

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, održanoj 21.06.2012. godine, određeni smo za članove Komisije za ocenu naučne zasnovanosti doktorske disertacije pod naslovom: "KINETIKA HETEROGENE METANOLIZE SVEŽEG I KORIŠĆENOG BILJNOG ULJA" koju je predložila mr Ivana Lukić, dipl. inž. tehnologije.

Pregledom i analizom dostavljenog materijala o naučnoj zasnovanosti predložene teme, Komisija podnosi sledeći

IZVEŠTAJ

1. PODACI O KANDIDATU

Opšti biografski podaci

Ivana Lukić rođena je 08.03.1979. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu i srednju školu, a Tehnološko-metalurški Fakultet, smer Biohemijско inženjerstvo i biotehnologije, 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 posle diplomске studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu na smeru „Organska-hemijсka tehnologija, reaktorsko inženjerstvo, prerada nafte i gasa, petrohеmija” i položila sve predviđene ispite sa ocenom 10. Magistrirala je u јulu 2007. godine sa tezom „Sinteza metil estara masnih kiselina sa heterogenim katalizatorom tipa kalijum-oksид ili cink-oksид na aluminosilikatnom 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. Trenutno je uključena 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" kojim rukovodi dr Dušan Jovanović, odnosno podprojekta kojim rukovodi dr Dejan Skala.

U periodu 2011-2012 bila je angažovana na projektu bilateralne saradnje između Republike Srbije i NR Kine „Heterogeneous process of biodiesel synthesis – catalyst preparation, characterization and testing“.

Objavljeni naučni radovi i saopštenja

Naučni radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

1. Ž. Kesić, **I. Lukić**, D. Brkić, J. Rogan, M. Zdujić, H. Liu, D. Skala, Mechanochemical preparation and characterization of CaO·ZnO used as catalyst for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General* 427–428 (2012) 58–65, ISSN: 0926-860X; (IF=3.637)
2. **I. Lukić**, J. Krstić, D. Jovanović, D. Skala, Alumina/silica supported K₂CO₃ as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil, *Bioresource Technology*, 100 (20) 2009, 4690-4696, ISSN 0960-8524; (IF=4.365)
3. Sandra Glišić, **Ivana Lukić**, Dejan Skala, Biodiesel synthesis at high pressure and temperature: Analysis of energy consumption on industrial scale, *Bioresource Technology*, 100 (24) 2009, 6347-6354, ISSN 0960-8524; (IF=4.365)

Naučni radovi objavljeni u međunarodnim časopisima (M23):

1. **Ivana Lukic**, Jugoslav Krstic, Sandra Glisic, Dusan Jovanovic, Dejan Skala, Biodiesel synthesis using K₂CO₃/Al-O-Si aerogel catalyst, *Journal of Serbian Chemical Society*, 75 (6) 2010, 789-801, ISSN 0352-5139; (IF=0.725)
2. Marija R. Miladinović, **Ivana Z. Lukić**, Olivera S. Stamenković, Vlada B. Veljković, Dejan U. Skala, Heterogena bazno katalizovana metanoliza biljnih ulja: presek stanja, *Hemijska industrija* 64 (2) 2010, 63-80, ISSN 0367-598X; (IF=0.137)

Radovi saopšteni na međunarodnim skupovima štampani u celini (M33):

1. Z. Kesic, **I. Lukic**, M. Zdujic, H. 1Liu, D. Skala, Mechanochemically Synthesized CaO ZnO Catalyst For Biodiesel Production, *Procedia Engineering*, Volume 42, 2012, Pages 1278-1287- 20th International Congress of Chemical and Process Engineering - CHISA 2012, Praha, Czech Republic
2. **I. Lukić**, A. Orlović, D. Skala, Alumina/silica aerogel with potassium-oxide as heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis, 11th European Meeting on Supercritical Fluids, Barcelona, Spain, 2008, Full text on USB
3. **Ivana Lukić**, Aleksandar Orlović, Dejan Skala, Preparation of Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis, AIChE Annual Meeting 2007, Salt Lake City, USA, Full Text CD Rom

Radovi saopšteni na međunarodnim skupovima štampani u izvodu (M34):

1. **Ivana Lukić**, Zeljka Kesić, Svetolik Maksimović, Miodrag Zdujić, Hui Liu, Dejan Skala, Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by CaO·ZnO, *International Symposium on "Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry"*, CCESC2012, Madrid Spain, 2012, abstract USB, P-70
2. **Ivana Lukić**, Zeljka Kesić, Miodrag Zdujić, Dusan Jovanović, Hui Liu, Dejan Skala, Mechanochemical preparation of CaO·ZnO – catalyst for fatty acids methyl esters

- synthesis, The First Serbian Ceramic Society Conference, Advanced Ceramics and Application Conference, Beograd, 2012
3. Zeljka Kesić, **Ivana Lukić**, Miodrag Zdujić, Dusan Jovanović, Hui Liu, Dejan Skala, Characterization of mechanochemically synthesized $\text{CaO}\cdot\text{ZnO}/\text{K}_2\text{O}$ catalyst, The First Serbian Ceramic Society Conference, Advanced Ceramics and Application Conference, Beograd, 2012, abstract
 4. **I. Lukić**, A. Orlović, J. Krstić, D. Jovanović, D. Skala, Preparation of xerogel catalyst with ZnO as active component for biodiesel synthesis, 2nd International Congress on Biodiesel: The Science and The Technologies, Munich, Germany, 2009, abstract
 5. Sandra Glišić, **Ivana Lukić**, Marija Savić, Aleksandar Orlović, Dejan Skala, Kinetics of vegetable oil alchocolysis under methanol supercritical conditions, 29th International Conference of Solution Chemistry, Portorož, 2005, Section FP4, Book of abstract, 248

Naučni radovi objavljeni u vodećim nacionalnim časopisima (M_{51}):

1. Dejan Skala, Sandra Glišić, **Ivana Lukić**, Aleksandar Orlović, “Biodizel II Novi koncept dobijanja biodizela - Transesterifikacija u natkritičnim uslovima metanola“, Hemijska industrija 58 (4) 2004, 176-185, ISSN 0367-598X

Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u celini (M_{63}):

1. **I. Lukić**, D. Skala, Homogeneous contribution in methanolysis reaction catalysed by alumina/silica supported K_2CO_3 , VIII simpozijum Savremene tehnologije i privredni razvoj, Leskovac, 2009, Sekcija HI-5, CD ROM
2. **I. Lukić**, A. Orlović, J. Krstić, D. Jovanović, D. Skala, Preparation of catalyst with ZnO as active component for biodiesel synthesis, 47. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 2009, HI-06, Full text CD ROM
3. **Ivana Lukić**, Marko Stamenić, Aleksandar Orlović, Dejan Skala, Metanoliza suncokretovog ulja katalizovana kalijum oksidom (K_2O) na alumosilikatnom nosaču, VII simpozijum Savremene tehnologije i privredni razvoj, Leskovac, 2007, Sekcija HI-21, Full text CD ROM

Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u izvodu (M_{64}):

1. Ž. Kesić, **I. Lukić**, M. Zdujić, H. Liu, D. Skala, Heterogena sinteza biodizela sa $\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{K}_2\text{O}$ katalizatorom, 50 savetovanje SHD 14-15 jun 2012 u Beogradu, Knjiga izvoda radova str. 41
2. **I. Lukić**, A. Orlović, D. Skala, Kalijum-oksidi ili cink-oksidi na alumosilikatnom nosaču kao heterogeni katalizatori za sintezu biodizela, Čistije tehnologije i novi materijali - put u održivi razvoj, 2009, Abstrakt sekcija B7 str 49

Tehnička i razvojna rešenja (M₈₄):

1. Dejan Skala, Aleksandar Orlović, Irena Žižović, Sandra Glišić, Marko Stamenić, **Ivana Lukić**, Tehnološki postupak pripreme heterogenog katalizatora za sintezu metil estara masnih kiselina – memk na povišenim temperaturama i pritiscima, 2007
2. Dejan Skala, Aleksandar Orlović, Irena Žižović, Sandra Glišić, Marko Stamenić, **Ivana Lukić**, Tehničko rešenje procesa heterogeno katalizovane sinteze metil estara masnih kiselina – memk, 2006
3. Dejan Skala, Aleksandar Orlović, Irena Žižović, Sandra Glišić, Marko Stamenić, **Ivana Lukić**, Tehničko rešenje procesa nekatalitičke sinteze metil estara masnih kiselina– memk, 2006

Ocena podobnosti kandidata za rad na predloženoj temi

Kandidat mr Ivana Lukić, dipl. inž. tehnologije pokazala je odličan uspeh i posebno interesovanje u realizaciji nekih stručnih i istraživačkih zadataka u oblasti heterogeno katalizovane sinteze biodizela. Rezultati dosadašnjeg rada objavljeni su kroz 5 radova u međunarodnim časopisima, 13 saopštenja na međunarodnim i domaćim naučnim skupovima i 3 tehnička rešenja. Na osnovu dosadašnje saradnje sa kandidatom kao i objavljenih naučnih radova, Komisija smatra da kandidat ispunjava sve potrebne uslove za rad na predloženoj temi.

2. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA

Predmet ove doktorske disertacije biće analiza i modelovanje kinetike sinteze biodizela, tj. metil estara masnih kiselina (MEMK) u reakciji metanolize triglicerida u prisustvu čvrstog katalizatora na bazi CaO kao aktivnog sastojka. 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). Određeni nedostaci konvencionalnih načina sinteze (homogeno alkalno katalizovane alkoholize) MEMK mogu se izbeći primenom tehnologija koje se baziraju na korišćenju heterogenih katalizatora. Upotrebom heterogenih katalizatora nerastvornih u reakcionoj smeši značajno se pojednostavljuje postupak izdvajanja i prečišćavanja proizvoda, smanjuju ekološki problemi, omogućava ponovno korišćenje katalizatora, čime se postiže i pozitivan ekonomski efekat [1,2]. Cena sirovine ima dominantan uticaj na cenu biodizela i iznosi 60 do 80% od ukupne cene biodizela u zavisnosti otoga koja se sirovina koristi. Korišćenjem nisko kvalitetnih, a jeftinih sirovina kao što je korišćeno biljno ulje iz restorana, hotela i sl., u uslovima primene homogene alkalne metanolize zahteva da se prethodno reši nepovoljan uticaj povećanog sadržaja slobodnih masnih kiselina koje poseduju ovakve sirovine [3-5]. Korišćenje ulja sa velikim sadržajem slobodnih masnih kiselina praktično nije moguće kod klasičnog alkalnog (homogenog) postupka sinteze, jer se sa slobodnim masnim kiselinama i alkalnim katalizatorom stvaraju sapuni i drugi

sporedni proizvodi. Primenom heterogeno katalizovane sinteze MEMK slobodne masne kiseline se veoma brzo prevode u metil estre masnih kiselina.

Najveći broj istraživanja heterogeno katalizovane metanolize odnosi se na primenu oksida metala kao katalizatora reakcije metanolize triglicerida. CaO kao katalizator metanolize najviše je zastupljen u literaturi zbog njegove niske cene, dobrih katalitičkih osobina i mogućnosti ponovne upotrebe. Ipak, primećeno je njegovo izluživanje u metanolu, što predstavlja dodatni problem, jer prisustvo katalizatora u proizvodu reakcije zahteva naknadno prečišćavanje MEMK, čime se umanjuje prednost heterogenog postupka sinteze biodizela [6-13]. Zato je neophodno poboljšati svojstva CaO nanošenjem na odgovarajući nosač (Al_2O_3 , SiO_2) [14-16] ili mešanjem sa drugim oksidima (MgO , ZnO) [17-19]. Katalizator koji je pokazao odličnu aktivnost na umerenim uslovima (vreme reakcije 3 h, prinos MEMK 94 % i 3 puta ponovo korišćen sa prinosom preko 90 %) je smeša CaO i ZnO [17, 20-22]. Ovakav oblik katalizatora može se dobiti taloženjem iz vodenog rastvora odgovarajućih nitrata [17, 20], impregnacijom ZnO vodenim rastvorom Ca acetata [22] ili žarenjem kalcijum-cinkata ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dobijenog taložnom metodom [21]. Predložene metode sinteze sastoje se od nekoliko koraka od kojih su neki i dugotrajni, kao što je npr. ispiranje cinkata vodom.

U dosadašnjim istraživanjima u kojima je učestvovala mr Ivana Lukić pokazano je da se kalcijum-cinkat dihidrat može uspešno sintetisati mehanohemijskim tretmanom ZnO i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 CaO-ZnO [23]. 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 [24, 25]. CaO-ZnO dobijen mehanohemijskim putem u prvim eksperimentima koji su nedavno objavljeni pokazao se kao veoma aktivan u reakciji metanolize suncokretovog ulja [23].

Kinetika heterogeno katalizovane metanolize je vrlo malo proučavana. Neki autori [26, 27] su koristili 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 trigliceride u cilju definisanja ukupne brzine metanolize u prisustvu nano-MgO na visokim temperaturama [28]. Takođe je zapaženo i objašnjeno da se tokom heterogene metanolize menja mehanizam odnosno da se menja red reakcije kada se koristi "kinetički model" [9]. Tako je utvrđeno da se u početnoj fazi proces metanolize triglicerida može analizirati kao reakcija nultog, a zatim kako napreduje konverzija triglicerida kao nepovratna reakcija prvog reda [9]. Generalno, najčešće je kinetika metanolize biljnog ulja sa oksidima metala opisana modelom reakcije prvog reda u odnosu na metanol. Međutim, sigmoidni oblik krive zavisnosti prinosa MEMK od vremena objašnjen je postojanjem maseno-prenosnih ograničenja u početnom periodu, nakon čega hemijska reakcija kontroliše ukupnu brzinu procesa [10, 11].

Posebno značajno je da se u što je moguće većoj meri smanji rastvorljivost kalcijuma u metanolu na uslovima sinteze pa se stoga koriste različiti načini pripreme katalizatora (impregnacija aktivnog sastojka na odgovarajućem nosaču, priprema CaO u smeši sa drugim metalnim oksidom). U ovom radu će biti ispitana aktivnost katalizatora i kinetika procesa metanolize triglicerida u cilju utvrđivanja optimalnih uslova koji

omogućavaju željenu brzinu stvaranja MEMK uz veliki prinos. S obzirom da se kandidat opredelio za uporednu analizu procesa metanolize svežeg (suncokretovo) i korišćenog biljnog ulja to je neophodno utvrditi u kom odnosu prisustvo različitih masnih kiselina u sastavu triglicerida utiče na brzinu procesa. Sa $\text{CaO}\cdot\text{ZnO}$ katalizatorom moguće je ostvariti dobre efekte heterogene metanolize triglicerida (brzina, prinos MEMK). U ovoj disertaciji biće posebno izučavan postupak sinteze katalizatora mehanohemijskim putem na bazi polaznih prahova CaO i ZnO uz dodatak vode u cilju prevođenja navedenih oksida u smešu hidroksida $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Kinetička ispitivanja biće realizovana u šaržnim i kontinualnim uslovima na temperaturama od $50\text{--}100^\circ\text{C}$ variranjem molarnog odnosa metanol:ulje, mase katalizatora i intenziteta mešanja na brzinu procesa. Najčešće je kinetika metanolize biljnog ulja sa oksidima metala opisana modelom reakcije prvog reda u odnosu na metanol. U velikom broju eksperimenata, posebno u početnoj fazi metanolize triglicerida, odnosno na temperaturama koje su bliske temperaturi ključanja metanola i nižoj, uočen je sigmoidni oblik krive zavisnosti prinosa MEMK od vremena. On je objašnjen postojanjem maseno-prenosnih ograničenja u početnom periodu, nakon čega hemijska reakcija kontroliše ukupnu brzinu procesa. U ovom radu će kandidat ovu analizu uticaja prenosa mase ispitati u zavisnosti od sastava početne smeše triglicerida (suncokretovo ili korišćeno biljno ulje) odnosno od brzine mešanja kada se proces realizuje u šaržnim uslovima.

Posebno će biti obrađena deaktivacija heterogenog katalizatora u procesu metanolize korišćenog, odnosno svežeg biljnog ulja, kako bi se na odgovarajući način i potpuno definisala brzina heterogenog procesa metanolize triglicerida sa $\text{CaO}\cdot\text{ZnO}$ kao katalizatorom.

Literatura:

- [1] F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresour. Technol.* 70 (1999), 1–15
- [2] M. López Granados, D. Martín-Alonso, I. Sadaba, R. Mariscal, P. Ocon, *Appl. Catal. B-Environ* 89 (2009), 265–272
- [3] C.C. Enweremadu, M.M. Mbarawa, *Renew Sust Energ Rev* 13 (2009) 2205–2224
- [4] M. Çanakçı, A. Necati Özsezeng, *U. Journal of Science* 18 (2005) 81-91
- [5] M. Canakci, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 183–190
- [6] M. Lopez Granados, M.D. Zafra Poves, D. Martin Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B-Environ* 73 (2007) 327–336
- [7] D. Martín-Alonso, F. Vila, M. Ojeda, M. López Granados, J. Santamaría-González, *Catal. Today* 158 (2010) 114-120
- [8] M. Kouzu, S. Yamanaka, J. Hidaka, M. Tsunomori, *Appl. Catal. A-Gen* 355 (2009) 94–99
- [9] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka, *Fuel* 87 (2008) 2798–806
- [10] A.K. Singh, S.D. Fernando, *Chem Eng Technol* 30 (2007) 1716–20
- [11] V. B. Veljković, O. S. Stamenković, Z. B. Todorović, M. L. Lazić, D. U. Skala, *Fuel* 88 (2009) 1554-1562
- [12] A. Birla, B. Singh, S.N. Upadhyay, Y.C. Sharma, *Bioresour. Technol.* 106 (2012) 95–100

- [13] Dj. Vujicic, D. Comic, A. Zarubica, R. Micic, G. Boskovic, *Fuel* 89 (2010) 2054-2061
- [14] M.C.G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., P. Maireles-Torres, *Appl. Catal. A-Gen*, 334 (2008) 35–43
- [15] M. Zabeti, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, *Fuel Process. Technol*, 91 (2010) 243–248
- [16] E. S. Umdu, M. Tuncer, E. Seker, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2828–2831
- [17] A.C. Alba-Rubio, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, D. Martín-Alonso, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, *Catal. Today*, 149 (2010), pp. 281–287
- [18] S. Yan, H. Lu, B. Liang, *Energy Fuels* 22 (2008) 646–651
- [19] M.C.G. Albuquerque, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, *J Mol Catal A-Chem* 300 (2009) 19–24
- [20] C. Ngamcharussrivichai, P. Totarat, K. Bunyakiat, *Appl. Catal. A*, 341 (2008), 77–85
- [21] J.M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, *Appl. Catal. B-Environ.*, 91 (2009), 339–346
- [22] Y.H. Taufiq-Yap, H.V. Lee, M.Z. Hussein, R. Yunus, *Biomass Bioenergy*, 35 (2011), 827–834
- [23] Ž. Kesić, I. Lukić, D. Brkić, J. Rogan, M. Zdujić, H. Liu, D. Skala, *Appl. Catal. A-Gen*, In Press, Accepted Manuscript
- [24] I. Veljković, D. Poleti, M. Zdujić, Lj. Karanović, *Mehanohemija oksida titana*, Beograd, (2009)
- [25] M.Zdujic, *Mehanohemijski tretman neorganskih materijala; Hem.Ind.*55 (5)191-206 (2001)
- [26] T. F. Dossin, Marie-Françoise Reyniers, Rob J. Berger, Guy B. Mari, *Applied Catalysis B: Environ.*, 67, (2006) 136-148
- [27] T. F. Dossin, Marie-Françoise Reyniers, Guy B. Marin, *Appl. Catal. B: Environ.*, 62, (2006) 35-45
- [28] L. Wang, J. Yang, *Fuel* 86 (2007) 328–33.

3. POLAZNE HIPOTEZE

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). Primenom tehnologija koje se baziraju na korišćenju heterogenih katalizatora značajno se pojednostavljuje postupak izdvajanja i prečišćavanja proizvoda, smanjuju ekološki problemi, omogućava ponovno korišćenje katalizatora, čime se postiže i pozitivan ekonomski efekat. Uz to, upotreba korišćenog biljnog ulja iz restorana, hotela i sl. predstavlja jeftinu sirovinu koja značajno utiče i na smanjenje ukupnih troškova sinteze biodizela.

U ovom radu biće posebno izučavan postupak sinteze heterogenog katalizatora CaO·ZnO mehanohemijskim putem na bazi polaznih prahova CaO i ZnO uz dodatak vode, u cilju dobijanja aktivnog i stabilnog katalizatora načinom sinteze koji karakteriše manja potrošnja energije i mnogo jednostavnija radna procedura. Biće ispitana njegova aktivnost u procesu metanolize svežeg i korišćenog ulja, kao i optimizacija procesa sinteze MEMK analizom uticaja temperature, molarnog odnosa metanol:ulje, mase katalizatora i intenziteta mešanja na brzinu procesa u cilju utvrđivanja optimalnih uslova koji omogućavaju željenu brzinu stvaranja MEMK uz veliki prinos. Analiziraće se i kinetika procesa metanolize u cilju određivanja osnovnih parametara koji u potpunosti definišu brzinu metanolize i ukazuju na osnovne otpore od kojih zavisi brzina procesa.

4. NAUČNE METODE ISTRAŽIVANJA

U ovoj disertaciji kandidat će za sintezu metil estara masnih kiselina (MEMK ili biodizel) koristiti heterogeni katalizator CaO·ZnO. Katalizator sa kojim će biti izvršena predviđena ispitivanja kinetike metanolize dobiće se mehanohemijskim postupkom mlevenja prahova CaO i ZnO u planetarnom mlinu Fritsch Pulverisette 5. uz dodatak vode i kasniju kalcinaciju formirane smeše mešanog hidroksida $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na 700 °C. Ispitaće se brzina nastajanja estara tokom reakcije metanolize triglicerida u zavisnosti od molarnog odnosa metanola i triglicerida, odnosno biljnog ulja (suncokretovo ili korišćeno biljno ulje), temperature na kojoj se izvodi proces metanolize biljnog ulja (50-100 °C), masenog udela katalizatora u početnoj reakcionoj smeši u odnosu na polazno ulje u opsegu od 0.5-2 mas%.

Sastav proizvoda metanolize biće određivan primenom gasne hromatografije (GC-FID) i tečne hromatografije (HPLC) kao i kombinacije GC-MS. Kod analize karakteristika sintetizovanog katalizatora koristiće se XRD, TG/DTG, FTIR, analiza baznosti titracijom (Hammet), analiza raspodele veličina čestica katalizatora i rastvorljivosti katalizatora u metanolu i MEMK.

Na optimalnim uslovima sinteze MEMK biće ispitana aktivnost sintetizovanog katalizatora i mogućnost njegovog višestrukog korišćenja.

5. OČEKIVANI NAUČNI DOPRINOS

Po završetku predloženih istraživanja može se očekivati sledeći osnovni naučni doprinos:

- ova disertacija će pružiti podatke o brzini heterogene metanolize suncokretovog (svežeg) i korišćenog biljnog ulja sa CaO·ZnO kao katalizatorom;
- cilj disertacije je da se pokaže da smeša oksida CaO·ZnO ima manju rastvorljivost kalcijuma u metanolu nego kada se koristi samo CaO, kao i da je moguće efikasno sintetizovati katalizator mehanohemijskim tretmanom odgovarajućih prahova CaO i ZnO;
- na osnovu sastava polazne sirovine utvrdiće se u kojoj meri prisustvo slobodnih masnih kiselina kod korišćenog biljnog ulja, odnosno triglicerida sa nešto drukčijim masno-kiselinskim sastavom od svežeg biljnog ulja utiče na kinetiku procesa metanolize;

- biće ispitana aktivnost katalizatora i kinetika procesa metanolize triglicerida u cilju utvrđivanja optimalnih uslova koji omogućavaju željenu brzinu stvaranja MEMK uz veliki prinos;
- posebno će biti obrađena deaktivacija heterogenog katalizatora u procesu metanolize korišćenog, odnosno svežeg biljnog ulja, kako bi se na odgovarajući način i potpuno definisala brzina heterogenog procesa metanolize triglicerida sa $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$ kao katalizatorom.

6. PLAN ISTRAŽIVANJA I STRUKTURA RADA

Predviđa se da će u doktorskoj disertaciji biti obrađena sledeća poglavlja: *Uvod*, *Teorijski deo*, *Eksperimentalni deo*, *Rezultati i diskusija*, *Zaključak*, *Literatura*.

U poglavlju *Uvod* biće prikazan kratak osvrt na područje ispitivanja, definisani glavni ciljevi disertacije i predmet istraživanja.

Poglavljje *Teorijski deo* obuhvatiće analizu dosadašnjih istraživanja koji se odnose na:

- istorijat i standarde kvaliteta biodizela;
- sirovine za proizvodnju biodizela;
- postupke sinteze biodizela;
- heterogeno katalizovanu metanolizu;
- mehanohemijsku sintezu katalizatora;
- kinetiku heterogeno katalizovane metanolize.

U *Eksperimentalnom delu* biće navedene metode korišćene u eksperimentalnom radu:

- materijali i hemikalije korišćene u radu;
- opis sinteze heterogenog katalizatora
- uslovi sinteze metil estara masnih kiselina
- metode karakterizacije katalizatora

U poglavlju *Rezultati i diskusija* biće prikazani i diskutovani rezultati. Ovo poglavljje sadržiće prikaz detaljne karakterizacije katalizatora i njegove aktivnosti u procesu metanolize. Biće predstavljeni i diskutovani rezultati koji se odnose na ispitivanje kinetike heterogeno katalizovane metanolize svežeg i korišćenog biljnog ulja, kao i uticaja temperature, molarnog odnosa metanol:ulje, mase katalizatora i intenziteta mešanja na brzinu procesa.

U *Zaključku* će biti sumirani dobijeni rezultati, izvedeni na osnovu izvršenih ispitivanja.

U delu *Literatura* biće navedene reference citirane u disertaciji, uključujući naučne publikacije proistekle istraživanjem u okviru ove disertacije.

7. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu pregledanog materijala, komisija smatra da su predmet i naučni ciljevi doktorske disertacije "KINETIKA HETEROGENE METANOLIZE SVEŽEG I KORIŠĆENOG BILJNOG ULJA" jasno definisani i imaju naučnu zasnovanost za izradu doktorske disertacije pa Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-

metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, da prihvati ovu temu i odobri izradu ove disertacije, a da za mentora imenuje Prof. Dr Željka Grbavčića, odnosno kao komentora Dr Dejana Skalu, naučnog savetnika IHTM u Beogradu. Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Hemija i hemijska tehnologija za koju je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu matična ustanova.

U Beogradu,
17.01.2013.godine

Članovi komisije:

1. Dr Željko Grbavčić, red. prof. TMF
2. Dr Dejan Skala, naučni savetnik IHTM
3. Dr Vlada Veljković, red. prof. TF, Leskovac