćenog ulja

	KBU	
	60 °C	96 °C
Gustina ρ , kg/m ³	895	874
Viskoznost μ , mPa·s	19,56	9,17

Razlika koja je uočena prilikom analize uticaja sastava polazne sirovine na brzinu metanolize odnosi se na prisustvo MG, DG i SMK u KBU i u korelacijama u vezi sa određivanjem prenosa mase, tj. u jednačini (33), kroz Weber-ov broj može da se uključi promenjena vrednost površinskog napona zbog prisustva navedenih jedinjenja. Poznato je da su MG i DG površinski aktivna jedinjenja, a Shimada i Ohashi (2003) i Chen i sar. (2014) pokazali su da dodatak DG sistemu ulje-voda veoma malo utiče na međupovršinski napon, dok s druge strane dodatak 2,5% MG smanjuje vrednost napona značajno – sa skoro 30 mN/m na manje od 2 mN/m (Shimada i Ohashi, 2003). Monogliceridi sadrže liofobnu grupu koja potiče od esterifikovane masne kiseline i nalazi se u uljnoj fazi i veliku liofilnu "glavu" koja potiče od dve slobodne hidroksilne grupe u glicerinskoj osnovi i adsorbuje se na međufaznoj površini menjajući time napon na granici faza. Sapuni koji mogu nastati neutralizacijom SMK predstavljaju, takođe, površinski aktivna jedinjenja. Smanjenje međupovršinskog napona između ulja i metanola dejstvom površinski aktivnih jedinjenja, pre svega MG, olakšava formiranje sitnijih kapi, čime se povećava specifična međufazna površina i postiže brži prenos mase TG.

Kao što je i očekivano, vrednosti konstanti brzina reakcije se povećavaju sa povećanjem temperature reakcije. Energija aktivacije određena na osnovu Arenijusove jednačine (40) iz nagiba zavisnosti $\ln k$ od $1/T$ (Slika 31) iznosi 16,6 kJ/mol za metanolizu korišćenog ulja. Vrednost E_a objavljena u literaturi za homogeno bazno katalizovanu metanolizu korišćenog ulja je niska i iznosi samo 11,7 kJ/mol (Uzun i sar., 2012). Kada je u pitanju heterogeno katalizovana transesterifikacija korišćenih ulja vrednosti energije aktivacije iznosile su od 43 kJ/mol, kada je kao katalizator korišćen Zn/CaO (Kumar i Ali, 2013), do 79 kJ/mol u prisustvu CaO dobijenog žarenjem kućice

puža (Birlai sar., 2012). Može se zaključiti da se vrednost E_a određene za metanolizu korišćenog ulja u prisustvu CaO·ZnO katalizatora nalazi u okviru literaturnih rezultata i nešto je niža od E_a određene za metanolizu suncokretovog ulja koja je, kako je u prethodnom delu ovog rada navedeno, određena u iznosu od 26,5 kJ/mol. Nešto niža vrednost E_a za metanolizu korišćenog ulja pokazuje manju temperaturnu zavisnost ovog procesa.

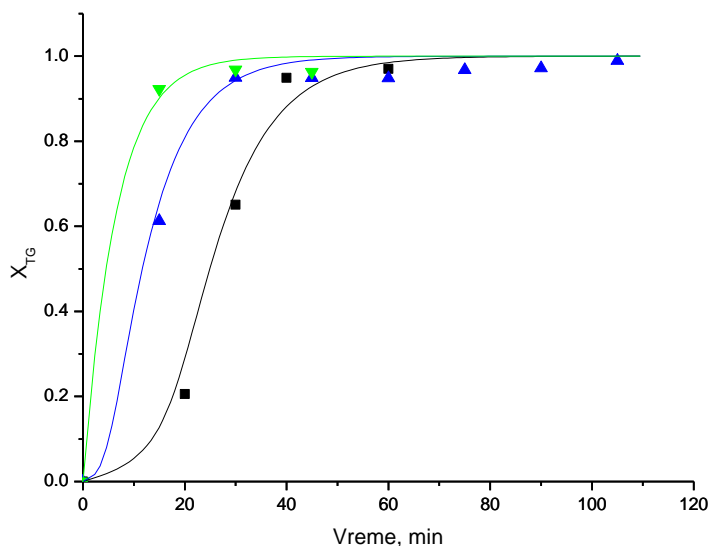


Slika 31 Arenijusova zavisnost konstanti brzine reakcije metanolize KBU od temperature

4.3.3 Simulacija procesa metanolize KBU na različitim temperaturama

Stepen konverzije TG na različitim temperaturama izračunat je korišćenjem jednačine (42) i parametara iz Tabele 18. U cilju simulacije i modelovanja korišćen je programski paket Polymath Educational 6.10 i izračunate vrednosti stepena konverzije u zavisnosti od vremena tokom reakcije su upoređene sa eksperimentalnim vrednostima, a dobijeni rezultati su prikazani na Slici 32. Srednja procentualna razlika između izračunatih i eksperimentalno određenih vrednosti stepena konverzije TG u toku reakcije metanolize KBU na temperaturama od 60 do 96 °C iznosi 4,5%. Vrednosti izračunate standardne devijacije prikazane su u Tabeli 18, a ukupna vrednost standardne devijacije za sve temperature iznosi 0,0379. Ovi rezultati pokazuju dobro slaganje eksperimentalnih vrednosti stepena konverzije i vrednosti dobijenih na osnovu modela

pa se može zaključiti da predloženi kinetički model dobro opisuje i kinetiku metanolize KBU.



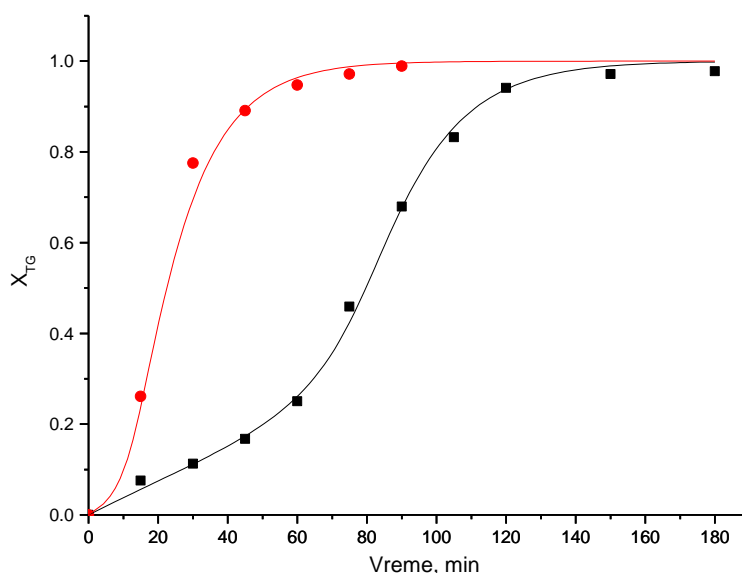
Slika 32 Promena stepena konverzije TG u toku reakcije metanolize KBU na različitim temperaturama izračunatih na osnovu kinetičkog modela (—) i eksperimentalnih podataka (■ – 60 °C; ▲ – 84 °C i ▼ – 96 °C)

4.3.4 Uticaj različitih reakcionih uslova na brzinu metanolize KBU

4.3.4.1 Uticaj intenziteta mešanja na brzinu metanolize KBU

Uticaj intenziteta mešanja na brzinu metanolize KBU katalizovanu CaO·ZnO katalizatorom ispitan je u balonu sa magnetnom mešalicom pri brzinama od 300 i 1000 min⁻¹, na temperaturi od 60 °C, pri molarnom odnosu metanol:ulje od 10:1 i sa 2 mas% katalizatora, a rezultati su prikazani na Slici 33. Kao što je zaključeno na osnovu analize rezultata metanolize suncokretovog ulja, intenzitet mešanja ima značajan uticaj na brzinu procesa, jer sa povećanjem brzine mešanja dolazi do smanjenja veličine kapi dispergovane faze, tj. metanola, odnosno do povećanja specifične međufazne površine i bržeg prenosa mase TG, pa se početni, spori period procesa znatno skraćuje. Početni period pri mešanju od 300 min⁻¹ traje oko 45 min, dok ga na 1000 min⁻¹ praktično i nema. Iz nagiba krive vidi se da intenzitet mešanja, osim što utiče na početni period procesa, utiče i na period u kom brzina hemijske reakcije određuje brzinu procesa, što znači da utiče i na iskorišćenje ukupne raspoložive površine katalizatora. Iako nije

vizuelno primećeno, verovatno je da pri mešanju od 300 min^{-1} u staklenom balonu sa magnetnom mešalicom katalizator nije dovoljno dobro suspendovan u reakcionoj smeši. Ovo potvrđuje i podatak da je preneti snaga dispergovanoj fazi u staklenom balonu manja, s obzirom na to da je snaga magnetne mešalice (5–20W) manja od snage mehaničke mešalice u Parr-ovom staklenom reaktoru od 1L (90W). Za analizu zavisnosti brzine procesa i kinetičkih parametara od brzine mešanja primenjen je predloženi model (jednačina 42). Vrednosti parametara modela zasnovanog na složenom mehanizmu procesa su optimizovane tako da daju najmanju vrednost standardne devijacije. Parametri modela α, β, k i $(k_{mt,TG})_0$ kao i izračunate standardne devijacije prikazani su u Tabeli 20, a odgovarajuće krive na Slici 33. Može se zaključiti da se sa povećanjem inteziteta mešanja konstanta brzine reakcije povećava, kao posledica bolje suspenzije katalizatora u reakcionoj smeši pri intenzivnijem mešanju. Koeficijent prenosa mase se neznatno povećao, što ukazuje na to da je otpor prenosu mase na početku metanolize KBU manje izražen nego pri metanolizi suncokretovog ulja. Ovo je još jedna potvrda da prisustvo površinski aktivnih jedinjenja, pre svega MG u polaznoj sirovini, utiče na uočen efekat da je otpor za prenos mase na početku metanolize veoma mali u slučaju metanolize KBU.



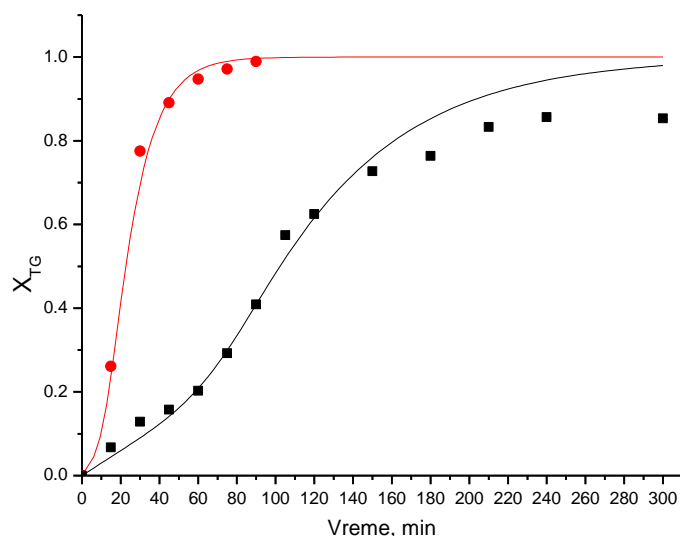
Slika 33 Promena stepena konverzije TG u toku reakcije metanolize KBU na 60 °C, pri molaranom odnosu metanol:ulje od 10:1 i količini katalizatora od 2 mas% u funkciji intenziteta mešanja izračunatih na osnovu optimalnih vrednosti kinetičkih parametara (—) i eksperimentalnih podataka (■ – 300 min^{-1} ; ● – 1000 min^{-1})

Tabela 20 Vrednosti kinetičkih parametara za metanolizu KBU pri različitim reakcionim uslovima

Reakcioni uslovi			k, min^{-1}	$(k_{\text{mt,TG}})_0, \text{min}^{-1}$	α	β	σ
Brzina mešanja, min^{-1}	Molarni odnos metanol:ulje	Količina katalizatora, %					
1000	10:1	2	0,078	0,0051	185	1,53	0,0332
300	10:1	2	0,065	0,0041	165	3,31	0,0144
1000	6:1	2	0,017	0,0037	165	2,85	0,0557
1000	10:1	1	0,0008	0,0018	100	1,50	0,0396

4.3.4.2 Uticaj molarnog odnosa metanol–ulje na brzinu metanolize

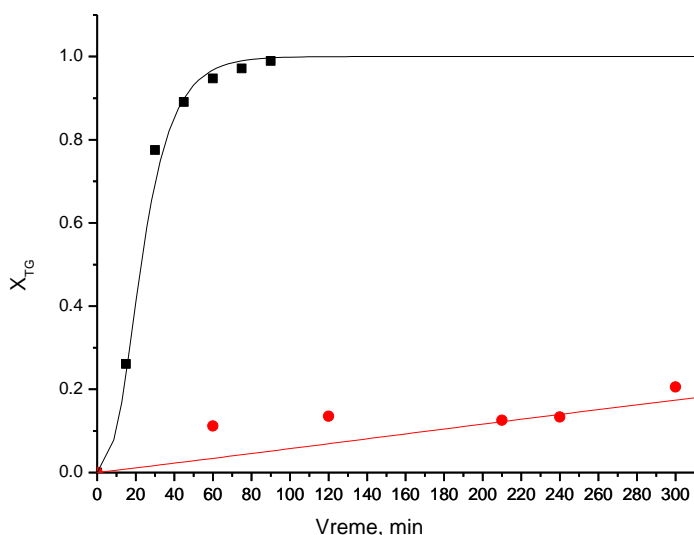
Promena stepena konverzije TG sa vremenom pri početnim molarnim odnosima metanola i ulja od 10:1 i 6:1 prikazana je na Slici 34. Pri manjem molarnom odnosu smanjen je udeo dispergovane faze, odnosno metanola, u reakcionoj smeši, a samim tim i specifična međufazna površina između ulja i metanola, koja je direktno proporcionalna udelu dispergovane faze. Zbog toga je logično pretpostaviti da odnos metanol:ulje utiče pretežno na prenos mase TG. Za razliku od metanolize suncokretovog ulja, u slučaju metanolize KBU molarni odnos utiče i na brzinu hemijske reakcije na površini katalizatora. Početni period ni u ovom slučaju nije toliko izražen kao kod metanolize svežeg ulja, a nešto sporija reakcija može biti posledica nedovoljno efikasnog suspendovanja metanola i katalizatora kao rezultat slabijeg mešanja reakcione smeše u manjem staklenom balonu. Kod metanolize sa različitim molarnim odnosom metanol:ulje, pored toga što je uočeno da je brzina procesa manja, nešto je manji i maksimalni postignuti prinos MEMK, koji nije prešao 85%. Manji početni molarni odnos metanola i ulja utiče na poslednji deo procesa koji karakteriše uspostavljanje ravnotežnog sastava. Povećana koncentracija glicerola i istovremeno smanjena koncentracija TG u blizini aktivnih centara katalizatora, uz veoma malu koncentraciju metanola, povećava mogućnost odigravanja povratne reakcije između MEMK i glicerola, što može biti razlog za postizanje manjeg prinosa MEMK.



Slika 34 Uticaj molarnog odnosa metanol–ulje na konverziju TG u toku reakcije metanolize suncokretovog ulja na 60 °C, pri brzini mešanja od 1000 min⁻¹ i količini katalizatora od 2 mas%; (—) simulacione krive izračunate na osnovu optimalnih vrednosti kinetičkih parametara; eksperimentalni podaci (molarni odnos metanol:ulje: ● – 10:1; ■ – 6:1)

4.3.4.3 Uticaj količine katalizatora na brzinu metanolize

Na Slici 35 prikazan je uticaj količine katalizatora na brzinu metanolize KBU.



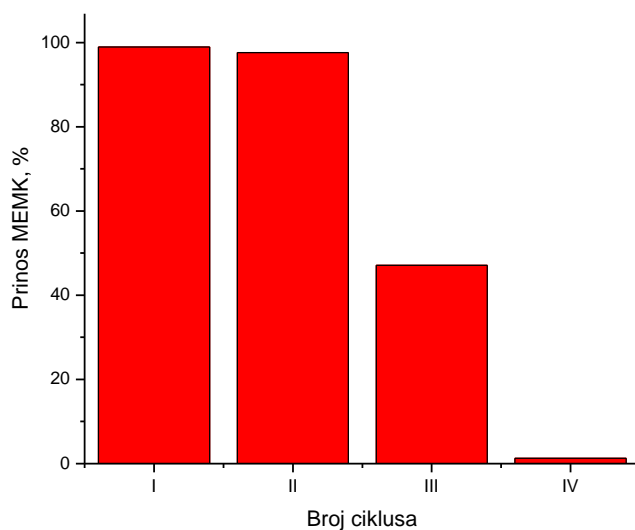
Slika 35 Uticaj količine katalizatora na konverziju TG u toku reakcije metanolize KBU na 60 °C, pri molarnom odnosu metanol:ulje od 10:1 i brzini mešanja od 1000 min⁻¹; (—) simulacione krive izračunate na osnovu optimalnih vrednosti kinetičkih parametara; eksperimentalni podaci (● – 1 mas%; ■ – 2 mas% katalizatora)

Dok je u metanolizi suncokretovog ulja količina katalizatora uticala samo na to da početni period procesa bude produžen, odnosno da je potrebno više vremena za formiranje male količine MG i DG nakon čega se odigravala vrlo brza reakcija metanolize bez obzira na količinu katalizatora, kod analize brzine metanolize KBU to nije bio slučaj. Kada je količina katalizatora iznosila 1% i posle 7 h prinos MEMK iznosio je svega oko 23%. Ovo se može objasniti time da dolazi do adsorpcije SMK i ostalih jedinjenja koja nastaju tokom termičke obrade ulja prisutnih u korišćenom ulju na aktivne centre katalizatora, zbog čega jedan deo površine katalizatora nije dostupan za metanolizu.

Može se primetiti da na početku procesa metanolize KBU bez obzira na brzinu mešanja, molarni odnos metanol:ulje i količinu katalizatora, dosta brže dolazi do formiranja prvih količina MEMK, što se može objasniti prisustvom malih količina DG i MG u polaznom korišćenom ulju. Predloženi model pokazao je dosta dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima i prilikom simulacije metanolize KBU pri različitim hidrodinamičkim uslovima. Ukupna standardna devijacija za sve hidrodinamičke uslove iznosi 0,0373.

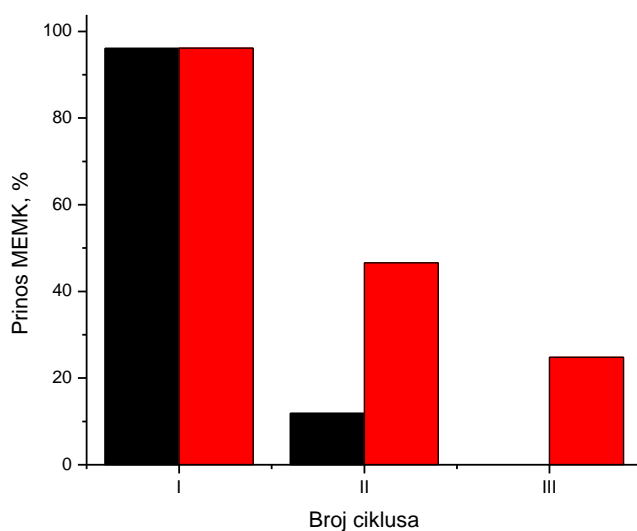
4.4 Deaktivacija katalizatora

S obzirom na to da se CaO·ZnO pokazao kao veoma aktivan katalizator u metanolizi svežeg suncokretovog i korišćenog ulja, a ispitivanja izluživanja ovog katalizatora su pokazala zanemarljiv doprinos homogene katalize i veoma malu rastvorljivost u metanolu, ispitana je i mogućnost ponovnog korišćenja katalizatora. Katalizator je nakon metanolize filtriran i ponovo korišćen u sintezi biodizela bez njegove regeneracije. U metanolizi suncokretovog ulja (Slika 36) aktivnost katalizatora zadržana je u drugom ciklusu sa prinosom MEMK od preko 97%. Međutim, već u trećem ciklusu došlo je do smanjenja aktivnosti, dok je u četvrtom ponovljenom korišćenju iste mase katalizator praktično neaktivan.



Slika 36 Ponovno korišćenje katalizatora u metanolizi suncokretovog ulja (reakcioni uslovi: 70 °C, 300 min⁻¹, molarni odnos metanol:ulje 10:1, količina katalizatora 2 mas%)

Slika 37. pokazuje rezultate ponovnog korišćenja katalizatora u metanolizi KBU. Već u drugom ciklusu došlo je do velikog pada aktivnosti i prinos MEMK je iznosio samo 11,85%.



Slika 37. Ponovno korišćenje katalizatora u metanolizi KBU: ■ – KBU bez predtretmana; ■ – KBU sa predtretmanom (reakcioni uslovi: 60 °C, 1000 min⁻¹, molarni odnos metanol:ulje 10:1, količina katalizatora 2 mas%)

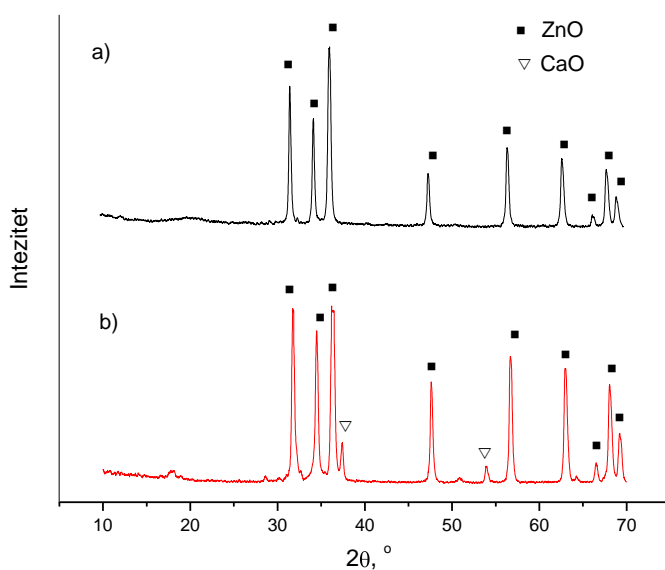
Zbog pretpostavke da su SMK prisutne u KBU dovele do blokiranja aktivnih centara katalizatora, izvršen je predtretman ulja kako bi se one uklonile. KBU je tretirano sa CaO u balonu sa magnetnom mešalicom i pri reakcionim uslovima koji su na osnovu ispitivanja određeni kao optimalni: temperaturi od 40 °C, sa 1% CaO računato u odnosu na masu ulja i u trajanju od 1h. Pri tretiranju KBU sa CaO na 60 °C primećeno je da dolazi do stvaranja Ca sapuna, dok na 40 °C to nije bio slučaj. Zato je 40 °C odabrano kao optimalna temperatura za predtretman KBU. Nakon predtretmana na 40 °C sa CaO, KBU je filtrirano i titracijom je određen sadržaj SMK koji je iznosio 0,13%, što je blisko vrednosti kod svežeg suncokretovog ulja. Međutim, ponovnim korišćenjem katalizatora u metanolizi KBU sa predtretmanom ostvareni prinos MEMK u drugom ciklusu, iako je bio veći nego kada je korišćeno ulje bez predtretmana, ipak je iznosio samo 46,61%. Uzrok pojačane deaktivacije katalizatora i smanjene konverzije TG u odnosu na suncokretovo ulje mogu biti i drugi produkti nastali pri korišćenju ulja. Ngamcharussrivichai i sar. (2008) koristili su CaO·ZnO u transesterifikaciji ulja iz koštice palme i pokazali da se više od 12% organskih depozita, uključujući MEMK, glicerol, MG i DG, nalazilo na površini katalizatora nakon reakcije, što je bilo glavni uzrok deaktivacije, dok je izluživanje Ca bilo zanemarljivo.

Do pada katalitičke aktivnosti u metanolizi i suncokretovog i korišćenog ulja moglo je doći zbog: 1) delimičnog izluživanja aktivne komponente sa katalizatora, 2) blokiranja aktivnih centara katalizatora adsorpcijom organskih molekula (bilo produkata reakcije ili jedinjenja prisutnih u KBU), 3) strukturalnih promena samog katalizatora, i 4) reakcijom glicerola sa Ca, odnosno Zn uz stvaranje odgovarajućih Ca- ili Zn-glicerolata kao depozit na površini čvrste faze.

Iako je pokazano da je izluživanje Ca sa katalizatora u metanolu zanemarljivo, ono je nešto komplikovanije jer se osobine tečne faze pomešane sa katalizatorom menjaju na reakcionim uslovima metanolize sa povećanjem stepena konverzije, odnosno sa nastajanjem proizvoda reakcije. López Granados i sar. (2009a) utvrdili su da je rastvorljivost CaO u metanolu red veličine niža od rastvorljivosti u smeši glicerol–metanol i biodizel–glicerol–metanol zbog formiranja Ca digliceroksida u reakciji CaO sa glicerolom i metanolom. Zhao i sar. (2013) merili su koncentraciju Ca u metanolizi ulja repice katalizovanoj nano CaO i zaključili da se čak 95% izluženog kalcijuma nalazi u glicerolnoj fazi, a samo 5% u metil estrima. Takođe, Kouzu i sar. (2008a)

primetili su da je koncentracija kalcijuma u dobijenom biodizelu povećana sa 187 ppm kada je polazna sirovina bila ulje soje na čak 3065 ppm kada je sirovina bila korišćeno ulje. Delimičan gubitak Ca sa CaO·ZnO katalizatora usled izluživanja može biti jedan od razloga značajnog pada aktivnosti u metanolizi suncokretovog i pogotovo korišćenog ulja, kao i stvaranje glicerolata odnosno gliceroksida u reakciji Ca i Zn sa glicerolom odnosno smešom glicerola i metanola.

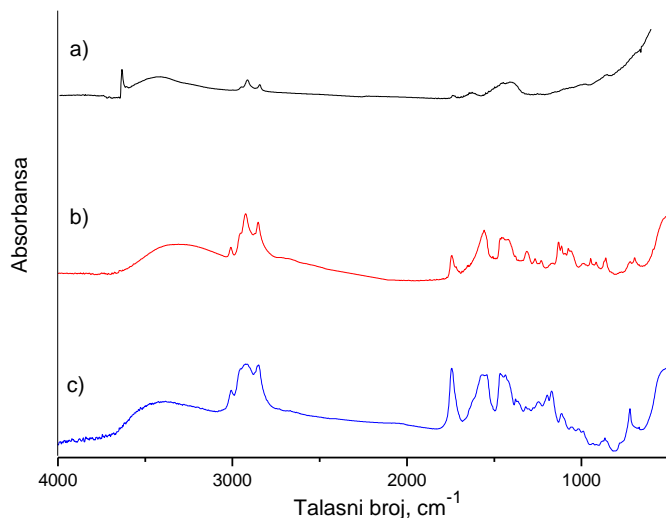
Na Slici 38 prikazan je difraktogram katalizatora nakon reakcije metanolize suncokretovog ulja (Slika 38 a) i nakon reakcije i žarenja na 700 °C (Slika 38 b). Može se videti da postoje samo pikovi karakteristični za ZnO, dok pikovi koji odgovaraju CaO nisu primećeni, kao ni pikovi drugih jedinjenja Ca ili Zn koja su mogla da nastanu u reakciji sa glicerolom (glicerolati) ili smešom glicerola i metanola (gliceroksidi). To znači da je moglo doći ili do promene strukture katalizatora ili do „trovanja“ aktivnih mesta, u ovom slučaju CaO, različitim jedinjenjima koja su prisutna u reakcionoj smeši odnosno jedinjenjima koja nastaju u reakciji CaO ili ZnO sa glicerolom ili smešom glicerola i metanola. Nakon žarenja korišćenog katalizatora na 700 °C primećuju se i pikovi koji odgovaraju CaO, ali nešto slabijeg intenziteta u odnosu na polazni katalizator (Slika 9). Ovo ukazuje na to da su verovatno aktivna mesta blokirana, a FTIR spektri daju nešto više informacija o organskim jedinjenjima koja su mogla da blokiraju aktivne centre katalizatora.



Slika 38 XRD analiza katalizatora posle reakcije metanolize a) ispran metanolom; b) žaren na 700 °C

Na Slici 39 prikazani su FTIR spektri katalizatora posle reakcije metanolize suncokretovog ulja i KBU, kao i sveže pripremljenog i žarenog katalizatora radi poredjenja. Slika 39a odnosi se na sveže pripremljen, tj. žaren CaO·ZnO katalizator i pokazuje da je došlo do adsorpcije H₂O i CO₂ iz vazduha. Na ostalim spektrima mogu se videti trake na 2924 i 2855 cm⁻¹ koje se pripisuju asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja C–H veza iz CH₂ grupa alkil lanaca MEMK (Lopez Granados i sar., 2010), ali koje mogu poticati i od metoksidnih vrsta (Puna i sar., 2014; Soares Dias i sar., 2013) koje su intenzivnije i preklapaju trake koje odgovaraju C–H vezama iz MEMK (Lopez Granados i sar., 2010) ili gliceroksidnih vrsta (Leon-Reina i sar., 2013). Traka na 3007 cm⁻¹, ν (=CH), otkriva prisustvo lanaca masnih kiselina sa C=C vezama. Intenzivna traka na 1744 cm⁻¹ potiče od vibracije istezanja estarske karbonilne funkcionalne grupe (C=O), a na 1171 cm⁻¹ od vibracije istezanja C–O veze (Lopez Granados i sar., 2010; Yan i sar., 2009). Trake na oko 1457 i 1568 cm⁻¹ (Slika 37c i d) kada se u spektru pojavljuju zajedno pripisuju se simetričnoj i asimetričnoj vibraciji karboksilatnih grupa i mogu ukazati na to da je došlo do hemisorpcije molekula MEMK (Lopez Granados i sar., 2010). Široke trake na 3502 i 3440 cm⁻¹, odnosno 3305 i 3237 cm⁻¹ mogu se pripisati prisustvu DG odnosno MG jer potiče od O–H vibracija istezanja hidroksilnih grupa na C–2 i C–3 u molekulu DG i MG (Lopez Granados i sar., 2010), ali isto tako i istezanju hidroksilnih grupa metoksida (Soares Dias i sar., 2013). Trake na 1471, 1454, 1418, 1460, 1435, 1361, 1388 cm⁻¹ pripisuju se vibracijama savijanja –CH₂– grupa i terminalnih CH₃ grupa lanaca masnih kiselina (Lopez Granados i sar., 2010). Između 1350 i 800 cm⁻¹ nalazi se čitav niz traka koje odgovaraju vibracijama savijanja koje se javlja usled ljuljanja, klanjanja, uvrtnja ili seckanja –CH₂– grupa, a koje su prisutne i u molekulima MEMK i u molekulima glicerida (Lopez Granados i sar., 2010). Trake na 1138 i 1080 cm⁻¹ koje se vide kod katalizatora posle metanolize suncokretovog ulja mogu se pripisati vibracijama istezanja C–O veza gliceroksidnih vrsta (Leon-Reina i sar., 2013; Lopez Granados i sar., 2010). Trake na 870, 1419–1490 i oko 1650 cm⁻¹ ukazuju na prisustvo karbonata do čijeg obrazovanja neizbežno dolazi i pri vrlo kratkom kontaktu sa vazduhom. Ako se porede spektri uzoraka posle metanolize suncokretovog i korišćenog ulja (Slika 39c i d), može se zaključiti da se

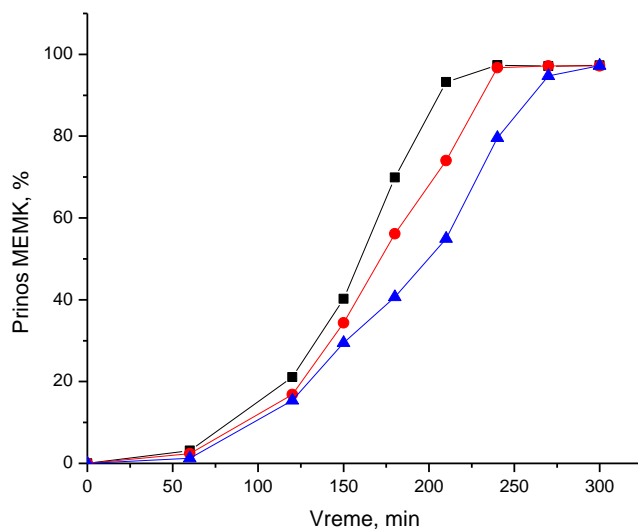
povećava intenzitet traka kod katalizatora nakon metanolize KBU, pogotovo u oblasti između 1000 i 1600 cm^{-1} , verovatno usled adsorpcije veće količine nastalih jedinjenja.



Slika 39 FTIR spektri a) svežeg CaO-ZnO katalizatora; b) CaO-ZnO katalizatora posle metanolize suncokretovog ulja c) katalizatora posle metanolize KBU

Pored toga što su aktivni centri bili blokirani produktima metanolize i formiranjem kompleksa Ca ili Zn i glicerola, njihovo prisustvo dovelo je i do aglomeracije sitnih čestica katalizatora, čime je smanjena specifična površina katalizatora. Takođe, pri separaciji katalizatora od reakcione smeše u eksperimentima ponovnog korišćenja došlo je do određenih gubitaka jer je posle četvrtog ciklusa ostala veoma mala količina katalizatora na filter hartiji. Kombinacija svih navedenih faktora dovela je do deaktivacije katalizatora.

Pokazano je da vrlo brzo dolazi do adsorpcije CO_2 i H_2O iz vazduha na aktivna mesta CaO, i to već nakon samo 5 min kontakta sa vazduhom (López Granados i sar., 2007), čime se smanjuje katalitička aktivnost katalizatora. U cilju ispitivanja uticaja trovanja na katalitičku aktivnost CaO-ZnO katalizatora, metanoliza ulja suncokreta izvedena je u prisustvu katalizatora jedan, dva i tri dana nakon žarenja, pri čemu je katalizator čuvan u eksikatoru u prisustvu KOH i rezultati su prikazani na Slici 40. Sa slike se vidi da stajanjem dolazi do smanjenja katalitičke aktivnosti, ali žarenjem se adsorbovana voda i CO_2 uklanjaju i aktivnost obnavlja.



Slika 40 Prinos MEMK u metanolizi suncokretovog ulja katalizovanoj CaO·ZnO:
 ■ – 1 dan; ● – 2 dana i ▲ – 3 dana nakon žarenja (Reakcioni uslovi: balon, 60 °C, 1000 min⁻¹, molarni odnos metanol:ulje 10:1, količina katalizatora 2 mas%)

5. ZAKLJUČAK

U ovoj tezi analizirana je heterogeno katalizovana metanoliza suncokretovog i korišćenog biljnog ulja u šaržnim uslovima. Sinteza katalizatora izvršena je jednostavnom radnom procedurom – mehanohemijskim i naknadnim termijskim tretmanom, sa ciljem da se dobije aktivan i stabilan katalizator. Karakterizacija je pokazala da se mehanohemijskim tretmanom prahova CaO i ZnO, uz dodatak stehiometrijski potrebne količine vode, dobija jedinjenje kalcijum cink hidroksid dihidrat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), koje se žarenjem na $700\text{ }^\circ\text{C}$ prevodi u kompozitnu smešu oksida $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$. $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$ je bazni katalizator, male specifične površine i male poroznosti, sa uniformnom raspodelom CaO i ZnO, i manjom rastvorljivošću u metanolu od čistog CaO. Ovo znači da ovako dobijeni kompozit stabilizuje CaO kao aktivnu komponentu i tako smanjuje proces izluživanja.

Analizom rezultata metanolize suncokretovog ulja na različitim temperaturama uočen je sigmoidni oblik krive promene sadržaja MEMK sa vremenom na 60 i $70\text{ }^\circ\text{C}$ koji ukazuje na to da brzina procesa zavisi od dva otpora – otpora prenosu mase TG do površine katalizatora i otpora hemijskoj reakciji na površini katalizatora. Zbog toga je za opisivanje brzine procesa predložen kinetički model nepovratne reakcije prvog reda sa promenljivom prividnom konstantom brzine koja uzima u obzir i prenos mase TG i brzinu hemijske reakcije između TG i metanola. Prema ovom modelu, reakcija metanolize odigrava se između metoksidnog jona adsorbovanog na površini katalizatora i TG rastvorenih u metanolnoj fazi, vrlo blizu površine katalizatora. Prenos mase TG definisan je kao vrednost ukupnog zapreminskog koeficijenta prenosa mase, $k_{mt,TG}$, a brzina hemijske reakcije konstantom brzine reakcije pseudo-prvog reda, k . Ukupan zapreminski koeficijent prenosa mase $k_{mt,TG}$ predstavlja funkciju konverzije TG, x_{TG} , i zavisi od specifične međufazne površine, a menja se prema sledećoj relaciji: $k_{mt,TG} = (k_{mt,TG})_0 [1 + \alpha(x_{TG})^\beta]$, gde je $(k_{mt,TG})_0$ ukupan zapreminski koeficijent prenosa mase TG na početku procesa, a α i β optimizacioni parametri. Ova pretpostavka znači da kada se dostigne određena kritična konverzija TG, kao posledica stvaranja prvih količina MG, DG i MEMK, brzina prenosa mase počinje da bude veća od brzine hemijske reakcije na površini katalizatora i tada reakcija na površini katalizatora počinje da kontroliše brzinu ukupnog procesa. Prisustvo malih količina DG i MG u reakcionoj

smeši podstiču stvaranje velike međufazne površine između dve tečne faze i na taj način podstiče povećanje brzine procesa. Na višim temperaturama sigmoidni oblik krive praktično iščezava, što pokazuje da hemijska reakcija uglavnom kontroliše brzinu procesa. Simulacijom procesa metanolize pokazano je dobro slaganje predloženog kinetičkog modela sa eksperimentalnim rezultatima za celokupan proces metanolize.

Teorijskom analizom pokazano je da se glavni otpor prenosu mase nalazi u metanolnoj fazi oko čestice katalizatora i posledica je male rastvorljivosti TG i metanola. Otpor prenosu mase je veći kada je veća vrednost srednjeg Sauter-ovog prečnika kapi dispergovane faze tj. metanola, jer prenos mase u dispergovanoj fazi najviše zavisi od veličine kapi. U ovoj tezi predložena je korekcija literaturne korelacije za izračunavanje Sauter-ovog prečnika kapi koja uzima u obzir i prisustvo čvrste faze, odnosno početnu masu katalizatora korišćenog u metanolizi.

Pored temperature, veliki uticaj na ukupnu brzinu procesa metanolize ima brzina mešanja, količina katalizatora i molarni odnos metanola i ulja. Na osnovu predloženog modela određeni su kinetički parametri i utvrđeno je da na konstantu brzine reakcije, k , pored temperature, utiče još samo intezitet mešanja na taj način što utiče na iskorišćenje ukupne raspoložive površine katalizatora, dok na brzinu prenosa mase, $k_{mt,TG}$, utiču i ostali hidrodinamički uslovi. Pri intenzivnijem mešanju nastaju sitnije kapi dispergovane faze, što dovodi do povećanja specifične međufazne površine i bržeg prenosa mase TG, pa se skraćuje vremenski period početnog, sporog perioda procesa metanolize. Može se zaključiti da je u prisustvu manje količine katalizatora u reakcionoj smeši potrebno duže vreme za dostizanje kritične konverzije TG i formiranje prve male količine DG i MG, sa čijim obrazovanjem u reakcionoj smeši počinje najbrži period procesa. Matematička simulacija promene konverzije TG sa vremenom pokazuje da postoji ista sigmoidna promena prividne konstante brzine procesa sa vremenom bez obzira na upotrebljenu količinu katalizatora. Ukupna površina dispergovane faze je četiri puta manja kada je odnos metanola i ulja 6:1 u poređenju sa površinom kada je odnos 10:1, pa je kao posledica formirane manje početne međufazne površine, neophodno duže vreme za postizanje kritične konverzije TG pre nego što započne brza metanoliza.

Brzina heterogeno katalizovane metanolize KBU mnogo je veća od metanolize svežeg ulja. Uticaj prenosa mase u početnoj fazi metanolize može se uočiti samo na

temperaturi od 60 °C, a i tada je on veoma mali. Analizom sastava polazne sirovine zaključeno je da je velika brzina metanolize KBU posledica prisustva male količine MG i DG u polaznom KBU, kao i različitog masno kiselinskog sastava TG ulja. MG i DG su površinski aktivna jedinjenja koja utiču na povećanje specifične međufazne površine, tako što smanjuju međupovršinski napon između ulja i metanola, i povećavaju rastvorljivost ulja u metanolu. Prisustvo MG i DG, bez obzira na brzinu mešanja, molarni odnos metanol:ulje i količinu katalizatora, utiče na brže formiranje prvih količina MEMK. Utvrđeno je da prisustvo SMK ima negativan uticaj na brzinu metanolize, pa sa manjom količinom katalizatora nije postignuta potpuna konverzija TG jer je, verovatno, došlo do blokiranja aktivnih centara katalizatora. Potvrđeno je da predložen kinetički model koji je upotrebljen za opisivanje metanolize suncokretovog ulja, može uspešno da definiše i brzinu metanolize KBU.

I pored male rastvorljivosti CaO·ZnO katalizatora u metanolu, pri ponovnom korišćenju iste mase katalizatora brzo je došlo do pada njegove aktivnosti. Do deaktivacije katalizatora najverovatnije dolazi zbog adsorpcije produkata metanolize i formiranja kompleksa Ca ili Zn i glicerola kojima su aktivni centri blokirani, a njihovo prisustvo dovelo je i do aglomeracije sitnih čestica katalizatora, smanjujući tako aktivnu površinu katalizatora.

Značaj rezultata dobijenih u okviru ovih istraživanja je što je pokazano da se katalizator na bazi smeše oksida CaO i ZnO, koji je interesantan zbog dobre aktivnosti, može dobiti jednostavnom procedurom i uspešno primeniti u metanolizi svežeg i korišćenog ulja. KBU predstavlja jeftinu sirovinu koja značajno utiče i na smanjenje ukupnih troškova sinteze biodizela, pa samim tim i njegove konačne cene. Razvijen kinetički model može se iskoristiti za određivanje brzine procesa metanolize pri različitim uslovima čime se omogućava kvalitetno projektovanje industrijskog postrojenja za proizvodnju biodizela.

LITERATURA

- Abdullah A.Z., Razali N., Teong Lee K., Optimization of mesoporous K/SBA-15 catalyzed transesterification of palm oil using response surface methodology, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 958–964.
- Abreu F.R., Lima D.G., Hamú E.H., Wolf C., Suarez P.A.Z., Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 209 (2004) 29–33.
- Agarwal M., Chauhan G., Chaurasia S.P., Singh K., Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 89–94.
- Ahmad A.L., Mat Yasin M.H., Derek C.J.C., Lim J.K., Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 584–593.
- Alba-Rubio A.C., Santamaría-González J., Mérida-Robles J.M., Moreno-Tost R., Martín-Alonso D., Jiménez-López A., Maireles-Torres P., Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts, *Catalysis Today* 149 (2010) 281–287.
- Albuquerque M.C.G., Jiménez-Urbistondo I., Santamaría-González J., Mérida-Robles J.M., Moreno-Tost R., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Azevedo D.C.S., Cavalcante Jr. C.L., Maireles-Torres P., CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008a) 35–43.
- Albuquerque M.C.G., Santamaría-González J., Mérida-Robles J.M., Moreno-Tost R., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Azevedo D.C.S., Cavalcante Jr. C.L., Maireles-Torres P., MgM (M = Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes, *Applied Catalysis A: General* 347 (2008b) 162–168.
- Alhassan F.H., Yunus R., Rashid U., Sirat K., Islam A., Lee H.V., Taufiq-Yap Y.H., Production of biodiesel from mixed waste vegetable oils using Ferric hydrogen sulphate as an effective reusable heterogeneous solid acid catalyst, *Applied Catalysis A: General* 456 (2013) 182–187.
- Alireza S., Tan C.P., Hamed M., Che Man Y.B., Effect of frying process on fatty acid composition and iodine value of selected vegetable oils and their blends, *International Food Research Journal* 17 (2010) 295–302.
- Angle C.W., Hamza H.A., Predicting the sizes of toluene-diluted heavy oil emulsions in turbulent flow. Part 2: Hinze–Kolmogorov based model adapted for increased oil fractions and energy dissipation in a stirred tank, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 7325–7335.
- Antunes W.M., Veloso C.O., Henriques C.A., Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 548–554.
- Aransiola E.F., Ojumu T.V., Oyekola O.O., Madzimbamuto T.F., Ikhu-Omoregbe D.I.O., A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biomass and Bioenergy* 61 (2014) 276–297.
- Arzamendi G., Arguinarena E., Campo I., Zabala S., Gandía L.M., Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 305–313.

- Asakuma Y., Maeda K., Kuramochi H., Fukui K., Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel, *Fuel* 88 (2009) 786–791.
- Atabani A.E., Silitonga A.S., Badruddin I.A., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Mekhilef S., A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2070–2093.
- Atabani A.E., Silitonga A.S., Ong H.C., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Badruddin I.A., Fayaz H., Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18 (2013) 211–245.
- Balakrishnan K., Olutoye M.A., Hameed B.H., Synthesis of methyl esters from waste cooking oil using construction wastematerial as solid base catalyst, *Bioresource Technology* 128 (2013) 788–791.
- Balat M., Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work, *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 1479–1492.
- Balat M., Balat H., Progress in biodiesel processing, *Applied Energy* 87 (2010) 1815–1835.
- Bambase M.E., Nakamura N., Tanaka J., Matsumura M., Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82 (2007) 273–280.
- Banković-Ilić I.B., Stamenković O.S., Veljković V.B., Biodiesel production from non-edible plant oils, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 3621–3647.
- Benjapornkulaphong S., Ngamcharussrivichai C., Bunyakiat K., Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil, *Chemical Engineering Journal* 145 (2009) 468–474.
- Birla A., Singh B., Upadhyay S.N., Sharma Y.C., Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell, *Bioresource Technology* 106 (2012) 95–100.
- Boey P.L., Maniam G.P., Hamid S.A., Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mudcrab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* 100 (2009) 6362–6368.
- Bokade V.V., Yadav G.D., Transesterification of edible and nonedible vegetable oils with alcohols over heteropolyacids supported on acid-treated clay, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 9408–9415.
- Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V., Lee C., Buligan S., Fast one-phase oil-rich processes of vegetable oil methyl esters, *Biomass and Bioenergy* 11 (1996) 43–50.
- Borges M.E., Díaz L., Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2839–2849.
- Borges M.E., Díaz L., Alvarez-Galván M.C., Brito A., High performance heterogeneous catalyst for biodiesel production from vegetal and waste oil at low temperature, *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 310–315.

- Boro J., Konwar L.J., Deka D., Transesterification of nonedible feedstock with lithium incorporated egg shell derived CaO for biodiesel production, *Fuel Processing Technology* 122 (2014) 72–78.
- Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J.A., New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants, *Catalysis Today* 106 (2005) 190–192.
- Boz N., Degirmenbasi N., Kalyon D.M., Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ - Al_2O_3 as catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 590–596.
- Calderbank P.H. i Moo-Young M.B, The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions, *Chemical Engineering Science* 16 (1961) 39–54.
- Campanella A., Baltanas M.A., Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 141–152.
- Çanakçı M., The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstock, *Bioresource Technology* 98 (2007) 183–190.
- Çanakçı M., Özsezeng A. N., Evaluating waste cooking oils as alternative diesel fuel, *Gazi University Journal of Science* 18 (2005) 81–91.
- Çanakçı M., Van Gerpen J., A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 46 (2003) 945–954.
- Cannilla C., Bonura G., Rombi E., Arena F., Frusteri F., Highly effective MnCeOx catalysts for biodiesel production by transesterification of vegetable oils with methanol, *Applied Catalysis A: General* 382 (2010) 158–166.
- Cao W., Han H., Zhang J., Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent, *Fuel* 84 (2005) 347–351.
- Cantrell D.G., Gillie L.J., Lee A.F., Wilson K., Structure–reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 183–190.
- Chantrasa A., Phlernjai N., Goodwin Jr J.G., Kinetics of hydrotalcite catalyzed transesterification of tricaprylin and methanol for biodiesel synthesis, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 333–340.
- Chavanne G., Procedure for the transesterification of vegetable oils for their uses as fuels, *Belgian Patent No. 422877* (1937).
- Chen B., McClements D.J., Decker E.A., Impact of diacylglycerol and monoacylglycerol on the physical and chemical properties of stripped soybean oil, *Food Chemistry* 142 (2014) 365–372.
- Chen Y., Huang Y., Lin R., Shang N., Chang C., Chang C., Chiang P., Hu C., Biodiesel production in a rotating packed bed using K/ γ - Al_2O_3 solid catalyst, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42 (2011) 937–944.
- Chen S., Mochizuki T., Abe Y., Toba M., Yoshimura Y., Ti-incorporated SBA-15 mesoporous silica as an efficient and robust Lewis solid acid catalyst for the production of high-quality biodiesel fuels, *Applied Catalysis B: Environmental* 148–149 (2014) 344–356.
- Chhetri A.B., Chris Watts K., Rafiqul Islam M., Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production, *Energies* 1 (2008) 3–18.

- Cho Y.B., Seo G., Chang D.R., Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1252–1258.
- Christensen M.W., Abo M., Du W., Liu D., Enzymes in biodiesel production, *World Congress on Industrial Biotechnology and Bioprocessing*, (2006) Toronto, Canada.
- Corro G., Tellez N., Jimenez T., Tapia A., Banuelos F., Vazquez-Cuchillo O., Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO₂ for esterification step, *Catalysis Today* 166 (2011) 116–122.
- Cvengroš, J., Cvengrošová, Z., Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids, *Biomass Bioenergy* 27 (2004) 173–181.
- Čerče T., Peter S., Weidner E., Biodiesel-transesterification of biological oils with liquid catalysts: Thermodynamic properties of oil-methanol-amine mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 9535–9541.
- D’Cruz A., Kulkarni M.G., Meher L.C., Dalai A.K., Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst, *Journal of American Oil Chemists’ Society* 84 (2007) 937–943.
- Dang T.H., Chen B.H., Lee D.J., Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production viatransesterification of vegetable oils in excess methanol, *Bioresource Technology* 145 (2013) 175–181.
- Dehkorti A.M., Ghasemi M., Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts, *Fuel Processing Technology* 97 (2012) 45–51.
- Demirbaş A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Conversion and Management* 43 (2002) 2349–2356.
- Demirbaş A., Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey, *Energy Conversion and Management*, 44 (2003) 2093–2109.
- Demirbaş A., Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy Policy* 35 (2007a) 4661–4670.
- Demirbaş A., Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide, *Energy Conversion and Management* 48 (2007b) 937–941.
- Demirbaş A., Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management* 50 (2009a) 14–34.
- Demirbaş A., Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification, *Energy Conversion and Management* 50 (2009b) 923–927.
- Deshmane V.G., Adewuyi Y.G., Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound, *Fuel* 107 (2013) 474–482.
- Dias J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Díaz J.D.M., Polo M.S., Utrilla J.R., Biodiesel production using calcium manganese oxide as catalyst and different raw materials, *Energy Conversion and Management* 65 (2013) 647–653.
- Di Serio M., Ledda M., Cozzolino M., Minutillo G., Tesser R., Santacesaria E., Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 3009–3014.

- Dossin T.F., Reyniers M.F., Berger R.J., Marin G.B., Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006a) 136–148.
- Dossin T.F., Reyniers M.F., Marin G.B., Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62 (2006b) 35–45.
- Ebiura T., Echizen T., Ishikawa A., Murai K., Baba T., Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solidbase catalyst, *Applied Catalysis A: General* 283 (2005) 111–116.
- Enweremadu C.C., Mbarawa M.M., Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 2205–2224.
- Esteban B., Riba J.R., Baquero G., Puig R., Rius A., Characterization of the surface tension of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines, *Fuel* 102 (2012a) 231–238.
- Esteban B., Riba J.R., Baquero G., Rius A., Puig R., Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils, *Biomass and Bioenergy* 42 (2012b) 164–171.
- Farooq M., Ramli A., Subbarao D., Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts, *Journal of Cleaner Production* 59 (2013) 131–140.
- Fogler H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2nd Ed., Prentice-Hall Inc. (1992).
- Frascari D., Zuccaro M., Paglianti A., Pinelli D., Optimization of mechanical agitation and evaluation of the mass-transfer resistance in the oil transesterification reaction for biodiesel production, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 7540–7549.
- Frascari D., Zuccaro M., Pinelli D., Paglianti A., A pilot-scale study of alkali-catalyzed sunflower oil transesterification with static mixing and with mechanical agitation, *Energy & Fuels* 22 (2008) 1493–1501.
- Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61 (1984) 1638–1643.
- Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H., Transesterification kinetics of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63 (1986) 1375–1380.
- Fukuda H., Kondo A., Noda H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92 (2001) 405–416.
- Furuta S., Matsushashi H., Arata K., Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure, *Catalysis Communications* 5 (2004) 721–723.
- Girish N., Niju S.P., Begum K.M.M.S., Anantharaman N., Utilization of a cost effective solid catalyst derived from natural white bivalve clam shell for transesterification of waste frying oil, *Fuel* 111 (2013) 653–658.
- Glišić S., Lukić I., Skala D., Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale, *Bioresource Technology* 100 (2009) 6347–6354.
- Glišić S.B., Skala D.U., Phase transition at subcritical and supercritical conditions of triglycerides methanolysis, *Journal of Supercritical Fluids* 54 (2010) 71–80.

- Gryglewicz S., Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology* 70 (1999) 249–253.
- Gui M.M., Lee K.T., Bhatia S., Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock, *Energy* 33 (2008) 1646–1653.
- Gunvachai K., Hassan M.G., G. Shama, Hellgardt, K., A new solubility model to describe biodiesel formation kinetics, *Process Safety and Environmental Protection* 85 (B5) (2007) 383–389.
- Hameed B.H., Goh C.S., Chin L.H., Process optimization for methyl ester production from waste cooking oil using activated carbon supported potassium fluoride, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1532–1537.
- Han H., Cao W., Zhang J., Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent, *Process Biochemistry* 40 (2005) 3148–3151.
- He H., Wang T., Zhu S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, *Fuel* 86 (2007) 442–447.
- Helwani Z., M.R. Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N., Kim J., Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1502–1514.
- Hernández-Hipólito P., García-Castillejos M., Martínez-Klimova E., Juárez-Flores N., Gómez-Cortés A., Klimova T.E., Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst, *Catalysis Today* 220–222 (2014) 4–11.
- Ho W.W.S., Ng H.K., Gan S., Tan S.H., Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxide as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil, *Energy Conversion and Management* 88 (2014) 1167–1178.
- Houhoula D.P., Oreopoulou V., Tzia C.A., Kinetic study of oil deterioration during frying and a comparison with heating, *Journal of American Oil Chemists' Society* 79 (2002) 133–137.
- Hsieh L.S., Kumar U., Wu J.C.S., Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell-core structural Ca(C₃H₇O₃)₂/CaCO₃ catalyst, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 250–256.
- Hsu A.F., Jones K., Foglia T.A., Marmer W.N., Immobilized lipase catalyzed production of alkyl esters of restaurant grease as biodiesel, *Biotechnology and Applied Biochemistry* 36 (2002) 181–186.
- Huang K., Xu Q., Zhang S., Ren Z., Yan Y., Multi-step controlled kinetics of the transesterification of crude soybean oil with methanol by Mg(OCH₃)₂, *Chemical Engineering and Technology* 32 (2009) 1595–1604.
- Ilgen O., Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 452–455.
- Ilgen O., Reaction kinetics of dolomite catalyzed transesterification of canola oil and methanol, *Fuel Processing Technology* 95 (2012) 62–66.
- Ilgen O., Akin A.N., Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, *Energy & Fuels* 23 (2009) 1786–1789.
- Ilgen O., Akin A. N., Determination of reaction orders for the transesterification of canola oil with methanol by using KOH/MgO as a heterogeneous catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 126 (2012) 342–346.
- Imahara H., Minami E., Hari S., Saka S., Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol, *Fuel* 87 (2008) 1–6.

- Iso M., Chen B., Eguchi M., Kudo T., Shrestha S., Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 16 (2001) 53–58.
- Jairam S., Kolar P., Sharma-Shivappa R., Osborne J.A., Davis J.P., KI-impregnated oyster shell as a solid catalyst for soybean oil transesterification, *Bioresource Technology* 104 (2012) 329–335.
- Jacobson K., Gopinath R., Meher L.C., Dalai A.K., Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil, *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2008) 86–91.
- Jaya N., Ethirajulu K., Kinetic studies of heterogeneously catalyzed transesterification of cottonseed oil to biodiesel, *Journal of Environmental Research And Development* 5 (2011) 689–695.
- Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P., Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal* 116 (2006) 61–66.
- Kansedo J., Lee K.T., Process optimization and kinetic study for biodiesel production from non-edible sea mango (*Cerbera odollam*) oil using response surface methodology, *Chemical Engineering Journal* 214 (2013) 157–164.
- Kapil A., Wilson K., Lee A.F., Sadhukhan J., Kinetic modeling studies of heterogeneously catalyzed biodiesel synthesis reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 4818–4830.
- Karmee S.K., Chadha A., Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*, *Bioresource Technology* 96 (2005) 1425–1429.
- Kaur N., Ali A., Kinetics and reusability of Zr/CaO as heterogeneous catalyst for the ethanolysis and methanolysis of *Jatropha crucas* oil, *Fuel Processing Technology* 119 (2014) 173–184.
- Kawashima A., Matsubara K., Honda K., Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production, *Bioresource Technology* 99 (2008) 3439–3443.
- Kawashima A., Matsubara K., Honda K., Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, *Bioresource Technology* 100 (2009) 696–700.
- Kesić Ž., Lukić I., Brkić D., Rogan J., Zdujić M., Liu H., Skala D., Mechanochemical preparation and characterization of CaO·ZnO used as catalyst for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General* 427–428 (2012) 58–65.
- Ketcong A., Meechan, Naree T., Seneevong I., Winitorn A., Butnark S., Ngamcharussrivichai C., Production of fatty acid methyl esters over a limestone-derived heterogeneous catalyst in a fixed-bed reactor, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1665–1671.
- Kim M., Di Maggio C., Salley S.O., Simon Ng K.Y., A new generation of zirconia supported metal oxide catalysts for converting low grade renewable feedstocks to biodiesel, *Bioresource Technology* 118 (2012) 37–42.
- Knothe G., Biodiesel and renewable diesel: A comparison, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 364–373.
- Knothe G., Krahl J., Van Gerpen J., *The biodiesel handbook* (2005), Champaign, IL, USA.
- Kondamudi N., Mohapatra S.K., Misra M., Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 36–43.

- Kotwal M.S., Niphadkar P.S., Deshpande S.S., Bokade V.V., Joshi P.N., Transesterification of sunflower oil catalyzed by flyash-based solid catalysts, *Fuel* 88 (2009) 1773–1778.
- Kouzu M., Hidaka J., Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review, *Fuel* 93 (2012) 1–12.
- Kouzu M., Hidaka J., Komichi Y., Nakano H., Yamamoto M., A process to transesterify vegetable oil with methanol in the presence of quick lime bit functioning as solid base catalyst, *Fuel* 88 (2009b) 1983–1990.
- Kouzu M., Hidaka J., Wakabayashi K., Tsunomori M., Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters, *Applied Catalysis A: General* 390 (2010b) 11–18.
- Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S., Hidaka J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel* 87 (2008a) 2798–2806.
- Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Yamanaka S., Hidaka J., Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A General* 334 (2008b) 357–365.
- Kouzu M., Tsunomori M., Yamanaka S., Hidaka J., Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel, *Advanced Powder Technology* 21 (2010a) 488–494.
- Kouzu M., Yamanaka S., Hidaka J., Tsunomori M., Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A: General* 355 (2009a) 94–99.
- Kulkarni M.G., Dalai A.K., Waste cooking oils an economical source for biodiesel: A review, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 2901–2913.
- Kumar D., Ali A., Nanocrystalline lithium ion impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst for transesterification of high moisture containing cotton seed oil, *Energy & Fuels* 23 (2010) 2091–2097.
- Kumar D., Ali A., Nanocrystalline K-CaO for the transesterification of variety of feedstocks: Structure, kinetics and catalytic properties, *Biomass and Bioenergy* 46 (2012) 459–468.
- Kumar D., Ali A., Transesterification of low-quality triglycerides over a Zn/CaO heterogeneous catalyst: Kinetics and reusability studies, *Energy & Fuels* 27 (2013) 3758–3768.
- Kusdiana D., Saka S, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 34 (2001a) 383–387.
- Kusdiana D., Saka S, Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel* 80 (2001b) 693–698.
- Kusdiana D., Saka S, Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology* 91 (2004a) 289–295.
- Kusdiana D., Saka S., Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 115 (2004b) 781–791.
- Lam M.K., Lee K.T., Accelerating transesterification reaction with biodiesel as co-solvent: A case study for solid acid sulfated tin oxide catalyst, *Fuel* 89 (2010) 3866–3870.
- Lam M.K., Lee K.T., Mohamed A.R., Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study, *Applied Catalysis B: Environmental* 93 (2009) 134–139.

- Lam M.K., Lee K.T., Mohamed A.R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of highfree fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 500–518.
- Lapuerta M., Armas O., Rodriguez-Fernandez J., Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions, *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008) 198–223.
- Lara P.V., Park E.Y., Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oilscontained in waste activated bleaching earth, *Process Biochemistry* 38 (2003) 1077–1082.
- Lee D.H., Kim J.M., Shin H.Y., Kang S.W., Kim S.W., Biodiesel production using a mixture of immobilized *Rhizopus oryzae* and *Candida rugosa* lipases, *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 11 (2006) 522–525.
- León-Reina L., Cabeza A., Rius J., Maireles-Torres P., Alba-Rubio A.C., López Granados M., Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodieselproduction under heterogeneous catalysis, *Journal of Catalysis* 300 (2013) 30–36.
- Leung D.Y.C., Guo Y., Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 883–890.
- Leveneur S., de Araujo Filho C.A., Estel L., Salmi T., Modeling of a liquid–liquid–solid heterogeneous reaction system: model system and peroxyvaleric acid, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 189–201.
- Levenspiel O., *Osnovi teorije i projektovanja hemijskih reaktora, ICS i TMF*, Beograd (1979).
- Liang X., Gao S., Wu H., Yang J., Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil, *Fuel Processing Technology* 90 (2009a) 701–704.
- Liang X., Gao S., Yang J., He M., Highly efficient procedure for the transesterification of vegetable oil, *Renewable Energy* 34 (2009b) 2215–2217.
- Limmanee S., Naree T., Bunyakiat K., Ngamcharussrivichai C., Mixed oxides of Ca, Mgand Zn as heterogeneous base catalysts for the synthesis of palm kernel oil methyl esters, *Chemical Engineering Journal* 225 (2013) 616–624.
- Lin T.C., Mollah M.Y.A., Vempati R.K., Cocke D.L, Synthesis and characterization of calcium hydroxyzincate using X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, and scanning force microscopy, *Chemistry of Materials* 7 (1995) 1974–1978.
- Liu C.C., Lu W.C., Liu T.J., Transesterification of soybean oil using CsF/CaO catalysts, *Energy& Fuels* 26 (2012) 5400–5407.
- Liu H., Su L., Liu F., Li C., Solomon U. U., Cinder supported K_2CO_3 as catalyst for biodiesel production, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 550–558.
- Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1107–1111.
- Liu X., He H., Wang Y., Zhu S., Piao X., Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst, *Fuel* 87(2008a) 216–221.
- Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S., He H., Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol, *Fuel* 87 (2008b) 1076–1082.
- Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S., Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel, *Energy & Fuels* 22 (2008c) 1313–1317.

- Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S., Model study on transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol using solid base catalyst, *Journal of Physical Chemistry A*, 114 (2010) 3750–3755.
- Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr J.G., Mo X., Transesterification of poultry fat with methanol using Mg–Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General* 331(2007) 138–148.
- Lopez D.E., Goodwin Jr. J.G., Bruce D.A., Transesterification of triacetin with methanol on Nafion[®] acid resins, *Journal of Catalysis* 245 (2007) 381–391.
- Lopez D.E., Goodwin J.G.Jr., Bruce D.A., Lotero E., Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts, *Applied Catalysis A: General* 295 (2005) 97–105.
- Lopez D.E., Suwannakarn K., Bruce D. A., Goodwin Jr. J. G., Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature, *Journal of Catalysis* 247 (2007) 43–50.
- López Granados M., Martín Alonso D., Sádaba I., Mariscal R., Ocón P., Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalyzed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009a) 265–272.
- López Granados M., Martín Alonso D., Alba-Rubio A. C., Mariscal R., Ojeda M., Brettes P., Transesterification of triglycerides by CaO: Increase of the reaction rate by biodiesel addition, *Energy & Fuels* 23 (2009b) 2259–2263.
- López Granados M., Martín Alonso D., Sádaba I., Mariscal R., Ocón P., Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 229–236.
- López Granados M., Zafra Poves M.D., Martín Alonso D., Mariscal R., Cabello Galisteo F., Moreno-Tost R., Santamaría J., Fierro J.L.G., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 317–326.
- Lukić I., Krstić J., Glišić S., Jovanović D., Skala D., Biodiesel synthesis using K₂CO₃/Al-O-Si aerogel catalyst, *Journal of Serbian Chemical Society* 75 (2010) 789–801.
- Lukić I., Krstić J., Jovanović D., Skala D., Alumina/silica supported K₂CO₃ as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil, *Bioresource Technology* 100 (2009) 4690–4696.
- Ma F., Hanna M.A., Biodiesel production: A review, *Bioresource Technology* 70 (1999) 1–15.
- MacLeod C.S., Harvey A.P., Lee A.F., Wilson K., Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production, *Chemical Engineering Journal* 135 (2008) 63–70.
- Maddikeri G.L, Pandit A.B., Gogate P.R., Intensification approaches for biodiesel synthesis from waste cooking oil: A review, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 14610–14628.
- Madhuvilakku R., Piraman S., Biodiesel synthesis by TiO₂–ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process, *Bioresource Technology* 150 (2013) 55–59.

- Madras G., Kolluru C., Kumar R., Synthesis of biodiesel in supercritical fluids, *Fuel* 83 (2004) 2029–2033.
- Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F., Possible methods for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1300–1311.
- Martín Alonso D., López Granados M., Mariscal R., Douhal A., Polarity of the acid chain of esters and transesterification activity of acid catalysts, *Journal of Catalysis* 262 (2009a) 18–26.
- Martín Alonso D., Mariscal R., López Granados M., Maireles-Torres P., Biodiesel preparation using Li/CaO catalysts: Activation process and homogeneous contribution, *Catalysis Today* 143 (2009b) 167–171.
- Martín Alonso D., Mariscal R., Moreno-Tost R., Zafra Poves M.D., López Granados M., Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Communications* 8 (12) (2007) 2074–2080.
- Martín Alonso D., Vila F., Ojeda M., López Granados M., Santamaría-González J., Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel, *Catalysis Today* 158 (2010) 114–120.
- Mata T.M., Martins A.A., Caetano N.S., Microalgae for biodiesel production and other applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 217–232.
- Melero J.A., Bautista L.F., Iglesias J., Morales G., Sánchez-Vázquez R., Zr-SBA-15 acid catalyst: Optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats, *Catalysis Today* 195 (2012) 44–53.
- Miladinović M.R., Krstić J.B., Tasić M.B., Stamenković O.S., Veljković V.B., A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis, *Chemical Engineering Research and Design* 92 (9) (2014) 1740–1752.
- Miladinović M., Lukić I., Stamenković O., Veljković V., Skala D., Heterogena bazno katalizovana metanoliza biljnih ulja: presek stanja, *Hemijska industrija* 64 (2) (2010) 63–80.
- Minami E., Saka S., Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, *Fuel* 85 (2006) 2479–2483.
- Mofijur M., Atabani A.E., Masjuki H.H., Kalam M.A., Masum B.M., A study on the effects of promising edible and non-edible biodiesel feedstocks, on engine performance and emissions production: A comparative evaluation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23 (2013) 391–404.
- Molaei Dehkordi A., Ghasemi M., Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts, *Fuel Processing Technology* 97 (2012) 45–51.
- Moradi G., Mohadesi M., Hojabri Z., Biodiesel production by CaO/SiO₂ catalyst synthesized by the sol–gel process, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 113 (1) (2014) 169–186.
- Nair P., Singh B., Upadhyay S.N., Sharma Y.C., Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from *Meretrix meretrix* as a heterogeneous catalyst, *Journal of Cleaner Production* 29–30 (2012) 82–90.
- Nakamoto K., Infrared, Raman spectra of inorganic and coordination compounds, (5th ed) John Wiley & Sons, New York (1997).

- Nakatani N., Takamori H., Takeda K., Sakugawa H., Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst, *Bioresource Technology* 100 (2009) 1510–1513.
- Ngamcharussrivichai C., Nunthasanti P., Tanachai S., Bunyakiat K., Biodiesel production through transesterification over natural calciums, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1409–1415.
- Ngamcharussrivichai C., Totarat P., Bunyakiat K., Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil, *Applied Catalysis A: General* 341 (2008) 77–85.
- Niu S.L., Huo M.J., Lu C.M., Liu M.Q., Li H., An investigation on the catalytic capacity of dolomite in transesterification and the calculation of kinetic parameters, *Bioresource Technology* 158 (2014) 74–80.
- Noiroj K., Intarapong P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S., A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil, *Renewable Energy* 34 (2009) 1145–1150.
- Noureddini H., Zhu D., Kinetics of transesterification of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74 (11) (1997) 1457–1463.
- Olutoye M.A., Hameed B.H., Synthesis of fatty acid methyl ester from used vegetable cooking oil by solid reusable Mg_{1-x}Zn_{1+x}O₂ catalyst, *Bioresource Technology* 102 (2011) 3819–3826.
- Olutoye M.A., Hameed B.H., Production of biodiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with methanol using Al₂O₃ modified MgZnO catalyst, *Bioresource Technology* 132 (2013a) 103–108.
- Olutoye M.A., Hameed B.H., A highly active clay-based catalyst for the synthesis of fatty acid methyl ester from waste cooking palm oil, *Applied Catalysis A: General* 450 (2013b) 57–62.
- Pacek A.W., Man C.C., Nienow A.W., On the Sauter mean diameter and size distributions in turbulent liquid/liquid dispersions in a stirred vessel, *Chemical Engineering Science* 53(11) (1998) 2005–2011.
- Patil P.D., Gude V.G., Deng S., Biodiesel production from *Jatropha Curcas*, waste cooking, and *Camelina sativa* oils, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 10850–10856.
- Patil P., Gude V.G., Pinappu S., Deng S., Transesterification kinetics of *Camelina sativa* oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave heating conditions, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 1296–1300.
- Park Y.M., Lee D.W., Kim D.K., Lee J.S., Lee K.Y., The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel, *Catalysis Today* 131 (2008) 238–243.
- Park Y.M., Chung S.H., Eom H.J., Lee J.S., Lee K.Y., Tungsten oxide zirconia as solid superacid catalyst for esterification of waste acid oil (dark oil), *Bioresource Technology* 101 (2010), 6589–6593.
- Pasupulety N., Gunda K., Liu Y., Rempel G.L., Ng F.T.T., Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts, *Applied Catalysis A: General* 452 (2013) 189–202.
- Paterson G., Issariyakul T., Baroi C., Bassi A., Dalai, A., Ion-exchange resins as catalysts in transesterification of triolein, *Catalysis Today* 212 (2013) 157–163.
- Peterson G.R., Scarrah W.P., Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61 (1984) 1593–1597.

- Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P., *The Properties of Gases and Liquids*. 5th ed. New York: McGraw-Hill (2004).
- Puna J.F., Correia M.J.N., Dias A.P.S., Gomes J., Bordado J., Biodiesel production from waste frying oils over lime catalysts, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 109 (2013) 405–415.
- Puna J.F., Gomes J.F., Bordado J.C., Neiva Correia M.J., Soares Dias A.P., Biodiesel production over lithium modified lime catalysts: Activity and deactivation, *Applied Catalysis A: General* 470 (2014) 451–457.
- Ralphs K., Hardacre C., James S.L., Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 7701–7718.
- Rathore V., Madras G., Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide, *Fuel* 86 (2007) 2650–2659.
- Reddy C.R.V., Oshel R., Verkade J.G., Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides, *Energy & Fuels* 20 (2006) 1310–1314.
- Refaat A.A., Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil, *International Journal of Environmental Science and Technology* 7 (1) (2010) 183–213.
- Refaat A.A., Biodiesel production using solid metal oxide catalysts, *International Journal of Environmental Science and Technology* 8 (2011) 203–221.
- Reinoso D.M., Damiani D.E., Tonetto G.M., Zinc glycerolate as a novel heterogeneous catalyst for the synthesis of fatty acid methyl esters, *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 308–316.
- Ren Y., He B., Yan F., Wang H., Cheng Y., Lin L., Feng Y., Li J., Continuous biodiesel production in a fixed bed reactor packed with anion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* 113 (2012) 19–22.
- Roschat W., Kacha M., Yoosuk B., Sudyoasuk T., Promarak V., Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment, *Fuel* 98 (2012) 194–202.
- Rubio-Caballero J.M., Santamaría-González J., Mérida-Robles J.M., Moreno-Tost R., Jiménez-López A., Maireles-Torres P., Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 339–346.
- Saka S., Kusdiana D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel* 80 (2001) 225–231.
- Salamatinia B., Mootabadi H., Hashemizadeh I., Abdullah A.Z., Intensification of biodiesel production from vegetable oils using ultrasonic-assisted process: Optimization and kinetic, *Chemical Engineering and Processing* 73 (2013) 135–143.
- Salinas D., Guerrero S., Araya P., Transesterification of canola oil on potassium-supported TiO₂ catalysts, *Catalysis Communications* 11 (2010) 773–777.
- Samart C., Chaiya C., Reubroycharoen P., Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 1428–1431.
- Samart C., Sreetongkittikul P., Sookman C., Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI mesoporous silica, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 922–925.

- Shah S., Sharma S., Gupta M.N., Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of Jatropha oil, *Energy and Fuel* 18 (2004) 154–159.
- Shao G.N., Sheikh R., Hilonga A., Lee J.E., Park Y., Kim H.T., Biodiesel production by sulfated mesoporous titania–silica catalysts synthesized by the sol–gel process from less expensive precursor, *Chemical Engineering Journal* 215–216 (2013) 600–607.
- Shibasaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H., Toda T., Fukumura T., Yonemoto T., Biodiesel production using ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* 98 (2007) 416–421.
- Shimada A., Ohashi K., Interfacial and emulsifying properties of diacylglycerol, *Food Science and Technology Research* 9 (2) (2003) 142–147.
- Shu Q., Gao J., Liao Y., Wang J., Reaction kinetics of biodiesel synthesis from waste oil using a carbon-based solid acid catalyst, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 19 (1) (2011) 163–168.
- Singh A.K., Fernando S.D., Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts, *Chemical Engineering & Technology* 30 (2007) 1716–1720.
- Singh A.K., Fernando S.D., Preparation and reaction kinetics studies of Na-based mixed metal oxide for transesterification, *Energy & Fuels* 23 (2009) 5160–5164.
- Singh B., Guldhe A., Rawat I., Bux F., Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014) 216–245.
- Singh S.P., Singh D., Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 200–216.
- Skala D., Glišić S., Lukić I., Orlović A., Biodizel II: Novi koncept dobijanja biodizela - Transesterifikacija u natkritičnim uslovima metanola, *Hemijska industrija* 58 (4) (2004) 176–185.
- Soares Dias A. P., Puna J., Correia M.J.N., Nogueira I., Gomes J., Bordado J., Effect of the oil acidity on the methanolysis performances of lime catalyst biodiesel from waste frying oils (WFO), *Fuel Processing Technology* 116 (2013) 94–100.
- Song R., Tong D., Tang J., Hu C., Effect of composition on the structure and catalytic properties of KF/MgLa solid base catalysts for biodiesel synthesis via transesterification of cottonseed oil, *Energy & Fuels* 25 (2011) 2679–2686.
- Soumanou M.M., Bornscheuer U.T., Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil, *Enzyme and Microbial Technology* 33 (2003) 97–103.
- Sree R., Seshu Babu N., Sai Prasad P.S., Lingaiah N., Transesterification of edible and non-edible oils over basic solid Mg/Zr catalysts, *Fuel Processing Technology* 90 (2009), 152–157.
- Srilatha K., Issariyakul T., Lingaiah N., Sai Prasad P.S., Kozinski J., Dalai A.K., Efficient esterification and transesterification of used cooking oil using 12-tungstophosphoric acid (TPA)/Nb₂O₅ catalyst, *Energy & Fuels* 24 (2010) 4748–4755.
- Srilatha K., Prabhavathi Devi B.L.A., Lingaiah N., Prasad R.B.N., Prasad P.S.S., Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process, *Bioresource Technology* 119 (2012) 306–311.

- Srivastava A., Prasad R., Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2000) 111–133.
- Stamenković O., Kinetika bazno-katalizovane metanolize suncokretovog ulja na niskim temperaturama, Doktorska teza, Tehnološki fakultet u Leskovcu (2008).
- Stamenković O.S., Lazić M.L., Todorović Z.B., Veljković V.B., Skala D.U., The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2688–2699.
- Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Veljković V.B., Skala D.U., Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures, *Bioresource Technology* 99 (2008) 1131–1140.
- Stamenković O.S., Todorović Z.B., Veljković V.B., A kinetic study of sunflower oil methanolysis catalyzed by barium hydroxide, *Chemical Engineering and Technology* 37 (2014) 2143–2151.
- Stamenković O.S., Veljković V.B., Todorović Z.B., Lazić M.L., Banković-Ilić I.B., Skala D.U., Modeling the kinetics of calcium hydroxide catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Bioresource Technology* 101 (2010) 4423–4430.
- Stern R., Hillion G., Rouxel J.J., Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols, US Patent 5,908,946 (1999).
- Stojković I.J., Stamenković O.S., Povrenović D.S., Veljković V.B., Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 1–15.
- Suppes G.J., Dasari M.A., Doscocil E.J., Mankidy P.J., Goff M.J., Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, *Applied Catalysis A: General* 257 (2004) 213–223.
- Talebian-Kiakalaieh A., Amin N.A.S., Mazaheri H., A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil, *Applied Energy* 104 (2013) 683–710.
- Talebian-Kiakalaieh A., Amin N.A.S., Zarei A., Noshadi I., Transesterification of waste cooking oil by heteropoly acid (HPA) catalyst: Optimization and kinetic model, *Applied Energy* 102 (2013) 283–292.
- Tang Y., Xua J., Zhang J., Lu Y., Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts, *Journal of Cleaner Production* 42 (2013) 198–203.
- Tang Z., Du Z., Min E., Gao L., Jiang T., Han B., Phase equilibria of methanol–triolein system at elevated temperature and pressure, *Fluid Phase Equilibria* 239 (2006) 8–11.
- Taufiq-Yap Y.H., Lee H.V., Hussein M.Z., Yunus R., Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel, *Biomass & Bioenergy* 35 (2011) 827–834.
- Taufiq-Yap Y.H., Teo S.H., Rashid U., Islam A., Hussien M.Z., Lee K.T., Transesterification of *Jatropha curcas* crude oil to biodiesel on calcium lanthanum mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition, *Energy Conversion and Management* 88 (2014) 1290–1296.
- Thinnakorn K., Tscheikuna J., Biodiesel production via transesterification of palm olein using sodium phosphate as a heterogeneous catalyst, *Applied Catalysis A: General* 476 (2014) 26–33.

- Umdu E.S., Tuncer M., Seker E., Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2828–2831.
- Uzun B.B., Kılıç M., Özbay N., Pütün A.E., Pütün E., Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties, *Energy* 44 (2012) 347–51.
- Veljković V., Tehnologije sinteze biodizela: stanje i perspektive, *Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske* 48 (2008) 15–28.
- Veljković V.B., Stamenković O.S., Todorović Z.B., Lazić M.L., Skala D.U., Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide, *Fuel* 88 (2009) 1554–1562.
- Verziu M., Florea M., Simon S., Simon V., Filip P., Parvulescu V.I., Hardacre C., Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides – Evidences of the nature of the active site and catalytic performances, *Journal of Catalysis* 263 (2009) 56–66.
- Vicente G., Coteron A., Martinez M., Aracil J., Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, *Industrial Crops and Products* 8 (1998) 29–35.
- Vicente G., Martinez M., Aracil J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology* 92 (2004) 297–305.
- Vicente G., Martinez M., Aracil J., Esteban A., Kinetics of sunflower oil methanolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 5447–5454.
- Viola E., Blasi A., Valerio V., Guidi I., Zimbardi F., Braccio G., Giordano G., Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis, *Catalysis Today* 179 (2012) 185–190.
- Viriya-empikul N., Krasae P., Nualpaeng W., Yoosuk B., Faungnawakij K., Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes, *Fuel* 92 (2012) 239–244.
- Viriya-empikul N., Krasae P., Puttasawat B., Yoosuk B., Chollacoop N., Faungnawakij K., Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts, *Bioresource Technology* 101 (2010) 3765–3767.
- Vujicic Dj., Comic D., Zarubica A., Micic R., Boskovic G., Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst, *Fuel* 89 (2010) 2054–2061.
- Vyas A.P., Subrahmanyama N., Patel P.A., Production of biodiesel through transesterification of *Jatropha* oil using KNO₃/Al₂O₃ solid catalyst, *Fuel* 88 (2009) 625–628.
- Wan Omar W.N.N., Amin N.A.S., Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology, *Biomass and Bioenergy* 35 (2011a) 1329–1338.
- Wan Omar W.N.N., Amin N.A.S., Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst, *Fuel Processing Technology* 92 (2011b) 2397–2405.
- Wang Y., Ou S., Liu P., Zhang Z., Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 184–188.

- Wang L., Yang J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol, *Fuel* 86 (2007) 328–333.
- Wang S., Yang Z., Zeng L., Study of calcium zincate synthesized by solid-phase synthesis method without strong alkali, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 603–606.
- Warabi Y., Kusdiana D., Saka S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, *Bioresource Technology* 91 (2004) 283–287.
- Watanabe T., Liao J., Senna M., Changes in the basicity on the surface of Me(OH)₂-SiO₂ (Me = Mg, Ca, Sr) mixtures due to mechanical activation, *Journal of Solid State Chemistry* 115 (1995) 390–394.
- Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Noda H., Fukuda H., Tominaga Y., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase, *Journal of American Oil Chemists' Society* 77 (2000) 355–360.
- Watkins R.S., Lee A.F., Wilson K., Li–CaO catalyzed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications, *Green Chemistry* 6 (2004) 335–340.
- Wei Z., Xu C., Li B., Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, *Bioresource Technology* 100 (2009) 2883–2885.
- Wen L., Wang Y., Lu D., Hu S., Han H., Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil, *Fuel* 89 (2010) 2267–2271.
- Wen Z., Yu X., Tu S.T., Yan J., Dahlquis E., Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO₂–MgO mixed oxides, *Bioresource Technology* 101 (2010) 9570–9576.
- Wilson K., Hardacre C., Lee A.F., Montero J.M., Shellard L., The application of calcined natural dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis, *Green Chemistry* 10 (2008) 654–659.
- Witoon T., Bumrungsalee S., Vathavanichkul P., Palitsakun S., Saisriyoot M., Faungnawakij K., Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst, *Bioresource Technology* 156 (2014) 329–334.
- Wu H., Zhang J., Wei Q., Zheng J., Zhang J., Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts, *Fuel Processing Technology* 109 (2013) 13–18.
- Xavier C.S., Sczancoski J.C., Cavalcante L.S., Paiva-Santos C.O., Varela J.A., Longo E., Siu Li M., A new processing method of CaZn₂(OH)₆·2H₂O powders: Photoluminescence and growth mechanism, *Solid State Sciences* 11 (2009) 2173–2179.
- Xiao Y., Gao L., Xiao G., Fu B., Niu L., Experimental and modeling study of continuous catalytic transesterification to biodiesel in a bench-scale fixed-bed reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 11860–11865.
- Xiao Y., Gao L., Xiao G., Lv J., Kinetics of the transesterification reaction catalyzed by solid base in a fixed-bed reactor, *Energy & Fuels* 24 (2010) 5829–5833.
- Xie W., Huang X., Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst, *Catalysis Letters* 107 (2006) 53–59.
- Xie W., Huang X., Li H., Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology* 98 (2007) 936–939.

- Xie W., Li H., Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 1–9.
- Xie W., Peng H., Chen L., Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2005) 24–32.
- Xie W., Peng H., Chen L., Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General* 300 (2006) 67–74.
- Xie W., Zhao L., Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts, *Energy Conversion and Management* 76 (2013) 55–62.
- Xue J., Grift T.E., Hansen A.C., Effect of biodiesel on engine performances and emissions, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1098–1116.
- Yaakob Z., Mohammad M., Alherbawi M., Alam Z., Sopian K., Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18 (2013) 184–193.
- Yan S., Kim M., Salley S. O., Ng K.Y.S., Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum, *Applied Catalysis A: General* 360 (2009) 163–170.
- Yan S., Lu H., Liang B., Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production, *Energy & Fuels* 22 (2008) 646–651.
- Yoosuk B., Udomsap P., Puttasawat B., Krasae P., Modification of calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: the effects of water on properties and activity, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010a) 135–141.
- Yoosuk B., Udomsap P., Puttasawat B., Krasae P., Improving transesterification activity of CaO with hydration technique, *Bioresource Technology* 101 (2010b) 3784–3786.
- Zabeti M., Daud W.M.A.W., Aroua M.K., Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review, *Fuel Processing Technology* 90 (6) (2009a) 770–777.
- Zabeti M., Daud W.M.A.W., Aroua M.K., Optimization of the activity of CaO/Al₂O₃ catalyst for biodiesel production using response surface methodology, *Applied Catalysis A: General* 366 (2009b) 154–159.
- Zabeti M., Daud W.M.A.W., Aroua M.K., Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 243–248.
- Zdujić M., Mehanohemijski tretman neorganskih materijala, *Hemijska Industrija* 55 (5) (2001) 191–206.
- Zhang Y., Dube M.A., McLean D.D., Kates M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bioresource Technology* 89 (2003) 1–16.
- Zhao L., Qiu Z., Stagg-Williams S. M., Transesterification of canola oil catalyzed by nanopowder calcium oxide, *Fuel Processing Technology* 114 (2013) 154–162.
- Zhou G., Kresta S.M., Correlation of mean drop size and minimum drop size with the turbulence energy dissipation and the flow in an agitated tank, *Chemical Engineering Science* 53 (11) (1998) 2063–2079.

- Zhou H., Lu H., Liang B., Solubility of multicomponent systems in the biodiesel production by transesterification of *Jatropha curcas L.* oil with methanol, *Journal of Chemical and Engineering Data* 51 (2006) 1130–1135.
- Zhu H., Wu Z., Chen Y., Zhang P., Duan S., Liu X., Mao Z., Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process, *Chinese Journal of Catalysis* 27 (2006) 391–396.
- Zięba A., Pacuza A., Drelinkiewicz A., Transesterification of triglycerides with methanol catalyzed by heterogeneous zinc hydroxy nitrate catalyst. Evaluation of variables affecting the activity and stability of catalyst, *Energy & Fuels* 24 (1) (2010) 634–645.
- Zu Y., Liu G., Wang Z., Shi J., Zhang M., Zhang W., Jia M., CaO supported on porous carbon as highly efficient heterogeneous catalysts for transesterification of triacetin with methanol, *Energy & Fuels* 24 (2010) 3810–3816.

PRILOG

Tabela P1. EN 14214 standard kvaliteta biodizela
(http://www.dieselnet.com/tech/fuel_biodiesel_std.php)

Karakteristika	Jedinica	Minimum	Maksimum	Metod analize
Udeo estara	%	96,5		EN 14103
Gustina (15°C)	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskoznost (40°C)	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Temperatura paljenja	°C	101		EN ISO 2719 EN ISO 3679
Sadržaj sumpora	mg/kg		10	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Koksni (ugljenični) ostatak (iz 10% ostatka destilacije)	%		0,3	EN ISO 10370
Cetanski broj	-	51		EN ISO 5165
Sulfatni pepeo	%		0,02	ISO 3987
Sadržaj vode	mg/kg		500	EN ISO 12937
Nečistoće	mg/kg		24	EN 12662
Korozija prema bakru (3 h, 50°C)	stepen korozije	1	1	EN ISO 2160
Oksidaciona stabilnost, 110°C	h	8,0		EN 14112
Kiselinski broj	mgKOH/g		0,5	EN 14104
Jodni broj	g jod/100g		120	EN 14111
Udeo metil linoleata	%		12	EN 14103
Polinezasićeni metil estri (≥4 dvostruke veze)	%		1	
Udeo metanola	%		0,20	EN 14110
Udeo monoglicerida	%		0,70	EN 14105
Udeo digliceridi	%		0,20	EN 14105
Udeo trigliceridi	%		0,20	EN 14105
Slobodni licerol	%		0,02	EN 14105 EN 14106
Ukupni glicerol	%		0,25	EN 14105
Metali I grupe (Na+K)	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Metali II grupe (Ca+Mg)	mg/kg		5,0	EN 14538
Sadržaj fosfora	mg/kg		4,0	EN 14107

Tabela P2. Eksperimentalni podaci promene sastava reakcione smeše sa vremenom u toku metanolize suncokretovog ulja na različitim temperaturama (molarni odnos metanol:ulje=10:1, 2 mas% katalizatora, intezitet mešanja 300 min⁻¹)

Vreme, min	60 °C				70 °C				84 °C				96 °C			
	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %
0	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	100
15	0	0	0	100	3,03	0,00	1,34	95,65	23,14	2,34	9,40	65,12	58,74	8,82	5,45	26,99
30	0	0	0	100	7,32	0,33	2,96	87,42	54,43	6,87	9,47	29,23	93,63	0,12	0,89	5,37
45	-	-	-	-	28,84	1,69	2,81	66,70	93,62	0,78	3,31	2,33	98,05	0,00	0,10	1,88
50	0	0	0	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60	0,95	0	0	99,05	62,49	1,49	2,52	33,68	97,72	0,13	0,18	1,98	98,97	0,00	0,00	1,03
70	2,86	0	0,05	97,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
75	-	-	-	-	75	84,50	0,66	1,57	97,96	1,08	0,17	0,80	-	-	-	-
90	3,89	0	0,08	96,03	90	90,86	0,83	0,77	97,93	0,72	0,36	0,98	-	-	-	-
105	6,87	0	0,86	92,27	105	93,46	0,89	0,82	98,10	0,88	0,17	0,83	-	-	-	-
120	9,49	0	4,2	86,31	120	94,31	0,95	0,98	-	-	-	-	-	-	-	-
150	23,71	1,69	11,05	63,55	150	96,36	0,63	0,85	-	-	-	-	-	-	-	-
180	37,84	1,12	10,46	50,58	180	97,56	0,58	0,72	-	-	-	-	-	-	-	-
210	75,03	0,93	4,06	19,98	210	97,88	0,53	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-
240	96,53	0	1,01	2,45	240	98,43	0,32	0,48	-	-	-	-	-	-	-	-
270	96,75	0	0,87	2,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela P3. Eksperimentalni podaci promene sastava reakcione smeše sa vremenom u toku metanolize suncokretovog ulja sa različitom količinom katalizatora (60 °C, molarni odnos metanol:ulje=10:1, intezitet mešanja 1000 min⁻¹)

Vreme, min	2 %				Vreme, min	1 %				0,5 %			
	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %		MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %
0	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0	100
30	2,98	0	7,04	89,97	210	0	0	0	100	-	-	-	-
40	4,88	0,15	7,0	87,97	240	0,68	0	3,71	95,61	-	-	-	-
50	5,48	0,14	8,8	85,58	270	8,08	0,11	8,16	83,65	-	-	-	-
70	19,87	0,92	7,94	71,27	300	37,14	0,76	6,38	55,72	0	0	0	100
80	31,6	1,55	10,3	56,55	330	97,09	0,3	0,98	1,63	0,72	0	2,24	97,04
90	42,99	0,93	12,09	43,99	360	-	-	-	-	4,4	3,11	5,33	87,15
105	97,23	0,53	0,9	1,34	390	-	-	-	-	11,59	0,1	6,27	82,04
120	-	-	-	-	420	-	-	-	-	97,93	0	0,17	1,9

Tabela P4. Eksperimentalni podaci promene sastava reakcione smeše sa vremenom u toku metanolize suncokretovog ulja pri molarnom odnosu metanol:ulje=6:1 (60 °C, 2 mas% katalizatora, intezitet mešanja 1000 min⁻¹)

Vreme, min	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %
120	0	0	0	100
150	2,94	0	4,58	92,48
180	4,42	0,12	10,46	85,01
210	17,07	0,1	9,87	72,97
240	88,95	0,97	1,97	8,1
270	98,2	0,64	0,87	0,29

Tabela P5. Eksperimentalni podaci promene sastava reakcione smeše sa vremenom u toku metanolize KBU na različitim temperaturama (molarni odnos metanol:ulje=10:1, 2 mas% katalizatora, intezitet mešanja 300 min⁻¹)

Vreme, min	60 °C				84 °C				96 °C			
	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %
0	0	0	0	100	0	0	0	100	0	0	0	100
10	9,09	0,9	0,00	90,82	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	61,29	6,27	9,16	23,28	93,36	0,46	3,91	2,27
20	26,55	3,09	0,85	69,53	-	-	-	-	-	-	-	-
30	65,09	8,49	2,30	24,11	94,98	0,08	3,09	2,14	96,84	0,20	1,94	1,01
40	92,91	4,96	1,87	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-
45	-	-	-	-	94,93	0,26	2,21	2,61	96,3	0,00	0,99	2,70
60	97,01	1,88	0,93	0,19	94,85	0,22	2,70	2,24	96,71	0,00	1,30	2,10
75	-	-	-	-	96,78	0,00	1,44	1,79	96,59	0,23	1,15	2,05
90	-	-	-	-	97,21	0,00	0,93	1,86	96,78	0,31	1,23	1,86
105	-	-	-	-	98,92	0,00	0,00	1,09	96,82	0,00	1,33	1,95

Tabela P6. Eksperimentalni podaci promene sastava reakcione smeše sa vremenom u toku metanolize KBU u balonu pri različitom intezitetu mešanja (60 °C, molarni odnos metanol:ulje=10:1, 2 % katalizatora)

Vreme, min	300 min ⁻¹				1000 min ⁻¹			
	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %
0	0	2,0	0,1	97,9	0	2,0	0,1	97,9
15	7,58	0,14	3,96	88,31	26,13	0,84	0,86	72,17
30	11,3	0,75	6,47	81,48	77,52	1,77	4,49	16,21
45	16,74	0,64	4,86	77,76	89,09	1,63	0,23	9,04
60	25,04	1,49	4,98	68,50	94,74	0,60	3,66	1,01
75	45,92	2,84	1,31	49,93	97,12	0,04	2,55	0,29
90	67,92	2,62	2,02	27,45	98,92	0,34	0,74	0,00
105	83,21	2,88	3,82	10,09				
120	94,1	1,38	0,44	4,09				
150	97,14	0,51	1,46	0,89				
180	97,79	0,46	0,84	0,91				

Tabela P7. Eksperimentalni podaci promene sastava reakcione smeše sa vremenom u toku metanolize KBU u balonu sa 1 % katalizatora (60 °C, molarni odnos metanol:ulje=10:1, intezitet mešanja 1000 min⁻¹)

Vreme, min	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %
0	0	2,0	0,1	97,9
60	11,17	0,21	0,47	87,78
120	13,54	0,83	3,39	82,25
210	12,56	1,39	4,49	81,56
240	13,38	0,98	5,31	80,34
300	20,59	0,67	5,93	72,81
360	22,85	0,62	6,55	69,98
420	23,13	1,86	2,08	72,93

Tabela P8. Eksperimentalni podaci promene sastava reakcione smeše sa vremenom u toku metanolize KBU u balonu pri molarnom odnosu metanol:ulje=6:1 (60 °C, 2 mas% katalizatora, intezitet mešanja 1000 min⁻¹)

Vreme, min	MEMK, %	MG, %	DG, %	TG, %
0	0	2,0	0,1	97,9
15	6,74	0,55	2,67	90,03
30	12,87	1,26	1,97	83,90
45	15,76	0,40	6,34	77,50
60	20,29	1,09	2,07	76,55
75	29,20	2,19	2,98	65,62
90	40,91	3,07	2,84	53,17
105	57,45	5,89	2,10	34,57
120	62,47	5,42	2,81	29,30
150	72,74	5,54	0,24	21,49
180	76,36	4,86	1,48	17,30
210	83,27	0,75	1,65	14,33
240	85,62	1,36	2,11	10,91
330	85,32	1,95	1,79	10,94

BIOGRAFIJA

Ivana Lukić rođena je 08.03.1979. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Tehnološko-metalurški Fakultet, smer Biohemijsko inženjerstvo i biotehnologije, upisala je školske 1997/1998. godine, a diplomirala septembra 2004. sa prosečnom ocenom 8,31 i ocenom 10 na diplomskom radu sa temom „Transesterifikacija masti i ulja u natkritičnim uslovima“. Nakon diplomiranja upisala je poslediplomske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu na katedri za Organsku hemijsku tehnologiju i položila sve predviđene ispite sa ocenom 10. Magistrirala je u julu 2007. godine sa tezom „Sinteza metil estara masnih kiselina sa heterogenim katalizatorom tipa kalijum-oksidi ili cink-oksidi na alumosilikatnom nosaču“ kod mentora prof. Dejana Skale.

Od 2005. do 2007. godine Ivana Lukić je kao istraživač pripravnik bila angažovana na naučno-istraživačkom projektu Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije pod nazivom "Razvoj tehnologije sinteze biodizela" TR6742 u okviru programa za tehnološki razvoj. Od aprila 2008. do 2011. godine bila je zaposlena na projektu tehnološkog razvoja "Razvoj kontinualnih postupaka alkoholize biljnih ulja na niskoj, umerenoj i povišenoj temperaturi" TR 19062 koji je finansiralo Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Od januara 2011. uključena je kao istraživač saradnik u realizaciji projekta interdisciplinarnih istraživanja koje finansira Ministarstvo prosvete i nauke III 45001 "Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima".

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Ivana Lukić
број индекса _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом
Kinetika heterogene metanolize svežeg i korišćenog biljnog ulja

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

Потпис докторанда

У Београду, 17. 06. 2015.

Ivana Lukić

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Ivana Lukić

Број индекса _____

Студијски програм _____

Наслов рада Kinetika heterogene metanolize svežeg i korišćenog biljnog ulja

Ментор dr Dejan Skala i dr Željko Grbavčić

Потписани/а Ivana Lukić

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 17. 06. 2015.

Ivana Lukić

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Kinetika heterogene metanolize svežeg i korišćenog biljnog ulja

која је моје ауторско дело.

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

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

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 17. 06. 2015.

Вана Лукић

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.