

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mr Miroslav V. Stanković, dipl.ing.

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I SELEKTIVNOST KATALIZATORA
ZA HIDROGENIZACIJU BILJNIH ULJA**

– doktorska disertacija –

Beograd, 2009.

Mentor disertacije:

Dr Dejan Skala, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Komisija:

Dr Vlada Veljković, red. prof.
Tehnološko-metalurški fakultet, Leskovac

Dr Dušan Jovanović, n. sav.
IHTM-CKHI, Beograd

Dr Irena Žižović, docent
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Kandidat:

Mr Miroslav Stanković, dipl.ing.

Datum odbrane:



Jedino hemicari imaju privilegiju da kreiraju svoje predmete istrazivanja

ZAHVALNOST

Posebno želim da se zahvalim prof. dr Dejanu Skali na korisnim savetima i kritici u toku pisanja i sređivanja ovog obimnog materijala.

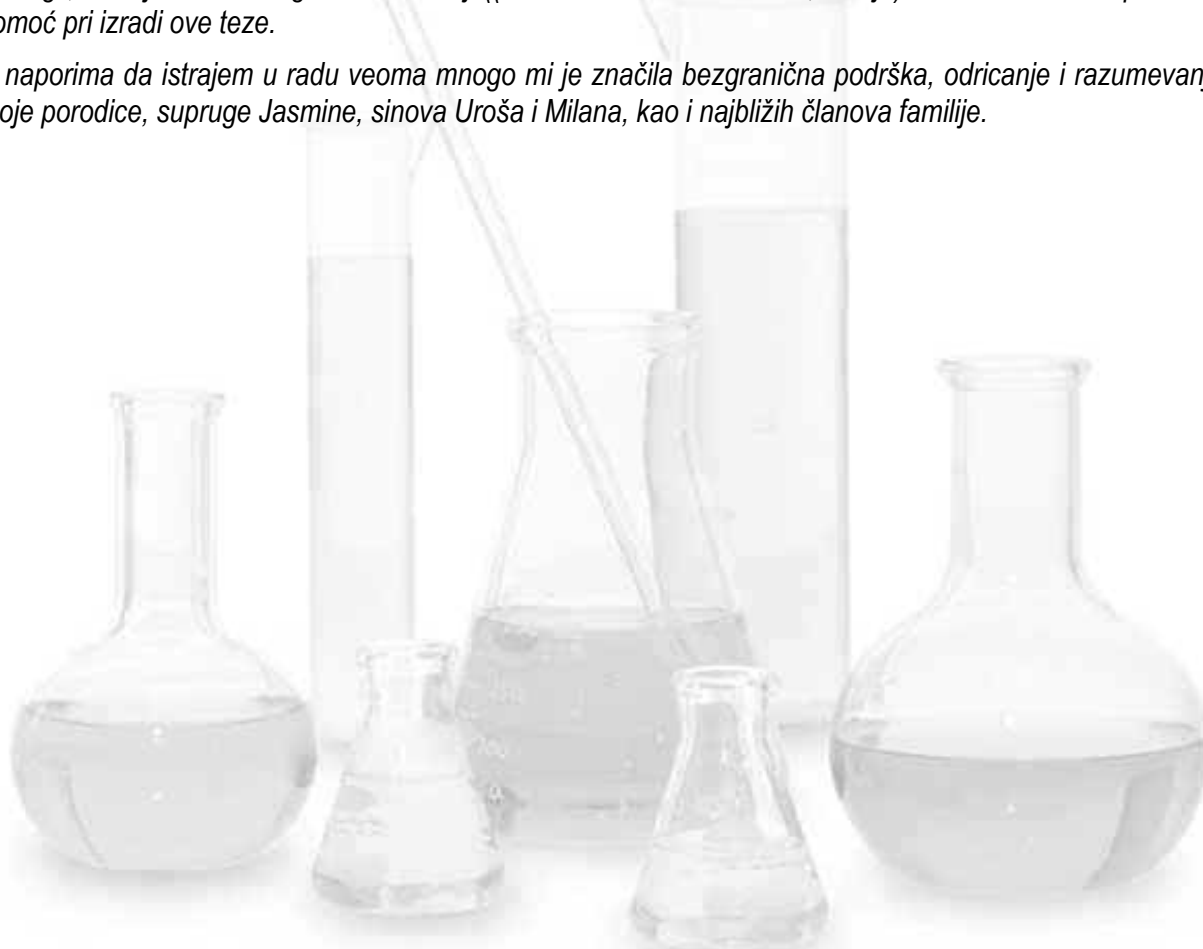
Veoma cenim veliko zalaganje n. sav. dr Dušana Jovanovića i njegov doprinos u mom radu. Sa njim sam započeo istraživanja u ovoj oblasti i, nadam se, uspeo da od mnogih ideja i planova neke i realizujem.

Najveći deo eksperimentalnih ispitivanja ovog rada je urađen u laboratorijama Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd. Kolegama iz Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo zahvaljujem na razumevanju i pomoći pri izradi ove teze. Posebnu zahvalnost na pruženoj velikoj pomoći izražavam kolegama mr Jugoslavu Krstiću, dr Željku Čupiću, mr Predragu Bankoviću i mr Davoru Lončareviću, koji su korisnim savetima, sugestijama i kritičkim razmatranjem rezultata dali značajan doprinos razjašnjavanju i boljem razumevanju izloženog materijala.

Program eksperimentalnih ispitivanja u pilot i industrijskom postrojenju Fabrike ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbas uspešno je izveden zahvaljujući zajedničkom radu sa osobljem Hidrirnice (pogon za hidrogenizaciju jestivih ulja i masti) na čemu se svima iskreno zahvaljujem.

Jedan deo eksperimentalnog rada izveden je u Institutima Bugarske akademije nauka (Institut za katalizu i Institut za opštu i neorgansku hemiju). Zahvaljujem se svim kolegama iz Bugarske koji su na bilo koji način pomogli, a najviše dr Margiti Gabrovskoj ((Institut za katalizu - BAN, Sofija) za svesrdnu i neprekidnu pomoć pri izradi ove teze.

U naporima da istrajem u radu veoma mnogo mi je značila bezgranična podrška, odricanje i razumevanje moje porodice, supruge Jasmine, sinova Uroša i Milana, kao i najbližih članova familije.



IZVOD

U ovom radu proučavani su višekomponentni katalitički sistemi u kojima su aktivna komponenta (metalni Ni) i pogodni metali (Mg, Ag i Cu) nanoseni na pripremljeni nosač (aktivirani dijamin), kao i njihova primena u svojstvu katalizatora u procesu parcijalne hidrogenizacije jestivih biljnih ulja.

Polazni materijal korišćen za sintezu nosača katalizatora predstavljao je sirovi dijamin domaćeg porekla (ležište dijamita Baroševac, istočni deo Kolubarskog ugljenog basena). Modifikacijom svojstava sirovog dijamita hemijskom i termičkom obradom dobijen je nosač katalizatora sa visokim sadržajem silicijum dioksida. Ispitivanja teksturalnih svojstava i granulometrijskog sastava su pokazala da dijaminitni nosač ima makroporoznu strukturu i povoljan granulometrijski sastav, odgovarajući za dobijanje nikl katalizatora koji se koriste u procesima parcijalne hidrogenizacije biljnih ulja.

Izvršena je sinteza nekoliko uzoraka katalizatora precipitacijom jedinjenja nikla i odgovarajućih metala iz vodenih rastvora njihovih nitratnih soli na pripremljeni dijaminitni nosač korišćenjem natrijum karbonata (PDI katalizatori) i uree (DPU katalizatori) u svojstvu precipitanta.

Obavljeni su obimni eksperimenti koji su obuhvatili ispitivanja uticaja uslova sinteze prekursora PDI- i DPU-Ni/D katalizatora na stepen redukcije. Proučavanjem uticaja SiO_2/Ni molskog odnosa i brzine zagrevanja na stepen redukcije prekursora PDI-Ni/D katalizatora utvrđeno je da manji SiO_2/Ni m.o. i manje brzine zagrevanja povećavaju stepen redukcije. Ispitivanja uticaja DP vremena na stepen redukcije prekursora DPU-Ni/D katalizatora su pokazala da kraća DP vremena omogućavaju veći stepen redukcije.

Fizičko-hemijska svojstva prekursora PDI- i DPU-Ni/D katalizatora okarakterisana su primenom sledećih metoda: (1) standardna kvantitativna hemijska analiza; (2) rendgenostrukturalna (XRD) i infracrvena (IR) spektroskopija; (3) Hg-porozimetrija i N_2 -fizisorpcija; (4) temperaturno-programirana redukcija (TPR); (5) H_2 -hemisorpcija; (6) skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energo disperziona spektroskopija (EDS); (7) difuziono-refleksiona spektroskopija ultravioletne i vidljive oblasti (DR UV-Vis); i (8) fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS).

Rezultati rendgenostrukturnih (XRD) ispitivanja neredukovanih prekursora PDI- i DPU-Ni/D katalizatora su pokazali da se pored Ni^{2+} faze baznog nikl karbonata (PDI-Ni/D prekursori) i turbostratičnog nikl hidroksida (DPU-Ni/D prekursori) u prekursorima nalaze i Ni hidrosilikati nastali interakcijom aktivnog metala i nosača. Analizom XRD difraktograma redukovano-pasiviziranih prekursora, kao i *in situ* XRD- H_2 difraktograma određene su veličine kristalita aktivnog metalnog nikla i metala modifikatora (Ag). Utvrđeno je da su veličine kristalita nikla manje od veličine kristalita srebra.

Rezultati ispitivanja neredukovanih prekursora Ni/D katalizatora infracrvenom spektroskopijom (IR) su potvrdili prisustvo Ni^{2+} faza baznog karbonata i hidrosilikata i ukazali da je distribucija obrazovane Ni^{2+} faze više usmerena prema Ni hidrosilikatima nego prema baznom Ni karbonatu (PDI-Ni/D prekursori). Pokazano je da kod DPU-Ni/D prekursora priroda DP Ni^{2+} faze zavisi od DP vremena.

Rezultati ispitivanja porozne strukture neredukovanih prekursora katalizatora metodom Hg-porozimetrije su pokazali da su ukupna intruziona zapremina pora, zapremina makropora, srednji prečnik pora i ukupna poroznost prekursora manji nego kod dijaminitnog nosača usled popunjavanja pora nosača metalnim solima aktivnog metala i odgovarajućih metala modifikatora. Utvrđeno je da sa porastom sadržaja srebra dolazi do povećanja zapremine makropora. Rezultati ispitivanja redukovanih prekursora Hg-porozimetrijom su pokazali da redukcija izaziva porast ukupne intruzione zapremine pora i poroznosti, širenje raspodele zapremine pora na oblast pora većih prečnika i strukturalnu transformaciju pora iz mono- u bidisperznu.

Rezultati ispitivanja teksturalnih svojstava prekursora N_2 -fizisorpcijom su pokazali da neredukovani PDI-Ni/D prekursori imaju za red veličine veće BET specifične površine od DPU-Ni/D prekursora i dijaminitnog nosača. Povećanje sadržaja metala modifikatora (Ag, Cu) i aktivacija redukcijom dovode do umerenog smanjenja BET specifičnih površina. Neredukovani prekursori imaju N_2 -RZP pomerene na oblast pora manjih prečnika u poređenju sa raspodelom zapremine pora dijaminitnog nosača. N_2 -RZP redukovanih prekursora imaju monodisperznu strukturu u uskom intervalu prečnika mezopora.

Na osnovu podataka dobijenih iz TPR eksperimenata ustanovljen je redosled efikasnosti prekursora PDI-Ni/D katalizatora. Utvrđeno je da se redukcija modifikovanih prekursora odigrava na nižim temperaturama i da sadržaj metala modifikatora (Ag) ima uticaja na stepen redukcije. Analizom TPR profila prekursora DPU-Ni/D katalizatora pokazano je da postignuti stepen redukcije prekursora zavisi od DP vremena.

Rezultati ispitivanja hemisorpcionih karakteristika prekursora PDI-Ni/D katalizatora su pokazali da metali modifikatori (Ag, Cu) smanjuju kapacitet H₂-hemisorpcije prekursora. Proučavanjem uticaja sadržaja srebra i bakra na disperznost nikla utvrđeno je da srednja veličina Ni kristalita raste sa povećanjem sadržaja Ag i Cu. Na osnovu dobijenih vrednosti za veličinu aktivne površine nikla i srednju veličinu Ni kristalita u modifikovanim prekursorima ustanovljen je redosled efikasnosti korišćenih metala modifikatora. Vrednosti parametara koji karakterišu disperzna svojstva aktivnog metala (površina metalnog Ni, srednja veličina Ni kristalita i disperznost Ni) odgovaraju katalizatorima koji se koriste u procesima hidrogenizacije biljnih ulja.

Rezultati SEM/EDS ispitivanja neredukovanih prekursora su pokazali da su čestice precipitovane faze različitog oblika i veličine, ukazujući na heterogenu mikrostrukturu površine prekursora. EDS kartografija prisutnih elemenata je pokazala da sadržaj metala modifikatora (Ag) ima uticaja na homogenost raspodele elemenata na površini prekursora, kao i da sa povećanjem sadržaja srebra dolazi do rapidnog smanjenja homogenosti raspodele elemenata.

Rezultati DR UV-Vis merenja neredukovanih prekursora su pokazali da je konfiguracija nikla oktaedarska sa modifikovanim koordinacionim sferama na centrima. DR UV-Vis spektri redukovanih prekursora imaju slabo izraženi hipsokromni efekat.

Rezultati XPS ispitivanja neredukovanih i redukovanih prekursora Ni/D katalizatora su ukazali na prisustvo elektronskih struktura nikla u oksidacionim stanjima Ni²⁺ i Ni⁰. Utvrđeno je da odnos koncentracija Ni⁰ i prisutnih Ni²⁺ vrsta varira i da raste sa povećanjem sadržaja metala modifikatora (Ag).

Rezultati ispitivanja katalitičkih osobina PDI- i DPU-Ni/D katalizatora u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja su pokazali da:

- postoje značajne razlike u efikasnosti zasićivanja dvostrukih veza u ugljovodoničnim lancima masnih kiselina (–C=C–) ispoljene različitim reakcionim vremenima za postizanje istog stepena zasićivanja hidrogenizovanog sojinog ulja;
- najveća brzina hidrogenizacije (*r*) i specifična aktivnost (*A_{s/Ni}*) postignuta je kada se proces parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja odigravao na P-Mg-Ni/D katalizatoru;
- na osnovu dobijenih rezultata za brzinu hidrogenizacije (*r*) i specifičnu aktivnost (*A_{s/Ni}*) sintetizovanih uzoraka aktivnost PDI- i DPU-Ni/D katalizatora može se prikazati sledećim redovima efikasnosti:
 - P-Mg-Ni/D > A-Ag-Mg-Ni/D > B-Cu-Mg-Ni/D > C-U-Ni/D;
 - 1-Ag-Mg-Ni/D > 2-Ag-Mg-Ni/D > 3-Ag-Mg-Ni/D;
 - 1-Cu-Mg-Ni/D > 2-Cu-Mg-Ni/D > 3-Cu-Mg-Ni/D;
 - 1-U-Ni/D > 2-U-Ni/D > 3-U-Ni/D.

Rezultati ispitivanja selektivnosti PDI-Ni/D katalizatora u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja su pokazali sledeće:

- proces parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja se odigrava u selektivnim uslovima;
- ne postoje značajne razlike u linolnoj selektivnosti (*S_L*);
- postoje razlike u *trans* selektivnosti (*S_{trans}*);
- na osnovu dobijenih vrednosti za *S_{trans}*, utvrđen je redosled smanjivanja odigravanja reakcija *cis-trans* izomerizacije na sintetizovanim katalizatorima, koji se može predstaviti sledećim redom:
 - 1-Ag-Mg-Ni/D < 2-Ag-Mg-Ni/D < 3-Ag-Mg-Ni/D < P-Mg-Ni/D.

Ključne reči: diatomitni nosač, Ni/D katalizator, aktivni metal (Ni), metali modifikatori (Mg, Ag, Cu), sojino ulje, hidrogenizacija, aktivnost, selektivnost, *cis-trans* izomerizacija, TFA.

ABSTRACT

Multicomponent catalytic systems consisting of active component (metallic Ni) and appropriate metals (Mg, Ag, Cu) deposited onto a prepared support (activated diatomite) were investigated, as well as their application as catalysts in the process of partial hydrogenation of edible oils.

Starting material used for the synthesis of the catalyst support was raw diatomite from domestic sources (Baroševac diatomite deposit, eastern zone of the Kolubara coal basin). Raw diatomite properties were modified through chemical and thermal treatment resulting in a catalyst support with high silicon oxide content. Investigation of the textural properties and granulometric composition showed that the obtained catalyst support has macroporous structure and convenient granulometric composition appropriate for the obtention of Ni containing catalysts for the partial hydrogenation of vegetable oils.

Synthesis of several catalyst samples was performed by the precipitation of Ni compounds and appropriate metals from aqueous solutions of their nitrate salts onto the prepared diatomite support, using sodium carbonate (PDI catalysts) and urea (DPU catalysts) as precipitants.

Thorough experiments were carried out in order to investigate the influence of the PDI- and DPU-Ni/D catalyst precursor synthesis conditions on the degree of reduction. Investigation of the influence of the SiO_2/Ni molar ratio and heating rate on the degree of reduction of the PDI-Ni/D catalyst precursor showed that lower SiO_2/Ni molar ratio and lower heating rate increase the reduction degree. Investigation of the dependence of the degree of reduction on the DP time indicated that shorter DP times enable higher reduction degree.

Physico-chemical characterization of the PDI- and DPU-Ni/D catalyst precursors was performed using the following methods: (1) standard quantitative chemical analysis; (2) X-ray diffraction (XRD) and infrared (IR) spectroscopy; (3) Hg-porosimetry and N_2 -physisorption (4) temperature-programmed reduction (TPR); (5) H_2 -chemisorption; (6) scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersed spectroscopy (EDS); (7) diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DR UV-Vis); and (8) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Results of the XRD analysis of non-reduced PDI- and DPU-Ni/D catalyst precursors showed that, beside Ni^{2+} phases in the form of basic nickel carbonate (PDI-Ni/D precursors) and turbostratic nickel hydroxide (DPU-Ni/D precursors), there are also Ni hydrosilicates, originating in the interaction between the active metal and catalyst support. Analysis of XRD diffractograms of the reduced and passivated precursors and *in situ* XRD- H_2 diffractograms was used for the size determination of metallic nickel and modifier metal (Ag) crystallites.

Results of the investigation of non-reduced precursors of the Ni/D catalysts using IR spectroscopy confirmed the presence of Ni^{2+} phases of basic carbonate and hydrosilicates and indicated that the Ni hydrosilicate phase prevail comparing to that of Ni carbonate (PDI-Ni/D precursors). It was shown that in the DPU-Ni/D catalyst precursors the nature of Ni^{2+} phase depends on the DP time.

The results of the investigation of the non-reduced precursors' porous structure by Hg-porosimetry showed that the total intrusion pore volume, macropore volume, median pore diameter and overall porosity of the precursors are smaller than those of the diatomite support due to filling of pores in the support with metal salts of active metal and corresponding modifier metal. It was concluded that the macropore volume increases with increasing silver content. Hg-porosimetric analysis of the reduced precursors revealed that the reduction causes the increase in the total intrusion pore volume and overall porosity, broadening of the pore size distribution towards greater pore diameter region and structural pore transformation from mono- to bidisperse.

Results related to the precursor textural properties, obtained using N_2 -physisorption analysis, showed that non-reduced PDI-Ni/D precursors have one order of magnitude greater BET specific surface areas than the DPU-Ni/D catalyst precursors and diatomite catalyst support. Increase of the modifying metal (Ag, Cu) content and reduction activation lead to moderate decrease of BET specific surface areas. In comparison with the diatomite support, the non-reduced precursors have N_2 -PVDs shifted towards smaller pore diameter region. N_2 -PVDs that correspond to the reduced precursors have monodisperse structure located in a narrow mesopore diameter interval.

According to data acquired from TPR experiments, the order of the PDI-Ni/D precursor efficiency was established. It was concluded that the reduction of the modified precursors takes place at lower temperatures and that the modifying metal (Ag) content affects the reduction rate. Analysis of the TPR profiles related to the DPU-Ni/D catalyst precursors revealed that DP time affects the reduction degree.

Results of the H₂-chemisorption studies showed that modifying metals (Ag, Cu) cause decrease in the precursor H₂-chemisorption capacity. Investigation of the effect of the silver and copper content on the nickel dispersity showed that median Ni crystallite size increases with the Ag and Cu content. Based on the obtained values for the active surface area of nickel and median size of Ni crystallites in the modified precursors, the order of efficiency of the used modifier metals was established. Values of the parameters that characterize active metal dispersing properties (metallic Ni surface area, median size of Ni crystallites, and Ni dispersity) are corresponding to those of catalysts used in the vegetable oils hydrogenation.

SEM/EDS results of non-reduced precursors showed that precipitated phase particles have different shapes and sizes, indicating heterogeneous microstructure of the precursor surface. EDS mapping of present elements revealed that the modifying metal (Ag) content influences the distribution homogeneity of the elements on the precursor surface, and that the increase of the silver content leads to rapid decrease of the distribution homogeneity of the elements.

Results of the DR UV-Vis analysis of the non-reduced precursors showed that nickel has octahedral configuration with modified coordination spheres in the centers. Obtained DR UV-Vis spectra of the reduced precursors show moderately expressed hypsochromic shift.

XPS analysis results related to the reduced and non-reduced precursors of the Ni/D catalysts indicate the presence of electronic nickel configurations in the Ni²⁺ and Ni⁰ oxidation states. It was concluded that the concentration ratio of the Ni⁰ and Ni²⁺ species varies and increases with increasing modifying metal (Ag) content.

Catalytic behavior investigation results of the PDI- and DPU-Ni/D catalysts in the process of partial hydrogenation of soybean oil showed that:

- there are significant differences in the saturation of double bonds in the fatty acid hydrocarbonic chains (–C=C–) expressed in the form of different reaction times required for reaching the same saturation level of the hydrogenated soybean oil;
- the greatest hydrogenation rate (r) and specific activity ($A_{s/Ni}$) were achieved when the partial hydrogenation process was carried out using P-Mg-Ni/D catalyst;
- according to the results obtained for the hydrogenation rate (r) and specific activity ($A_{s/Ni}$) of the synthesized samples, the activity of the PDI- and DPU-Ni/D catalysts can be described by the following orders:
 - P-Mg-Ni/D > A-Ag-Mg-Ni/D > B-Cu-Mg-Ni/D > C-U-Ni/D;
 - 1-Ag-Mg-Ni/D > 2-Ag-Mg-Ni/D > 3-Ag-Mg-Ni/D;
 - 1-Cu-Mg-Ni/D > 2-Cu-Mg-Ni/D > 3-Cu-Mg-Ni/D;
 - 1-U-Ni/D > 2-U-Ni/D > 3-U-Ni/D.

Selectivity investigation results obtained for the PDI-Ni/D catalysts in the process of partial hydrogenation of soybean oil showed that:

- the process of partial hydrogenation takes place under selective conditions;
- there are no significant differences in the linoleic selectivity (S_L);
- there are differences in the *trans* selectivity (S_{trans});
- based on the values obtained for the S_{trans} , the order of the *cis-trans* isomerization reaction inhibition using the synthesized catalysts was established as:
 - 1-Ag-Mg-Ni/D < 2-Ag-Mg-Ni/D < 3-Ag-Mg-Ni/D < P-Mg-Ni/D.

Key words: diatomite support, Ni/D catalyst, active metal (Ni), modifying metals (Mg, Ag, Cu), soybean oil, hydrogenation, activity, selectivity, *cis-trans* isomerization, TFA.

SADRŽAJ

| | Str. |
|--|------|
| UVOD | 1 |
| DEO I: LITERATURNI PREGLED | |
| 1. HIDROGENIZACIJA BILJNIH ULJA | 3 |
| 1.1. Istorijat | 3 |
| 1.2. Opšti deo | 4 |
| 1.3. Izomerizam u procesima hidrogenizacije biljnih ulja - aspekt nutritivne vrednosti TFA | 6 |
| 1.4. Pravci razvoja | 7 |
| 1.5. Značaj hidrogenizacije biljnih ulja | 10 |
| Literatura | 12 |
| 2. KATALIZATORI ZA HIDROGENIZACIJU BILJNIH ULJA | 15 |
| 2.1. Metalni katalizatori | 15 |
| 2.2. Nikl katalizatori za hidrogenizaciju | 18 |
| 2.2.1. Skeletni nikl katalizatori | 19 |
| 2.2.2. Nikl katalizatori - mokro redukovani | 20 |
| 2.2.3. Nikl katalizatori na nosaču | 20 |
| 2.2.3.1. Uloga nosača | 20 |
| 2.2.3.2. Sinteza nikl katalizatora na nosaču - depoziciono precipitaciona metoda (DP) | 24 |
| 2.2.3.3. Interakcija nosača i aktivnog metala | 30 |
| Literatura | 33 |
| 3. KINETIKA I MEHANIZMI U REAKCIJAMA HIDROGENIZACIJE | 38 |
| 3.1. Opšti mehanizmi i opšte kinetičke jednačine | 38 |
| 3.2. Mehanizmi adsorpcije | 39 |
| 3.3. Mehanizmi hidrogenizacije u tečnoj fazi | 41 |
| 3.4. Hidrogenizacija u sistemima sa više nezasićenih jedinjenja | 42 |
| 3.5. Selektivnost u reakcijama hidrogenizacije - kinetički aspekt | 43 |
| 3.6. Kinetika reakcija hidrogenizacije u suspenziji | 45 |
| 3.6.1. Efekat prenosa mase | 45 |
| 3.6.2. Model reaktora sa suspenzijom (BSR) | 46 |
| 3.6.3. Reakcije hidrogenizacije na površini katalizatora | 47 |
| 3.6.4. Pseudo-homogeni kinetički modeli | 48 |
| 3.6.5. Makromodeli | 50 |
| Literatura | 55 |
| 4. SELEKTIVNOST U PROCESIMA HIDROGENIZACIJE BILJNIH ULJA | 60 |
| 4.1. Polienska selektivnost | 60 |
| 4.1.1. S ₂₁ selektivnost (Linolna selektivnost, S1) | 61 |
| 4.1.2. S ₃₂ selektivnost (Linolenska selektivnost, S2) | 63 |
| 4.1.3. Izračunavanje polienske selektivnosti | 63 |
| 4.2. <i>Trans</i> selektivnost | 66 |
| 4.3. TAG selektivnost | 67 |
| Literatura | 68 |

DEO II: EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

| | |
|--|-----------|
| 5. EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA | 69 |
| 5.1. Sinteza dijaminog nosača katalizatora | 69 |
| 5.1.1. Priprema i karakterizacija uzoraka sirovog dijamita | 69 |
| 5.1.2. Aktivirani dijamin | 71 |
| 5.2. Sinteza prekursora Nikl/Dijamin (Ni/D) katalizatora | 76 |
| 5.2.1. Sinteza PDI prekursora Ni/D katalizatora | 77 |
| 5.2.1.1. Sinteza primarnog prekursora Ni/D katalizatora | 78 |
| 5.2.1.2. Sinteza modifikovanih prekursora Ni/D katalizatora | 78 |
| 5.2.2. Sinteza DPU prekursora Ni/D katalizatora | 79 |
| 5.2.3. Sinteza prekursora Ni/D katalizatora - zavisnost pH vs Vreme | 79 |
| 5.2.3.1. Zavisnost pH vs Vreme - PDI metoda | 79 |
| 5.2.3.2. Zavisnost pH vs Vreme - DPU metoda | 81 |
| 5.2.4. Laboratorijska aparatura za sintezu prekursora Ni/D katalizatora | 82 |
| 5.2.5. Redukcija prekursora Ni/D katalizatora | 82 |
| 5.2.5.1. Termogravimetrijska ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora | 83 |
| 5.2.5.2. Izotermska redukcija prekursora Ni/D katalizatora | 90 |
| 5.2.6. Laboratorijska aparatura za redukciju i pasivizaciju prekursora Ni/D katalizatora | 91 |
| 5.3. Metode ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika uzoraka sirovog dijamita, dijaminog nosača, prekursora i katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja | 93 |
| 5.4. Eksperimentalna ispitivanja katalitičkih svojstava sintetizovanih uzoraka PDI- i DPU-Ni/D katalizatora i svojstava hidrogenizovanog sojinog ulja | 96 |
| 5.4.1. Pilot postrojenje | 96 |
| 5.4.2. Industrijsko postrojenje | 97 |
| 5.4.3. Aktivnost i selektivnost Ni/D katalizatora | 97 |
| 5.4.4. Primjenjene metode za određivanje karakteristika polaznog - nehidrogenizovanog sojinog ulja i hidrogenizovanih proizvoda | 98 |
| Literatura | 99 |

DEO III: REZULTATI I DISKUSIJA

| | |
|---|------------|
| 6. REZULTATI I DISKUSIJA | 102 |
| 6.1. Rezultati ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika dijaminog nosača | 102 |
| 6.1.1. Hemijski sastav dijaminog nosača | 102 |
| 6.1.2. Rezultati spektroskopskih ispitivanja dijaminog nosača | 102 |
| 6.1.2.1. Rendgenostrukturalna ispitivanja (XRD) | 102 |
| 6.1.2.2. Infracrvena spektroskopija (IR) | 102 |
| 6.1.3. Rezultati ispitivanja teksturalnih karakteristika dijaminog nosača | 103 |
| 6.1.3.1. Hg-porozimetrija | 103 |
| 6.1.3.2. N ₂ -fizisorpcija | 104 |
| 6.1.4. Rezultati ispitivanja dijaminog nosača SEM/EDS tehnikom | 105 |
| 6.2. Rezultati ispitivanja fizičko-hemijskih osobina prekursora Ni/D katalizatora | 107 |
| 6.2.1. Rezultati rendgenostrukturalnih ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora (XRD) | 107 |
| 6.2.2. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora infracrvenom spektroskopijom (IR) | 113 |
| 6.2.3. Rezultati ispitivanja teksturalnih svojstava prekursora Ni/D katalizatora | 116 |
| 6.2.3.1. Hg-porozimetrija | 117 |
| 6.2.3.2. N ₂ -fizisorpcija | 119 |
| 6.2.4. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora temperaturno-programiranom redukcijom (TPR) | 124 |

| | |
|---|-----|
| 6.2.5. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora H ₂ -hemisorpcijom | 130 |
| 6.2.6. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora SEM/EDS tehnikom | 134 |
| 6.2.6.1. SEM mikrofografije | 134 |
| 6.2.6.2. SEM/EDS linijski profili i SEM/EDS kartografija | 136 |
| 6.2.6.3. EDS spektri | 138 |
| 6.2.7. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora difuziono-refleksionom spektroskopijom ultravioletne i vidljive oblasti (DR UV-Vis) | 139 |
| 6.2.8. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora fotoelektronskom spektroskopijom X-zraka (XPS) | 141 |
| 6.3. Rezultati ispitivanja katalitičkih osobina sintetizovanih uzoraka Ni/D katalizatora | 142 |
| 6.3.1. Rezultati ispitivanja aktivnosti sintetizovanih uzoraka Ni/D katalizatora | 143 |
| 6.3.1.1. Aktivnost sintetizovanih uzoraka PDI-Ni/D katalizatora | 143 |
| 6.3.1.2. Aktivnost sintetizovanih uzoraka DPU-Ni/D katalizatora | 147 |
| 6.3.2. Rezultati ispitivanja selektivnosti sintetizovanih uzoraka PDI-Ni/D katalizatora | 148 |
| 6.3.2.1. Rezultati ispitivanja <i>trans</i> selektivnosti (<i>cis-trans</i> izomerizacija) | 148 |
| 6.3.2.2. Konstante brzina reakcija i selektivnost | 152 |
| Literatura | 153 |

DEO IV: ZAKLJUČCI

| | |
|-----------|-----|
| ZAKLJUČCI | 159 |
|-----------|-----|

DEO V: PRILOZI

| | |
|--|-----|
| Prilog I Dijatomit | P1 |
| Literatura | P3 |
| Prilog II Tehnološki aspekt hidrogenizacije biljnih ulja | P4 |
| Literatura | P11 |
| Prilog III Proizvodni putevi i mogućnosti za minimiziranje sadržaja TFA i otpadnog materijala u industriji jestivih biljnih ulja | P13 |
| Literatura | P16 |
| Prilog IV Verifikacija svojstava P-Mg-Ni/D-PO (NICAT-2000) katalizatora u industrijskom reaktoru | P18 |
| Literatura | P18 |

UVOD

Parcijalno i potpuno hidrogenizovana jestiva biljna ulja koja se proizvode radi poboljšanja boje, mirisa i termičke stabilnosti ulja, kao i karakteristika topljenja hidrogenizovanih proizvoda, dobijaju se u katalitičkom procesu koji se u industriji izvodi na niki katalizatoru. Uloga niki katalizatora je da poveća brzinu procesa hidrogenizacije biljnih ulja i odredi njegovu selektivnost. Na žalost, *trans* masne kiseline, proizvodi koji se stvaraju u procesima parcijalne hidrogenizacije biljnih ulja uporednim odigravanjem reakcija hidrogenizacije i izomerizacije, sa negativnom predstavom o njihovom biohemijskom ponašanju u metabolizmu čoveka, ozbiljno su pokobile prvobitno pozitivno mišljenje o korišćenju hidrogenizovanih ulja u ljudskoj ishrani.

Negativan stav o primeni katalizatora u proizvodnji hidrogenizovanih biljnih ulja, izazvan još uvek nepotpuno dokazanim tvrdnjama o škodljivosti *trans* izomera masnih kiselina na ljudsko zdravlje, doprineo je da katalitička hidrogenizacija ponovo postane predmet ogromnog interesovanja istraživača, kao u vreme uvođenja industrijske katalize u proizvodnji hidrogenizovanih biljnih ulja (Ni katalizator, 1900. g.), što je dalo snažan podsticaj razvijanju celokupne teorije heterogene katalize. Ogromni naponi ulažu se na razvijanju katalizatora sa modifikovanim svojstvima, koji bi u idealnom slučaju eliminisali, a u realnim okolnostima smanjili količinu *trans* izomera masnih kiselina u hidrogenizovanim biljnim uljima. Modifikovanje klasičnog niki katalizatora na nosaču dodatkom drugih pogodnih metala, predstavlja jedan od mogućih puteva koji vodi smanjivanju *trans* izomera masnih kiselina u hidrogenizovanim biljnim uljima.

Predmet ovog rada je proučavanje višekomponentnih katalitičkih sistema u oblasti heterogene katalize i njihova primenljivost u procesima parcijalne hidrogenizacije jestivih biljnih ulja. Cilj rada je pronalaženje mogućnosti za sintezu selektivnih modifikovanih metalnih katalizatora (aktivni metal Ni) na aktiviranom diatomitnom nosaču, koji bi usmeravali procese parcijalne hidrogenizacije biljnih ulja u pravcu stvaranja manjih količina *trans* izomera masnih kiselina.

Rad sadrži pet delova. Prvi deo predstavlja literaturni pregled i sastoji se iz četiri poglavlja. U prvom poglavlju obrađena je problematika procesa hidrogenizacije jestivih biljnih ulja sa analizom rezultata dosadašnjih istraživanja i pravcima daljeg razvoja, pri čemu je posebno ukazano na značaj procesa hidrogenizacije jestivih biljnih ulja u ljudskoj ishrani. U drugom poglavlju su prikazani rezultati dosadašnjih istraživanja najčešće primenjivanih metalnih katalizatora za hidrogenizaciju jestivih biljnih ulja (specifična aktivnost metalnih katalizatora, elektronski i geometrijski faktor, H₂-hemisorpciona sposobnost metala i dr.) sa sažetim prikazom najvažnijih tipova metalnih katalizatora za hidrogenizaciju. Detaljnije su razmotreni i analizirani niki katalizatori na nosačima, uloga nosača i postupci sinteze prekursora metalnih katalizatora, kao i interakcija nosača i aktivnog metala koja dovodi do poboljšanja njegove disperznosti i stabilizacije, što je posledica specifičnog stanja metala koji se na određeni način vezuje za površinu nosača. Dat je prikaz struktura jedinjenja nastalih hemijskom interakcijom aktivnog metala (nikl) i silikatnih nosača sa posebnim osvrtom na zavisnost sposobnosti redukcije DP Ni-SiO₂ katalizatora od strukture obrazovanih jedinjenja. U trećem poglavlju dati su rezultati istraživanja postignuti u oblasti kinetike i mehanizama hidrogenizacije organskih jedinjenja sa dugačkim ugljovodoničnim lancima kojima pripadaju i jestiva biljna ulja sastavljena od složenih molekula triacilglicerola (TAG). Najznačajnije selektivnosti koje su definisane za procese hidrogenizacije jestivih biljnih ulja (polienska, *trans* i TAG selektivnost) prikazane su u četvrtom poglavlju literaturnog pregleda.

U drugom delu prikazana su sva eksperimentalna ispitivanja realizovana u okviru teze i to: sinteza nosača katalizatora i prekursora katalizatora (Ni/D i pogodnim metalima modifikovani Ni/D katalizatori) sa detaljnom fizičko-hemijskom karakterizacijom nosača i prekursora katalizatora za hidrogenizaciju jestivih biljnih ulja. Shematski prikazi pilot i industrijskog postrojenja u kojima je vršena katalitička hidrogenizacija sojinog ulja na uzorcima sintetizovanih katalizatora dati su na kraju drugog dela (Poglavlje 5.4).

Treći deo ovog rada obuhvata rezultate i diskusiju (Poglavlje 6) i sastoji se od tri celine. Prvu celinu (Poglavlje 6.1). predstavljaju rezultati ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika pripremljenog nosača (dijatomit-D). Dat je prikaz rezultata sa diskusijom za ispitivanja sledećih karakteristika: (1) hemijski sastav; (2) rendgenostrukturalna (XRD) i infracrvena (IR) spektroskopija; (3) tekstura; (4) skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energo disperziona spektroskopija (EDS). U Poglavlju 6.2 (druga celina) prikazani su rezultati sa diskusijom za ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika uzoraka sintetizovanih prekursora katalizatora i to: (1) rendgenostrukturalna spektroskopija (XRD); (2) infracrvena spektroskopija (IR); (3) tekstura; (4) temperaturno-programirana redukcija (TPR); (5) H₂-hemisorpcija; (6) skenirajuća elektronska mikroskopija/energo disperziona spektroskopija (SEM/EDS); (7) difuziono-refleksiona spektroskopija ultraviolettne i vidljive oblasti (DR UV-Vis); i (8) fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS). Prikazane su i izvedene korelacije za precipitaciono-depoziciono injekcione (PDI) i depoziciono-precipitacione urea (DPU) katalitičke sisteme, kao i uporedna analiza fizičko-hemijskih karakteristika ovih sistema. Treća celina rada obuhvata rezultate i diskusiju ispitivanja katalitičkih karakteristika sintetizovanih uzoraka Ni/D i modifikovanih Ni/D katalizatora u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja i to: aktivnost katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja (Poglavlje 6.3.1); i selektivnost katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja (Poglavlje 6.3.2).

Uporedna analiza rezultata ispitivanja fizičko-hemijskih i katalitičkih karakteristika katalizatora ukazala je na postojanje uzajamne povezanosti između najvažnijih parametara koji definišu fizičko-hemijske svojstva (porozna struktura, hemijski sastav i dr) i njihovu katalitičku sposobnost (aktivnost i selektivnost) kojom je određeno ponašanje katalizatora u procesima parcijalne hidrogenizacije biljnih ulja.

U četvrtom delu rada prikazani su najvažniji zaključci proizašli iz izvršenih ispitivanja.

Peti deo rada sadrži četiri priloga i to:

- I Dijatomit;
- II Tehnološki aspekt hidrogenizacije biljnih ulja;
- III Proizvodni putevi i mogućnosti za minimiziranje sadržaja TFA i otpadnog materijala u industriji jestivih biljnih ulja;
- IV Verifikacija svojstava P-Mg-Ni/D-PO (NICAT-2000) katalizatora u industrijskom reaktoru.

Na kraju svake celine rada dat je pregled korišćene literature.



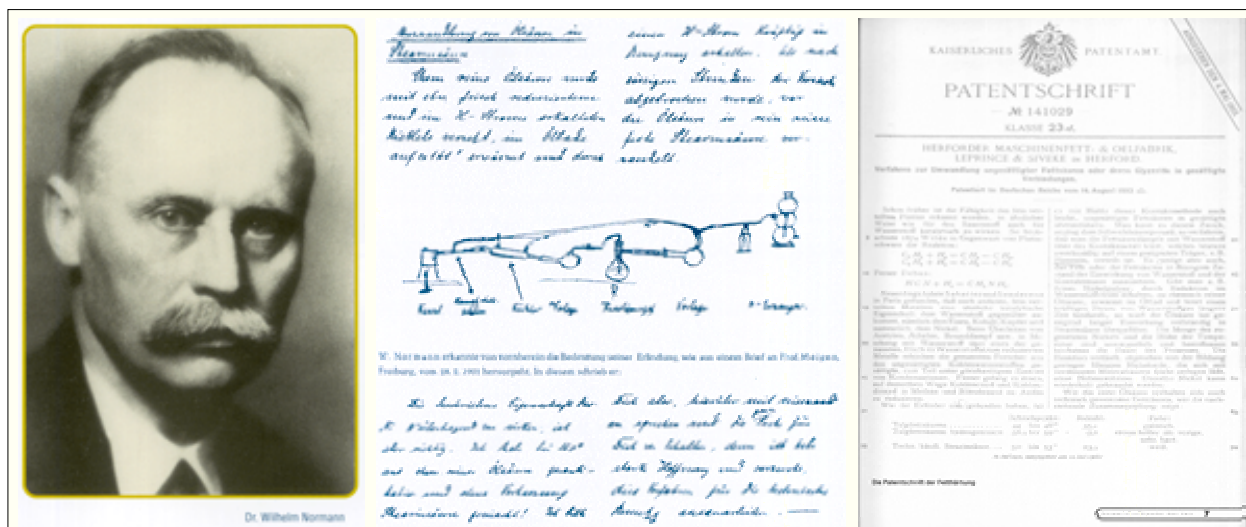
DEO I LITERATURNI PREGLED

1. HIDROGENIZACIJA BILJNIH ULJA

1.1. Istorijat

Mada su reakcije koje su uključivale katalitičku hidrogenizaciju organskih supstanci bile poznate još davne 1897. g., svojstvo dispergovanog nikla da katalizuje adiciju vodonika na dvostrukim vezama ugljovodonika otkrio je francuski hemičar Sabatier¹. Ovim otkrićem omogućena je konverzija nezasićenih ugljovodonika u parnoj fazi njihovom reakcijom sa vodonikom preko metalnog nikla kao katalizatora.

Uskoro posle toga, nemački hemičar W. Normann (slika 1.1) je pokazao da katalitički metod može biti korišćen i za konverziju nezasićenih masnih kiselina i acilglicerola iz tečnog stanja u polučvrsto zasićeno stanje. Kada se fini prah nikla, dobijen redukcijom gasovitog vodonika, dodaje hemijski čistoj i zagrejanj oleinskoj kiselini, a posle toga propusti vodonik, dolazi do potpune konverzije oleinske kiseline u zasićenu stearinsku kiselinu.



Slika 1.1. Laboratorijska aparatura i patent (№ 141029, 1902. g.) nemačkog hemičara Dr Wilhelm Normann-a.

Postupak je bio patentiran u Nemačkoj (*Verfahren zur Umwandlung ungesättigte Fettsäuren and deren Glyceride in gesättigte Verbindungen*, 1902. g., Patent 141029) i Engleskoj (*Process for converting unsaturated fatty acids or their glycerides into saturated compounds*, 1903. g., Brit. Pat. Appl. 1515), ali je njegovo razvijanje i poboljšavanje trajalo narednih trideset godina.

Ipatieff je 1904. g. razvio metodu zasnovanu na korišćenju povišenog pritiska vodonika (*Catalytic reactions at high pressures and temperatures*, Macmillan, NY, 1936. g.) koja je dovela do daljeg proširivanja oblasti mogućih reakcija i postavljanja osnove za kasnija izvanredna tehnička dostignuća u ovoj oblasti. Katalitička hidrogenizacija postaje predmet ogromnog interesovanja istraživača širom sveta. Obavljena su istraživanja na mnogim metalima i nosačima katalizatora. Nikl je i dalje ostao jedini pravi izbor do današnjih dana, ali nosači napravljeni od silicijum dioksida i alumine pružali su nove mogućnosti za stvaranje niza novih katalizatora pogodnih za industriju jestivih ulja.

Količina hidrogenizovanih biljnih ulja koja se proizvede u industrijskim postrojenjima razvijenim u više od 60 zemalja sveta iznosi nekoliko desetina miliona tona godišnje. Hidrogenizacija biljnih ulja je proces koji se koristi za proizvodnju velikog broja proizvoda. Margarin, šortening, masti za prženje i kolače, prelive, ulja za kuvanje, salatna ulja i druga jestiva ulja predstavljaju najvažniji deo velikog broja proizvoda.

Na žalost, *trans* masne kiseline², proizvodi koji se neizbežno stvaraju u procesu hidrogenizacije uporednim odigravanjem reakcija izomerizacije³, sa negativnom predstavom o njihovom biohemijskom ponašanju u metabolizmu čoveka, ozbiljno su pokolebale prvobitnu pozitivnu predstavu o korišćenju hidrogenizovanih ulja i masti u ljudskoj ishrani.

¹ Paul Sabatier - otkrio katalitička svojstva nikla u organskim reakcijama; dobitnik Nobelove nagrade za hemiju 1902. g.; Sabatier i Senderens su prvi dobili cikloheksanol katalitičkom hidrogenizacijom fenola koristeći nikl katalizator (1903. g.).

² Termin *trans* masne kiseline se u literaturi najčešće obeležava u skraćenoj formi TFA (engl. *Trans Fatty Acid*). U starijoj literaturi i u industrijskom načinu izražavanja koristi se termin "izo-oleinske kiseline" za geometrijske i pozicione izomere prirodnih *cis* oblika nezasićenih masnih kiselina koji se javljaju kao produkti hidrogenizacije zajedno sa zasićenim masnim kiselinama a sadrže uglavnom *trans* izomere oleinske i linolne kiseline.

³ Reakciju izomerizacije olefina prvi je opisao G.H. Twigg [1]. Autor je pokazao da za vreme hidrogenizacije butena-1, istovremeno sa reakcijom hidrogenizacije dolazi do reakcije izomerizacije: buten-1 → buten-2. Kinetika migracije dvostruke veze i hidrogenizacije na 65°C bila je identična, i u oba slučaja proporcionalna kvadratnim korenima parcijalnih pritisaka butena i vodonika.

Kada se pojavila potreba za očuvanjem dovoljnih količina esencijalne linolne masne kiseline u margarinu, novi katalizator na bazi bakra bio je uveden u proces [2], posle čega je bilo moguće izvoditi hidrogenizaciju nezasićenih ulja sa manje zastupljenim reakcijama izomerizacije.

Priprema hidrogenizovanih ulja sa smanjenim sadržajem TFA postala je realnost pojavom nove generacije katalizatora koji u uslovima neselektivnog procesa mogu da omogućе hidrogenizaciju u realno prihvatljivom vremenu za jedan ciklus. Savremena industrijska postrojenja su opremljena novim tipovima reaktora za rad na visokim pritiscima što daje mogućnost da se reakcija hidrogenizacije odigrava na nižim temperaturama u vremenu trajanja ciklusa koje je prihvatljivo za industriju. Međutim, ostaje kao posebno pitanje kako se sada takve masti ugrađuju u standardne margarine i šorteninge.

1.2. Opšti deo

Reakcija hidrogenizacije biljnih ulja je najrasprostranjenija pojedinačna reakcija u industriji jestivih ulja i masti i predstavlja primarno sredstvo za pretvaranje tečnih ulja u polučvrste masti od kojih se proizvode margarin⁴, šortening⁵, masti za kolače, stona ulja i dr. (tabela 1.1).

Tabela 1.1. Opis i specifikacija hidrogenizovanih proizvoda biljnih ulja [3]

| Proizvod | Definicija | Specifikacija | | | | Izgled |
|-----------------|--|------------------|-----------------------------|---------|--------|----------------|
| | | SFI ^a | | | | |
| | | 10°C | 20°C | 30°C | 40°C | |
| Šortening | Smeša parcijalno hidrogenizovanih ulja i tvrdih masti | 22-45 | 18-30 | 10-50 | 1,5-10 | Gladak |
| Margarin | Smeša parcijalno hidrogenizovanih ulja sa nehidrogenizovanim uljima ili uljima većeg stepena hidrogenizacije | 20-30 | 12-18 | 1,5-3,5 | ~ 0 | Gladak |
| Masti za kolače | Smeša parcijalno hidrogenizovanih ulja ili hidrogenizovanih ulja sa frakcionisanim uljima | 60-70 | 50-65 | 30-45 | ~ 0 | Gladak |
| Stona ulja | Parcijalno hidrogenizovana biljna ulja | 22-45 | na 5 °C što je moguće manji | | | Bistra tečnost |
| Stearin | Potpuno hidrogenizovana ulja | 65-75 | 40-50 | 20-30 | 5-15 | Gladak |

^a SFI=Solid Fat Index (engl. naziv za indeks čvrstih masti); za date proizvode SFI je direktno proporcionalan njihovoj konzistenciji i tački topljenja (TT).

Hidrogenizacija je proces za očvršćavanje ulja koji se ostvaruje konverzijom nezasićenih triacilglicerola (TAG) sa niskom tačkom topljenja u triacilglicerole većeg stepena zasićenosti sa visokom tačkom topljenja. Ona je takođe i sredstvo za razne druge ciljeve, koji pre svega uključuju povećanje održivosti masti i ulja na oksidaciju i reverziju mirisa, kao i poboljšanje boje masti.

U hemijskom pogledu jednostavna bimolekulska reakcija:



koja se odigrava u prisustvu katalizatora predstavlja direktnu adiciju vodonika na dvostruke veze u lancu nezasićene masne kiseline. Fizički je teško izvodljiva budući da su tri komponente tečnog (TAG), gasovitog (H₂) i čvrstog (katalizator) agregatnog stanja.

Hidrogenizacija nezasićenih masnih kiselina u molekulima TAG može biti: (a) selektivna i (b) neselektivna. Postupak selektivne hidrogenizacije biljnih ulja izvodi se postepenim zasićivanjem masnih kiselina (m.k.) sa većim brojem dvostrukih veza u mononezasićene m.k.⁶. Kada su sve polinezasićene m.k. prevedene u mononezasićene m.k., ukoliko se proces ne prekine, hidrogenizacija se nastavlja do potpunog zasićivanja -C=C- veza. Selektivnom hidrogenizacijom ide se u pravcu što je moguće manjeg prevođenja tečne -oleinske kiseline (O) u čvrstu -stearinsku kiselinu (S).

Nedostatak selektivne hidrogenizacije biljnih ulja je to što stvara veću količinu *trans* m.k. Ulje dobijeno selektivnom hidrogenizacijom ima veći sadržaj čvrstih masti i niži jodni broj (Jb).

Neselektivnom hidrogenizacijom biljnih ulja postiže se ravnomerno zasićivanje dvostrukih veza kako PUFA, tako i MUFA. U procesu neselektivne hidrogenizacije nastaju proizvodi sa manjom količinom *trans* izomera ali i manjom otpornošću na oksidativna dejstva u odnosu na postupak selektivne hidrogenizacije.

Na osnovu sadašnjih tehnoloških mogućnosti hidrogenizacijom se mogu menjati karakteristike biljnih ulja u veoma širokom dijapazonu. Veliki deo tehnologije hidrogenizacije je pod kontrolom uslova hidrogenizacije da bi se dobila dobra ravnoteža između zasićenih -stearinskih i *trans* oblika m.k. (tabela 1.2).

⁴ Margarin je emulzija vode u ulju koja ima ≈ 80% masti i ≈ 20% vode. Vodena i uljna faza sadrže i druge supstance. Oko 20% triacilglicerola (minimum 12%) su na sobnoj temperaturi čvrsti, ostali su u tečnom stanju.

⁵ Šortening (engl. shortening) - smeša masti sa plastičnim svojstvima; proizvodi se kao namenska mast sa funkcionalnim osobinama koja doprinosi postizanju boljeg kvaliteta prehrambenih proizvoda.

⁶ U inostranoj literaturi skraćenica MUFA (engl. Mono Unsaturated Fatty Acids) često se koristi umesto punog naziva kada se govori o mononezasićenim m.k.; polinezasićene m.k. se obeležavaju oznakom PUFA (engl. Poly Unsaturated Fatty Acids).

Tabela 1.2. Karakteristike hidrogenizovanog sojinog ulja i hidrogenizovanih proizvoda biljnih ulja [4]

| Ulje | Sastav masnih kiselina | | | | | Jodni broj g J ₂ /100g ulja | Trans izomeri (mas.%) | Tačka topljenja (°C) | SFC | | | | |
|---|------------------------|------|-------|-------|-------|---|--------------------------|-------------------------|------|--------|--------|--------|------|
| | C16 | C18 | C18:1 | C18:2 | C18:3 | | | | 10°C | 21,1°C | 26,7°C | 33,3°C | 40°C |
| Sojino ulje (polazno) | 11,2 | 3,7 | 22,1 | 55,0 | 6,8 | 132,0 | 0 | -14,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sojino ulje (hidrogenizovano ^a) | 11,4 | 4,7 | 40,3 | 40,5 | 3,0 | 112,6 | 8,7 | 16,7 | 0 | 0,3 | 0 | 0,2 | 0,2 |
| Stearin | 12,8 | 6,5 | 48,4 | 30,3 | 1,9 | 97,2 | 13,3 | 27,6 | 14,2 | 5,5 | 1,7 | 0 | 0 |
| HW SBO ^b | 10,5 | 4,4 | 42,0 | 40,0 | 2,9 | 109,5 | 9,1 | -7,5 | 0,9 | 0 | 0,1 | 0 | 0 |
| Margarinska ulja ^c | 11,3 | 13,6 | 75,2 | 0 | 0 | 64,7 | 39,7 | 41,3 | 73,7 | 54,1 | 44,7 | 22,3 | 3,3 |
| Šorteninzi ^d | 11,3 | 5,1 | 72,6 | 11,0 | 0 | 81,5 | 31,8 | 29,3 | 36,3 | 13,7 | 4,6 | 0 | 0 |

^a 160°C, p_{H₂} = 0,28 MPa, 0,02 mas.% Ni; ^b hidr.-vinter. sojino ulje; ^c 216°C, p_{H₂} = 0,14 MPa, 0,03 mas.% Ni; ^d 221°C, p_{H₂} = 0,14 MPa, 0,03 mas.% Ni.

Margarinske masti moraju biti čvrste na niskim temperaturama, ali isto tako moraju da budu oslobođene od TAG visokog temperaturnog profila. U prošlosti za njihovu proizvodnju bilo je važno smanjiti nastajanje zasićenih m.k. i favorizovati stvaranje *trans* izomera niskog temperaturnog profila. Ovo je zahtevalo selektivni katalizator koji je dirigovao reakciju u pravcu obrazovanja manjih količina zasićenih m.k. na zahtevanom nivou TFA. Hidrogenizacija margarinskih ulja je vrlo osetljiv proces⁷ koji zahteva selektivne uslove⁸ iako su svojstva koja se zahtevaju kod gotovog proizvoda vrlo različita (tabela 1.3).

Tabela 1.3. Osnovne kompozicije za pripremanje margarina^a [5]

| Osnovna kompozicija | Naziv margarina | | | | | |
|--|-----------------|-------|-----------|-----------|-----------|---------|
| | Regular | Soft | Dijet | Premaz | Krem | Tečni |
| Uslovi hidrogenizacije za pripremanje osnovnih kompozicija | | | | | | |
| Početna temperatura (°C) | 150 | 150 | 150 | 150-163 | 150-163 | 140 |
| Krajnja temperatura (°C) | 165 | 165 | 165 | 218 | 218 | 140 |
| Pritisak (MPa) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,03 | 0,06 | 0,27 |
| Ni katalizator (mas.%) | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,05 Sel. | 0,02 Sel. | 0,02 |
| Jodni broj | 83-86 | 80-82 | 70-72 | 64-68 | 73-76 | 104-106 |
| Očvršćavanje | - | - | 25.5-26.0 | 33-33.5 | 24-24.5 | - |
| Indeks čvrstih masti za pripremanje osnovnih kompozicija | | | | | | |
| 10,0°C | 16-18 | 19-21 | 40-43 | 58-61 | 36-38 | 4 max |
| 21,1°C | 7-9 | 11-13 | 27-29 | 42-46 | 19-21 | 2 max |
| 33,3°C | 0 | 0 | 9-11 | 21 max | 2 max | 0 |

^a Kompozicije se biraju da smeša pri datoj temperaturi ima određenu konzistenciju predstavljenu kroz SFC i za određenu namenu je optimalno podešena.

Pogodne osobine margarinskih ulja postižu se blendovanjem⁹ dva ili više ciklusa masti hidrogenizovanih do različitog stepena (tabela 1.4). Priprema višenamenskog hidrogenizovanog margarinskog ulja od sojinog ulja predviđa snižavanje jodnog broja sa 130 na 64-76 u prisustvu niki katalizatora na temperaturama ≈ 220°C i pritiscima vodonika 0,1-0,27 MPa. Blendovanjem osnovnih kompozicija dobijaju se podesne vrednosti SFI¹⁰ za različite tipove margarina. Sadržaj TFA u hidrogenizovanim margarinskim uljima je oko 40%, dok se posle blendovanja smanjuje na 10% (*soft* margarina) i 20% (*stick* margarina).

Šorteninzi moraju imati veliki interval topljenja budući da su plastičniji od margarinskih masti i zbog toga je za njihovu proizvodnju potrebno obezbediti jako selektivne uslove upotrebom selektivnijih niki katalizatora. Za stabilnost hidrogenizovanih ulja poželjna je visoka selektivnost polinezasićenih m.k. koja podrazumeva bržu konverziju linolenske (Ln) i linolne (L) u oleinsku kiselinu (O) u odnosu na konverziju oleinske u stearinsku kiselinu.

Istovremeno se teži za smanjivanjem sadržaja *trans* izomera m.k. u hidrogenizovanim uljima jer njihovo stvaranje u većem obimu daje proizvod loše plastičnosti, uzrokovan delom i smanjivanjem granice do koje se hidrogenizacija može odigrati. Hidrogenizacija se vrši tako da se postigne najniži Jb i najveća stabilnost uz odgovarajuću konzistenciju hidrogenizovanih ulja. Pogodna konzistencija u intervalu temperature 21,1-26,7°C zadovoljavajuće čvrstoće na višim i nižim temperaturama može se postići u području jodnog broja 75-80 kod proizvoda za najširu upotrebu, a za proizvode kod kojih je stabilnost važnija od plastičnosti u širem području jodnog broja (65 < Jb < 75, šorteninzi za kolače i prelive).

⁷ U proizvodnji margarina koristi se rafinisano, beljeno i deodorizovano biljno ulje.

⁸ Selektivni uslovi: selektivni katalizator; visoka temperatura; nizak pritisak gasovitog vodonika; mala brzina mešanja u reaktorima sa suspenzijom.

⁹ Blendovanje - mešanje raznih vrsta istog proizvoda.

¹⁰ Oleinska kiselina (O), elaidinska kiselina (E, *trans* izomer oleinske kiseline), stearinska kiselina (S) i njihovi derivati pokazuju jak efekat na SFI, zbog čega se u procesu hidrogenizacije zahteva stroga kontrola raspodele hidrogenizovanih proizvoda kako nezasićenih, tako i zasićenih kiselinskih oblika a posebno *trans* kiselinskih oblika. U margarinskim uljima SFI je promenljiv i zavisi od upotrebnih osobina.

Hydrogenizacija ulja za šorteninge odvija se na nižim temperaturama i višim pritiscima u odnosu na uslove koje zahteva hydrogenizacija margarinskih ulja. Za formulaciju šorteninga osnovna komponenta se meša sa tečnim uljem u cilju snižavanja SFC, uz dodatak hydrogenizovanih tvrdih ulja (10-12%) kako bi se izazvao porast SFC na 33,3 i 40,0°C (tabela 1.5).

Tabela 1.4. Blendovani margarini [5]

| Osnovna kompozicija | Naziv margarina | | | |
|---------------------------|-----------------|-------|---------|---------|
| | Regular | Soft | Tub#1 | Tub#2 |
| Dijet | - | - | 25±5 | - |
| Premaz | 38±5 | 50±5 | - | 27±2 |
| Krem | 20±5 | - | - | - |
| Tečni | 42±5 | 50±5 | 75±5 | 73±5 |
| SFI blendovanih margarina | | | | |
| 10,0°C | 25-30 | 16-24 | 8-14 | 8-14 |
| 21,1°C | 14-18 | 10-15 | 5-8 | 5-8 |
| 33,3°C | 2-4 | 1,5-4 | 0,5-2,5 | 0,5-2,5 |

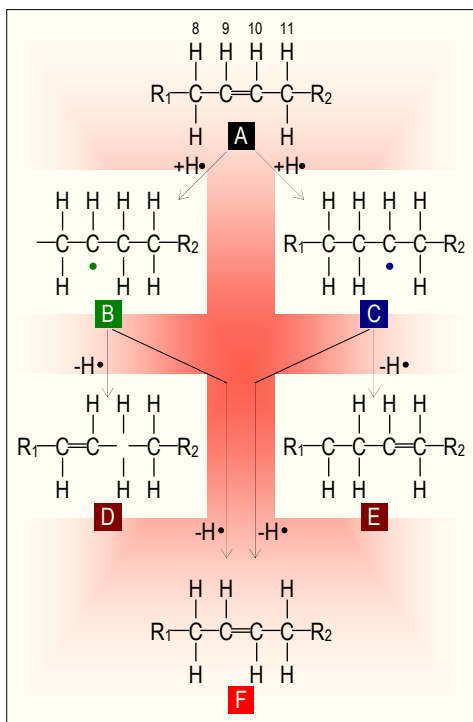
Tabela 1.5. SFC različitih šorteninga [5]

| Tip šorteninga | Sadržaj čvrstih masti - SFC (mas. %) | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 10,0°C | 21,1°C | 26,7°C | 33,3°C | 37,8°C | 40,0°C |
| Višenamenski šortening ^a | 23 | 19 | - | 14 | - | 11 |
| Tečni šortening ^b | 8 | 8 | - | 7 | - | 6 |
| Šortening za prženje ^a | 42 | 29 | - | 13 | - | 3 |
| Šortening za prelive ^a | 34 | 28 | 27 | 22 | 18 | - |
| Šortening za kolače ^c | 23 | 20 | 18 | 12 | - | 4 |
| Ref [6] ^a | | | | | | |
| Ref [7] ^b | | | | | | |
| Ref [8] ^c | | | | | | |

Sadržaj TFA varira od 12 do blizu 25%. Formulacijom se dobijaju šorteningi bez ili sa manjim sadržajem *trans* m.k. i većim sadržajem zasićenih m.k. kako bi bila zadržana ekvivalentna fizička svojstva proizvoda.

1.3. Izomerizam u procesima hydrogenizacije biljnih ulja - aspekt nutritivne vrednosti TFA

U procesu hydrogenizacije biljnih ulja postoji znatna tendencija za stvaranjem izomernih oblika nezasićenih m.k. sa karakteristikama različitim od prirodnih. Takvi izomeri mogu nastati usled: (a) adicije vodonika na dvostruku vezu nezasićenih m.k.; (b) prelaza prirodnih *cis* u *trans* oblike m.k. i (c) pozicionog premeštanja migracije dvostruke veze (slika 1.2). *Trans* izomeri - "nove kiseline" koje se obrazuju za vreme odigravanja hydrogenizacije bili su zanimljivi zbog visokih TT¹¹ (tabela 1.6) koje su imale veliki uticaj na konzistenciju hydrogenizovanih proizvoda. Pored uticaja na konzistenciju ulja, stvaranje različitih izomera pokazuje i permanentan uticaj na njihovu oksidativnu stabilnost (tabela 1.7).



Slika 1.2. Izomerizacione reakcije [9]:
D, E - poziciona izomerizacija;
F - *cis-trans* izomerizacija.

Tabela 1.6. Tačke topljenja masnih kiselina

| Masna kiselina | | |
|-----------------|-----------------------------|----------------------|
| Naziv | Oznaka | Tačka topljenja (°C) |
| Palmitinska | C16:0 | 63 |
| Stearinska | C18:0 | 70 |
| Oleinska | C18:1 c9 ^a | 13,4 |
| Elaidinska | C18:1 t9 ^b | 44 |
| Linolna | C18:2 c9,12 ^a | -6,5 |
| Linolelaidinska | C18:2 t9,12 ^b | 28 |
| - | C18:2 t9,c12 ^c | 11,9 |
| - | C18:2 c9,t12 ^d | -6,3 |
| α-Linolenska | C18:3 c9,12,15 ^a | -11 |
| - | C18:3 t9,12,15 ^b | 71 |

^a c9,12; c9,12,15 - pozicije dvostrukih veza kod monoen-, dien- i trien- *cis* m.k.;
^b t9,12; t9,12,15 - pozicije dvostrukih veza kod monoen-, dien- i trien- *trans* m.k.;
^c t9,c12 - pozicije dvostrukih veza kod dien *trans-cis* m.k.;
^d c9,t12 - pozicije dvostrukih veza kod dien *cis-trans* m.k.

Tabela 1.7. Relativne brzine oksidacije masnih kiselina

| Oznaka masne kiseline | Broj dvostrukih veza | Relativna brzina oksidacije |
|-----------------------|----------------------|-----------------------------|
| C18:0 | 0 | 1 |
| C18:1 | 1 | 10 |
| C18:2 | 2 | 100 |
| C18:3 | 3 | 200 |
| C18:3 c,t,t | 3 | 800 |

Od početka komercijalne primene procesa hydrogenizacije biljnih ulja javljala se dilema vezana za nutritivnu vrednost TFA. U najranijem periodu proizvodnje bile su sasvim jasne prednosti primene hydrogenizovanih ulja, posebno kod prevođenja oksidativno veoma nestabilnih ribljih ulja u stabilnija ulja koja su uspešno primenjivana u proizvodnji margarina i šorteninga.

¹¹ Geometrijski *trans* konformacioni izomerni oblici imaju neuporedivo veći uticaj na topljivost u odnosu na pozicione izomerni oblike čije se tačke topljenja malo razlikuju.

U tom periodu nije bilo usavršeno određivanje sadržaja TFA u hidrogenizovanim uljima, a još manje se mogao pratiti sadržaj istih u različitoj hrani. Saglasno tome, bihemijske studije o ponašanju *trans* m.k. u metabolizmu čoveka nisu bile na nivou koji je mogao ozbiljnije da pokoleba pozitivnu predstavu o hidrogenizovanim uljima.

Nagli razvoj instrumentalne tehnike u analizi namirnica a posebno u bihemijskim istraživanjima doneo je niz novih činjenica, kako o sadržaju TFA u namirnicama, tako i o značaju masnih kiselina u metabolizmu čoveka¹². Došlo se do saznanja da se u ljudski organizam TFA unose u najvećoj meri sa hidrogenizovanim jestivim uljima ili proizvodima na njihovoj osnovi (tabela 1.8), ali i sa mlečnim proizvodima, mesom preživala, prženom hranom i dr. ISEO¹³ je na osnovu sveobuhvatne analize proizvoda napravljenih od hidrogenizovanih ulja čija se potrošnja mogla sagledati objavio da je unos TFA po glavi stanovnika USA iznosio 8 g/d (dnevni unos u gramima) [5].

| Ulje/mast | Potrošnja (milioni tona) | | |
|--|-----------------------------|-------------------------|------------------|
| | <i>Trans</i> masne kiseline | Zasićene masne kiseline | Ukupno |
| Soja-premazi | 84 | 172 | 562 |
| Soja-šortreninzi | 777 | 894 | 3.887 |
| Soja-salatna ulja i ulja za kuvanje ^a | 358 | 538 | 3.583 |
| Ulje-kukuruz | - | 82 | 610 |
| Ulje-pamuk | - | 92 | 348 |
| Ulje-repica | - | 58,5 | 813 |
| Ulje-kokos | - | 453 | 499 |
| Ulje-palma | - | 93 | 206 |
| Ulje-palmine koštice | - | 186 | 214 |
| Salo/mast | 4,5 | 178 | 449 ^b |
| Loj | 32 | 182 | 667 ^c |

^a~10% *trans* m.k.; ^b 1-2% *trans* m.k.; ^c 4-5% *trans* m.k.

Brojna medicinska istraživanja ukazala su na moguće štetne posledice unošenja *trans* izomera m.k. u organizam, nezavisno od oblika hrane, tradicionalne ili kroz hidrogenizovana ulja [10-14]. BNFTF¹⁴ [15] je brižljivo analizirajući opasnosti povećanog unosa TFA zaključio da ukoliko se unos ograniči na 4-6 g/d, što odgovara 2% od ukupnog dnevnog energetskog unosa hranom, praktično ne postoji rizik koji se javlja u slučaju većih dnevnih unosa. Zato je i preporuka eksperata FAO i WHO¹⁵ [16] da se unos TFA rigorozno smanji (< 5 g/d) jer je unos većih količina rizičan, o čemu u ishrani stanovništva treba strogo voditi računa. Istovremeno su proizvođači hidrogenizovanih ulja i masti najoštrije upozoreni da moraju smanjiti nivo TFA u proizvodima. U izveštaju ILSI¹⁶ se naglašava da u eksperimentalnoj ishrani kod koje se TFA često koriste kao zamena za nezasićene m.k. postoje nejasnoće da li je reakcija organizma izazvana povećanim unosom TFA ili smanjenim unosom nezasićenih m.k.

Nezavisno od toga što i kod medicinskih studija ima nedoslednosti, što su rezultati tih studija nejasni za široku potrošačku javnost, da se ne govori o proizvoljnim tumačenjima u sredstvima informisanja, kod potrošača se formiralo mišljenje da nešto nije u redu. Sve jači pritisak javnosti o potrebi smanjenja sadržaja *trans* izomera m.k. u hrani uticao je na promene u proizvodnji jestivih ulja u razvijenim zemljama sveta. Vodeći svetski proizvođači margarina i šorteninga poslednjih dvadeset godina sve ubrzanije pomeraju sadržaj TFA u proizvodima prema manjim vrednostima, uz to plasiraju i proizvode koje deklariraju kao 0 *trans* (margarini na bazi prirodnih masti bez sadržaja *trans* izomera i margarina bez hidrogenizovanih ulja). Ovo svakako povlači i promene u tehnologiji proizvodnje hidrogenizovanih ulja jer se u nizu godina iz sasvim razumljivih tehnoloških razloga favorizovalo selektivno hidrogenovanje za koje je poznato da daje i viši sadržaj TFA i vrlo povoljne fizičke osobine takvih ulja [17]. Zahtev za smanjenim sadržajem TFA u hidrogenizovanim uljima traži uslove koji su suprotni uslovima ustaljenim u dosadašnjoj praksi [18-22].

1.4. Pravci razvoja

Savremeni koncept razvoja tehnologije u industriji ulja i masti orijentisan je ka pronalazanju mogućnosti za:

A: poboljšavanje svojstava postojećih katalizatora i razvoj novih katalizatora;

¹² Monoen m.k. i i polien m.k. imaju antiaterogeno dejstvo; kliničke i epidemiološke studije su pokazale da polien m.k. smanjuju LDL i ukupan holesterol, dok monoen m.k. smanjuju LDL a nemaju uticaj na HDL holesterol.

¹³ ISEO - Institute of Shortening and Edible Oils.

¹⁴ BNFTF - British Nutrition Foundation Task Force.

¹⁵ WHO - World Health Organization.

¹⁶ ILSI - International Life Sciences Institute.

B: primenu novih tehničkih rešenja u oblasti reaktorskih uređaja;

C: otkrivanje novih proizvodnih puteva za bolji kvalitet sirovina, u skladu sa zahtevanim kvalitetom gotovih proizvoda.

A: S obzirom da se komercijalni Ni katalizator proizvodi nanošenjem na podesne nosače, promene koje su se dešavale na katalizatoru tokom njegove geneze obuhvatile su pre svega nosače katalizatora. Prvobitni nikel katalizatori su za nosače koristili ekonomski privlačan kiselgur¹⁷ koji je dugo godina primenjivan kao nosač katalizatora. Osnovni nedostatak kiselgura je njegov promenljiv kvalitet koji zavisi od lokaliteta i onečišćenja različitim metalima (Prilog I). Težnja za stalnim kvalitetom proizvedenih katalizatora dovela je 80-tih godina do postepenog zamenjivanja kiselgura sintetičkim silikatnim materijalima u svojstvu novih nosača katalizatora. Štaviše, katalizatori sintetizovani od sintetičkih silikatnih materijala konstantnog hemijskog sastava su pokazivali veću aktivnost u reakcijama hidrogenizacije. Imajući u vidu da katalitička hidrogenizacija u osnovi predstavlja površinski fenomen, ostvarena veća aktivnost objašnjavana je većom površinom aktivnog metalnog nikla¹⁸, uzrokovanom njegovom boljom disperznošću na razvijenoj površini silikatnih nosača [23]. Velike površine kod katalizatora na silikatnim nosačima mogu predstavljati smetnju budući da deo površine nikla u mikro porama¹⁹ može biti nedostupan za velike TAG molekule.

U istraživačkom periodu 1970-1993. g. ostvaren je veliki napredak u pogledu povećanja površine aktivnog nikla koja je sa uobičajenih $70 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}_{\text{Ni}}$ dostigla vrednost oko $180 \text{ m}^2_{\text{Ni}} \text{ g}^{-1}_{\text{Ni}}$ [24]. Dalje promene koje su pratile razvoj novih nosača odnosile su se na korišćenje drugih materijala u svojstvu nosača. Razvijeni su modeli katalizatora sa Al_2O_3 , i TiO_2 nosačima [25, 26]. Podesnim postupcima sinteze nosača na bazi Al_2O_3 ostvareno je značajno povećanje srednjeg prečnika pora u odnosu na sintetičke silikatne nosače.

Vodeći svetski proizvođači nikel katalizatora za hidrogenizaciju jestivih ulja - Johnson Matthey (Synetix, Unichema International), Sued-Chemie/United Catalyst Inc, Engelhard, Mallinckrodt i Hoechst su poslednjih godina komercijalizovali nove tipove nikel katalizatora: modifikovani Ni/kiselgur, NiS/kiselgur, Ni/sintetički silikatni nosač, Ni/ Al_2O_3 i NiS/ Al_2O_3 . Savremeni nikel katalizatori sa modifikovanim karakteristikama, pored osnovnog metala nikla, sadrže i modifikator komponentu (odgovarajući metal ili njegov oksid) čija je uloga da poboljša selektivnost katalizatora. Istraživački napor u razvijanju novih nikel katalizatora usredsređen je na modifikovane katalizatore za specijalne namene koje zahteva prehrambena industrija: npr. industrija konditorskih proizvoda postavlja kao osnovni zahtev optimalni profil topljivosti hidrogenizovanih proizvoda, hidrogenizacija biljnih ulja traži selektivne katalizatore (visoko *cis* selektivni), hidrogenizacija kontaminiranih ulja zahteva katalizatore otporne prema trovanju zagađivačima i dr.

Posebno mesto zauzimaju *trans* m.k. koje nastaju u procesu i prema mnogobrojnim strogo kontrolisanim eksperimentalnim studijama izvedenim na ljudima poslednjih nekoliko godina predstavljaju najnezdaviji deo ishrane [27, 28] (Poglavlje 1.3). Ogromni naponi ulažu se na osvajanju novih tipova katalizatora sa modifikovanim svojstvima, koji bi u idealnom slučaju eliminisali ili bar smanjili nivo *trans* izomera m.k. u hidrogenizovanim uljima. Modifikovanjem klasičnog nikel katalizatora na nosaču (kiselgur, silikatni materijali) dodatkom drugih metala: (a) Mg, Ba, Cu, Zn, Sn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Ga, In, W ili Mn [29, 30]; (b) metala podgrupe bakra [21, 30, 31]; (c) prelaznih metala podgrupe Fe i Co [32] i (d) prelaznih plemenitih metala izabranih između Ru, Rh, Re, Pd, Pt, Os i Ir [31, 33] mogu se dobiti katalizatori koji imaju manju *trans* selektivnost.

Nove generacije katalizatora sa aktivnim metalima platinske grupe (Pt i Pd) u kojima je katalitički materijal dispergovan na podesnim nosačima (aktivni ugalj, alumina, SiO_2 , TiO_2 , litijum aluminat, dijamiti i zeoliti) imaju veliku perspektivu, budući da ovi katalizatori stvaraju neuporedivo manje *trans* izomera [34-36]. U laboratorijama korporacije Engelhard [36] razvijena je generacija II i III platinskih katalizatora kod koje je u poređenju sa generacijom I postignut zadovoljavajući balans između *trans* i zasićenih m.k.

U cilju dobijanja proizvoda oslobođenih od masnih kiselina *trans* konfiguracije razvijeni su novi procesi selektivne adsorpcije zasnovani na zeolitnim materijalima [37]. Primenom zeolitnih materijala u post-tretmanu hidrogenizovanih ulja omogućeno je razdvajanje *cis* od *trans* izomera selektivnim uklanjanjem masnih kiselina *trans* konfiguracije.

¹⁷ Kiselgur (nem. kieselguhr) - u inostranoj literaturi naziv za visoko porozni dijamitni nosač.

¹⁸ Površina aktivnog nikla može dostići vrednost od $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Ni}}$ kada se koristi sintetički silikatni nosač.

¹⁹ Idealna tekstura poroznih čestica katalizatora podrazumeva pored uske raspodele veličine čestica i uniformnu raspodelu pora sa dovoljno velikim srednjim prečnikom pora kako bi bila obezbeđena efikasna difuziju molekula TAG.

Elektrokatalitički procesi [38-41], u kojima je aktivna komponenta formirana elektrolitičkim nanošenjem, dozvoljavaju rad u selektivnim uslovima koji favorizuju odigravanje reakcije hidrogenizacije zasićivanjem dvostrukih veza adicijom vodonika i doprinose suzbijanju pratećih reakcija izomerizacije.

B Poslednjih 90 g. hidrogenizacija jestivih ulja odigrava se u šaržnim²⁰ reaktorima. Ovaj tip reaktorskog uređaja sa suspenzijom nikla u ulju bio je najprikladniji za kontrolu i regulaciju procesa hidrogenizacije, pre svega, zbog lakog monitoringa reakcije. Budući da se kapaciteti ne mogu smanjivati, preduzimaju se mere za efikasnije korišćenje postojećih instaliranih kapaciteta. Umesto upotrebe reaktora kao suda za grejanje ulja, rezervoara za hlađenje ili rezervoara za napajanje filter prese, savremena postrojenja koriste reaktore isključivo za odigravanje hemijske reakcije. Posebni rezervoari koji se koriste za toplo polazno ulje i prihvatanje hidrogenizovanog ulja, podesno projektovani toplotni razmenjivači, cevovodi i instalirani ventili i slavine, kod kojih se pojedine operacije izvode kontinualno, približavaju diskontinualne - šaržne sisteme protočnim reaktorskim sistemima. Bolje projektovana postrojenja mogu imati 10-12 ciklusa dnevno, umesto uobičajenih 5-6 u postrojenjima sa starom tehnologijom rada. U trofaznom sistemu vodonik-ulje-katalizator koji se podvrgava reakciji u uređajima sa diskontinualnim načinom rada - *batch* tehnologija (Prilog II), glavnu prepreku bržem odigravanju reakcije predstavljaju otpori prenosa mase na međufaznim površinama. U cilju prevazilaženja problema difuzionog ograničenja brzine reakcije u šaržnim komercijalnim uređajima, razmatraju se i druga tehnička rešenja. Jedno od prikladnih rešenja je odigravanje procesa u protočnim reaktorima sa stacionarnim slojem katalizatora - *fixed-bed* tehnologija. Tehnička rešenja reaktora za ovu tehnologiju moraju obezbediti dobru regulaciju i kontrolu temperature²¹, zbog čega konfiguracija reaktora sa više slojeva (≥ 3) i ugrađenim razmenjivačima toplote između slojeva predstavlja optimalno rešenje [24].

Da bi se postigla zadovoljavajuća brzina reakcije, proces bi se morao odigravati na visokim pritiscima ($\geq 2,5$ MPa) kako bi se reakcija odigravala i na unutrašnjoj površini porozne čestice katalizatora, a ne samo na njenoj spoljnoj površini. Ovakva tehnologija za hidrogenizaciju jestivih biljnih ulja prema dosadašnjim saznanjima je komercijalizovana jedino u Rusiji. Tehnologija je skupa i sa ekonomskog stanovišta isplativa za reaktorske uređaje kapaciteta 100-200 kt/g, a za manje kapacitete primena ovakve tehnologije nema ekonomskog opravdanja. Savremena tehnička rešenja zasnovana na *fixed-bed* tehnologiji zahtevaju pored velikih finansijskih ulaganja još i: (a) prečišćena sirova masna ulja; (b) preciznu kontrolu temperature i (c) ekstremno malu količinu katalizatora kada se primenjuje u procesima selektivne hidrogenizacije.

Za eliminisanje difuzionih ograničenja i usmeravanje procesa na ograničavajući korak hemijske reakcije na površini katalizatora, posebno su interesantna tehnička rešenja koja minimiziraju broj faza i svode klasičan trofazni na jednofazni sistem. Ta rešenja se u praksi ostvaruju odigravanjem procesa u "superkričnim uslovima" upotrebom superkričnih fluida²² [42, 43]. Zadatak SCF u reakcijama hidrogenizacije je da rastvori reaktante (ulje i H₂) i formira homogenu fazu u kojoj neće postojati difuziona ograničenja. Ovim putem mogu se postići veće brzine osnovne reakcije i dobiti hidrogenizovani proizvodi boljeg kvaliteta sa manjom količinom TFA [43, 44]. Nova SCF tehnologija za kontinualnu katalitičku hidrogenizaciju jestivih ulja i estara masnih kiselina (Prilog II) proučavana je u mnogim radovima sa različitim superkričnim fluidima [44, 45], na različitim katalizatorima (Ni, Pd/C, bakar-hromitni) [44-47], u reaktorima raznih dimenzija (mikro, pilot) i tipova (Robinson-Mahoney - *fixed-bed*, Hastelloy C - bezgradijentni košarasti, *slurry* - sa suspenzijom,) [45, 48], sa različitim sirovinama (ulja suncokreta, soje, palme i palmiranih koštica) i u različitim radnim uslovima (10-25 MPa; 120-250°C).

Dobijeni rezultati ohrabruju u pogledu distribucije i kvaliteta proizvoda hidrogenizacije, ali je još uvek rano govoriti o njihovom uvođenju u industrijsku praksu. U isto vreme, konstruisani su reaktori koji omogućavaju minimiziranje nivoa TFA menjanjem koncentracije vodonika na površini katalizatora. Proces hidrogenizacije jestivih ulja u ovakvim reaktorima se odigrava pod ekstremno malim pritiscima u superkričnim uslovima kako bi se optimizovala aktivnost i selektivnost katalizatora [36, 43]. Glavne prednosti SCF tehnologije su izvođenje procesa u postrojenjima malih dimenzija i rad u uslovima koji omogućavaju duži vek katalizatora. U želji da se favorizuje hemijska reakcija u sistemima gas-tečnost za uzbrzavanje apsorpcije slabo rastvorljivih gasova (vodonik ima veliku vrednost faznog koeficijenta raspodele - slabo rastvorljiv u ulju),

²⁰ U inostranoj literaturi se prema engl. nazivu za šaržni reaktor - *batch* i ceo tehnološki proces označava sa "batch technology" čime se naglašava izvođenje procesa u diskontinualnim uslovima upotrebom šaržnih reaktora.

²¹ Adijabatski porast temperature za potpunu hidrogenizaciju sojinog ulja iznosi 200°C.

²² SCF - engl. supercritical fluid; superkrični fluidi imaju osobine gasova i tečnosti: - mali viskozitet i površinski napon, i veliku difuzivnost; za hidrogenizaciju biljnih ulja najčešće se koriste: propan (SC-C₃H₈); ugljen dioksid (SC-CO₂); i dimetiletar (CS-DME).

pored reaktora sa suspenzijom i reaktora sa stacionarnim slojem katalizatora projektovani su i CDC²³ reaktori za procese hidrogenizacije triacilglicerola [44]. Hidrogenizacija sojinog ulja u CDC reaktorima se odigrava bez difuzionih ograničenja prenosa mase i kontrolisana je hemijskom reakcijom na katalitičkoj površini (energija aktivacije 49 ± 6 kJ mol⁻¹; Pd/C i Pd/Al₂O₃ katalizatori). Osnovne osobine ovih uređaja su: (a) mala potrošnja energije; (b) visoke vrednosti koeficijenta prenosa mase za apsorpciju gasa i prenos mase na međufaznoj površini tečno - čvrsto; (c) 100% iskorišćenje gasa; (d) postizanje ravnotežnih uslova u kratkom vremenu; (e) *scale up* sa zanemarljivim gubitkom efikasnosti; (f) efikasno zadržavanje gasovitog reaktanta; (g) kompaktni uređaj koji ne sadrži pokretne delove.

C Hidrogenizacija u undustrijskoj praksi predstavlja kompleksan proces koji zavisi od više faktora, od kojih svaki na svoj način utiče na odigravanje procesa i učestvuje sa većim ili manjim doprinosom na ukupne karakteristike gotovih proizvoda (Prilog III). Preporučljivi proizvodni putevi u postupcima prečišćavanja ulja zavise od količine i prirode zagađivača koji se nalaze u sirovim uljima, jer isti imaju glavni uticaj na vreme hidrogenizacije i potrošnju katalizatora. I pored značajnog pomaka u razvoju katalizatora sa smanjenom *trans* selektivnošću, novi propisi²⁴ koji obavezuju proizvođače da u deklaracijama proizvoda upišu sadržaj TFA menjaju strategiju razvoja u proizvodnji hidrogenizovanih ulja. Postoji više puteva za podešavanje karakteristika topljivosti i stabilnosti prehrambenih masti koji se mogu koristiti kao zamena za hemijski proces hidrogenizacije jestivih ulja. S obzirom da predstavljaju supstitute za proces hidrogenizacije često se u literaturi pojavljuje naziv "alternativna rešenja" kada se govori o čisto fizičkim procesima ili procesima koji se nalaze između fizičkog i hemijskog (Prilog III).

Literaturni podaci za period od 7 godina (1995-2002.) pokazuju interesantan trend u procesima prerade ulja, koji se odnosi na sadržaj TFA²⁵ u margarinima i premazima [49-54]. Od 228 uzoraka razmatranih u izveštajima, 87 (38,2%) su pripadali 0 ili *low trans* margarinima i premazima. Ovi rezultati pokazuju da su margarini i premazi formulisani korišćenjem osnovne komponente kod koje je odnos hidrogenizovane komponente prema interesterifikovanoj bio značajno veći u korist hidrogenizovane komponente. Proizvodi iz Danske su formulisani isključivo iz interesterifikovanih uljnih komponenti, budući da je jedino Danska u potpunosti hidrogenizaciju zamenila interesterifikacijom. Međutim, ako se iz razmatranja isključe uzorci iz Danske (59), 29 od 169 formulisanih (17,2%) su pripadali *low trans* ili 0 *trans*. Podaci jasno ukazuju da i pored izuzetaka hidrogenizacija ostaje prioritetna - izabrana tehnologija u većini zemalja proizvođača.

Prema tome, promene koje vode prema nižim sadržajima *trans* izomera m.k. u proizvodima idu u pravcima promena u postupcima sinteze katalizatora, pronalaženju novih tehničkih rešenja u oblasti reaktorskog inženjerstva i inovacijama u proizvodnim procesima koje će omogućiti dobijanje *low trans* proizvoda. Ipak, teško je predvideti kojim putem će se u budućnosti odigravati promene. Nikl će najverovatnije zadržati primat među metalima ali će se tražiti rešenja za poboljšavanje njegovih selektivnih svojstava. U *batch* tehnologiji trend će biti primena visokog pritiska ali se očekuje i veća zastupljenost u industriji i ostalih tehničkih rešenja prvenstveno zasnovanih na *fixed-bed* tehnologiji. Kada se radi o sirovim biljnim uljima, najverovatniji izbor će biti u sve većoj upotrebi biljnih ulja sa smanjenim sadržajem linolenske i palmitinske i povećanim sadržajem oleinske kiseline. Zbog toga se nameće potreba i mogućnost prilagođavanja naše industrije ulja i masti zahtevima koji se pojavljuju u ovoj oblasti prehrambene industrije.

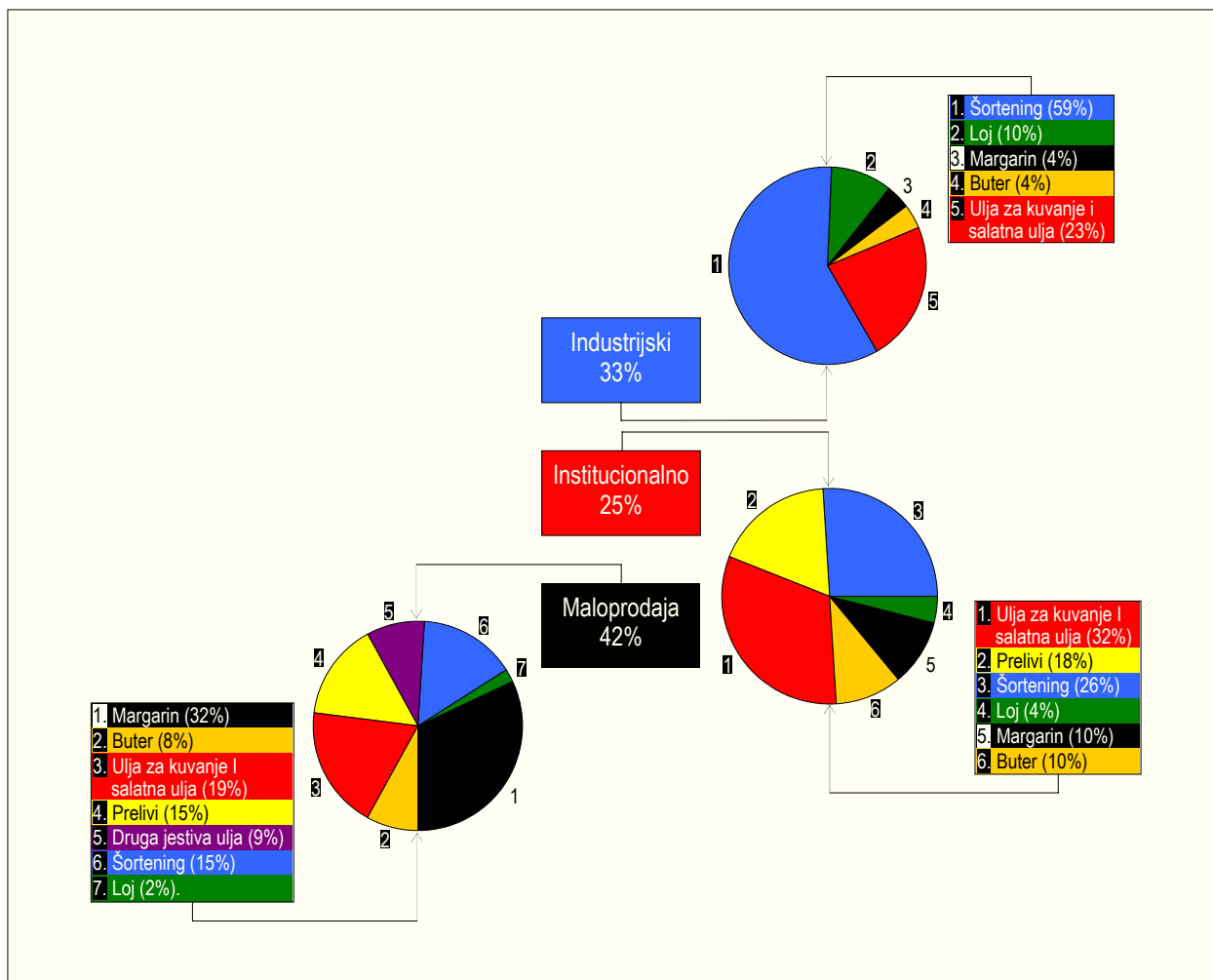
1.5. Značaj hidrogenizacije biljnih ulja

Nepostojanje idealnih ulja i masti koje bi garantovale dugu održivost bez opadanja kvaliteta, kao i potreba za proizvodnjom čvrste masti sa zahtevanom konzistencijom za proizvodnju margarina, šorteninga i masti za prženje, uslovalo je razvoj industrijske proizvodnje hrane. Tehnologija hidrogenizacije, zahvaljujući veoma brzom razvoju, za kratko vreme je postala važan faktor u proizvodnji hrane. U više od 60 zemalja proizvode se hidrogenizovana ulja u savremenim postrojenjima, u kojima se proces odigrava u više različitih sektora, dajući širok asortiman hidrogenizovanih proizvoda (slika 1.4).

²³ CDC (engl. Cocurrent Downflow Contactor) u suštini predstavljaju uređaje koji rade na principu kolona sa barbotiranjem.

²⁴ US FDA (United States Food and Drug Administration) je ustanovila nove propise koji su postali pravosnažni od 1 januara 2006. g. Novi propisi zahtevaju da u deklaraciji proizvoda spisak sa postojećim rubrikama proklamovanim od NLEA (Nutrition Labeling and Education Act, 1994 g.): 1. "Total fat" - (g), bold štampa; 2. "Saturated fat" - (g), za < 0,5% se ne prikazuje numerički ali mora postojati oznaka "Not a significant source of saturated fat"; 3. "Polyunsaturated" - (g) nije obavezna; 4. "Monounsaturated" - (g); 5. "Cholesterol" - (mg), bold štampa, za Cholesterol < 2 mg nije obavezno numeričko označavanje ali se mora napisati "Not a significant source of cholesterol", bude proširen novom rubrikom za sadržaj TFA i da se izostavi postojeći natpis "Trans acid consumption should be kept to a minimum".

²⁵ Ustaljeni su arbitrami izrazi *low trans* - za proizvode sa sadržajem *trans* m.k. ≤ 5% i 0 *trans* ili *zero trans* za proizvode sa sadržajem *trans* m.k. 1-2%.



Slika 1.4. Način proizvodnje i raspodela proizvoda u proizvodnji jestivih ulja i masti (Economic research service, USA)

Hidrogenizacija je uspela da prilagodi veoma veliku ponudu u tečnim uljima sa velikom potrebom u čvrstim mastima i da u isto vreme poboljša organoleptička svojstva ulja i masti. Zajedno sa interesterifikacijom i frakcionisanjem, ovaj proces čini osnovu modifikovanja ulja koja pre svega uključuje podešavanje svojstava topljivosti i stabilnosti. Značaj hidrogenizacije u industriji prehrambenih ulja i masti može se sagledati na osnovu statističke proizvodnje prehrambenih masti. Statističke analize pokazuju da je u poslednjoj dekadi jedna trećina od ukupne svetske proizvodnje masti proizvedena procesom hidrogenizacije, dok su značajno manje količine proizvedene alternativnim postupcima interesterifikacije i frakcionisanja (10%).

Margarin, šortening, salatna i ulja za kuvanje, specijalne masti koje koriste pekarska industrija i industrija konditorskih proizvoda, predstavljaju najvažnije hidrogenizovane proizvode (tabela 1.9).

Tabela 1.9. Biljna ulja u ishrani (u hiljadama tona)

| Godina | Proizvod | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|
| | Šortening | | | | Margarin | | | | Salatna ulja i ulja za kuvanje | | | | Ukupno ^a | | | |
| Vrsta ulja | 70/71 | 80/81 | 90/91 | 95/96 | 70/71 | 80/81 | 90/91 | 95/96 | 70/71 | 80/81 | 90/91 | 95/96 | 70/71 | 80/81 | 90/91 | 95/96 |
| Soja | 942 | 1213 | 1855 | 2133 | 626 | 756 | 821 | 771 | 1038 | 1917 | 2129 | 2412 | 2622 | 3905 | 4863 | 5387 |
| Kanola | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 96 | - | - | - | 145 |
| Kukuruz | - | - | 138 | 37 | 85 | 98 | 88 | 36 | 92 | 174 | 267 | 197 | 183 | 283 | 518 | 270 |
| Pamuk | 88 | 60 | 123 | 99 | 29 | 12 | - | - | 217 | 173 | 199 | 107 | 365 | 252 | 352 | 225 |
| Palma | 65 | 98 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 73 | 132 | 44 | - |
| Kokosov orah | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 | 153 | 77 | 100 |
| Kikiriki | - | - | - | - | - | - | - | - | 71 | 48 | 59 | - | 82 | 54 | 59 | 59 |
| Suncokret ^b | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 36 | 75 | 41 |

^a Uključujući i druge proizvode koji ne moraju biti šortening, margarin ili salatna ulja i ulja za kuvanje.

^b Podaci za specifične kategorije proizvoda nisu bili dostupni. (Economic Research Service (U.S. Department of Agriculture))

Procenjuje se da je potrošnja jestivih ulja i masti oko 100 miliona tona na godišnjem nivou od čega blizu 60% pripada sojinom i palminom ulju²⁶. Imajući u vidu da je soja glavna industrijska uljarica njena velika potrošnja je još jedna potvrda ogromnog značaja procesa hidrogenizacije u proizvodnji industrijske hrane.

Literatura

- [1] G.H. Twigg, "The catalytic isomerization of butene-1", Proc. R. Soc. Lond. A, 178, 106-117 (1941); doi: 10.1098/rspa.1941.0047.
- [2] Unilever Research Laboratory Vlaardingen, The Netherlands, "Selective Hydrogenation of Soybean Oil in the Presence of Copper Catalysts", N.V. Dutch Patent Appl. 295,863 (1963); South African Patent Specification 3044/63 (1965).
- [3] (a) R.J. Grau, A.E. Cassano, M.A. Baltanas, "Catalysts and Network Modeling in Vegetable Oil Hydrogenation Processes", Catal. Rev.-Sci. Eng., 30(1), 1-48 (1988); doi: 10.1080/01614948808078615. (b) R.J. Grau, A.E. Cassano, M.A. Baltanas, "Kinetics of Methyl Oleate Catalytic Hydrogenation with Quantitative Evaluation of Cis-Trans Isomerization Equilibrium", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25(3), 722-728 (1986); doi: 10.1021/i200034a021. (c) M.I. Cabrera, R.J. Grau, "Liquid-phase hydrogenation of methyl oleate on a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst: A study based on kinetic models describing extreme and intermediate adsorption regimes", J. Mol. Catal. A: Chemical, 260(1-2), 269-279 (2006); doi: 10.1016/j.molcata.2006.07.042. (d) M.I. Cabrera, R.J. Grau, "Advanced Concepts for the Kinetic Modeling of Fatty Acid Methyl Esters Hydrogenation", International Journal of Chemical Reactor Engineering, vol. 6, A70 (2008).
- [4] G. R. List, "Decreasing Trans and Saturated Fatty Acid Content in Food Oils", Food Technol., 58(1), 23-31 (2004).
- [5] A. Moustafa, C. Stauffer, "Bakery Fats", American Soybean Association (ASA), 1-55 (1997).
- [6] M.M. Chrysam, "Table spreads and shortenings", in: T.H. Applewhite (Ed.), Bailey's Industrial Oil and Fat Products, vol. 3, A Wiley-Interscience Publication, New York, pp. 41-125 (1985).
- [7] (a) B.S. Ghotra, S.D. Dyal, S.S. Narine, "Lipid shortenings - a review", Fod. Res. Int., 35(10), 1015-1048 (2002); doi: 10.1016/S0963-9969(02)00163-1. (b) I. Gawrilow, "Hydrated stable fluent shortening containing solid phase emulsifier components", US Patent Document, United States, SCM Corporation, New York (1980). (c) I. Gawrilow, "Process for preparing bakery products", US Patent Document: 3914453, SCM Corporation, Ohio, United States (1980).
- [8] (a) F. Albanese, "Physical properties of shortenings", Proc. 16th ISF Congr., Budapest, Elsevier Science Publishing Company, pp. 445-455 (1985). (b) W.M. Cochran, "Triglyceride composition", US Patent Document, Bonge Edible Oil Corporation, IL, United States (1981).
- [9] (a) C.C. Akoh, D.B. Min, "Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology", 1st Edition, Marcel Dekker, Inc. New York (1998). (b) C.C. Akoh, D.B. Min, "Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology", 3rd Edition, Francis & Taylor, New York (2008).
- [10] J.I. Ahmed, "Trans-fixed", Food Sci. Technol. Today, 9(4), 228-231 (1995).
- [11] M.I. Gurr, "Dietary fatty acids with trans unsaturation", Nutr. Res. Rev., 9, 259-279 (1996).
- [12] M.D. Holmes, D.J. Hunter, G.A. Colditz, et al., "Association of Dietary Intake of Fat and Fatty Acids With Risk of Breast Cancer", JAMA, 281(10), 914-920 (1999); doi: 10.1001/jama.281.10.914.
- [13] D.B. Allison, M.A. Denke, J.M. Dietschy, E.A. Emken, P.M. Kris-Etherton, R.J. Nicolosi, "Trans fatty acids and coronary heart disease risk. Report of the expert panel on trans fatty acids and coronary heart disease", Am. J. Clin. Nutr., 62(3), 655S-708S (1995).
- [14] (a) G. van Poppel, M.-A. van Erp-Baart, T. Leth, E. Gevers, J. van Amelsvoort, D. Lanzmann-Petithory, A. Kafatos, A. Aro, "Trans Fatty Acids in Foods in Europe: The TRANSFAIR Study", J. Food Compos. Anal., 11(2), 112-136 (1998); doi: 10.1006/jfca.1998.0568. (b) M.-A. van Erp-Baart, C. Couet, C. Cuadrado, A. Kafatos, J. Stanley, G. van Poppel, "Trans Fatty Acids in Bakery Products from 14 European Countries: The TRANSFAIR Study", J. Food Compos. Anal., 11(2), 161-169 (1998); doi: 10.1006/jfca.1998.0571. (c) G. van Poppel, "Intake of Trans Fatty Acids in Western Europe: The TRANSFAIR Study", The Lancet (research letters), 351(9109), p. 1099 (1998); doi: 10.1016/S0140-6736(98)24015-3. (d) M.C. Craig-Schmidt, "World-wide consumption of trans fatty acids", Atherosclerosis Supp., 7(2), 1-4 (2006); doi: 10.1016/j.atherosclerossup.2006.04.001. (e) M.C. Craig-Schmidt, B.M. Holzer, "Fatty acid isomers in foods", in: C.K. Chow (Ed.), Fatty acids in foods and their health implications, 2nd ed. Marcel Dekker Inc., New York, 307-356 (2000).
- [15] BNF Task Force Reports, "Trans Fatty Acids", The British Nutrition Foundation, London, pp.1-56 (1995).
- [16] (a) WHO, Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation: "Fats and Oils in Human Nutrition", paper 57, Rome (1994). (b) WHO, Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation: "Diet, Nutrition and the Prevention of Chronic Diseases", Geneva (2003).
- [17] (a) H.B.W. Patterson, "Hydrogenation of Fats and Oils", Applied Science Publishers, London (1983). (b) H.B.W. Patterson, "Hydrogenation of Fats and Oils: Theory and Practice", AOCS Press, Champaign, IL, (1994).
- [18] R.R. Allen, J.E. Covey, "The Effects of Process Variables on the Formation of Trans - Unsaturation During Hydrogenation", J. Am. Oil Chem. Soc., 47(12), 494-496 (1970); doi: 10.1007/BF02639235.
- [19] E.S. Jang, M.Y. Jung, D.B. Min, "Hydrogenation for Low Trans and High Conjugated Fatty Acids", Compr. Rev. Food Sci. F., 4(1), 22-30 (2005); doi: 10.1111/j.1541-4337.2005.tb00069.x.
- [20] I.A. Makarvan, O.V. Matveeva, G.I. Davydova, V.I. Savchenko, "Lowering the trans-isomer content in hydrogenation of triglycerides of unsaturated fatty acids at ambient temperatures", in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Eds), Studies in Surface Science and Catalysis vol. 130, Part 3, Elsevier Science B.V., 2039-2044, Proc. 12th Int. Congr. Catal. (2000).
- [21] (a) H. van Toor, G.J. van Rossum, M. Kruidenberg, "Low Trans-Fatty Acid Fat Compositions; Low-Temperature Hydrogenation, e.g., of Edible Oils", U.S. Patent Appl. Pub. 2005/0027136 (2005). (b) Z. Ksibi, A. Ghorbel, B. Bellamy, A. Masson, "Size particle effect and copper or silver addition effect on catalytic properties of rhodium supported onto amorphous silica", Proceedings of the 12th International congress on Catalysis, in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Eds), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 130, Elsevier Science, pp. 2045-2050 (2000).

²⁶ 2001-2002. g. svetska potrošnja jestivih ulja i masti iznosila je 92 miliona tona; 59% pripadalo je uljima soje (29 miliona tona) i palme (25,4 miliona tona).

- [22] V. Petrauskaitė, W. de Greyt, M. Kellens, A. Huyghebaert, "Physical and Chemical Properties of trans-Free Fats Produced by Chemical Interesterification of Vegetable Oil Blends", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75(4), 489-493 (1998); doi: 10.1007/s11746-998-0252-z.
- [23] J.R. Dafer, "Nickel Crystallite Size and Net Activity of Hydrogenation Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54(1), 17-23 (1977); doi: 10.1007/BF02671367.
- [24] W.T. Koetsier, M.C. Lok, in: "Trends in the Development of Edible Oil Hydrogenation Catalysts", ISSN 1353-114X (1998); <http://www.soci.org/SCI/publications/2001/pdf/pb95.pdf>.
- [25] (a) J.C. Oudejans, P. Nootenboom, K.L. Ganguli, C.M. Lok, "Nickel/alumina/silicate catalyst, its preparation and use", U.S. Patent 4,631,265 (1986). (b) J.C. Oudejans, P. Nootenboom, K.L. Ganguli, C.M. Lok, "Nickel/alumina/silicate catalyst, its preparation and use", U.S. Patent 4,683,088 (1987).
- [26] J. Ramirez, T. Klimova, Y. Huerta, J. Aracil, "Control of porosity and surface area in TiO₂-Al₂O₃ mixed oxides catalytic supports. A statistical approach", *Appl. Catal., A: General*, 118(1), 73-86 (1994); doi: 10.1016/0926-860X(94)80090-1.
- [27] M.B. Katan, P.L. Zock, R.P. Mensink, "Trans Fatty Acids and Their Effects on Lipoproteins in Humans", *Annu. Rev. Nutr.*, 15, 473-493 (1995); doi: 10.1146/annurev.nu.15.070195.002353.
- [28] R. Przybylski, B.E. McDonald, "Development and processing of vegetable oils for human nutrition", AOCs Press (1995).
- [29] (a) M.J.P. Botman, P. Nootenboom, J.C. Oudejans, D. Verzijl, "Nickel/silica catalysts and their preparation", U.S. Patent 5,087,599 (1992). (b) C.M. Lok, K.L. Ganguli, "Process for preparing a transition metal-silicate catalyst", U.S. Patent 4,591,579 (1986). (c) J.E. Taylor, "Method of preparing a hydrogenation catalyst composition consisting of the oxides of zirconium and an iron group metal", U.S. Patent 3,235,515 (1966).
- [30] (a) C.M. Lok, "Nickel/silica catalyst and the preparation and use thereof", U.S. Patent 5,463,096 (1995). (b) C.M. Lok, S. Bailley, G. Gray, "Method for the production of cobalt catalysts supported on silicon dioxide and their use", U.S. Patent 6,534,436 (2003). (c) C.M. Lok, G. Gray, S.D. Roger, S. Bailley, "Hydrogenation catalysts", U.S. Patent Appl. Pub. 2003/0150774 (2003). (d) J. Kuiper, "Process for the selective hydrogenation of triglyceride oils with a metallic catalyst in the presence of a diamine", U.S. Patent 4,307,026 (1981). (e) P. Sarrazin, J.-P. Boitiaux, "Catalyst containing a group VIII metal and a group IIIa metal deposited on a support", U.S. Patent 5,356,851 (1994).
- [31] (a) H. Ding, "Metal modified Pd/Ni catalysts", U.S. Patent 6,903,046 (2005). (b) H. Ding, "Metal modified Pd/Ni catalysts", U.S. Patent Appl. Pub. 2003/0207761 (2003).
- [32] (a) H. Klimmek, G. Klauenberg, "Nickel-based catalyst, its preparation and its application", U.S. Patent 4,666,635 (1987). (b) H. Klimmek, G. Klauenberg, "Nickel-based catalyst, its preparation and its application", U.S. Patent 4,670,416 (1987).
- [33] S.R. Schmidt, "Promoted porous catalyst", U.S. Patent Appl. Pub. 2002/0106527 (2002).
- [34] (a) I.L. Simakova, O.A. Simakova, A.V. Romanenko, D.Yu. Murzin, "Hydrogenation of Vegetable Oils over Pd on Nanocomposite Carbon Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(19), 7219-7225 (2008); doi: 10.1021/ie800663j. (b) P.H. Berben, C. Groen, T. Rekker, "Hydrogenation of Fats & Oils: Trends in catalyst development", Engelhard Corporation, ZG De Meern, The Netherlands, Proc. Symp. 14th Catal. Renewables, 14-O-09 (2001).
- [35] (a) M. Plourde, K. Belkacemi, J. Arul, "Hydrogenation of Sunflower Oil with Novel Pd Catalysts Supported on Structured Silica", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(10), 2382-2390 (2004); doi: 10.1021/ie030708x. (b) K. Belkacemi, S. Hamoudi, "Low Trans and Saturated Vegetable Oil Hydrogenation over Nanostructured Pd/Silica Catalysts: Process Parameters and Mass-Transfer Features Effects", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(3), 1081-1089 (2009); doi: 10.1021/ie800559v.
- [36] (a) G. Mangnus, A. Beers (Engelhard Corporation), "Hydrogenation of oils at reduced TFA content", OILS & FATS INTERNATIONAL, 7, 33-35 (2004); <http://www.engelhard.com/documents/Engelhard%20Oil%20&%20Fats%20Intl%20-article.pdf>. (b) P.A. Graf, S. Lemke, M. DiRienzo, "Reducing the Trans Fatty Acid Content in Foods: Regulatory and Food Industry Approaches", *Nutr. Today*, 43(2), 46-51 (2008); doi: 10.1097/01.NT.0000303312.74781.ad; *Ibid*, 43(2), 52-53 (2008); doi: 10.1097/01.NT.0000303320.46072.b1.
- [37] (a) P.A. Jacobs, P.J.A. Meas, S.J. Paulussen, M. Tielen, D.F.E. van Steenkiste, L.K. van Looveren, "Elimination of Trans-unsaturated Fatty Acid Compounds by Selective Adsorption with Zeolites", *Int. Pub. No. WO 98/54275* (1998), *Int. Appl. No. PCT/EP98/03098* (1998). (b) S. Paulussen, P. Jacobs, "Elimination of Trans-unsaturated Bonds in Edible Oils by Selective Hydrogenation", *Book of abstracts, EuropaCat-IV (Catalysis and chemical technologies for a sustainable future)*, O/05/10, p. 64, Rimini, Italy (1999).
- [38] A. Froling, R.O. de Jongh, J.M.A. Kemps, "Hydrogenation", U.S. Patent 4,399,007 (1983).
- [39] G.J. Yusem, P.N. Pintauro, "The Electrocatalytic Hydrogenation of Soybean Oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69(5), 399-404 (1992); doi: 10.1007/BF02540938.
- [40] (a) P.N. Pintauro, "Electrocatalytic Process for the Hydrogenation of Edible and non-Edible Oils and Fatty Acids", U.S. Patent 5,225,581 (1993). (b) P.N. Pintauro, "Synthesis of a Low Trans-content Edible Oil, Non-edible oil, or Fatty Acid in a Solid Polymer Electrolyte Reactor", U.S. Patent 6,218,556 (2001).
- [41] S.B. Lalvani, K. Mondal, "Electrochemical hydrogenation of vegetable oils", U.S. Patent Appl. Pub. 2003/0213700 (2003).
- [42] J.W. King, G.R. List (Eds), "Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry", Champaign, AOCs Press (1996).
- [43] A. Baiker, "Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis", *Chem. Rev.*, 99(2), 453-473 (1999); doi: 10.1021/cr970090z.
- [44] (a) M.-B. Macher, J. Högberg, P. Möller, M. Härröd, "Partial hydrogenation of fatty acid methyl esters in supercritical conditions", *Fett/Lipid*, 101(8), 301-305 (1999); doi: 10.1002/(SICI)1521-4133(199908)101:8. (b) M. Härröd, M.-B. Macher, S. van den Hark, P. Möller, "Hydrogenation at Supercritical Single-Phase Conditions", Proc. Symp. 14th Catal. Renewables, 14-O-02 (2001).
- [45] E. Ramírez, F. Recasens, M. Fernández, M.A. Larrayoz, "Sunflower Oil Hydrogenation on Pd/C in SC Propane in a Continuous Recycle Reactor", *AIChE Journal*, 50(7), 1545-1555 (2004); doi: 10.1002/aic.10142.
- [46] (a) T. Tacke, S. Wieland, P. Panster, "Selective and complete hydrogenation of vegetable oils and free fatty acids in supercritical fluids", in: J.M. De Simone (Ed.), *Green Chemistry Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide*, Oxford University Press, Oxford (2003). (b) T. Tacke, S. Wieland, P. Panster, "Hardening of fats and oils", in: Ph.R. von Rohr, Ch. Trepp (Eds), Proc. 3rd Int. Symp. High-Pressure Chem. Eng., Zurich, Switzerland, Elsevier, Amsterdam, pp. 17-22 (1996). (c) T. Tacke, S. Wieland, P. Panster, M. Bankmann, R. Brand, H. Mägerlein, "Hardening of Unsaturated Fats, Fatty Acids or Fatty Acid Esters", U.S. Patent 5,734,070 (1998).

- [47] M. Härröd, P. Møller, "Hydrogenation of Fats and Oils at Supercritical Conditions", in: Ph.R. von Rohr, Ch. Trepp (Eds), High Pressure Chemical Engineering, Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 43-48 (1996).
- [48] J.W. King, R.L. Holliday, G.R. List, J.M. Snyder, "Hydrogenation of Vegetable Oils Using Mixtures of Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen", J. Am. Oil Chem. Soc., 78(2), 107-113 (2001); doi: 10.1007/s11746-001-0229-8.
- [49] C.C. Bayard, R.L. Wolff, "Trans 18:1 Acids in French Tub Margarines and Shortenings: Recent Trends", J. Am. Oil Chem. Soc., 72(12), 1485-1489 (1995); doi: 10.1007/BF02577841.
- [50] L. Ovesen, T. Leth, K. Hansen, "Fatty Acid Composition and Contents of trans Monounsaturated Fatty Acids in Frying Fats, and in Margarines and Shortenings Marketed in Denmark", J. Am. Oil Chem. Soc., 75(9), 1079-1083 (1998); doi: 10.1007/s11746-998-0116-6.
- [51] W.M.N. Ratnayake, G. Pelletier, R. Hollywood, S. Bacler, D. Leyte, "Trans Fatty Acids in Canadian Margarines: Recent Trends", J. Am. Oil Chem. Soc., 75(11), 1587-1594 (1998); doi: 10.1007/s11746-998-0098-4.
- [52] R. Tsanev, A. Russeva, T. Rizov, Iv. Dontcheva, "Content of trans-Fatty Acids in Edible Margarines", J. Am. Oil Chem. Soc., 75(2), 143-145 (1998); doi: 10.1007/s11746-998-0025-8.
- [53] L. Alonso, M.J. Fraga, M. Juárez, "Determination of trans Fatty Acids and Fatty Acid Profiles in Margarines Marketed in Spain", J. Am. Oil Chem. Soc., 77(2), 131-136 (2000); doi: 10.1007/s11746-000-0022-8.
- [54] A. Tekin, M. Cizmeci, H. Karabacak, M. Kayahan, "Trans Fatty Acids and Solid Contents of Margarines Marketed in Turkey", J. Am. Oil Chem. Soc., 79(5), 443-445 (2002); doi: 10.1007/s11746-002-0503-9.

2. KATALIZATORI ZA HIDROGENIZACIJU BILJNIH ULJA

2.1. Metalni katalizatori

Adicija vodonika na dvostruke veze nezasićenih m.k. odigrava se brže u prisustvu metalnih katalizatora. Pogodne katalizatore za hidrogenizaciju biljnih ulja predstavljaju metali kod kojih postoji veliki afinitet prema elektronima, što omogućava da se ostvari međudejstvo sa π elektronima dvostruke veze u nezasićenim ugljovodoničnim lancima masnih kiselina. Veliki afinitet prema elektronima javlja se kod metala sa malom zapreminom atoma koji imaju nepopunjene d-elektronske orbite. Ovakve zahteve ispunjavaju elementi VIII grupe periodnog sistema [1], uz isključenje nekih metala iz praktičnih razloga¹.

U industriji jestivih biljnih ulja i masti za procese hidrogenizacije najviše se upotrebljava nikl katalizator². Katalizator predstavlja višekomponentan sistem koji pored aktivnog metala-nikla, sadrži porozni nosač i dodatke koji imaju ulogu da poboljšaju termostabilnost i katalitička svojstva. Pored nikla, kao katalizatori za hidrogenizaciju biljnih ulja koriste se srodni elementi iz platinske grupe, bakar i metali podgrupe gvožđa, ali u neuporedivo manjem obimu. Aktivnosti katalizatora³ koji pripadaju ovim grupama mogu se predstaviti sledećim redom: Pd > Pt > Rh > Ru, Ni [2a,b, 3a, 4], dok se njihova upotrebljivost izražena preko otpornosti na trovanje sumporom⁴ može prikazati redom: Pd > Rh > Ni-Fe > Ni >> Cu-Cr [4].

Katalizatori sa plemenitim metalima imaju ograničenu upotrebu koja je diktirana njihovom visokom cenom, iako u procesima hidrogenizacije biljnih ulja mogu biti aktivniji od nikla. Specifičnost grupe platinskih metala je veliki kapacitet adsorpcije vodonika⁵.

Iako je pokazao veoma interesantne efekte, Cu katalizator za hidrogenizaciju biljnih ulja i masti nije uspeo da se održi i pored izvesnih prednosti koje je pokazao u odnosu na nikl. Katalizatori sa bakrom imaju bolju poliensku selektivnost u poređenju sa niklom [5-7], međutim, i velike nedostatke, posebno ispoljene u većem stvaranju *trans* monoen m.k. [8] i težem uklanjanju zaostalog katalizatora iz masti. Pored bakra ispitivani su i metali podgrupe bakra (zlato i srebro) [9, 10]. Prednosti metala podgrupe bakra u odnosu na nikl katalizator ogledaju se u većoj konverziji trien m.k. i manjem sadržaju *trans* m.k.u hidrogenizovanim uljima. Međutim, aktivnost ovih katalizatora bila je znatno manja od nikl katalizatora (≈ 30 puta).

Bakar-hrom-oksadni katalizator (bakar-hromitni, Adkins-ov katalizator) pripada grupi katalizatora koji imaju veliku postojanost prema zagađivačima i nižu cenu u odnosu na katalizatore sa plemenitim metalima. Aktivan⁶ je samo na visokim temperaturama i pritiscima [11, 12].

Pd katalizator nalazi ogromnu primenu u različitim organskim sintezama (adicija vodonika na nezasićene organske supstrate: acetileni, olefini, karbonili, aromatični aldehidi, ketoni, nitro jedinjenja, reduktivne alkilacije), reakcijama hidrogenolize i hidro-dehalogenovanja. U procesima hidrogenizacije jestivih ulja Pd katalizator - ICT-3-25-P na krupnoporoznom ugljениčnom nosaču (Sibunit) je jedini katalizator koji se pored nikla primenjuje u industriji (Rusija). Kod Pd katalizatora nisu pronađene prednosti [13], koje bi opravdale njegovu visoku cenu. Ipak, pod određenim uslovima odigravanja procesa selektivne hidrogenizacije biljnih ulja mogu se dobiti hidrogenizacioni proizvodi sa smanjenim sadržajem *trans* m.k. [14]. Novija istraživanja ukazuju da upotreba Pd katalizatora za proizvodnju čistog margarina omogućava primenu nove tehnologije kojom se može ostvariti povećanje proizvodnje i poboljšanje kvaliteta proizvoda izostavljanjem filtracije [15]. Sva navedena istraživanja sa specifičnim katalizatorima pokazuju da se kod svakog slučaja javlja neka prednost u odnosu na klasičan metalni nikl katalizator, ali gledano u celini, posebno sa ekonomskog stanovišta, još uvek nije pronađen pogodan metal koji bi bio u stanju da zameni nikl. S obzirom na nemerljiv doprinos i značaj nikla u procesima hidrogenizacije, dalja razmatranja metalnih katalizatora za hidrogenizaciju biće uglavnom ograničena na katalizatore u kojima je nikl⁷ podrazumevani aktivni metal.

¹ Bez obzira na pojedinačne razlike koje postoje između trijada podgrupe gvožđa (Fe, Co, Ni), podgrupe lakih platinskih metala (Ru, Rh, Pd) i podgrupe težih platinskih metala (Os, Ir, Pt) za sve metale VIII grupe karakteristična je velika katalitička aktivnost. Ipak, među elementima vertikalnih redova ispoljavaju se pojedine crte većeg srodstva prema pokazanoj aktivnosti u različitim hemijskim procesima. Članovi reda Ni, Pd i Pt su naročito aktivni katalizatori za razne adicije vodonika na organskim supstratima. U tom pogledu najzanimljiviji su nikl i paladijum kod kojih je najjače izražena sposobnost adsorpcije znatnih količina vodonika, naročito u praškastom stanju i na povišenoj temperaturi.

² Industrijski uslovi zahtevaju količine katalizatora koje variraju u intervalu 0,05 - 1,0 mas.% u odnosu na količinu polaznog biljnog ulja.

³ U literaturi se mogu naći i drugačiji redosledi za aktivnost katalizatora, npr. izomerizaciona aktivnost plemenitih metala za vreme hidrogenizacije linolne m.k. opada prema sledećem redosledu: Ru \geq Pt > Ir >> Pd [3b].

⁴ Dodatak sumpora katalizatorima za hidrogenizaciju ima dva efekta: (1) smanjuje aktivnost katalizatora; (2) povećava sadržaj *trans* izomera m.k. u proizvodima.

⁵ U hetero-katalitičkim višefaznim sistemima u kojima i fenomeni transporta mase mogu određivati brzinu ukupne reakcije, velika sposobnost adsorpcije vodonika ima pozitivan uticaj na suzbijanje otpora prenosa mase gasovitog reaktanta do površine katalizatora. Pt katalizatori su tipični za selektivne hidrogenizacije halo-nitro-aromata i reduktivne alkilacije; Ru katalizatori se najčešće koriste za hidrogenizacije aromatičnih prstenova i olefina; Rh katalizatori su tipični za hidrogenizacije aromatičnih prstenova i alifatičnih aldehida i ketona.

⁶ Modifikovani oblici katalizatora sadrže komponente za sprečavanje redukcije Cu u niže oksidaciono stanje u kome je manje aktivan.

⁷ Savremeni Ni katalizatori predstavljaju višekomponentne sisteme koji mogu sadržavati i druge metale koji imaju ulogu stabilizatora ili modifikatora.

Aktivnost metalnih katalizatora Ukupna aktivnost katalizatora u odgovarajućim jedinicama po jedinici mase uobičajeno se razmatra u funkciji dva faktora. Prvi faktor predstavlja specifičnu površinu - površina jedinice mase čvrstog katalizatora koja, korektno određena, daje meru površine katalizatora do koje može da dođe reaktant u reakcijama čvrstih materijala. Drugi faktor je specifična aktivnost - aktivnost po jedinici površine aktivnog metala koja predstavlja meru efikasnosti aktivne metalne površine. Ukoliko čestice katalizatora nisu suviše male, a to znači da se ne približavaju atomskim dimenzijama, specifična površina je nezavisna od specifične aktivnosti za dati čvrsti katalizator. Specifična površina je manje osetljiva na promene sastava katalizatora i uslova pod kojima katalizator radi kada se uporedi sa specifičnom aktivnošću katalizatora. Zbog toga se smatra da specifična aktivnost katalizatora predstavlja njegovu najvažniju osobinu u hetero-katalitičkim procesima.

Uprošćeno razmatranje faktora koji određuju specifičnu aktivnost metalnih katalizatora uzima u obzir dva najznačajnija i to: (I) elektronski faktor i (II) geometrijski faktor.

I elektronski faktor S obzirom da elektronska struktura aktivne faze metalnih katalizatora igra bitnu ulogu u adsorpciji, a poznato je da neophodni korak hetero-katalitičke reakcije predstavlja adsorpcija reaktanata, treba očekivati da promena elektronske strukture metala ima uticaja na njegove katalitičke karakteristike. Različitim elektronskim teorijama pokušavano je da se povežu katalitičke osobine čvrstih materijala sa njihovim elektronskim stanjem. Smatra se da je pionirski pokušaj napravio Pisarzhevsky, još davne 1916. g. kada je bila postavljena prva elektronska teorija [16]. Otkrićem talasno mehaničke teorije otvaraju se nove mogućnosti za razvoj elektronskih teorija u katalizi na metalima na principima kvantne mehanike [17]. U ranijoj literaturi postoji veliki broj primera u kojima se različito ponašanje metala za vreme određenog katalitičkog akta pokušava ne samo da objasni, već i predvidi, na osnovu uspostavljenih funkcionalnih zavisnosti između različitih energetskih parametara. Rideal i Wansbrough-Jones [18] ukazuju na postojanje funkcionalne zavisnosti između energije aktivacije (E_a) i radne funkcije elektrona (ϕ) za reakcije oksidacije platine, volframa i ugljenika. Nyrop [19] u prvi plan ističe zavisnost između maksimuma kinetičke energije slobodnih elektrona metala i katalitičkog efekta na njihovim površinama. Autor pretpostavlja jonizaciju vrsta adsorbovanih na površini metala bez napuštanja jona iz adsorbovanog sloja, pri čemu razmatra stvaranje obe jonske vrste (pozitivne i negativne) sa aspekta Fermijevih nivoa elektrona u metalima i Sommerfeldove elektronske teorije metala slobodnih elektrona. Direktna dokaz o značaju energije Fermijevih nivoa dobijen je kasnije u eksperimentima sa katalizatorima pripremljenim od legura⁸.

Važan doprinos značaju elektronskog faktora u katalizi na metalima dao je Dowden [21]. Pored praznina u d-orbiti metala na koje je fokusirao pažnju, autor uzima u razmatranje rad oslobađanja elektrona i gustinu elektronskih stanja⁹. Proučavanjem katalitičke aktivnosti legura nikla¹⁰, Dowden je pokazao da se povećanje aktivnosti pri menjanju sastava legure Ni-Fe = 80:20 do 100% Ni može objasniti znatnim povećanjem gustine elektronskih stanja, dok je zabeleženi pad aktivnosti pri prelazu od Ni prema Ni-Cu leguri pripisao popunjavanju d-praznina¹¹, ali isto tako i znatnom smanjenju gustine elektronskih stanja.

Detaljnija ispitivanja funkcionalne veze između elektronske strukture metala i njihovih katalitičkih osobina omogućena su ustanovljenjem Paulingove teorije rezonantnih - valentnih veza [22] koja je dala snažan podsticaj razradi teorije metalnih katalizatora. Paulingova teorija je potvrdila pretpostavku da u katalitičkim sistemima u kojima dolazi do kovalentnog vezivanja intermedijera sa metalnom površinom katalizatora, metali sa d-prazninama imaju preferencijalna katalitička svojstva u poređenju sa ostalim metalima. Kada su obrazovana prelazna stanja reaktanata jonskog karaktera neophodno je uspostavljanje funkcionalnih veza i definisanje uslova za njihovo favorizovano stvaranje.

⁸ Kada se bakar, srebro i zlato legiraju metalima podgrupe B-II i V grupe periodnog sistema (Hume-Rothery legure) koje imaju istu strukturu kubnog pakovanja dolazi do stvaranja čvrstih rastvora. Međutim, dodatak metala sa većom valencom sprečava stvaranje čvrstih rastvora povećanjem koncentracije slobodnih elektrona, što ima direktan uticaj na Fermijeve energetske nivoe elektrona. Couper i Eley su pokazali [20], da pri konverziji para-vodonika na Pd-Au katalizatoru energija aktivacije naglo poraste kada se praznine u d-orbitama paladijuma popune elektronima zlata. Štaviše, autori su pronašli da atomske d-orbite paladijuma mogu biti popunjene i elektronima rastvorenih vodonikovih atoma koji uzrokuju sličan porast energije aktivacije.

⁹ U kristalima sa metalnom vezom (metalni kristali ili metalne kristalne rešetke) postoji slobodno kretanje elektrona u prostoru između pozitivnih jona. Kod nekih metala kao što su gvožđe, kobalt, nikel i bakar moguće je kvantiranje najudaljenijih elektrona (3d i 4s) u njihovim kristalnim rešetkama slično kvantiranju elektronskih stanja kod slobodnih atoma. Broj takvih kvantiranih stanja u kristalu (d-orbita = 5 atom⁻¹; s-orbita = 1 atom⁻¹) u jediničnoj zapremini metala sa energijama između E i E+dE predstavlja gustinu elektronskih stanja.

¹⁰ 10 valentnih elektrona Ni raspoređeno je između spoljašnjih 4s- i 3d- orbita; 3d- orbiti pripadaju 9,4 elektrona a 4s- orbiti 0,6.

¹¹ Uobičajeno je da se za elektronima nepopunjena mesta u atomskim d-orbitama prelaznih metala koristi izraz d-praznina ili d-šupljina. Mali broj d-praznina ukazuje da je jon u datom trenutku ili potpuno popunjen sa 10 elektrona ili sa malim udelom nepopunjenih mesta (8 elektrona). Kod bakra, atomska d-orbita je potpuno popunjena i svaki atom bakra sadrži jedan nespareni elektron u s-orbiti. U Cu-Ni leguri nespareni elektron bakra popunjava d-prazninu Ni, tako da legura sa 60 atomskih procenata bakra nema d-praznina.

Procesi koji određuju brzinu katalitičkih reakcija mogu uključivati elektronske prelaze¹² sa metala na reaktant i obrnuto, što dovodi do stvaranja jonskih prelaznih stanja reaktanta na površini metala. Stvaranje jonskih prelaznih stanja zavisi od radne funkcije elektrona i termodinamičkog potencijala elektrona¹³. Zbog toga, ukoliko je transfer elektrona limitirajući korak koji određuje brzinu katalitičke reakcije, treba očekivati da će jako električno polje imati uticaja na brzinu reakcije u zavisnosti od uspostavljenih uslova (emisioni uslovi na metalnoj površini - nastajanje negativnih jona; jonizacioni uslovi - obrazovanje pozitivnih jona).

Uvođenjem koncepta hemisorpcionog vezivanja reaktanta za katalitičku metalnu površinu omogućena su detaljnija razmatranja elektronskog faktora [23a] i površinskog vezivanja [23b-d]. Dowden [21] je pokazao da katalitička aktivnost i hemisorpciona svojstva metala mogu biti povezani d-karakterom metala. Zavisnost d-karaktera metala i jačine hemisorpcione veze može se proceniti merenjem toplote hemisorpcije. Trapnell [24a] je standardnom tehnikom visokog vakuuma proučavao adsorpciju različitih gasova (N₂, H₂, CO, C₂H₄, C₂H₂ i O₂) na velikom broju metalnih filmova (od -183 do 0°C). Prema hemisorpcionim svojstvima¹⁴ metali su podeljeni u nekoliko grupa: **A**- W, Ta, Mo, Ti, Zr, Fe, Ca, Ba (N₂⁺, H₂⁺, CO⁺, C₂H₄⁺, C₂H₂⁺, O₂⁺); **B**- Ni, Pt, Rh, Pd (N₂⁻, H₂⁺, CO⁺, C₂H₄⁺, C₂H₂⁺, O₂⁺); **C**- Cu, Al (N₂⁻, H₂⁻, CO⁺, C₂H₄⁺, C₂H₂⁺, O₂⁺); **D**- K (N₂⁻, H₂⁻, CO⁻, C₂H₄⁻, C₂H₂⁺, O₂⁺); **E**- Zn, Cd, In, Sn, Pb, Ag (N₂⁻, H₂⁻, CO⁻, C₂H₄⁻, C₂H₂⁻, O₂⁺); i **F**- Au (N₂⁻, H₂⁻, CO⁺, C₂H₄⁺, C₂H₂⁺, O₂⁻). Zapaža se da nema prelaznih metala u manje aktivnim grupama **C**-**F**, dok najaktivnije grupe **A** i **B** sa izuzetkom Ca i Ba, sadrže isključivo prelazne metale. S obzirom da neprelazni metali sa popunjenim d-orbitama nisu bili aktivni i da nije bilo moguće povezivati hemisorpciju sa radom oslobađanja elektrona i parametrima rešetke metala, hemisorpciona aktivnost prelaznih metala objašnjena je kovalentnim vezivanjem adsorbata i nesparenih elektrona atomskih d-orbita, tj. d-karakterom metala.

Hemisorpcioni koncept je pokazao da feromagnetna i paramagnetna stanja metala mogu imati uticaja na njihovu katalitičku aktivnost. Trapnell je utvrdio [24b], da se hemisorpcija CH₄ i C₂H₆ na sobnoj temperaturi odigrava samo na prelaznim metalima koji nemaju feromagnetna svojstva.

Interesantan slučaj je vezan za adsorpciju atoma vodonika na metalima podgrupe bakra - Cu, Ag i Au¹⁵. Ovi metali su aktivni prema vodoniku, međutim, desorpcija molekula vodonika, imajući u vidu mehanizam njegovog vezivanja za metalne površine ovih elemenata počinje na veoma niskim temperaturama. Hickmott i Ehrlich smatraju [27] da je elektronski povoljnija hemisorpcija disosovanog vodonika, što objašnjavaju preko energija veze i površinskog potencijala vodonika sa ovim metalima. Vezivanje atoma vodonika na površini bakra je slabije nego na njemu najbližem prelaznom metalu niklu, što potvrđuje mala vrednost toplote hemisorpcije vodonika na površini ovih metala (H₂-Ni - 125,4 kJ mol⁻¹; H₂-Cu - 33,4 kJ mol⁻¹).

Upoređujući energije hemijskih veza (E) i površinskih potencijala (SP)¹⁶ elemenata, Pritchard i Tompkins zaključuju [28] da d-karakter učestvuje sa ≈ 15% u ukupnoj energiji veze i doprinosi smanjenju energije aktivacije u reakcijama hidrogenizacije koje se odigravaju na katalitičkim površinama prelaznih metala [29].

Za reakciju hidrogenizacije koja se odigrava adicijom vodonika na dvostruku vezu ugljovodonika energija aktivacije iznosi E_a ≈ 435 kJ. Kada se H₂ adsorbuje na Ni, raskidanje H-H veze se odvija u nekoliko koraka (slika 2.1), energija aktivacije se smanjuje, E_a ≈ 280 kJ mol⁻¹, što dovodi do povećanja brzine reakcije.

Za slučaj reakcija ugljovodonika sa vodonikom ili deuterijumom na katalizatorima sa prelaznim metalima razvijen je hemisorpcioni koncept sa π-karakterom. Za razliku od prethodnih elektronskih teorija ovde je problem fokusiran na vezivanje π-kompleksa različitih ugljovodoničnih vrsta sa individualnim površinskim atomima (metal - olefin, metal - aren i dr.) [30, 31].

¹² Prelazi elektrona mogu se odigrati u okviru energetskih nivoa jedne energetske zone ili između različitih energetskih zona (elektronski prelazi iz jedne u drugu energetsku zonu uzrokuju pobudena - eksitovana energetska stanja). Smatra se da katalitičku aktivnost menjaju prelasci elektrona iz osnovnog u eksitovano stanje (prelazi elektrona između različitih energetskih zona).

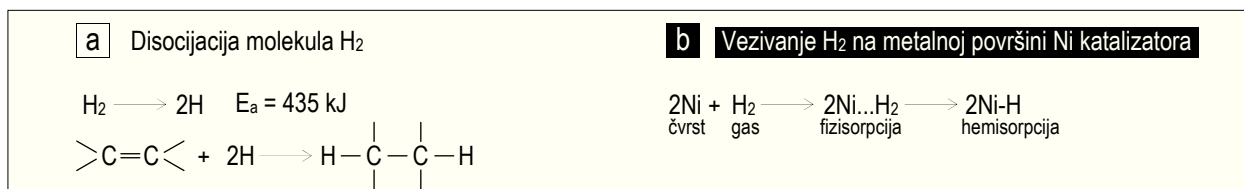
¹³ Termodinamički potencijal (μ) se može izračunati iz jednačine: $\mu = E_{\max} - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \cdot \left(\frac{d \ln N}{dE} \right)_{E=E_{\max}}$ u kome su: N - broj kvantiranih elektronskih stanja;

E_{max} - maksimum energije elektrona na temperaturi apsolutne nule (0 K). Za stvaranje pozitivnih jona metal mora primiti elektron od reaktanta, što se dešava ako je radna funkcija metala velika, a termodinamički potencijal mali. S druge strane, nastajanje negativnih jonskih prelaznih stanja reaktanta favorizovano je malom radnom funkcijom metala i velikim termodinamičkim potencijalom.

¹⁴ Mera hemisorpcije: pokrivenost površine metala adsorbatom > 50%; + označava da je gas hemisorbovan; - označava da gas nije hemisorbovan.

¹⁵ Hemijska aktivnost bakra i njegovih analogija nije velika i u nizu Cu → Ag → Au brzo se smanjuje. Cu, Ag i Au ne reaguju sa vodonikom na sobnoj temperaturi, ali pokazuju aktivnost prema vodoniku na povišenim temperaturama. Iako se smatra da se elementi podgrupe bakra neposredno ne jedine sa vodonikom, ipak na povišenim temperaturama Cu, Ag i Au su u stanju da apsorbuju vodonik u obliku rastvora. Tako srebro apsorbuje u intervalu temperature 400-900°C na pritisku 800 mm Hg (rastvorljivost vodonika u čvrstom srebru proporcionalna je kvadratnom korenu pritiska gasa [25]) sledeće zapremine vodonika: 0,06 cm³ (400°C); 0,019 cm³ (600°C); 0,025 cm³ (700°C); 0,036 cm³ (800°C); 0,046 cm³ (900°C) - na 100 g čvrstog materijala [26]. Osnovna karakteristika jedinjenja metala koji pripadaju podgrupi bakra je lakoća sa kojom se redukuju do metalnog stanja. U saglasnosti sa položajem u naponskom nizu najlakše se redukuje Au, a najteže Cu. Dejstvom atomskog vodonika na metalno srebro dobija se čvrst hidrid srebra (AgH). Ovaj hidrid je bela materija postojana u atmosferi vodonika na 500°C, međutim, dejstvom vode dolazi do trenutnog razlaganja na H₂ i Ag₂O.

¹⁶ E_{Ni} = 280 kJ mol⁻¹; E_{Cu} = 234 kJ mol⁻¹; E_{Ag} = < 217 kJ mol⁻¹; E_{Au} = < 217 kJ mol⁻¹; SP_{Ni} = - 0,35 V; SP_{Cu} = - 0,36 V; SP_{Ag} = - 0,36 volt; SP_{Au} = - 0,17 V.

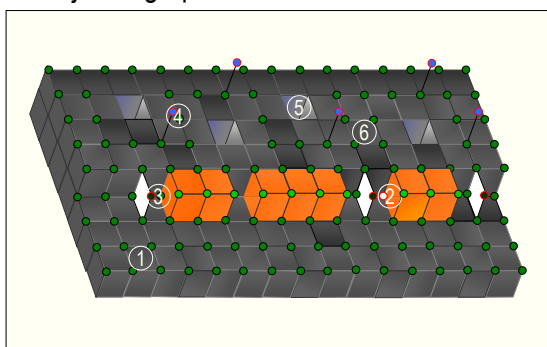


Slika 2.1. Raskidanje H-H veze: **a**) disocijacija molekula H₂; **b**) vezivanje H₂ na metalnoj površini.

Nedostatak modela hemisorpcije je u primenljivosti samo na polikristalne katalizatore. Zbog toga fenomeni adsorpcije i katalitičkog delovanja koji podležu uticaju površinske topografije zahtevaju druge modele.

II geometrijski faktor Nalaženje zavisnosti između međuatomskih rastojanja na površini metala i njihove katalitičke aktivnosti doprinelo je da se istakne značaj geometrijskog faktora u katalizi na metalima i napravi oštrija razlika između geometrijskog i elektronskog faktora. Najznačajniji doprinos pravilnom razumevanju geometrijskog faktora u katalizi na metalima dao je Balandin [32] postuliranjem multiplet teorije. U osnovi, Balandinova multiplet teorija razmatra uticaj geometrijskog faktora uzimajući u obzir: (a) aktuelan raspored atoma metala na površini, i (b) međuatomska rastojanja.

Postoji mnogo primera u katalizi na metalima u kojima je izražen uticaj geometrijskog faktora. Najbolji uvid



Slika 2.2. Prikaz defekata na površini katalizatora: 1. monoatomski sloj; 2. "kink" atom; 3. stepenasti adatom; 4. adatom; 5. šupljina; 6. gornji sloj.

realnoj površini katalizatora (slika 2.2).

Novija istraživanja fokusirana su na otkrivanje funkcionalnih zavisnosti koje korelišu geometrijski faktor sa katalitičkim svojstvima različitih atomskih struktura metala u monokristalima¹⁸. Ova istraživanja zahtevaju posebne eksperimentalne uslove (ultra visoki vakuum) i savremene uređaje.

Iako je u dosadašnjim istraživanjima postignut vidan napredak, mora se naglasiti da je uticaj geometrijskog faktora u katalizi na metalima nedovoljno proučena oblast u hetero-katalitičkim reakcijama i predmet je stalnog interesovanja, usled mnogih nerazjašnjenih fenomena koji se ovde pojavljuju.

2.2. Nikl katalizatori za hidrogenizaciju

Uloga nikl katalizatora u procesu hidrogenizacije biljnih ulja je da poveća brzinu procesa i odredi njegovu selektivnost¹⁹. Delimično ili potpuno hidrogenizovana biljna ulja koja se proizvode radi poboljšanja boje, mirisa i termičke stabilnosti ulja, kao i karakteristika topljenja hidrogenizovanih proizvoda dobijaju se u katalitičkom procesu koji se u industriji izvodi upotrebom nikl katalizatora.

Nikl predstavlja jedinstven metal, koji se izdvaja od svih drugih metala prema sveukupnim karakteristikama koje pokazuje u procesima hidrogenizacije jestivih biljnih ulja: (a) visoka aktivnost i selektivnost; (b) visoka aktivnost prema deaktivaciji masnim kiselinama; (c) visoka otpornost prema raznim zagađivačima; (d) brza distribucija u tečnosti; (e) oblik za bezbedno i jednostavno rukovanje; i (f) odlične filtracione karakteristike.

Upotreba katalizatora u količini 0,01-0,10 mas.% Ni u odnosu na količinu polaznog ulja je obično dovoljna da obezbedi zahtevani stepen hidrogenizacije u toku 1-2 časa kada se vrši delimična hidrogenizacija ulja²⁰.

¹⁷ Kristali sa savršeno pravilnom rešetkom skoro su idealizacija realnog stanja rešetke, jer su u praksi geometrijske pravilnosti, manje ili više, narušene raznim uticajima. To su manji ili veći defekti ili nesavršenosti rešetke.

¹⁸ Upotreba savremenih uređaja za fundamentalna naučna istraživanja površinskih fenomena u katalizi doprinosi: (a) boljem razumevanju elementarnih reakcija na površini na nivou atoma; (b) otkrivanju zavisnosti između površinskih svojstava metala (strukture i sastava) i njihovih katalitičkih osobina. Veliki broj uređaja za ispitivanje površine katalizatora zahteva ultra visoki vakuum i pogodne materijale male specifične površine (monokristali metala veličine $\approx 1 \text{ cm}^2$ [36]).

¹⁹ Nikl sa svim specifičnostima mnogostranog katalitičkog materijala omogućava dobijanje hidrogenizacionih proizvoda na zahtevanom nivou učestvovanjem u reakcijama: (1) zasićivanja dvostrukih veza (povećanje tačke topljenja i porast stabilnosti ulja prema atmosferskoj oksidaciji); (2) izomerizacije (pozicione - premeštanje dvostruke veze i geometrijske - prelaz iz *cis* u *trans* konformacioni oblik).

²⁰ Kompletna hidrogenizacija zahteva duže vreme i veću količinu katalizatora. Ni katalizator zadržava veliki deo početne aktivnosti posle jedne upotrebe ako je polazno ulje dobrog kvaliteta. Ukoliko se posmatra samo aktivnost katalizatora dozvoljena je upotreba katalizatora u više reaktorskih ciklusa [37].

Upotreba katalizatora u više ciklusa je ograničena gubitkom selektivnosti zagađivačima²¹ koji se nalaze u polaznom biljnom ulju i vodoniku (jedinjenja sumpora²² i fosfatidi u rafiniranim polaznim uljima; H₂S i CO²³ u komercijalnom vodoniku). Nikl katalizatori zatrovani sumporom imaju slaba selektivna svojstva²⁴ jer nastala jedinjenja sumpora dovode do većeg stvaranja *trans* izomera u hidrogenizovanim proizvodima²⁵.

Većina komercijalnih postrojenja koristi katalizator u obliku praha. Katalizator usitnjen do finog praha se normalno koristi u šaržnim reaktorima sa suspenzijom u procesima koji se odigravaju u diskontinualnom režimu rada (Prilog II, *batch* tehnologija).

Katalizatori za hidrogenizaciju biljnih ulja su u prošlosti pripremani od strane proizvođača ulja metodama koje su bile patentirane i čuvane kao tajna. Uopšte, manje ili više, empirijski procesi bili su zasnovani na nizu pokušaja koji su vrlo često bili pogrešni. Danas, komercijalni nikl katalizatori dobrog kvaliteta se proizvode u specijalizovanim hemijskim kompanijama, Johnson Matthey (Synetix, Unihema International-Pricat 9908, 9910, 9920, 9936), Engelhard (Nysosel 325), Mallinckrodt, Hoechst, Sued-Chemie/United Catalyst Inc. i mnogi proizvođači hidrogenizovanih ulja napustili su sopstvene teške, nesavremene procese. Uspeh u proizvodnji katalizatora zahteva veliku pažnju zbog velikog broja faktora koji utiču na osobine gotovog katalizatora: 1. izbor prekursora metalnih soli i nosača; 2. koncentracija rastvora; 3. redosled i brzina mešanja rastvora; 4. temperatura; 5. pH rastvora; 6. režim sušenja; 7. brzina zagrevanja u postupku redukcije; 8. završna temperatura redukcije i dr. Ipak, apsolutna uniformnost proizvodnje nikad se ne može postići, mada su u najboljim komercijalnim katalizatorima varijacije kvaliteta svedene na minimum.

Uobičajen postupak sinteze industrijskog katalizatora obuhvata korak redukcije koju proizvođači primenjuju na dva različita načina: (a) suva redukcija; i (b) mokra redukcija²⁶. Postupkom suve redukcije dobijaju se Ni katalizatori na nosačima, dok se mokrom redukcijom dobijaju Ni katalizatori bez nosača.

U procesima hidrogenizacije biljnih ulja gotovo isključivu primenu imaju nikl katalizatori na nosačima, iako su se u prošlosti često upotrebljavali nikl katalizatori bez nosača i katalizatori koji pripadaju grupi skeletnih katalizatora, tzv. Raney-Nikl (Ra-Ni) dobijenih postupkom koji je patentirao Raney [40-43].

2.2.1. Skeletni nikl katalizatori

Skeletni katalizatori su poznati još od 1924. g., kada je Raney razvio [40] novi postupak dobijanja nikl katalizatora obradom usitnjene Ni-Si legure vodenim rastvorom natrijum hidroksida. Nikl dobijen u obliku pirofornog praha pokazivao je dobra katalitička svojstva u procesima hidrogenizacije biljnih ulja. Ra-Ni je alkalni katalizator koji se primenjuje u reakcijama hidrogenizacije u kojima su polazna nezasićena jedinjenja i proizvodi hidrogenizacije otporni prema bazama. Pri pripremanju legure nikla, kao neaktivne komponente pored Si mogu da se koriste još Mg, Zn i Al koji se izluživanjem potpuno ili delimično uklanjaju iz legure. Ispitivanjem različitih legura nikla sa metalima rastvornim u alkalijama utvrđeno je da po lakoći dobijanja i mlevenja najpogodniju leguru predstavlja metal-nemetal kombinacija koju čine Ni i Si. Ovaj tip katalizatora se češće primenjuje u organskim sintezama, a ređe u procesima hidrogenizacije biljnih ulja u kojima je pokazao nedostatke u odnosu na klasičan nikl katalizator na nosaču [44].

Aktivni metalni Ni se dobija u obliku crnog ili sivo-crnog praha koji se u suvom stanju u dodiru sa vazduhom pali. Katalizator sadrži sve primese koje se nalaze u polaznim materijalima. Nikl dobijen Raneyovom metodom ima kristalnu strukturu, kao i većina metala dobijenih termičkim metodama. Međutim, bitna razlika je u veličini kristala. Čestice aktivnih metala dobijenih iz legura su oko 10 puta manje od čestica metalnih katalizatora dobijenih prema postupku Sabatiera [45]. Skeletni Ni katalizatori mogu adsorbovati znatnu količinu vodonika, pri čemu količina vodonika adsorbovanog na površini katalizatora zavisi od uslova pod kojima se izvodi proces hidrogenizacije.

²¹ UENO je 1918. g. na početku razvoja hidrogenizacije utvrdio oko 50 zagađivača katalizatora na osnovu ispitivanja 100 potencijalnih zagađivača.

²² Deaktivacija nikl katalizatora jedinjenjima sumpora je pokazala [38] da količina sumpora od 5 mg/kg_{ulja} nepovratno zagađuje 13 m² površine nikla. Imajući u vidu da katalizatori dobre filterabilnosti ne bi trebali da imaju čestice < 5 μm (specifična površina Ni čestice ovih dimenzija iznosi ≈ 0,15 m² g⁻¹ - bez nosača), tada sumpor iz jedne tone ulja može da pokrije 87 kg Ni, što odgovara zatrovanosti katalizatora od ≈ 9% za vreme jednog ciklusa. Sa praktičnog i ekonomskog stanovišta efekat je vrlo nepovoljan. Međutim, u industrijskoj praksi primenu nalaze samo katalizatori na nosačima sa poroznim česticama i jako razvijenom unutrašnjom površinom koja omogućava finu raspodelu metalnog nikla (površina nikla: 50 - 1000 m²/g_{Ni} ili ≈ 300 - 600 puta veća površina nikla na nosaču) i znatno smanjuje količinu zatrovanog nikla na ≈ 0,2 kg Ni/t_{ulja}. Ukoliko se za meru veličine površine metalnog nikla uzme količina zagađivača potrebna za njegovu deaktivaciju može se konstatovati da je površina metalnog nikla u komercijalnim katalizatorima za hidrogenizaciju biljnih ulja velika.

²³ Ugljen monoksid je uobičajeni konstituent nedovoljno prečišćenog H₂ koji se dobija u procesima vodena para/gvožđe iz LPG ili prirodnog gasa i zagađuje katalizator reverzibilno. Manje je opasan na temperaturama 190°-205°C ali predstavlja jak "otrov" na nižim temperaturama.

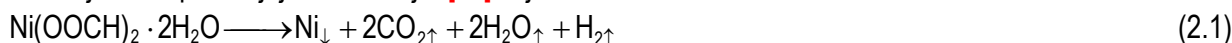
²⁴ Ima slučajeva kada se trovanje katalizatora tačno određenom količinom sumpora koristi za usmeravanje aktivnosti procesa u pravcu smanjenja sadržaja zasićenih masnih kiselina u hidrogenizacionim proizvodima.

²⁵ Prisustvo sumpora u Ni katalizatorima izaziva: (1) smanjenje hidrogenizacione aktivnosti nikla; (2) povećanje *trans* izomera u proizvodima hidrogenizacije [39].

²⁶ Redukcija u tačnoj fazi (mokra ili vlažna redukcija) nije praćena sinterovanjem kao u slučaju redukcije u gasovitoj fazi (suva redukcija), međutim, veliki gubitak površine aktivnog metala može nastati stvaranjem polimerizovanih proizvoda koji pokrivaju površinu metala.

2.2.2. Nikl katalizatori - mokro redukovani

Za dobijanje nikl katalizatora bez nosača primenjuje se postupak mokre redukcije. Kod ovog postupka pripreme katalizatora redukciji se podvrgava u ulju suspendovani nikl u obliku prekursora svoje soli. Temperatura redukcije mora biti ispod temperature ključanja i dekompozicije ulja. Za vreme redukcije nije poželjno nastajanje supstanci koje se mogu teško ukloniti iz ulja. Od nikl soli ove uslove zadovoljavaju nikl acetati, oksalati i formijati. Soli se u reakcionim uslovima razlažu na CO₂ i H₂O, koji lako napuštaju ulje. Uobičajeno se primenjuje nikl formijat [46] koji se razlaže na sledeći način:

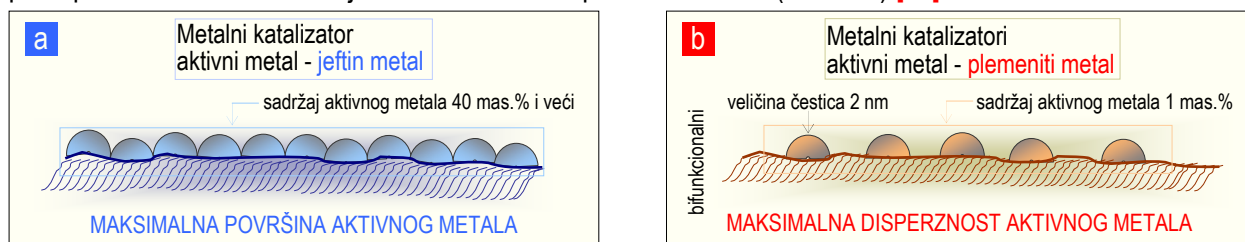


So nikla se meša sa 2 - 4 puta većom količinom ulja i zagreva (180°C) kako bi isparila kristalna voda, posle čega se postepeno povećava temperatura do 250°C. Potrebno vreme za redukciju na ovoj temperaturi je oko 2 časa. Da bi se uklonili razvijeni gasovi, kroz reakcioni sistem se propušta vodena para ili se radi u vakuumu. Reakcija je egzotermna, što daje deo potrebne energije za odigravanje procesa. Ukoliko se za vreme odigravanja procesa temperatura ne održava na zahtevanom nivou, usled burne reakcije nikl prelazi u koloidno stanje ili se formira u finim, sitnim česticama, što smanjuje njegovu filterabilnost i predstavlja objektivnu teškoću kako u postupku pripreme, tako i za vreme korišćenja u procesu. Uobičajeno je da se posle redukcije reakcioni sistem ohladi do temperature ≈ 100°C, posle čega se dodaje filtraciono sredstvo. Dodatak filtracionog sredstva omogućava davanje određenih oblika katalizatoru (blok, ljustice ili granulat).

2.2.3. Nikl katalizatori na nosaču

U industrijskoj heterogenoj katalizi procesi hidrogenizacije biljnih ulja i masti odvijaju se gotovo isključivo na nikl katalizatorima gde je aktivni metal - nikl nanet na pogodan nosač (dijatomit ili alumosilikatni materijali - sintetički ili prirodni - aktivirani). Savremeni komercijalni katalizatori²⁷ za hidrogenizaciju jestivih biljnih ulja predstavljaju višekomponentne materijale koji pored nikla (20-22 mas.%) i nosača (22-26 mas.%), sadrže i modifikator komponente (1-5 mas.%, metali II i VIII grupe periodnog sistema) i impregnante (51-55 mas.%). Poslednjih godina sve veću primenu nalaze katalizatori za procese proizvodnje "zdrave hrane", među koje spadaju i procesi hidrogenizacije biljnih ulja koji se odigravaju u prisustvu modifikovanih nikl katalizatora za dobijanje hidrogenizovanih ulja sa smanjenim sadržajem *trans* masnih kiselina (Poglavlje 1.4).

U osnovi, postoje dva tipa katalizatora na nosačima. Prvi tip čine jeftini metali (Ni, Cu i dr.) na nosačima kod kojih se nanose veće količine aktivnog metala kako bi bila postignuta njegova maksimalna površina po jedinici zapremine. Drugom tipu pripadaju plemeniti metali na nosačima, gde visoka cena metala favorizuje postupke sinteze za nanošenje malih količina skupocenih metala. (slika 2.3) [52].



Slika 2.3. Katalizatori na nosačima: **a** aktivni metal sa visokim sadržajem; **b** aktivni metal sa niskim sadržajem.

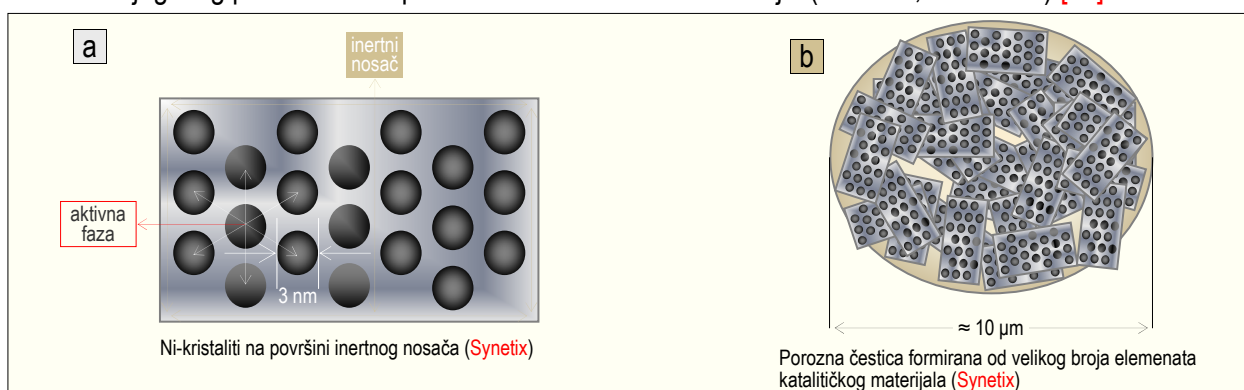
2.2.3.1. Uloga nosača

U hetero-katalitičkim reakcijama hidrogenizacije primena metalnih katalizatora na nosačima ima prioritet u odnosu na ostale tipove katalizatora jer omogućava da se postignu sledeći efekti: 1. bolja disperznost - veća površina čestica metala (kristalita, klastera i individualnih atoma) (slike 2.3 i 2.4); 2. veća otpornost na sinterovanje (slika 2.5); 3. *spillover*²⁸ vodonika i bifunkcionalna kataliza²⁹ u sistemima sa više metalnih faza na nosaču (slika 2.6a-c); 4. manja otpornost na trovanje; 6. metal-nosač interakcija; i 7. duži vek.

²⁷ Fundamentalna istraživanja heterogenih katalizatora u naučnim i industrijskim laboratorijama širom sveta koja su vršena na uzorcima veoma malih količina [47, 48] nametnula su potrebu za sintezom standardnih tipova katalizatora koji imaju strateški značaj u hemijskoj industriji. Tako je 1975 g. osnovana istraživačka grupa za katalizu (oblast istraživanja: metalni katalizatori), finansijski podržana od Saveta Evrope, u cilju stvaranja novih naučnih programa koji bi doprineli razvoju najprikladnijih metoda za sintezu standardnih metalnih katalizatora. Program je sa uspehom realizovan razvijanjem novih tipova standardnih katalizatora Euro Ni-1 (primena: procesi parcijalne hidrogenizacije jestivih biljnih ulja u prehrambenoj industriji), Euro Pt-1 i dr. Standardni katalizator Euro Ni-1 sintetizovan je precipitacijom nikla na SiO₂ urea metodom. Kao nosač katalizatora korišćen je mikrosferoidni SiO₂ (tip Aerosil 180 proizvodnje Degussa) dobijen hidrolizom SiCl₄. Paralelna ispitivanja hemijskog sastava, temperaturno-programirane redukcije (TPR) i izotemske redukcije vršena su u akreditovanim evropskim laboratorijama (B-2, F2, Ni1 i Ni2), a rezultati saopšteni u radovima [49-51].

²⁸ *Spillover* - fenomen koji se vezuje za pokretljivost aktiviranih reaktanata. *Spillover* efekat sa površinskom difuzijom zahteva: (i) dve odvojene faze (D i A); (ii) površinsku difuziju iz jedne u drugu fazu (D→A); i (iii) površinsku reakciju u drugoj fazi (A). Detaljan opis *spillover* efekta katalizatora na nosačima prvi su dali Sinfelt i Lucchesi [53].

Velika površina aktivnog metala po jedinici zapremine katalizatora omogućava dobijanje visokih konverzija na realtivno niskim temperaturama u reaktorima manjih dimenzija. Da bi se dobio katalizator sa velikom površinom aktivnog metala pri njegovom visokom sadržaju (> 40 mas.%) ravnomerna raspodela aktivnog metala ili njegovog prekursora na površini nosača ima veliki značaj³⁰ (slika 2.4, tabela 2.1) [52].



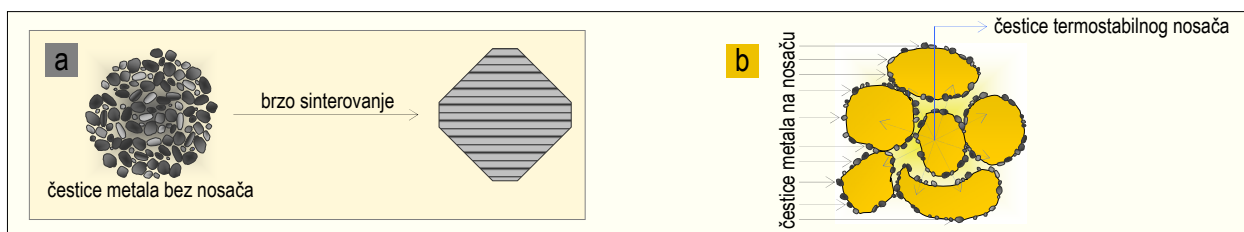
Slika 2.4. Katalizatori na nosačima: **a**) raspored Ni-kristala na površini nosača; **b**) porozna čestica katalizatora

Značaju raspodele čestica aktivnog metala na površini nosača u hetero-katalitičkim reakcijama, ne samo sa stanovišta teorijskih razmatranja i primene na modelima, već i realnim sistemima u praktičnoj katalizi, u prošlosti je posvećivana velika pažnja [54-56]. Ispitivanje uticaja veličine čestica metala (kristalita) na katalitička svojstva metalnih katalizatora na nosaču bilo je fokusirano na rešavanje dva osnovna problema: (i) uticaj nosača [57-60], i (ii) uspostavljanje zavisnosti aktivnost vs veličina čestica metala [61-64].

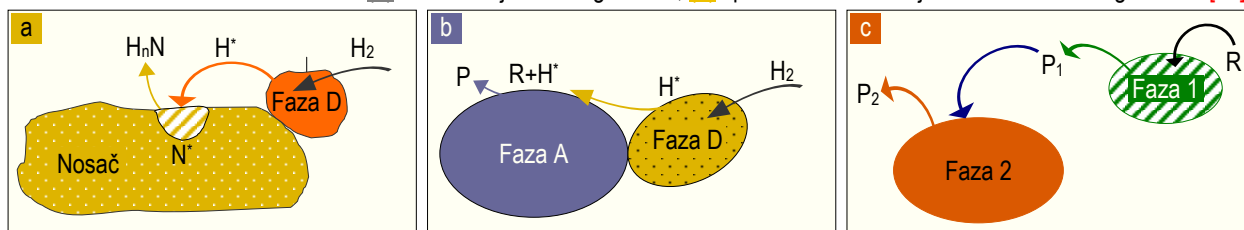
Tabela 2.1. Površina aktivnog metala vs stepen pokrivenosti - modelni katalizator na nosaču - [52]

| Pokrivenost nosača (%) | Površina aktivnog metala ($m^2 g_{kat}^{-1}$) | Veličina čestice aktivnog metala (nm) |
|------------------------|---|---------------------------------------|
| 100 | 224 | 2,0 |
| 33,6 | 77 | 5,8 |
| 7,2 | 17 | 26,7 |
| 1,5 | 3,5 | 124 |

Nanošenjem aktivnog metala na nosač potrebna termostabilnost se postiže pogodnom raspodelom aktivne faze na površini nosača³¹. Mnogi katalitički aktivni materijali ne mogu se formirati kao tablete, granule ili čestice bilo kakvog oblika sa zadržavanjem termostabilnih osobina poroznih materijala. Termostabilnost metalnih katalizatora se znatno poboljšava kod katalizatora na nosaču, posebno kada aktivnu komponentu predstavljaju prelazni metali ili njihovi oksidi koje karakteriše slaba otpornost na sinterovanje [62, 66].



Slika 2.5. Termostabilnost nosača: **a**) sinterovanje aktivnog metala; **b**) sprečeno sinterovanje kod termostabilnog nosača [65]

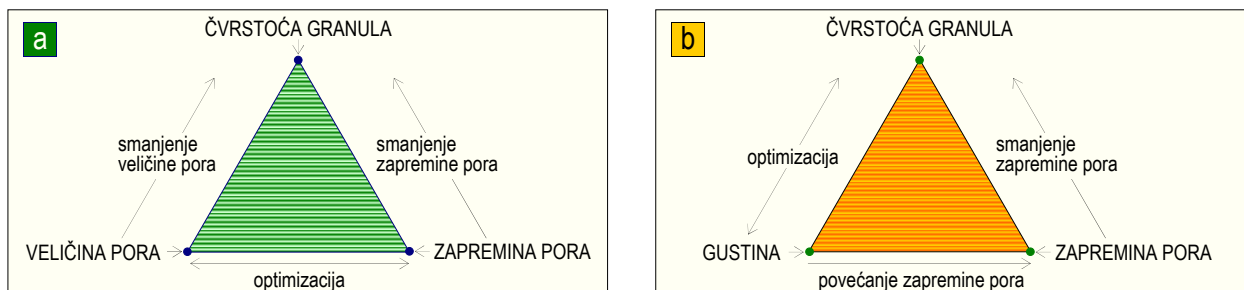


Slika 2.6. Sinergizam u katalitičkim reakcijama koje uključuju vodonik (katalizatori na nosačima): **a**) stvaranje aktivnih centara N^* na nosaču u reakciji sa *spillover* vodonikom (H^*); **b**) transfer *spillover* vodonika (H^*) iz faze D u fazu A difuzijom na površini (R - reaktant; P - proizvod); **c**) bifunkcionalna kataliza (R - reaktant; P_1 - intermedijer; P_2 - proizvod) [67].

²⁹ Bifunkcionalna kataliza u slučaju metalnih katalizatora na nosačima se dešava kada se jedna reakcija odigrava na aktivnom metalu dajući intermedijer koji dalje reaguje sa nosačem. Pojedinačno aktivni metal i nosač ne daju proizvode koji se dobijaju kada se metal nanese na nosač [54].

³⁰ Da bi pokazao značaj raspodele aktivnog metala na površini nosača Geus [52] je razmatrao modelni sistem sa česticama aktivnog metala oblika hemisfere koji je nanet na površinu poroznog inertnog nosača. Autor je pokazao da površina metala opada sa nehomogenim pokrivanjem površine nosača metalom.

Nosač je odgovoran za teksturu i mehanička svojstva katalizatora. Postoji više fizičkih veličina koje se moraju kontrolisati za proveru pogodnosti nosača ili katalizatora u određenom procesu. Među važnije spadaju specifična površina³², ukupna zapremina pora, raspodela zapremine pora³³, gustina, čvrstoća³⁴, veličina i oblik čestica. Ove veličine su u međusobnom odnosu jedne sa drugima i zbog toga se u postupku sinteze moraju pronalaziti rešenja putem kompromisa kako bi se postigao optimalan rezultat za proces u kome se katalizator primenjuje (slika 2.7) [68].

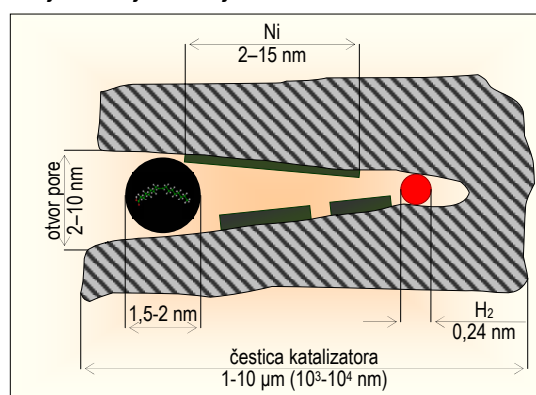


Slika 2.7. Međusobni odnosi fizičkih karakteristika nosača/katalizatora: **a** čvrstoća granula, veličina pora, i zapremina pora; **b** čvrstoća granula, gustina, i zapremina pora [68].

U heterogenim sistemima veličina čestica je veća od molekularne i za većinu sistema je reda veličine nekoliko desetina mikrona (20 - 40 μm) [68], mada neki procesi zahtevaju manje veličine čestica (< 10 μm) (slika 2.8) radi postizanja boljih katalitičkih efekata. Kod niki katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja nosač, pored mehaničke stabilnosti, omogućava kontrolu³⁵ i dobru regulaciju veličine pora i njihove raspodele, budući da se transfer reaktanata i proizvoda hidrogenizacije odigrava u porama. Za ovakve sisteme, najprihvatljivija predstava realnosti je porozna čestica katalizatora na čijoj se spoljnoj i unutrašnjoj površini transfer reaktanata i proizvoda odvija prosecima difuzije gde način mešanja glavne mase ulja nema uticaja. Prenos mase masnih kiselina u porama je mnogo teži od prenosa mase vodonika. Zbog toga je veličina pora veoma važna ukoliko su reaktanti velikih dimenzija, a to je slučaj sa molekulima TAG.

Coenen i sar. [70] su proučavajući teksturalna svojstva niki katalizatora (tip: Ni/silikatni nosač) koji se primenjuju za hidrogenizaciju biljnih ulja utvrdili da ove katalizatore karakterišu pore koje se grubo mogu podeliti na: (a) pore sa prečnicima < 2 nm, koje su praktično neupotrebljive u procesu hidrogenizacije biljnih ulja zbog sternih smetnji³⁶ izazvanih sprečenom ili jako otežanom difuzijom dugačkih molekula TAG; (b) pore sa prečnicima > 10 nm – "velike", koje dozvoljavaju nesmetanu difuziju molekula TAG kod kojih se veza između aktivnosti katalizatora i specifične površine nikla može uspostaviti; i (c) "intermedijarne pore" (slika 2.8, 2-10 nm) gde se selektivnost može korelisati odnosom prečnika pora koje pripadaju grupama (b) i (c).

Autor je vršeci eksperimente na istom katalizatoru sa FAME i TAG [71b], pokazao da FAME difunduju u porama katalizatora mnogo lakše od glomaznih i dugačkih molekula TAG.



Slika 2.8. Relativne veličine reakcionih komponentata u reakciji hidrogenizacije biljnih ulja [69].

³¹ Nosači su u većini slučajeva katalitički neaktivni - inertni materijali koji svojim razblažujućim efektom doprinose stabilizaciji aktivne faze porastom aktivne metalne površine po jedinici zapremine katalitičkog materijala.

³² Specifična površina se ne može uopšteno komentarisati jer su zahtevi za njenom veličinom različiti, što zavisi od prirode procesa u kome se katalizator primenjuje. Kod procesa koji se odigravaju u gasovitoj sredini težnja je da se postigne maksimalno moguća površina katalizatora i nosača. Međutim, za procese u tečnoj fazi, koja predstavlja sredinu veće gustine, osnovni zahtev je da veličina pora bude relativno velika, što bi značilo da prioritet u ovakvim sredinama dobijaju katalizatori sa malim specifičnim površinama. Opšta klasifikacija za rangiranje specifičnih površina materijala po njihovoj veličini ne postoji, ali je uobičajena podela na intervale 1-125 (male specifične površine) i 125-2000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (velike specifične površine) [68].

³³ Raspodela pora predstavlja parametar teksture koji je obično prilagođen potrebama katalizatora sa posebnom namenom. Ako se katalizator koristi u obliku većih granula ili čestica sferoidnog oblika raspodela mora biti takva da pored slobodnog pristupa velikim porama omogućiti pristup reaktantima u manjim tzv. pomoćnim porama gde se može odigrati značajan deo katalitičke reakcije. Ukupna zapremina pora je veoma važan parametar teksture nosača katalizatora jer ukazuje na reaktivni raspoloživi prostor u katalitičkom materijalu.

³⁴ U sistemima sa suspenzijom u odnosu na sisteme sa stacionarnim slojem katalizatora javljaju se dopunski zahtevi za čvrstoću čestica. Zahtevi se odnose na abrazivnost čestica koja može nastati ne samo pri kontaktu čestice katalizatora sa strujom reaktanata, već i međusobnim sudaranjem čestica, kao i sudarima čestica sa zidovima reaktora. Gustina katalizatora koji se koriste u sistemima sa suspenzijom ne sme biti suviše velika jer može praviti smetnju za održavanje suspenzije pri mehaničkom mešanju ili mešanju strujom gasa.

³⁵ Kontrola fizičkih karakteristika nosača i katalizatora omogućava da se dobije: (1) zadovoljavajuća aktivnost; (2) maksimalna selektivnost; (3) odgovarajuća fizička čvrstoća; (4) dobra otpornost na termičku i hemijsku deaktivaciju; i (5) zahtevani protok u reaktoru.

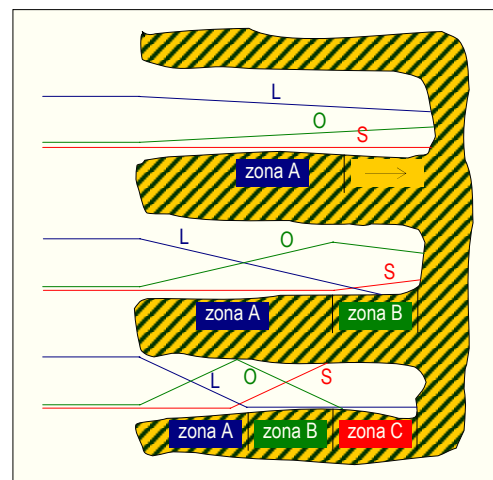
³⁶ Ako se pretpostavi sferni oblik molekula TAG sa prosečnim prečnikom $\approx 1,5 \text{ nm}$ tada je efikasan deo katalizatora koji ima pore sa dvostruko većim prečnikom (3 nm).

U isto vreme, Albright je proučavajući teorijske i hemijske aspekte hidrogenizacije biljnih ulja [72], ukazao na značaj teksture Ni katalizatora. Posebno je istakao važnost sledećih teksturalnih parametara: (a) ukupna površina po jedinici težine katalizatora, (b) srednji prečnik pora i (c) srednja veličina čestica katalizatora. Transport reaktanata i proizvoda hidrogenizacije kroz porozno zrno katalizatora može predstavljati problem, naročito kada su pore dugačke i uske (slika 2.9a). Zbog toga se u dizajniranju optimalne strukture pora traže rešenja sa sitnijim česticama katalizatora i širim i kraćim porama (slika 2.9b) u kojima kraće vreme zadržavanja reaktanata i proizvoda (slika 2.9c) ima uticaja na selektivnost procesa.



Slika 2.9. Efekat veličine čestice na transport reaktanata i proizvoda reakcije u porama katalizatora: a, b [52], c → povećanje vremena zadržavanja molekula TAG u porama katalizatora (Synetix).

Kada se koreliše tekstura katalizatora sa različitim tipovima selektivnosti (Poglavlje 4) mora se uzeti u obzir više mogućih otpora od kojih svaki može upravljati brzinom procesa³⁷. S obzirom da je unutrašnja površina poroznog katalizatora daleko veća od njegove spoljne površine, veći deo reakcije se odigrava unutar čestice katalizatora. Postojanje koncentracijskih gradijenata³⁸ (pogonska sila) uslovljava kretanje reaktanata kroz pore prema unutrašnjosti čestice katalizatora, pri čemu reaktanti moraju savladati otpor difuziji unutar pora. Za datu geometriju pora katalizatora na slici 2.10 [73] (za prvu aproksimaciju struktura pora predstavljena je modelom sa tri pore različite veličine) otpor difuziji unutar pora raste proporcionalno smanjenju poprečnog preseka pora. Da bi se površinska reakcija odigravala u porama katalizatora koncentracijski gradijenti moraju da porastu proporcionalno povećanju otpora difuziji reaktanata unutar pora, budući da difuzija molekula reaktanata može samo manje ili više usporavati brzinu površinske reakcije ali ne može nikada upravljati brzinom procesa u smislu da sama određuje tu brzinu. U kojoj meri će brzina površinske reakcije biti usporena zavisi od srednje dimenzije poprečnog preseka pora za poroznu česticu realnog katalizatora, odnosno od prečnika pora ukoliko se pretpostavi idealna struktura pora čestica katalizatora sa porama pravilnih cilindara. Uticaj veličine pora na različitu distribuciju proizvoda reakcije hidrogenizacije estra linolne kiseline za slučaj manjih ili većih difuzionih ograničenja kvalitativno je prikazan na slici 2.10. Uočava se da je aktivna površina unutar pora čestice katalizatora (unutrašnja površina) u kontaktu sa uljem koje se razlikuje po sastavu³⁹ od sastava ulja u glavnoj masi (oko čestice katalizatora). Razlika postaje veća ukoliko se smanjuju dimenzije pore.



Slika 2.10. Uticaj veličine pora na koncentracione gradijente linolne (L), oleinske (O) i stearinske (S) kiseline [73]: zona A: selektivna hidrogenizacija; zona B: stvaranje stearinske kiseline; zona C: neaktivna zona.

Različita raspodela proizvoda hidrogenizacije sa potpuno istim implikacijama na selektivnost može se tumačiti na drugi način.

Ako se zamisli da aksijalna dimenzija pore predstavlja vreme, a otvor - usta pore početak hidrogenizacije ($t = 0$), odigravanje reakcije se može predstaviti zonama A, B i C (slika 2.10) koje imaju dimenziju vremena boravka proizvoda reakcije u porama katalizatora⁴⁰.

³⁷ Za slobodnu česticu poroznog katalizatora na svim međufaznim površinama tačno - čvrsto mogu postojati: (i) otpor filma tečnosti difuziji reaktanata; (ii) otpor difuziji reaktanata unutar pora; (iii) otpor površinskoj reakciji; (iv) otpor difuziji proizvoda reakcije unutar pora; i (v) otpor filma tečnosti difuziji proizvoda reakcije.

³⁸ Koncentracijski gradijent je proporcionalan brzini površinske reakcije i otporu difuziji unutar pora.

³⁹ U slučaju nehomogenosti sastava postoji: (a) stvarna raspodela proizvoda - sastav proizvoda reakcije na površini; i (b) izmerena raspodela proizvoda - sastav proizvoda koji iz katalizatora odlazi u glavnu masu reakcionog sistema.

⁴⁰ Pretpostavlja se da istoj zoni odgovaraju jednaka vremena boravka proizvoda hidrogenizacije. Može se primetiti da se u manjim porama javlja unutrašnja zona B u kojoj nema linolne kiseline (potpuno izreagovala u zoni A).

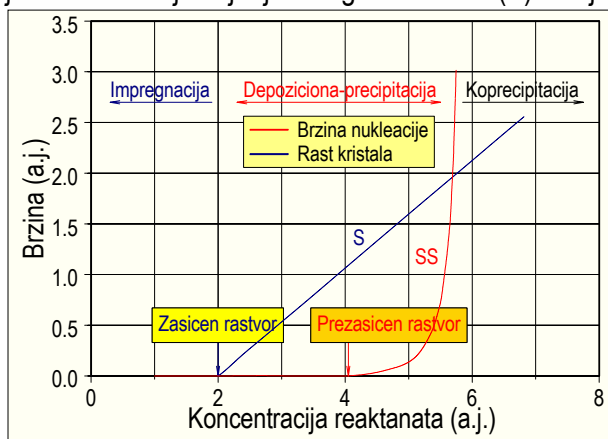
Da bi se uzastopna reakcija hidrogenizacije mogla nastaviti mora postojati gradijent koncentracije oleinske kiseline (O), koja sada preuzima ulogu reaktanta, a jedini proizvod ostaje stearinska kiselina (S). U veoma malim ili dugačkim porama može se javiti treća zona (zona C) koja sa aspekta katalitičke aktivnosti ne predstavlja interes s obzirom da se u zoni C ne dešava hidrogenizacija.

2.2.3.2. Sinteza nikel katalizatora na nosaču - depoziciono precipitaciona metoda (DP)

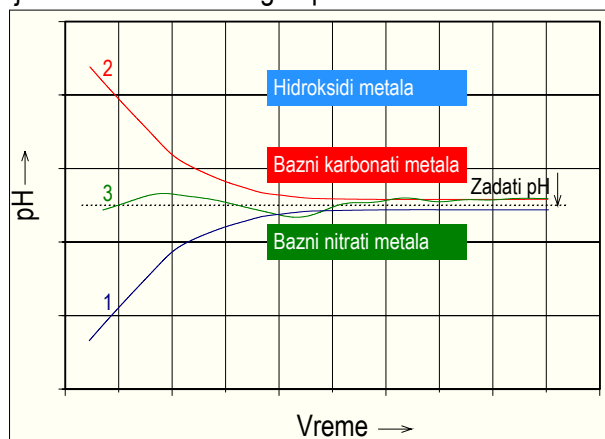
Depoziciona precipitacija (DP) predstavlja specifičan postupak sinteze metalnih katalizatora na nosačima u kome dolazi do precipitacije aktivne vrste na pogodnom nosaču (SiO₂, diatomit, alumina, alumosilikat i dr.) suspendovanom u rastvoru soli metala. Metodu su razvili Geus i sar. [74-76] kako bi otklonili nedostatke metoda impregnacije i (ko)precipitacije često korišćenih za sintezu katalizatora na nosačima (tabela 2.2).

| Tabela 2.2. Depoziciona precipitacija iz homogenih rastvora (homogeni rast pH) [52] ^a | | |
|---|---|--|
| (I) DP-in situ postupak | | |
| (a) | kiseli rastvor ↓ ← CO(NH ₂) ₂ - Urea - hidroliza ^b → | neutralni ili bazni rastvor ↓ |
| | $\text{CO(NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$ | $\text{CO(NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ |
| (b) | kiseli rastvor ↓ ← CNO ⁻ - Cijanati - hidroliza → | neutralni ili bazni rastvor ↓ |
| | $\text{CNO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$ | $\text{CNO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ |
| (c) | hidroliza ↓ ← NO ₂ ⁻ - Nitriti - stvaranje kiseline → | NO oksidacija ↓ (zahteva vakuum) |
| | $3\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO} + \text{NO}_3^- + 2\text{OH}^-$ | $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$; $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ |
| (II) DP-injekcioni postupak | | |
| Vodeni rastvori jakih baza: NaOH(aq) | → NaOH injektovanje → OH ⁻ | |
| Vodeni rastvori soli jakih baza i slabih kiselina: Na ₂ CO ₃ (aq) | → Na ₂ CO ₃ injektovanje → CO ₃ ²⁻ + OH ⁻ | |
| ^a Homogeni porast pH: Ni(II), Cu(II), Fe(II), Cr(III), Sn(IV); homogeno smanjenje pH: V(V), Mo(VI); ^b Brzina stvaranja hidroksidnih jona zavisi od pH rastvora. | | |

Za impregnaciju⁴¹ je važno da koncentracija materijala koji treba da se deponuje ostane ispod granice rastvorljivosti i pored mogućnosti odigravanja jednog ili više uporednih procesa (adsorpcija, jonska izmena, selektivna reakcija) na površini nosača. Depozicija aktivne faze ovom metodom vrši se operacijom sušenja. (Ko)precipitacija se upotrebljava u intervalu koncentracije gde je materijal koji precipituje nerastvoran. Kada se prekorači koncentracija prezasićenog rastvora dolazi do znatnog porasta brzine nukleacije (slika 2.11, kriva SS), što ima za posledicu stvaranje visoko disperznog precipitata. Precipitacija se uobičajeno vrši mešanjem soli metala i baze⁴², što se može uraditi na dva načina: (A) šaržni - postepeno dodavanje baze (često Na₂CO₃) kiselinu polazeći od niskog pH (slika 2.12, kriva 1), i obrnuto, dodavanjem kiseline bazi kada se startuje sa visokim pH (slika 2.12, kriva 2); (B) kontinualni - kiselina i baza se dodaju istovremeno pri čemu se pH rastvora održava konstantnim (slika 2.12, kriva 3). Način A može dati vrlo različite proizvode, tako npr. kada se kao baza koristi Na₂CO₃ (start sa visokim pH) prvo precipituju hidroksidi, dok karbonati precipituju kada se dostigne krajnji pH, što vodi stvaranju smeše precipitovanih jedinjenja. Slično, kada se startuje sa niskim pH prvo precipituju bazne metalne soli i to nitrati, a posle njih karbonati, a krajnji rezultat je isti - smeša jedinjenja. Drugim načinom (B) dobija se jednoobrazan i homogen proizvod.



Slika 2.11. Brzina nukleacije i rast kristala.



Slika 2.12. Šaržna (1, 2) i kontinualna (3) precipitacija.

⁴¹ Postoje dva načina impregnacione metode i to: (i) suvi (engl. dry pore volume impregnation); i (ii) vlažni (engl. incipient wetness method).

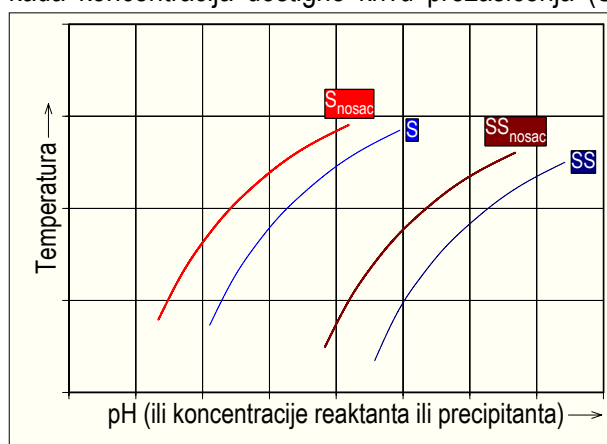
⁴² Precipitacija - stvaranje nerastvorne čvrste faze odigravanjem reakcije u rastvoru: So metala (kiselina) + Baza → "Oksid metala" (precipitat) + Rastvor soli.

Čvrst nosač se uobičajeno dodaje kiselom reaktantu, najčešće lako rastvorljivim nitratnim solima metala, dok se rastvorljivim prekursorima nosača kao što su silikati ili aluminati, u većini slučajeva dodaju baze. Poslednji slučaj, gde se precipitacija aktivne faze i nosača odigrava zajedno, često se sreće u literaturi pod nazivom (ko)precipitacija⁴³. Glavni nedostatak metode (ko)precipitacije je nehomogena distribucija aktivne faze uzrokovana velikom brzinom nukleacije koja sprečava prodiranje aktivnog jedinjenja u pore nosača.

(Ko)precipitacija je odlična tehnika za dobijanje visokih aktivnosti usled visokih sadržaja aktivnog metala koje dopušta ovakav način pripreme katalizatora. Ukoliko je pri tome postignuta odgovarajuća disperznost, aktivnost predstavljena proizvodom ova dva parametra je visoka. Nepovoljna okolnost je primena metode uglavnom na prahove, i za dobijanje većih čestica zahteva se dodatni korak - oblikovanje u čestice većih dimenzija⁴⁴.

S druge strane, impregnaciona metoda dopušta izbor nosača zahtevanih fizičkih karakteristika. Ovakvim načinom sinteze katalizatora, dobijaju se srednje (umerene) aktivnosti, što je posledica mnogo nižeg sadržaja aktivne faze ($\approx 50 - 90\%$) u odnosu na (ko)precipitaciju. Imajući u vidu da je i disperznost slabija, proizvod oba faktora je značajno niži, usled čega ovaj metod pripreme katalizatora u pogledu aktivnosti nije konkurentan (ko)precipitaciji.

Prema tome, i jedna i druga metoda imaju svoje prednosti i nedostatke, ali su bitna obeležja obe metode, o kojima je potrebno strogo voditi računa u postupcima sinteze, da impregnacija zahteva rad u uslovima potpune rastvorljivosti svih sastojaka, dok se precipitacija odigrava pod uslovima u kojima je precipitat koji se želi dobiti visoko nerastvoran. Depoziciona-precipitacija se odvija u intermedijernoj oblasti prezasićenja koja je iznad granice rastvorljivosti (slika 2.11, kriva S), ali ispod koncentracija gde započinje nukleacija (slika 2.11, kriva SS). Za DP je od suštinskog značaja da se nukleacija odigrava na površini nosača pri nižim koncentracijama od postojećih u rastvoru⁴⁵. Prema Geusu i sar. [52, 76], kada se razmatra fazni dijagram čvrste faze u ravnoteži sa rastvorom (slika 2.13), kriva rastvorljivosti (S) odgovara ravnotežnoj krivoj koja razdvaja monofazni od dvofaznog sistema, međutim, nukleacija i precipitacija se dešavaju samo kada koncentracija dostigne krivu prezasićenja (SS). Precipitacione vrste, po pravilu, ne prate utrošak precipitanta usled brzog rasta nukleusa, tako da koncentracija precipitacionih vrsta prolazi kroz maksimum⁴⁶. U prisustvu suspendovanog nosača u rastvoru, krive rastvorljivosti ($S_{\text{nosač}}$) i prezasićenja ($SS_{\text{nosač}}$) pomerene su prema nižim koncentracijama (slika 2.13). Pomeranje obe krive ukazuje da joni aktivne vrste prisutni u rastvoru mogu reagovati sa površinom nosača.



Slika 2.13. Fazni dijagrami:
— čist rastvor; — rastvor + nosač.

Hermans i Geus [76] smatraju da interakcija vodi smanjenju nukleacione barijere i obezbeđuje da se nukleacija odigrava isključivo na površini nosača ukoliko su koncentracije između krivih prezasićenja $SS_{\text{nosač}}$ i SS. Štaviše, Geus [52] je utvrdio da je razlika u koncentracijama između krivih prezasićenja

($SS_{\text{nosač}}$ i SS) korelisana jačinom veze precipitat - površina nosača.

($SS_{\text{nosač}}$ i SS) korelisana jačinom veze precipitat - površina nosača.

2.2.3.2.1. Opcije DP metode

Dodavanje precipitanta u rastvor prekursora aktivne faze sa suspendovanim nosačem ne mora da dovede do homogenog rasta koncentracije koja je potrebna za izazivanje DP. Kada se rastvor precipitanta dodaje suspenziji nosača, koncentracija može lokalno da poraste iznad prezasićenja, što rezultuje nukleacijom u rastvoru. Često su nukleusi suviše stabilni ili porastu previše da bi se posle homogenizacije suspenzije ponovo rastvorili. U ovom slučaju dalji rast kristala u rastvoru ne može da bude izbegnut.

⁴³ Za asocijaciju dva ili tri aktivna elementa u precipitatu u jednom ili nekoliko koraka upotrebljava se isti naziv - (ko)precipitacija. Alternativno, prvo se može izvršiti precipitacija prekursora oksida metala, posle čega se odigrava reakcija sa aluminatima, silikatima, i dr., u dvokoračnom postupku precipitacije koji se naziva zajedničkim imenom sekvencijalna precipitacija. Ovaj postupak dozvoljava odvojenu optimizaciju oba precipitata (metal i nosač) i vrlo je fleksibilan s obzirom da omogućava nezavisno dirigovanje disperznosti metala, veličine čestica, kao i veličine pora (npr. mala promena temperature može izazvati promenu veličine pora za faktor 2) [77].

⁴⁴ Izlaganje dobijenog proizvoda na visokoj temperaturi nije dozvoljeno usled male termičke stabilnosti.

⁴⁵ Kada se prekorači granica koja odgovara prezasićenju rastvora javlja se neželjena precipitacija u rastvoru.

⁴⁶ Kod precipitacije bakra kada je precipitaciona vrsta hidroksidni jon (OH^-) uvek se javlja maksimum na krivoj zavisnosti pH vs vreme precipitacije.

Razlike u lokalnim koncentracijama mogu se svesti na najmanju meru: (I) odvajanjem stupnjeva dodavanja i reakcije precipitanta, što se može postići postepenim homogenim povećanjem koncentracije reaktivnog prekursora (urea, cijanati, nitrati) - *in situ* stvaranjem precipitanta hidrolizom reaktivnih prekursora i (II) injekcionim postupkom kontrolisanim dodavanjem precipitanta (hidroksidi alkalnih metala, natrijum karbonat - soda, amonijum karbonat) ispod površine tečnosti, čime se obezbeđuje kontinualan protok precipitanta i eliminiše prekid protoka na graničnoj površini vazduh - tečnost.

U praktičnoj katalizi DP iz homogenih rastvora ostvaruje se: (1) homogenom promenom pH⁴⁷ (pH metoda); (2) homogenom promenom valence metala⁴⁸; i (3) homogenom destabilizacijom kompleksa.

Depoziciona precipitacija (metoda pH) odgovara precipitaciji iz homogenih rastvora koja se upotrebljava u analitičkoj hemiji⁴⁹ (gravimetrijska analiza) [79-81]. U heterogenim reakcionim sistemima efekat je suprotan budući da DP (metoda pH) daje ekstremno male čestice precipitata. Ovom metodom sa ureom u svojstvu precipitanta (tabela 2.2) pripremljeni su mnogi katalizatori. Urea metoda je jednostavna i najčešće se koristi za precipitaciju baznih soli i hidroksida raznih metala [52]. U reakcionoj smeši sa prekursorima vrsta koje precipituju (najčešće nitratske soli metala) i suspendovanog nosača termičkom dekompozicijom uree dolazi do obrazovanja amonijum i cijanat jona [82]⁵⁰:



Injekcioni postupak⁵¹ nalazi sve širu primenu poslednjih godina jer pokazuje izvesne prednosti u odnosu na *in situ* postupak, a među važnijim je veća efikasnost u brzini nanošenja aktivnog materijala. Postupak zahteva preciznost i kontrolu (sporo i kontinualno dodavanje precipitanta kako bi se zadržala homogenost rastvora), ali je vrlo pouzdan i zbog toga upotrebljen za precipitaciju mnogih metala na različitim nosačima (silikati, diatomit-kiselgur, alumina, nano-karbonski materijali i dr.) [84-87]. Kada se kao nosač koristi alumina javlja se problem u nehomogenoj distribuciji usled njenog rastvaranja na niskim pH vrednostima, čak i na umerenim temperaturama. Obrazovani joni aluminijuma reaguju sa niklom stvarajući hidrotalkite. Problem sa aluminom dovodi se u vezu sa pozitivnim naelektrisanjem njene površine na niskom pH. Zeta potencijal Al₂O₃ na niskom pH ima pozitivan znak (slika 2.14a), dok SiO₂ ima negativan znak u širokom intervalu pH. Zbog toga, kada se koristi DP metoda homogenim porastom pH, SiO₂ ima prednost u odnosu na aluminu⁵² i druge nosače koji imaju negativno naelektrisanje samo na visokom pH (slika 2.14b).

Na visokom pH alumina ima negativno naelektrisanje (slika 2.14a), tako da se katjoni metala mogu imobilizirati pre nego što sušenje bude završeno uzrokujući jednaku distribuciju metala na čitavoj površini i njegovo visoko-disperzno stanje. Na žalost, većina prekursora metala je nerastvorna na visokom pH, ali se mogu učiniti privremeno rastvorljivim dodatkom liganada koji se u kasnijoj fazi uklanjaju. Destabilizacija kompleksa posle uklanjanja liganada je dodatno destabilizovana reakcijom aktivnih centara na površini nosača sa reaktivnim metalnim vrstama, što ima za posledicu ravnomernu depoziciju metala na njegovoj površini. Ovo navodi na zaključak da je interakcija nosača i reaktivnih metalnih vrsta od suštinskog značaja za ravnomerno pokrivanje površine nosača⁵³.

⁴⁷ Efikasnost precipitacije metala zavisi od pH. Na zadatom pH različiti metali pokazuju različitu rastvorljivost. Količina metala u rastvoru u funkciji pH može se teorijski izračunati iz proizvoda rastvorljivosti (K_{sp}) njihovih hidroksida. Za dvovalentne metale upotrebljavaju se jednačine: $C_{\text{Me}^{2+}} \cdot C_{\text{OH}^-}^2 = K_{sp} [\text{Me}(\text{OH})_2]$;

$$C_{\text{OH}^-}^2 = K_{sp} / C_{\text{Me}^{2+}}; C_{\text{OH}^-} = K_w / C_{\text{H}^+}; K_w^2 / C_{\text{H}^+}^2 = K_{sp} / C_{\text{Me}^{2+}}; C_{\text{H}^+} = (C_{\text{Me}^{2+}} / K_{sp})^{1/2} \cdot K_w; \text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log C_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+}.$$

Ukoliko se u poslednjem izrazu, pretpostavi aktivnost vodoničnih jona jednaka jedinici i koncentracija jona metala u rastvoru 0,1 ppm teorijske pH vrednosti za hidrokside Ni, Mg, Cu, i Ag iznose: Ni(OH)₂: pH = 10,0 ($K_{sp} = 10^{-13,8}$); Mg(OH)₂: pH = 11,2 ($K_{sp} = 10^{-10,9}$); Cu(OH)₂: pH = 7,0 ($K_{sp} = 10^{-19,8}$); AgOH: pH = 12,3 ($K_{sp} = 10^{-7,7}$) [78].

⁴⁸ Oksidacija pri pH vrednosti na kojoj su joni niže valence rastvorni a joni oksidovani vrsta nerastvorni koristi se za precipitaciju aktivnih prekursora. Rastvorna oksidaciona sredstva, kao što su nitratski joni su veoma pogodni za precipitaciju iz homogenih rastvora; Fe(II) → Fe(III), Mn(II) → Mn(IV). Redukcija u nerastvorna jonska jedinjenja je vršena sa Cr i Cu: Cr(VI) → Cr(III); Cu(II) → Cu(I). Redukcija u odgovarajuće metale dala je dobre rezultate kod plemenitih metala: Pt(IV), Pd(II), Ag(I) → metali. Postupak je upotrebljen za sintezu katalizatora na nosačima u kojima je aktivna faza legura metala sa ekstremno malim česticama. Kiseonik se mora ukloniti za vreme redukcije da bi se sprečila katalitička oksidacija redukcionog sredstva. Još važnije je da se izbegne re-oksidacija koja uzrokuje rastvaranje redukovanog materijala za vreme filtriranja i ispiranja aktivnog materijala na nosaču.

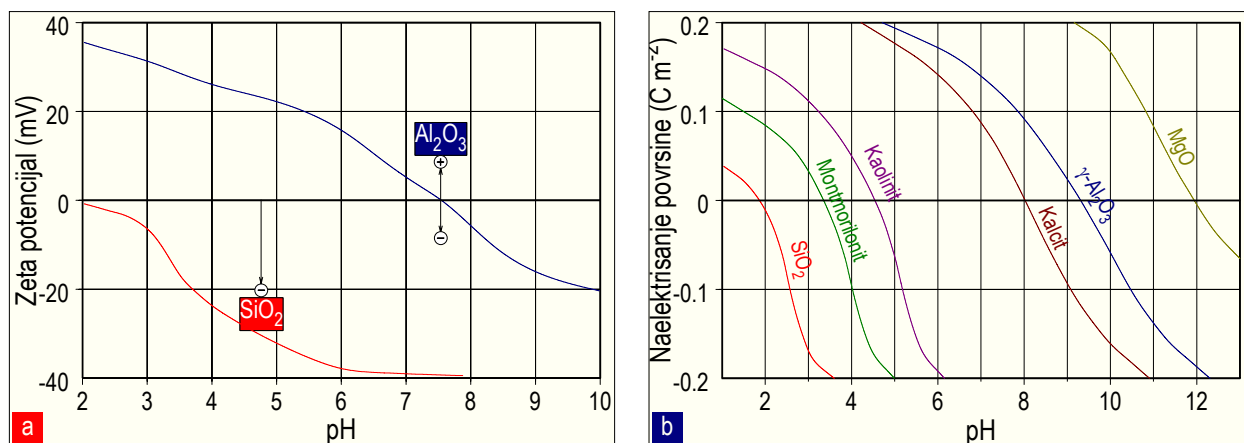
⁴⁹ U analitičkoj hemiji metoda se upotrebljava za pripremu krupnih pravilnih kristala koji se lako cede, i kod kojih je (ko)precipitacija svedena na minimum.

⁵⁰ Cijanati joni (CNO⁻) se mogu smatrati intermedijernim vrstama u reakciji hidrolize uree i predstavljaju ograničavajući korak reakcije. Cijanati mogu biti i direktno upotrebljeni (tabela 2.2b), ali isključivo u reakcijama koje se odigravaju na temperaturama < 70°C. Alternativni postupak sa nitririma je manje prihvatljiv sa gledišta eksperimentalnih uslova (vakuum) [83], ali ima prednost u odnosu na cijanate s obzirom da ne stvara amonijak (NH₃) koji može izazvati dodatno rastvaranje precipitovanog nikla.

⁵¹ Izbor precipitacionog reagensa zavisi od više faktora i kod sinteze nikl katalizatora najčešće se koriste Na₂CO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, NH₄OH ili (NH₄)₂CO₃. Precipitant mora imati pH od 7,5 - 13, bolji je uži interval od 8 - 12 a najbolji od 9 - 11 [84].

⁵² Impregnacija alumine rastvorom nitratske soli metala usled slabog afiniteta između površine alumine i katjona metala ne smanjuje u značajnijoj meri pokretljivost nitrata metala i njihova depozicija zavisi od načina sušenja i porozne strukture nosača. Posle isparavanja vode dobijaju se relativno veliki klasteri kristala metala (reaktivne vrste mogu pokazivati slabiji afinitet pri niskom pH).

⁵³ Ukoliko je interakcija dovoljna nivo pH u suspenziji sa nosačem ostaje ispod vrednosti nivoa pH kada se precipitacija metala odigrava u odsustvu nosača.



Slika 2.14. a) Zeta potencijal vs pH; b) Naelektrisanje površine vs pH [88].

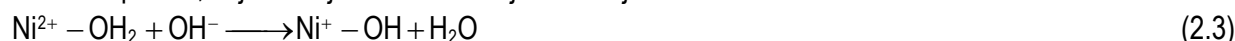
Mora se naglasiti da je izbor liganada ograničen sledećim zahtevima: (1) ligandi se moraju lako uklanjati, (2) koncentracija kompleksa mora biti dovoljno visoka da dozvoli impregnaciju, i (3) stabilnost kompleksa ne sme biti velika da ne bi sprečila depoziciju reaktivnih vrsta. Zbog toga, nitrati nisu podesni, dok su hidroksidi jako nerastvorni, a pravi kompromis predstavljaju bazni karbonati metala.

Posebnu pogodnost pružaju precipitovani bazni karbonati metala ako se ima u vidu da je:

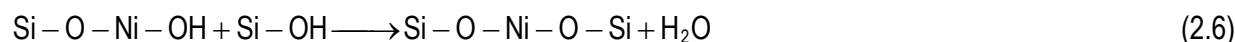
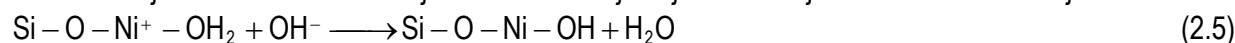
- (1) rastvorljivost baznih karbonata nikla (i drugih prelaznih metala) mala, usled čega se mogu postići vrlo velika zasićenja koja za posledicu imaju obrazovanje veoma finih taloga sa česticama malih veličina;
- (2) rastvorljivost soli nikla (nitrata, formijata, sulfata i dr.), ali isto tako i precipitanata (alkalnih karbonata) visoka i ne predstavlja prepreku za upotrebu koncentrovanih rastvora u postupcima sinteze;
- (3) zagrevanje niki baznih karbonata, ali isto tako i većine baznih karbonata drugih metala na umerenim temperaturama praćeno njihovim lakim raspadanjem u odgovarajuće okside a da pri tome katalizator ostaje nezatrovan;
- (4) poznat veliki broj karbonata, baznih karbonata i hidroksida, a to omogućava dobijanje velikog broja raznih jedinjenja koja mogu biti potencijalni promotori u cilju dobijanja selektivnijih katalizatora za određene procese hidrogenizacije;
- (5) značajan njihov doprinos u zaštiti životne sredine s obzirom da su problemi zagađivanja u završnoj fazi sinteze (aktivacija redukcijom) koja zahteva više temperature svedeni na najmanju meru.

2.2.3.2.2. Mehanizam depozicione precipitacije Ni²⁺ faze na SiO₂ nosaču

Iako su strukture Ni hidrosilikata detaljno opisane u literaturi, bilo je dosta nejasnoća u pogledu mehanizma njihovog stvaranja. Siffert i sar. [89] su smatrali da je za njihovo formiranje potrebno da bude ispunjeno nekoliko preduslova: (i) monomerne silicijumove vrste, (ii) prisustvo hidroksokompleksa metala u rastvoru, i (iii) niža pH vrednost rastvora od potrebne za precipitaciju hidroksida. Predloženi mehanizam je bio zasnovan na stvaranju dva tipa monomernih vrsta u rastvoru, u zavisnosti od odnosa M:Si, i to: monomer I [(HO)₃Si]-O-[M(H₂O)₄OH] i monomer II [(HO)₃Si]-O-[M(H₂O)₄]-O-[Si(OH)₃], koji polimerizacijom formiraju 1:1 i 2:1 hidrosilikate. Objasnjavajući mehanizam sinteze Ni hidrosilikata (rastvoru natrijum ortosilikata-Na₄O₄Si i NiCl₂, dodavan NaOH) Mizutani i sar. [90, 91] su pretpostavili da je niki akva kompleks kiseliji od silicijumove kiseline, i zbog toga predložili mehanizam koji predviđa uspostavljanje hidrolitičke ravnoteže Ni akva kompleksa, koji reakcijom kondenzacije sa silicijumovom kiselinom stvara monomer I.



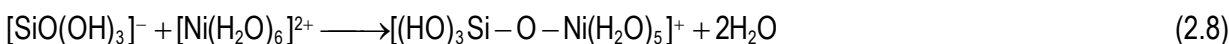
U višku silicijumove kiseline nastavlja se kondenzacija kojom se dobija monomer II u reakcijama:



Stvaranje monomera I i II eksperimentalno nije dokazano, usled čega za korake koji slede (polimerizacija) postoje vrlo oskudni literaturni podaci⁵⁴. S druge strane, postoji mnogo radova u literaturi [90, 91, 93] u kojima se ističe važnost Si/Ni molskog odnosa u polaznoj suspenziji na prirodu formiranog hidrosilikata⁵⁵.

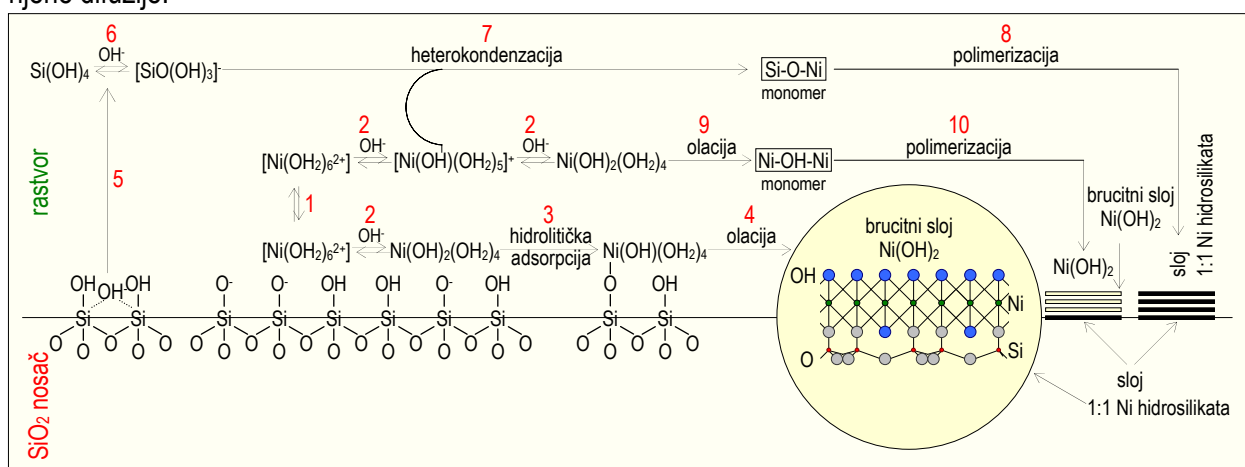
⁵⁴ Prema Decarreau [92] najmanja hidrosilikatna jedinica koja je identifikovana je veličine oko 1,5 nm i sadži nekoliko manjih strukturnih jedinica.

Mora se naglasiti da su Ni-O-Si reakcije kondenzacije (jedn. 2.4-2.6) oksolacionog tipa, zbog čega Henry [94] smatra da je korektnije upotrebiti izraz "heterokondenzacija", budući da reakcije kondenzacije uključuju Si kompleks (oksolacija) i Ni kompleks (olacija). Štaviše, konstatacija Mizutani i sar. [90, 91] da je niki akva kompleks kiseliji od silicijumove kiseline nije jasna ako se ima u vidu da konstanta hidrolize zavisi od jonske jačine i temperature rastvora⁵⁶. Zbog toga Henry predlaže drugačiji mehanizam heterokondenzacije u kome uključuje jonizaciju neutralnih vrsta, kao što je $\text{Si}(\text{OH})_4$ koja se odigrava prema jednačinama:



a rezultat je elektrostatičkog odbijanja između pokretnih pozitivno naelektrisanih kompleksa, kao što je $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, i protona prisutnih u $\text{Si}(\text{OH})_4$. Kao u reakciji kondenzacije olacionog tipa, tako i u slučaju heterokondenzacije kinetikom reakcije upravlja nukleofilni karakter reagujuće vrste. Budući da je vrsta $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ bolji nukleofil, njena kondenzacija biće brža od kondenzacije vrsta sa slabije izraženim nukleofilnim karakterom, kao što su vrste $[\text{NiOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ili $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$. To znači da bi bilo realno očekivati uspostavljanje kinetičkog reda: heterokondenzacija > olacija, ili drugim rečima, brže stvaranje niki hidrosilikata od niki hidroksida. Eksperimentalni rezultati [95, 96] dobijeni postupcima sinteze "čistih" niki hidrosilikata potvrdili su ispravnost ove pretpostavke.

Da bi objasnili uočene promene u prirodi Ni^{2+} faze za vreme sinteze niki katalizatora na SiO_2 nosaču DP metodom, Burattin i sar. [96] su predložili molekularni mehanizam hemijskih fenomena koji dovode do stvaranja niki hidrosilikata (slika 2.15). Mehanizam je zasnovan na odigravanju dva tipa reakcija koje su kinetički konkurentne: (1) Ni-O-Si heterokondenzacija/polimerizacija sa stvaranjem 1:1 niki hidrosilikata na brucitnom sloju vezanom za SiO_2 nosač; (2) Ni-OH-Ni olacija/polimerizacija, koja vodi stvaranju i rastu niki hidroksida na Ni^{2+} brucitnom sloju nosača. U principu, prvi tip reakcija (1), je brži od drugog (2), ali je ograničen koncentracijom silicijumove kiseline u rastvoru koja je nastala rastvaranjem SiO_2 , kao i brzinom njene difuzije.

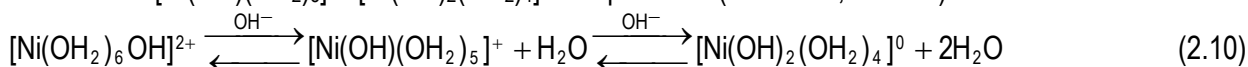


Slika 2.15. Mehanizam depozicione-precipitacije Ni^{2+} na SiO_2 [96].

Na početku bazifikacije rastvora, SiO_2 usled negativnog elektrostatičkog naboja ($\text{pH} > \text{IEP} \approx 2$) podleže katjonskim izmenama, što se može predstaviti jednačinom:



Zbog toga, u prvom koraku DP, najverovatnije dolazi do elektrostatičke adsorpcije Ni^{2+} heksa akva kompleksa na SiO_2 nosaču (slika 2.15, korak 1). Poznato je da $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ne ispoljava kisele osobine, i zbog toga se mora dodavati baza (OH^-) kako bi hidroliza bila izazvana [97]. Ni^{2+} heksa akva kompleks je u ravnoteži sa $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$ i $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^0$ kompleksima (slika 2.15, korak 2):

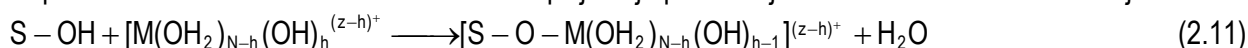


$\text{Ni}(\text{II})$ hidroksoakva kompleksi u neposrednoj blizini površine SiO_2 nosača mogu reagovati sa silanol grupama putem hidrolitičke adsorpcije (korak 3).

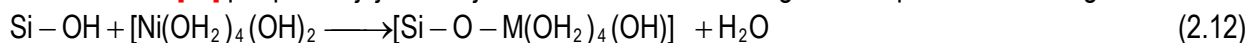
⁵⁵ $\text{Ni}/\text{Si} \geq 1,5$ stvara se 1:1 niki hidrosilikat - $\text{Si}_2\text{Ni}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$; $0,5 < \text{Ni}/\text{Si} < 0,75$ stvara se 2:1 niki hidrosilikat - $\text{Si}_4\text{Ni}_5\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Formiranje 2:1 niki hidrosilikata je termodinamički favorizovano.

⁵⁶ pK_a za $\text{Si}(\text{OH})_4$ može da varira između 8 i 10, dok za $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ varira od 9,2 - 10,9 (jonska jačina: $I = 0$), i 6,5 - 10,5 (jonska jačina: $I > 0$).

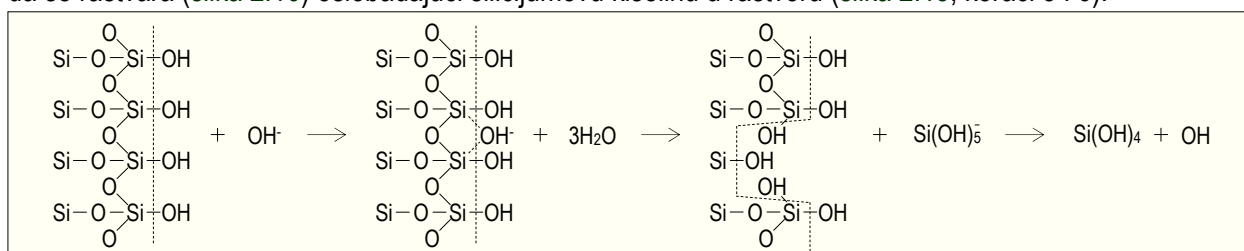
Marcilly i Franck su pokazali [98] da ukoliko metal akva kompleksi hidrolizuju u obliku hidrokso akva ili oksohidrokso kompleksa u baznoj sredini (jedn. 2.10), na oksidnom nosaču koji sadrži hidroksidne grupe na površini može da dođe do hidrolitičke adsorpcije koja predstavlja heterokondenzacionu reakciju:



Ove reakcije predstavljaju analoge kondenzacionim reakcijama koje se odigravaju za vreme precipitacije hidroksida. Pošto samo nenaelektrisani prekursori mogu obrazovati čvrstu fazu reakcijama kondenzacije, Burrattin i sar. [96] pretpostavljaju reakciju između nenaelektrisanog nikl kompleksa i oksidnog nosača:



Ni^{2+} hidrokso akva kompleksi mogu reagovati jedni s drugima reakcijama olacije, što dovodi do nastajanja brucitnog sloja oktaedarskog $\text{Ni}(\text{II})$ vezanog za površinu SiO_2 nosača (korak 4). Monosloj brucita vezan direktno za površinu SiO_2 nosača predstavlja 1:1 nikl hidrosilikat (slika 2.15). U međuvremenu, SiO_2 počinje da se rastvara (slika 2.16) oslobađajući silicijumovu kiselinu u rastvoru (slika 2.15, koraci 5 i 6).



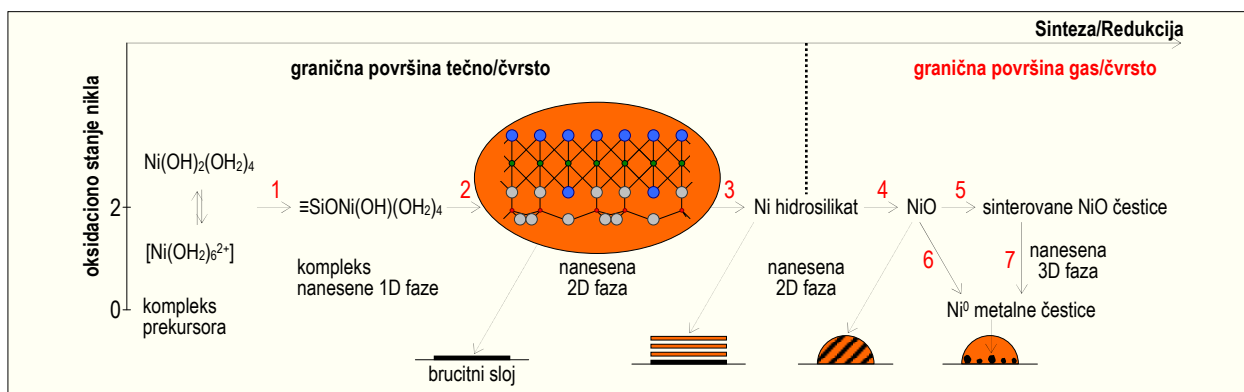
Slika 2.16. Mehanizam rastvaranja SiO_2 u baznoj sredini [96].

Dalji tok reakcije zavisi od količine otpuštene $\text{Si}(\text{OH})_4$, što je karakteristika primenjenog silikatnog nosača (specifične površine nosača) i uslova pri kojima se odigrava DP (DP vreme). Dva granična slučaja koja se uzimaju u razmatranje su: (i) nosač male specifične površine, i (ii) nosač velike specifične površine. Rastvorljivost SiO_2 sa malom površinom je niska usled male brzine rastvaranja, što je posledica male međufazne granične površine. Mala količina $\text{Si}(\text{OH})_4$ ($\text{DP}_{\text{vreme}} < 4$ h) minimizira Si-O-Ni heterokondenzaciju, usmeravajući tok prema glavnoj reakciji olacije između $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ kompleksa (korak 9). Dalja polimerizacija i formiranje brucitnog sloja $\text{Ni}(\text{II})$ (korak 10), i rast brucitnog sloja Ni^{2+} dovodi do precipitacije nikl hidroksida na nosaču. Prelaz $\text{Ni}(\text{OH})_2$ u 1:1 nikl hidrosilikat⁵⁷ ($\text{DP}_{\text{vreme}} \geq 4$ h) verovatno nastaje mehanizmom $\text{Ni}(\text{OH})_2$ depolimerizacija/ Ni-O-Si heterokondenzacija/polimerizacija. S druge strane, kada je površina nosača velika, rastvaranje SiO_2 je kinetički favorizovano usled velike međufazne površine, što rezultira u otpuštanju dovoljno velike količine $\text{Si}(\text{OH})_4$ za reakciju sa kompleksima nikla u rastvoru heterokondenzacijom i formiranje Si-O-Ni monomera (korak 7). Polimerizacijom (korak 8) se obrazuje sloj 1:1 nikl hidrosilikata na brucitnom sloju vezanom za površinu nosača (slika 2.15) koji raste sa DP vremenom. Pretpostavka da sloj 1:1 nikl hidrosilikata koji raste iz brucitnog sloja vezanog za površinu nosača (korak 4) predstavlja centar nukleacije za rast $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ili 1:1 nikl hidrosilikata u skladu je sa objavljenim literaturnim podacima. Tsvetsov i sar. [99] su pokazali da se Co hidrosilikati stvaraju reakcijom jonske izmene metala sa površinskim silanolnim grupama. Za slučaj glinenih nosača utvrđeno je da se precipitirati $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ravnomerno raspoređuju na površini nosača koji imaju dobar kapacitet katjonske izmene [100]. Štaviše, Roos i sar. [101] su proučavajući DP Ni^{2+} na nosaču od kvarca i SiO_2 utvrdili da prijanjanje DP Ni^{2+} zavisi od stanja hidrosilacije nosača. Hermans i Geus [76], kao i Coenen [50] su sugerisali da se u DP Ni/SiO_2 uzorcima nalazi najmanje jedan sloj 1:1 nikl hidrosilikata pričvršćen za međufaznu površinu SiO_2 i $\text{Ni}(\text{OH})_2$ i da se epitaksijalni rast $\text{Ni}(\text{OH})_2$ može odigrati i na nikl silikatima [50].

2.2.3.2.3. Mehanizam obrazovanja metalnih čestica postupkom redukcije (DP)

Imajući u vidu prethodna detaljna razmatranja mehanizama depozicione precipitacije Ni^{2+} faze na SiO_2 nosaču jasno je da će pri redukciji doći do formiranja metalnih čestica nano veličine manjih od 10 nm. Ova veličina ne bi trebala da znatnije odstupa ako se uzme u obzir relativno visoka otpornost NiO i Ni^0 na sinterovanje [96]. Burattin i sar. [102] su dali genezu stvaranja malih metalnih čestica koje su otporne na sinterovanje (slika 2.17) na osnovu detaljnog i sistematskog proučavanja DP Ni/SiO_2 sistema [95, 96], navodeći jaku interakciju između nikla i SiO_2 kao osnovni razlog koji vodi formiranja malih Ni čestica.

⁵⁷ Nastajanje 1:1 Ni hidrosilikata je termodinamički favorizovano u odnosu na $\text{Ni}(\text{OH})_2$; $\Delta G_f^\circ(1:1 \text{ nikl hidrosilikat}) = -2887 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G_f^\circ[\text{Ni}(\text{OH})_2] = -7824 \text{ kJ mol}^{-1}$; 1:1 Ni hidrosilikat je kinetički favorizovan u odnosu na $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ali je ograničen količinom $\text{Si}(\text{OH})_4$ u rastvoru; stvaranje 2:1 nikl hidrosilikata je termodinamički favorizovano u odnosu na 1:1 nikl hidrosilikat, ali je kinetika u obrnutom redu.



Slika 2.17. Obrazovanje malih čestica metala visoko otpornih na sinterovanje u sistemima DP Ni/SiO₂ [102].

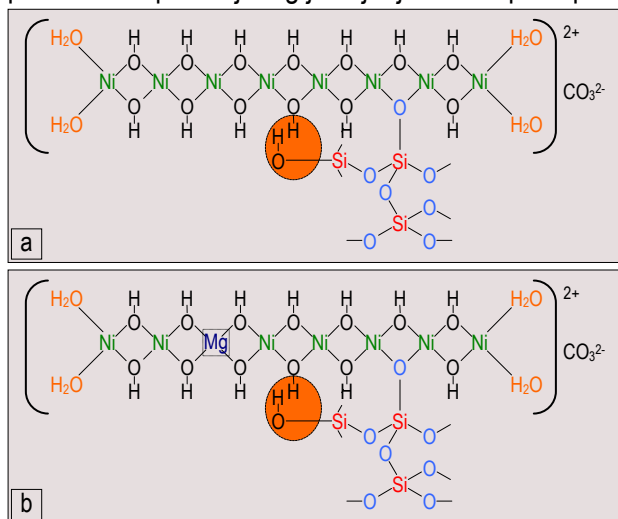
2.2.3.3. Interakcija nosača i aktivnog metala

Proučavanje interakcije između metalnih čestica i oksidnih nosača (SiO₂, γ-Al₂O₃, TiO₂) je od presudnog značaja u heterogenoj katalizi s obzirom da obim i priroda interakcije između metala i nosača u velikoj meri određuju katalitičku aktivnost i selektivnost [103-105]. Poznato je da metali na oksidnim nosačima koji se lako redukuju (TiO₂) [106, 107] ispoljavaju jaku metal-nosač interakciju. Oksidni nosači koji se teško redukuju smatraju se relativno inertnim. U određenim slučajevima (npr. izlaganjem katalizatora na visokim temperaturama) SiO₂ nosači mogu stupiti u interakciju sa metalnim česticama katalizatora [108-110].

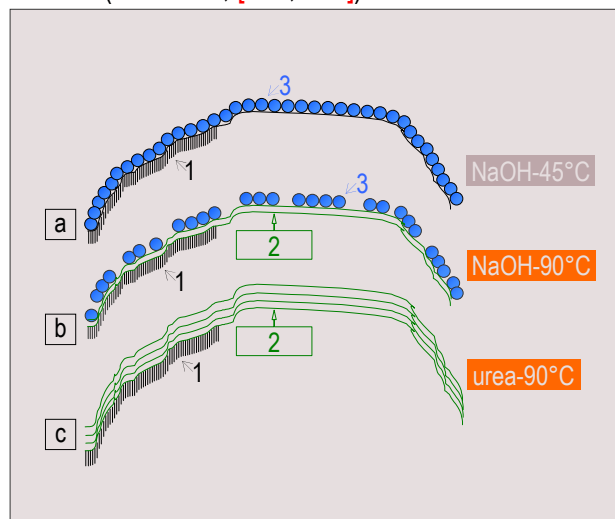
Prema prirodi interakcije između nosača i aktivnog metala razlikuju se tri osnovna slučaja:

- A** Nosač je inertan i koristi se za dispergovanje čestica metala na njegovoj površini.
- B** Nosač je u interakciji sa aktivnim metalom. U ovom slučaju nosač ne mora imati katalitičku ulogu. Kada se metal nanese na "aktivan" nosač može doći do poboljšanja njegove disperznosti i stabilizacije, što je posledica specifičnog stanja metala koji se na određeni način vezuje za površinu nosača.
- C** Nosač ima katalitičku aktivnost (priprema tehnikom kompetitivne adsorpcije - hromatografija).

Depoziciono precipitaciona metoda sinteze Ni katalizatora na SiO₂ nosačima predstavlja postupak koji može dovesti do formiranja metalnih silikata [52, 65, 111-113] hemijskom reakcijom između SiO₂ nosača i prekursora upotrebljenog jedinjenja nikla u postupku sinteze⁵⁸ (slika 2.18, [114, 115]).



Slika 2.18. Interakcija metalnog kompleksa i SiO₂ nosača: **a**) Ni/SiO₂ prekursor [114]; **b**) Mg-Ni/SiO₂ prekursor [115].



Slika 2.19. Uticaj uslova sinteze katalizatora na metal-nosač interakciju: 1. SiO₂ nosač; 2. hidrosilikat metala; 3. metal [52].

⁵⁸ U baznoj sredini u prisustvu Na₂CO₃ nikl precipituje u obliku polimerizovanog kompleksa baznog nikla karbonata. Stepem polimerizacije zavisi od temperature i pH vrednosti rastvora koji određuju odnos hidroksidnih i karbonatnih anjona u polimernom kompleksu (OH⁻/CO₃²⁻) [114]. Na visokoj pH vrednosti (≈ 9) i

visokim temperaturama (90-98°C) [115] dolazi do rastvaranja SiO₂ i prelaska u silicijumovu kiselinu koja polimerizuje dajući HO-Si(OH)₂-Si(OH)₂-OH veze [116]. Reakcija između Ni-OH fragmenata baznog karbonatnog kompleksa i Si-OH fragmenata polimerizovane silicijumove kiseline dovodi do

obrazovanja visoko-porozne umrežene strukture u kojoj je Ni povezan sa -Si- preko kiseoničnih mostova -Si-O-Ni- (nikl hidrosilikatne vrste).

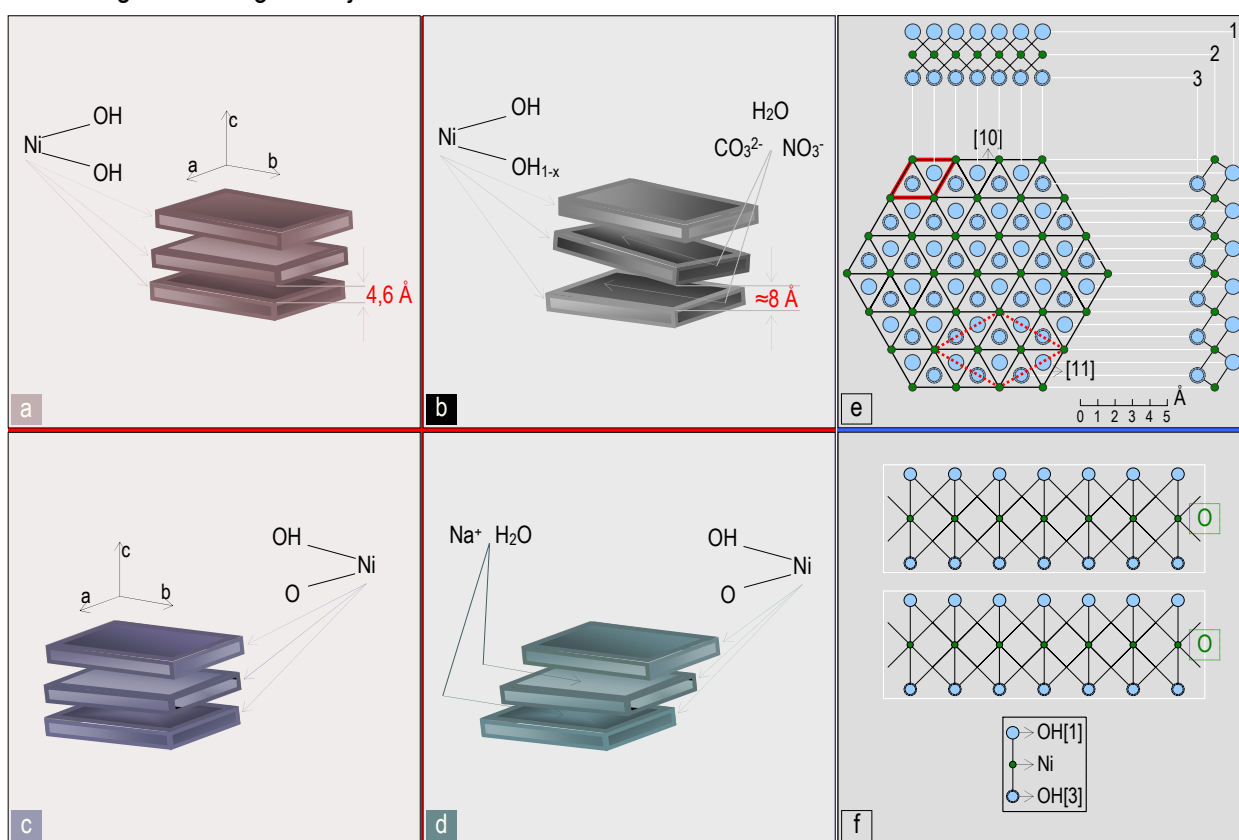
Odsustvo odvojene faze baznog magnezijum karbonata u Mg-Ni/SiO₂ prekursoru dokazano TGA/DTG rezultatima [115] objašnjava se izomorfom zamenom Ni jona magnezijumom u umreženoj strukturi (slika 2.18b) usled veoma bliskih jonskih radijusa Mg (0,69 Å) i Ni (0,66 Å). Prisustvo magnezijuma u Mg-Ni/SiO₂

Stepen odigravanja hemijske reakcije između nosača i metala zavisi od reaktivnosti silikatnih vrsta sa kompleksima metala i može biti kontrolisan uslovima sinteze katalizatora [52, 85, 86] (slika 2.19).

2.2.3.3.1. Ni-SiO₂ interakcija - strukture obrazovanih jedinjenja

Prvo detaljnije ispitivanje sistema MeO-SiO₂-H₂O izvršili su Voorthuysen i Franzen [118]. Proučavajući termičkim i spektroskopskim metodama strukture i osobine jedinjenja formiranih za vreme sinteze Ni/SiO₂ katalizatora, autori su utvrdili da povišene temperature (> 90°C) i pH rastvora (> 9) favorizuju hemijsku reakciju između SiO₂ nosača i nikel soli, što vodi stvaranju nikel hidrosilikatnih struktura (xNiO-ySiO₂-zH₂O).

Ovi rezultati su potvrdili rezultate ispitivanja do kojih si došli de Lange i Visser [113b] kada su za vreme sinteze Ni/dijatomit katalizatora injekcionom DP metodom (ukapavanje alkalnog hidroksida ili karbonata u suspenziju nosača i nikel soli) otkrili da nastali precipitati ne sadrže smešu Ni hidroksida⁵⁹ (slika 2.20a-e) ili karbonata⁶⁰ i dijatomita, već hemijske vrste koje doprinose znatnom priraštaju površine i težoj redukciju formiranog katalitičkog materijala.



Slika 2.20. Strukture nikel hidroksida: **a** β -Ni(OH)₂ [96]; **b** α -Ni(OH)₂ [96]; **c** β -NiOOH [119]; **d** γ -NiOOH [119]; idealna struktura β -Ni(OH)₂ (projekcije bc ravni): **e** 1. OH na poziciji 1; 2. Ni; 3. OH na poziciji 3 [73]; **f** O - oktaedarska konfiguracija Ni.

prekursoru inhibira redukciju susjednih nikel atoma elektronskim efektom pomerajući gustinu elektrona u vezi -Ni-O-Mg- dalje od nikla [115], ali poboljšava termostabilnost nikla dejstvujući kao spacer (strukturni promotor) koji minimizuje sinterovanje sprečavanjem migracije Ni čestica na površini [117].

⁵⁹ Poznata su dva kristalna oblika nikel(II) hidroksida: β -Ni(OH)₂ i α -Ni(OH)₂; β -Ni(OH)₂ je nikel analogija magnezijum hidroksida (Mg(OH)₂ - brucitna struktura) sa parametrima heksagonalne kristalne rešetke a = 0,3126 nm i c = 0,4605 nm (JCPDS 14-117). Nerastvoran je u vodi ali se lako rastvara u mineralnim kiselinama; u etilendiaminu i amonijaku obrazuje amino komplekse. Na 230°C se razlaže na NiO i H₂O. Drugi oblik hemijske formule α -3Ni(OH)₂·2H₂O stabilan je u suvom stanju a nestabilan u vodi (α^* oblik hemijske formule α^* -3Ni(OH)₂·0,75H₂O je stabilan u vodi); α -Ni(OH)₂ je poznat pod nazivom turbostratični nikel hidroksid, a karakteriše ga narušena brucitna struktura i prostorno zarotirani slojevi duž c ose (parametri kristalne rešetke α -3Ni(OH)₂·2H₂O: a = 0,534 nm; c = 0,750 nm; JCPDS 22-444). Između dvodimenzionalnih slojeva nalaze se interkalirani molekuli vode i anjonske vrste (meduslojno rastojanje ≈ 0,8 nm za nitate i karbonate (slika 2.17b)). Na 150°C, α -oblik hidroksida gubi oko 30% težine usled delimičnog uklanjanja adsorbovane i interkalirane vode, dok termička obrada na 400°C dovodi do obrazovanja NiO odlaskom vode i hidroksidnih jona.

Trovalentni nikel hidroksidi su nestabilna jedinjenja nikla koja se mogu dobiti oksidacijom Ni(NO₃)₂ sa K₂S₂O₈ ili Br u rastvoru jake baze (KOH) na sobnoj temperaturi - β -Ni(III)OOH; γ -Ni(III)OOH se dobija iz β -oblika njegovim starenjem ili oksidacijom u zagrejanom koncentrovanom rastvoru KOH.

⁶⁰ Iz starije literature [120d] je poznato da postoji naglašena strukturna sličnost između hidroksida i baznih soli nikla. Obe klase jedinjenja obrazuju slojevite strukture sa jakim vezama unutar slojeva, slabim vezama između slojeva i vrlo često nesavršenim (nesređeni i nepotpuno razvijeni) slojevima. Kristalna struktura nikel hidroksida je tipa CdI₂, u kojoj je heksagonalno upakovani sloj nikel jona okružen između dva heksagonalna sloja hidroksidnih jona. Strukture baznih soli izvedene su iz hidroksidne strukture delimičnom zamenom hidroksidnih jona drugim anjonima. Rastojanja u pravcu c-ose vertikalna na ravan slojevite rešetke se povećavaju zamenom anjona, dok rastojanja u ravni sloja ostaju praktično nepromenjena. Ovakva zamena dalje smanjuje jačinu veze između individualnih slojeva povećavajući neuređenost površina, što ima veliki značaj za dobijanje velikih specifičnih površina. Ovo je jedan od razloga za upotrebu karbonatnog anjona u svojstvu precipitanta. Specijalan slučaj nastaje zamenom anjona u silikatima. Budući da je SiO₂ izgrađen od SiO₄ tetraedara, međusobno povezanih atomima kiseonika, zamena hidroksilnog jona u hidroksidnoj strukturi atomom kiseonika stvara dvodimenzionalnu SiO₂ mrežu.

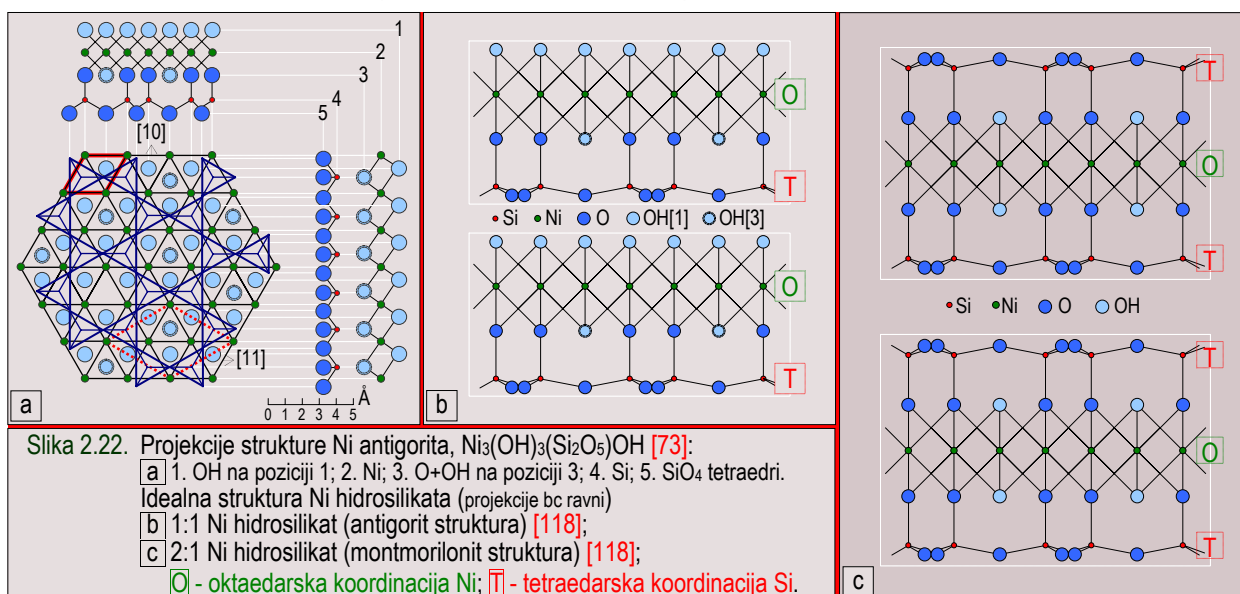
Nastala jedinjenja su nesređene kristalne strukture sa slabim stepenom kristaličnosti i predstavljaju niki analogije magnezijum hidrosilikata⁶¹. Idealne strukture ovih jedinjenja mogu se dobiti samo pogodnom obradom (duža hidrotermalna obrada ili zagrevanje razblaženim rastvorom alkalija iznad 200°C) i identične su mineralnim glinama sa dvovalentnim jonima. Ove strukture su izvedene iz slojevite strukture brucitnog tipa - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - zamenom OH- grupa sa $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ grupama (slika 2.21).

| tip A: struktura hidroksida | tip B: struktura antigorita | tip C: struktura montmorilonita |
|--|---|--|
| $\begin{array}{c} (\text{OH})_3 \\ \parallel \\ \text{Me}_3 \\ \parallel \\ (\text{OH})_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} (\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_5 \\ \parallel \\ \text{Me}_3 \\ \parallel \\ (\text{OH})_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} (\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_5 \\ \parallel \\ \text{Me}_3 \\ \parallel \\ (\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_5 \end{array}$ |

Slika 2.21. Shematski prikaz formula hidroksidnih, antigoritnih i montmorilonitnih tipova struktura dvovalentnih metala [118].

Minerali nikla koji pripadaju 1:1 (tip B) i 2:1 (tip C) hidrosilikatima su poznati: garnierit (*garnierite*) ili niki antigorit⁶² i pimelit (*pimelite*) ili niki montmorilonit⁶³.

Slojevi u 1:1 Ni hidrosilikatu, hemijske formule $\text{Si}_2\text{Ni}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$ u sređenom kristalografskom obliku, su brucitnog tipa i sadrže Ni^{2+} jone (oktaedarska koordinacija Ni) povezane sa SiO_4^{2-} jonima (tetraedarska koordinacija Si), (slika 2.22a i b). Kod 2:1 Ni hidrosilikata, hemijske formule $\text{Si}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ kada je dobro kristalisan, struktura je isto brucitnog tipa sa Ni^{2+} jonima (oktaedarska koordinacija Ni) u sendviču između SiO_4^{2-} jona (tetraedarska koordinacija Si), (slika 2.22c). U osnovi, Ni hidrosilikati se stvaraju na površini SiO_2 nosača⁶⁴ zamenom dve na svake tri hidroksilne grupe sa jedne strane (Ni antigorit struktura) ili sa obe strane dvodimenzionalnih ravni (Ni montmorilonit struktura) $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ grupama [121].



Dvodimenzionalne strukture 1:1 i 2:1 Ni hidrosilikata nastale interakcijom između polimerizovanih baznih kompleksa Ni^{2+} vrsta i silikatnih anjonskih vrsta imaju veliki uticaj na redukcione karakteristike prekursora katalizatora [102, 121].

2.2.3.3.2. Redukcija niki hidrosilikata

Niki katalizatori na SiO_2 nosačima se teže redukuju u odnosu na niki jedinjenja u masivnoj formi (hidroksidi, karbonati, formijati ili okasalati) koja se mogu lako i potpuno redukovati na temperaturama ispod 300°C [50]. Za potpunu redukciju DP Ni/ SiO_2 prekursora katalizatora neophodne su visoke temperature (> 800°C) koje omogućuju razgradnju termički najstabilnijih Ni hidrosilikata i njihovo prevođenje u niki oksid koji se lako redukuje [122].

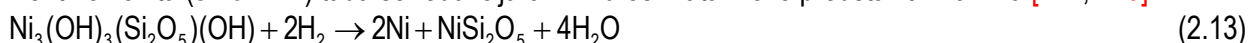
⁶¹ Poznato je da se magnezijum hidrosilikati ne dobijaju samo homogenim reakcijama u rastvoru (reakcija između rastvorljivih magnezijum soli i rastvora silikata pod različitim uslovima), već se mogu dobiti i heterogenom hemijskom reakcijom smeša silikagela i magnezijum hidroksida (ili magnezijum oksida i vode).

⁶² U literaturi se koriste različita imena za 1:1 Ni hidrosilikat u zavisnosti od oblika dvodimenzionalnih slojeva; kada su slojevi planarni upotrebljavaju se sledeća imena: Ni *serpentine*, Ni *lizardite*, Ni *nepouite*; slojevi rascapani: Ni *antigorite*; slojevi cilindričnog oblika: Ni *chrysotile*.

⁶³ Za 2:1 Ni hidrosilikate se još koriste nazivi Ni *montmorillonite*, Ni *talci* i Ni *willemseite*.

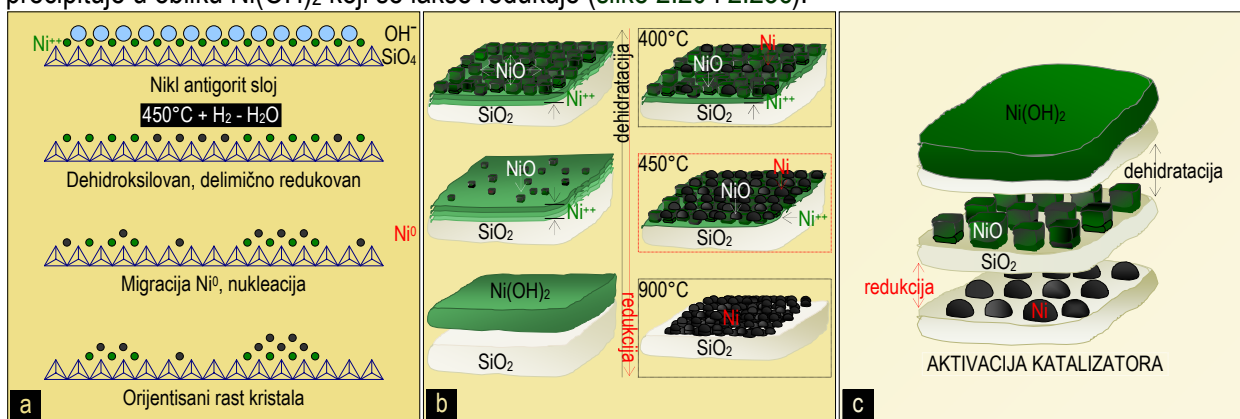
⁶⁴ Površina SiO_2 nosača omogućuje interakciju sa prekursorom metala koja se ostvaruje na aktivnim centrima nosača preko različitih tipova hidroksilnih grupa (izolovanih - baznih, geminalnih - neutralnih i vicinalnih - kiselih OH grupa) i koordinativno nezasićenih metalnih centara (Lewisovi kiselici centri) [65].

Glavni razlog za mnogo težu redukciju prekursora katalizatora je međusobna jaka interakcija između niki jedinjenja i SiO₂ nosača koja dovodi do stvaranja niki hidrosilikata [50, 86, 96, 102, 111-115, 118, 121, 123]. Ukoliko se pretpostavi da su niki hidrosilikati prisutni u obliku postuliranih tipova Ni antigorita i Ni montmorilonita (slika 2.21) tada se redukcija ovih hidrosilikata može predstaviti izrazima [121, 123]:



S obzirom da se obe forme niki hidrosilikata ne mogu redukovati na temperaturama nižim od 600°C (Poglavlje 5.2.5.1.2), kao i da su temperature redukcije između 400° i 450°C najfunkcionalnije [50] (dobro definišu stanje katalizatora bez obzira na nekompletnu redukciju) sa aspekta katalitičkih osobina u reakcijama hidrogenizacije biljnih ulja, stepen redukcije ili mera sposobnosti redukcije prekursora uglavnom zavisi od distribucije ova dva oblika hidrosilikata prisutnih u prekursorima katalizatora. Jednostavnom analizom⁶⁵ izraza 2.13 i 2.14 može se konstatovati da za prekursor sa sadržajem nikla < 30 mas.% [123] stepen redukcije varira u zavisnosti od odnosa antigorit/montmorilonit između 33% (montmorilonit tip) i 67% (antigorit tip).

Stepen redukcije DP prekursora sa većim sadržajem nikla (> 30 mas.%) je veći s obzirom da niki u višku precipituje u obliku Ni(OH)₂ koji se lakše redukuje (slike 2.20 i 2.23c).



Slika 2.23. Shematski prikaz strukturnih promena za vreme redukcije DP Ni/SiO₂ katalizatora: **a** Ni antigorit [70]; **b** hemijski interaktivni model sa stvaranjem Ni⁺⁺ faze; **c** reduktivna aktivacija katalizatora sa visokim sadržajem nikla [70].

Slika 2.23a-c ilustruje strukturne promene koje se dešavaju za vreme aktivacije redukcijom DP Ni/SiO₂ prekursora sa visokim sadržajem nikla. Posle eliminacije hidroksilnog sloja epitaksijalno vezanog za sloj Ni antigorita⁶⁶, započinje postepena redukcija nikla do metalnog stanja (Ni⁰). Nastajanje Ni⁰ jona dozvoljava, njihovu migraciju pod pretpostavkom da dolazi do fizičke adsorpcije, što dovodi do obrazovanja Ni klastera mehanizmom čestične migracije. Neredukovani sloj niki antigorita može se smatrati centrom nukleacije orijentisanog, epitaksijalnog rasta kristala nikla⁶⁷ (slika 2.23a).

Literatura

- [1] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 101st ed., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, p. 1334 (1995); ISBN: 3-11-012641-9.
- [2] (a) G. Cecchi, J. Castano, E. Ucciani, "Noble metal catalysis in lipid chemistry. I. Hydrogenation of soybean oil catalyzed by supported noble metals" - "Catalyse par les métaux précieux en lipochimie. I: hydrogénation de l'huile de soja catalysée par les métaux précieux supportés (Fr)", Rev. Fr. Corps Gras, 26(10), 391-397 (1979). (b) G. Cecchi, J. Castano, E. Ucciani, "Noble metal catalysis in lipid chemistry. II. Hydrogenation of the new rapeseed oil catalyzed by supported precious metals", Rev. Fr. Corps Gras, 27(8-9), 387-392 (1980). (c) K. Belkacemi, A. Boulmerka, J. Arul, S. Hamoudi, "Hydrogenation of Vegetable Oils with Minimum trans and Saturated Fatty Acid Formation Over a New Generation of Pd-catalyst", Top. Catal., 37(2-4), 113-120 (2006). (d) K. Belkacemi, A. Boulmerka, S. Hamoudi, J. Arul, "Activity and Selectivity of Novel Structured Pd-Catalysts: Kinetics Modeling of Vegetable Oils Hydrogenation", Int. J. Chem. Reactor Eng., 3, A50 1-25 (2005), <http://www.bepress.com/ijcre/vol3/A59>.

⁶⁵ Za preciznije izračunavanje stepena redukcije neophodno je uzeti u obzir i nastajanje drugih niki silikata, kao i delimičnu redukciju niki hidrosilikata (T < 600°C).

⁶⁶ Reziidualni antigorit (trouglovi na slici 2.23a) služi kao vezivni sloj (glue Ni⁺⁺) između metalnog nikla (okrugli simboli) i SiO₂ nosača (SiO₄ - tetraedri). Za vezivnu ulogu neredukovanih hidrosilikata antigorit i montmorilonit tipa postoje i drugi dodatni argumenti koji uzimaju u obzir: (a) međuatomsko Ni-Ni rastojanje (manje kod metala nego kod antigorita); (b) identičnu kristalnu strukturu niki hidroksida, niki antigorita i niki montmorilonita sa heksagonalnim rasporedom atoma nikla u oktaedarskom okruženju; (c) obrnutu proporcionalnost između veličine Ni kristalita i frakcije nikla prisutne u redukovanom katalizatoru u formi hidrosilikata [70], što je potvrda inhibirajućeg efekta hidrosilikata na sinterovanje čestica nikla.

⁶⁷ Fazni sastav pasiviziranih katalizatora određen kvantitativnom XRD analizom [70, 73] je pokazao da sadržaj nikla koji je obračunat na osnovu intenziteta linija za fcc niki (metalni Ni), niki oksid (NiO) i Ni antigorit [Ni₃(OH)₃Si₂O₅(OH)] malo odstupa od ukupnog sadržaja nikla koji je dobijen kvantitativnom hemijskom analizom. Istovremeno je utvrđeno da je sadržaj kristalnog metalnog nikla (XRD analiza) jednak sadržaju Ni⁰ (hemijaska analiza) na osnovu čega se može zaključiti da redukovani katalizator ne sadrži amorfni metalni niki.

- [3] (a) E. Ucciani, G. Mallet, G. Cecchi, J. Castano, C. Dimitriades, "Etude de la sélectivité de l'hydrogénation des esters linoléique et linoléique par des systèmes catalytiques homogènes du type ziegler", Activation sélective en chimie organique, DGRST-76-70-343, Publisher, Inst. Corps Gras, Paris France (Monographie) (1977). (b) Y. Kitayama, M. Muraoka, M. Takahashi, T. Kodama, E. Takahashi, M. Okamura, "Catalytic Hydrogenation of Linoleic Acid over Platinum-Group Metals Supported on Alumina", J. Am. Oil Chem. Soc., 74(5), 525-529 (1997). (c) K.J. Moulton, R.E. Beal, E.L. Griffin, "Hydrogenation of Soybean Oil with Copper Catalysts Containing Small Amounts of Nickel Catalysts", J. Am. Oil Chem. Soc., 50(11), 450-454 (1973).
- [4] G. Cecchi, J. Castano, E. Ucciani, "Comparison of some catalysts in the selective hydrogenation of the new rape seed oil", Rev. Fr. Corps Gras, 27(10), 443-447 (1980); ISSN: 0035-3000.
- [5] C. Okkerse, A. de Jonge, J.W.E. Coenen, A. Rozendaal, "Selective hydrogenation of soybean oil in the presence of copper catalysts" J. Am. Oil Chem. Soc., 44(2), 152-156 (1967).
- [6] L.E. Johansson, "Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils: IV. Copper on silica gel, phase composition and preparation", J. Am. Oil Chem. Soc., 57(1), 16-22 (1980).
- [7] S. Koritala, "Selective hydrogenation of soybean oil: XI. Trialkyl silane-activated copper catalysts", J. Am. Oil Chem. Soc., 58(6), 701-702 (1981).
- [8] K.J. Moulton, W.F. Kwolek, "Continuous hydrogenation of soybean oil in a trickle-bed reactor with copper catalyst", J. Am. Oil Chem. Soc., 59(8), 333-337 (1982).
- [9] L. Caceres, L.L. Diosady, W.F. Graydon, L.J. Rubin, "Supported gold catalysis in the hydrogenation of canola oil", J. Am. Oil Chem. Soc., 62(5), 906-910 (1985).
- [10] V.J. Lefebvre, J. Baltès, "Nickel/Silber - Hydrierkatalysatoren und ihre Verwendung zur selektiven Härtung von Fetten", Fette Seifen Anstrichm., 77(2), 125-131 (1975).
- [11] L.E. Johansson, S.T. Lundin, "Copper catalysts in the selective hydrogenation of soybean and rapeseed oils: I. The activity of the copper chromite catalyst", J. Am. Oil Chem. Soc., 56(12), 974-980 (1979).
- [12] E. Szukalska, B. Drozdowski, "Selective hydrogenation of rapeseed oils with copper-chromite catalyst: Influence of erucic acids", J. Am. Oil Chem. Soc., 59(3), 134-139 (1982).
- [13] J.D. Ray, "Behavior of hydrogenation catalysts. I. Hydrogenation of soybean oil with palladium", J. Am. Oil Chem. Soc., 62(8), 1213-1217 (1985).
- [14] N. Hsu, L.L. Diosady, L.J. Rubin, "Catalytic behavior of palladium in the hydrogenation of edible oils II. Geometrical and positional isomerization characteristics", J. Am. Oil Chem. Soc., 63(8), 1036-1042 (1986).
- [15] V.I. Savchenko, I.A. Makaryan, "Palladium Catalyst for the Production of Pure Margarine", Platinum Metals Rev., 43(2), 74-82 (1999).
- [16] Th. Wolkenstein, "The Electron Theory of Catalysis on Semiconductors", in: D.D. Eley, P.W. Selwood, P.B. Weisz (Eds), Adv. Catal., vol. XII, Academic Press, New York, 189-264 (1960).
- [17] S.Z. Roginskii, I.I. Tretyakov, A.B. Shekhter, "Changes in metallic surfaces produced by chemical processes and by heating", Dokl. Akad. Nauk SSSR, 91, 1167-1169 (1953).
- [18] (a) E.K. Rideal, O.H. Wansbrough-Jones, "An Investigation of the Combustion of Platinum", Proc. Roy. Soc., A123(791), 202-216 (1929); (b) E.K. Rideal, F. Sweett, "The Chemisorption of Hydrogen on Nickel", Proc. Roy. Soc., A257(1290), 291-301 (1960).
- [19] J.E. Nyrop, *A Treatise on the Catalytic Action of Surfaces*, Levin and Munksgaard, Copenhagen pp. 1-75 (1934).
- [20] A. Couper, D.D. Eley, "The parahydrogen conversion on palladium-gold alloys", Discuss. Faraday Soc., 8, 172-184 (1950).
- [21] D.A. Dowden, "Catalytic Activity of Nickel - Theoretical Aspects", Ind. Eng. Chem., 44(5), 977-985 (1952).
- [22] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry", 3rd Edition, Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
- [23] (a) M. McD. Baker, G.I. Jenkins, "The Electronic Factor in Heterogeneous Catalysis", in: W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, E.K. Rideal (Eds), Adv. Catal., vol. VII, Academic Press, New York, 1-45 (1955). (b) G. Parravano, M. Boudart, "Chemisorption and Catalysis on Oxide Semiconductors", in: W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, E.K. Rideal (Eds), Adv. Catal., vol. VII, Academic Press, New York, 47-74 (1955). (c) R. Suhrmann, "Electronic Interaction between Metallic Catalysts and Chemisorbed Molecules", in: W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, E.K. Rideal (Eds), Adv. Catal., vol. VII, Academic Press, New York, 303-352 (1955). (d) Z. Knor, "Chemisorption Complexes and their Role in Catalytic Reactions on Transition Metals", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), Adv. Catal., vol. 22, Academic Press, New York, 51-73 (1972).
- [24] (a) B.M.W. Trapnell, "The Activities of Evaporated Metal Films in Gas Chemisorption", Proc. Roy. Soc., A218(1135), 566-577 (1953). (b) B.M.W. Trapnell, "Paraffin sorption on clean metals. Part 1. - The behaviour of different metals towards CH₄ and C₂H₆", Trans. Faraday Soc., 52, 1618-1622 (1956).
- [25] (a) H.A. Галактионова, "Водород в металлах", издательство Металлургия, Москва с. 303 (1976); (b) J.W. Hanneken, "Hydrogen in metals and other materials: a comprehensive reference to books, bibliographies, workshops and conferences", Int. J. Hydrogen Energy, vol. 24(10) 1005-1026 (1999).
- [26] В.М. Малышев, Д.В. Румянцев, "Серебро", издательство Металлургия, Москва (1976).
- [27] T.W. Hickmott, G. Ehrlich, "Structure-sensitive chemisorption: The mechanism of desorption from tungsten", Phys. Chem. Solids, 5(1-2), 47-77 (1958).
- [28] J. Pritchard, F.C. Tompkins, "Surface potential measurements. The adsorption of hydrogen by group 1B metals", Trans. Faraday Soc., 56, 540-550 (1960).
- [29] T.W. Swaddle, "Inorganic Chemistry: An Industrial and Environmental Perspective", Academic Press, 2nd Edition, New York (1997).
- [30] G.C. Bond, P.B. Wells, "The Mechanism of the Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Transition Metal Catalysts", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), Adv. Catal., vol. 15, Academic Press, New York, 91-226 (1964).
- [31] J.L. Garnett, W.A. Sollich-Baumgartner, "The π Complex Adsorption in Hydrogen Exchange on Group VIII Transition Metal Catalysts", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), Adv. Catal., vol. 16, Academic Press, New York, 95-121 (1966).

- [32] (a) A.A. Balandin, "Multiplet Theory of Catalysis. Structural Factors in Catalysis", *Russ. Chem. Rev.*, 31(11), 589-614 (1962); (b) A.A. Balandin, "Modern State of the Multiplet Theory of Heterogeneous Catalysis", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), *Adv. Catal.*, vol. 19, Academic Press, New York, 1-210 (1969).
- [33] T. Kwan, "Some General Aspects of Chemisorption and Catalysis", in: W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, E.K. Rideal (Eds), *Adv. Catal.*, vol. VI, Academic Press, New York, 67-123 (1954).
- [34] A.T. Gwathmey, R.E. Cunningham, "The Influence of Crystal Face in Catalysis", in: D.D. Eley, W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky (Eds), *Adv. Catal.*, vol. X, Academic Press, New York, 57-95 (1958).
- [35] H.E. Farnsworth, "The Clean Single-Crystal-Surface Approach to Surface Reactions", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), *Adv. Catal.*, vol. 15, Academic Press, New York, 31-63 (1964).
- [36] D.W. Goodman, "Catalytic studies with metal single crystals", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 37, 425-457 (1986).
- [37] L.F. Albright, M.M. Win, J.M. Woods, "Hydrogenation of cottonseed oil with reused catalyst", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42(6), 556-560 (1965).
- [38] J.W.E. Coenen, "Hydrogenation of Edible Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53(6), 382-389 (1976).
- [39] D.V. Okonek, "Nickel-Sulfur Catalysts For Edible Oil Hydrogenation", in: R.C. Haster (Ed.), *Hydrogenation: Proc. AOCS Colloquium*, AOCS Press, Champaign Ill (1987).
- [40] M. Raney, "Method of preparing catalytic material", U.S. Patent 1,563,587 (1925).
- [41] M. Raney, "Method of producing finely-divided nickel", U.S. Patent 1,628,190 (1927).
- [42] M. Raney, "Method of preparing catalytic material", U.S. Patent 1,915,473 (1933).
- [43] M. Raney, "Catalysts from Alloys", *Ind. Eng. Chem.*, 32(9), 1199-1203 (1940).
- [44] K.D. Mukherjee, I. Kiewitt, M. Kiewitt, "Stationary catalysts for the continuous hydrogenation of fats", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52(8), 282-288 (1975).
- [45] P. Sabatier, "How I have been led to the direct hydrogenation method by metallic catalysts", *Ind. Eng. Chem.*, 18(10), 1005-1008 (1926).
- [46] T. Sasa, "Hydrogenation of organic compounds with the nickel catalyst obtained from nickel formate. I. Preparation of the catalyst and hydrogenation of phenol", *J. Soc. Org. Synthetic Chem. Jpn*, 11, 463-466 (1953).
- [47] G.C. Bond (Laboratory GB-1, J. C. Védrine (Laboratory F-3), "Origins and objectives", *Catal. Today*, 20(1), 1-6 (1994).
- [48] G.C. Bond, R.R. Rajaram, R. Yahya, "Studies on ruthenium catalysts part 3. Effects of type of support, method of preparation and conditions of use of Ru/TiO₂ catalysts on their behaviour in n-butane hydrogenolysis", *J. Mol. Catal.*, 69(3), 359-381 (1991).
- [49] J.W.E. Coenen, "Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1: I. Background, Aims, Organization and Outline", *Appl. Catal.*, 54(1), 59-63 (1989).
- [50] J.W.E. Coenen, "Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1: II. Chemical Aspects: Precipitation, Reduction and Chemical Analysis", *Appl. Catal.*, 54(1), 65-78 (1989).
- [51] J.W.E. Coenen, "Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1: III. Investigations of catalyst structure", *Appl. Catal.*, 75(1), 193-223 (1991).
- [52] J.W. Geus, "Production and Thermal Pretreatment of Supported Catalysts", in: G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Eds), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 16, Preparation of Catalysts III, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Proc. 3rd Int. Symp., Louvain-la-Neuve, Elsevier Amsterdam, pp. 1-33 (1983).
- [53] J.H. Sinfelt, P.J. Lucchesi, "Kinetic Evidence for the Migration of Reactive Intermediates in Surface Catalysis", *J. Am. Chem. Soc.*, 85(21), 3365-3367 (1963).
- [54] J.E. Germain, "Support effects and bifunctional catalysts", *Bull. Soc. Chim. France*, 23(1), 22-9 (1966).
- [55] M. Boudart, "Catalysis by Supported Metals", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), *Adv. Catal.*, vol. 20, Academic Press, New York, 153-166 (1969).
- [56] B. Coq, F. Figueras, "Structure-activity relationships in catalysis by metals: some aspects of particle size, bimetallic and supports effects", *Coord. Chem. Rev.*, 178-180, Part 2, 1753-1783 (1998).
- [57] G.M. Pajonk, S.J. Teichner, "Carrier effect on hydrogenation properties of metals", in: L. Červený (Ed.), *Catalytic Hydrogenation*, vol. 27, Elsevier, Amsterdam, pp. 277-311 (1986).
- [58] A.Yu. Stakheev, L.M. Kustov, "Effect of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s", *Appl. Catal.*, A: General, 188(1-2), 3-35 (1999).
- [59] B.K. Min, A.K. Santra, D.W. Goodman, "Understanding silica-supported metal catalysts: Pd/silica as a case study", *Catal. Today*, 85 (2-4), 113-124 (2003).
- [60] M. Gabrovska, J. Krstić, R. Edreva-Kardjieva, M. Stanković, D. Jovanović, "The influence of the support on the properties of nickel catalysts for edible oil hydrogenation", *Appl. Catal.*, A: General, 299, 73-83 (2006).
- [61] T.A. Dorling, R.L. Moss, "The structure and activity of supported metal catalysts: I. Crystallite size and specific activity for benzene hydrogenation of platinum/silica catalysts", *J. Catal.*, 5(1), 111-115 (1966).
- [62] M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C.G. Harkins, "On the specific activity of platinum catalysts", *J. Catal.*, 6(1), 92-99 (1966).
- [63] J.L. Carter, J.A. Cusumano, J.H. Sinfelt, "Catalysis over Supported Metals. V. The Effect of Crystallite Size on the Catalytic Activity of Nickel", *J. Phys. Chem.*, 70(7), 2257-2263 (1966).
- [64] W.F. Taylor, "The relative specific activity for benzene hydrogenation of some supported group VIII metals", *J. Catal.*, 9(2), 99-103 (1967).
- [65] J.W. Geus, J.A.R. van Veen, "Preparation of Supported Catalysts", in: R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill, (Eds), B. Delmon, J.T. Yates (Advisory Eds), *Stud. Surf. Sci. Catal.* vol. 123, Catalysis: An Integrated Approach, Second, revised and enlarged edition, Elsevier Amsterdam, pp. 459-485 (2000).
- [66] P. Desai, J.T. Richardson, "Support effects during sintering of nickel catalysts", in: B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 6, Catalyst Deactivation, Elsevier, Amsterdam, pp. 149-158 (1980).
- [67] B.K. Hodnett, B. Delmon, "Synergy in catalytic reactions involving hydrogen: possible role of surface-mobile species", in: *Studies in Surface Science and Catalysis 27, Catalytic Hydrogenation*, L. Červený (Ed.), Elsevier, Amsterdam, Chapter 2, pp. 53-78 (1986).
- [68] A.B. Stiles, in: "Catalyst Supports and Supported Catalysts" Chapter 4, p. 89, Butterworths Publishers, Boston (1987).

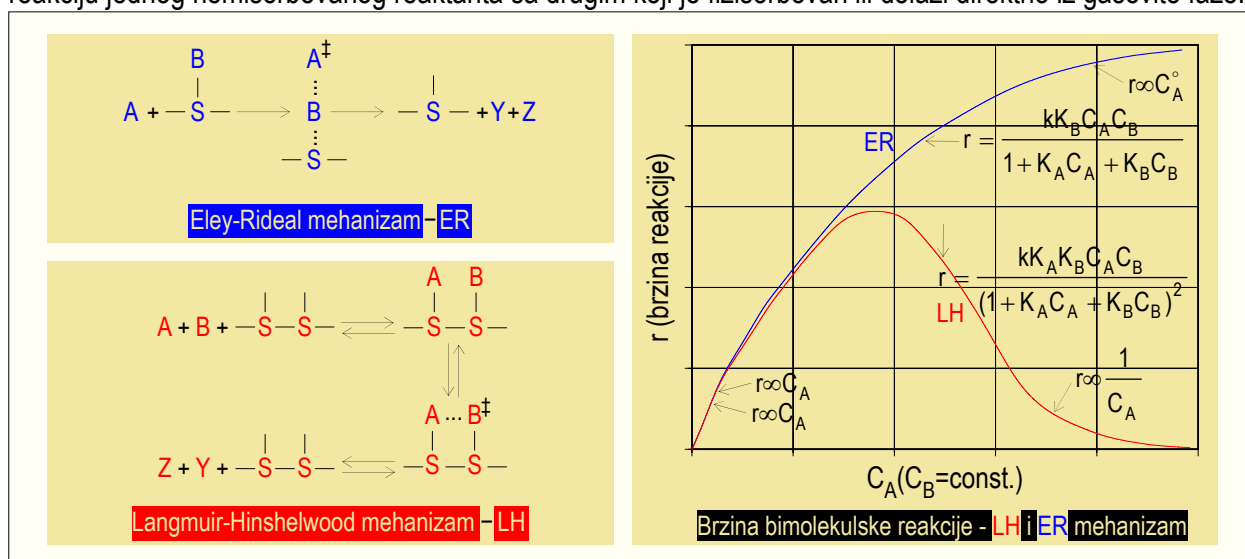
- [69] M.W. Balakos, E.E. Hernandez, "Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation", *Catal. Today*, 35, 415-425 (1997).
- [70] J.W.E. Coenen, "Catalytic hydrogenation of fatty oils", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 43-52 (1986).
- [71] (a) J.W.E. Coenen, H. Boerma, "Absorption der Reaktionspartner am Katalysator bei der Fetthydrierung", *Fette, Seifen, Anstrichm.* (Industrie-Verlag, ISBN ISSN: 0015-038X), 70(1) 8-14 (1968); doi: 10.1002/lipi.19680700104. (b) J.W.E. Coenen, H. Boerma, B.G. Linsen, B. de Vries, *Proc. Int. Congr. Catal.*, 3rd, Amsterdam, JI 20-25, 2: 1387 (1964), (Pub. 1965), 15EKA4, W.M.H. Sachtler, G.C.A. Schuit, P. Zwietering (Eds), vol. 2 North Holland. (c) J.W.E. Coenen, "The contribution of Chemistry to Food Supplies", *IUPAC Symp.*, Hamburg (1973), Butterworths, London (1974).
- [72] L.F. Albright, "Theory and Chemistry for the Hydrogenation of Fatty Oils", *Chemical Engineering, CE Refresher*, 197-202 (1967).
- [73] J.W.E. Coenen, B.G. Linsen, "Structure and Activity of Silica-Supported Nickel Catalysts", in: B.G. Linsen, J.M.H. Fortuin, C. Okkerse and J.J. Steggerda (Eds.), *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press, London and New York, p. 522 (1970).
- [74] J.W. Geus, "Proces for homogeneous deposition precipitation of metal compounds on support or carrier materials", *Dutch Patent Application* 6705,259, (1967), 6813,236, (1968), *U.S. Patent* 4,113,658, (1978).
- [75] J.A. van Dillen, J.W. Geus, L.A. Hermans, J. van der Meijden, "Production of Supported Copper and Nickel Catalysts by Deposition-Precipitation", in: G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (Eds.), *Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis*, London, 1976, The Chemical Society, pp. 677-685 (1977).
- [76] L.A.M. Hermans, J.W. Geus, "Interaction of Nickel Ions with Silica Supports during Deposition-Precipitation", in: B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet (Eds), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 3, Preparation of Catalysts II, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, *Proc. 2nd Int. Symp.*, Louvain-la-Neuve, Elsevier Amsterdam, pp. 113-130 (1979).
- [77] C.M. Lok, "Nickel/silica catalyst and the preparation and use thereof", *U.S. Patent* 5,112,792 (1992).
- [78] D.L. Wise, D.J. Trantolo (Eds), *Process Engineering for Pollution Control and Waste Minimization*; Marcel Dekker, New York (1994).
- [79] H.H. Willard, N.K. Tang, "A study of the Precipitation of Aluminum Basic Sulfate by Urea", *J. Am. Chem. Soc.*, 59(7), 1190-1196 (1937).
- [80] W.J. Blaedel, V.W. Meloche, "Elementary Quantitative Analysis: Theory and practice", 2nd ed., Harper & Row, New York, pp. 177-184, pp. 719-729 (1963).
- [81] P.F.S. Cartwright, E.J. Newman, D.W. Wilson, "Precipitation from homogeneous solution: A review", *Analyst*, 92(1100), 663-679 (1967).
- [82] W.H.R. Shaw, J.J. Bordeaux, "Decomposition of Urea in Aqueous Media", *J. Am. Chem. Soc.*, 77(18), 4729-4733 (1955).
- [83] L.M. Knijff, P.H. Bolt, R. van Yperen, A.J. van Dillen, J.W. Geus, "Production of Nickel-on-Alumina Catalysts from Preshaped Support Bodies", in: G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange, B. Delmon (Eds), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 63, Preparation of Catalysts V, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, *Proc. 5th Int. Symp.*, Louvain-la-Neuve, Elsevier Amsterdam, pp. 165-174 (1991).
- [84] G. Horn, C.D. Frohning, "Supported catalysts and a process for their preparation", *U.S. Patent* 5,155,084 (1992).
- [85] Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, "Preparation Chemistry of Precipitated Ni-SiO₂ Catalysts for Enantioselective Hydrogenation", *J. Catal.*, 96(2), 429-438 (1985).
- [86] S.M. Echeverria, V.M. Andres, "Effect of the method of preparation on the activity of nickel-Kieselguhr catalyst for vegetable oil hydrogenation", *Appl. Catal.*, 66(1), 73-90 (1990).
- [87] H. Scharper, E.B.M. Doesburg, J.M.C. Quartel, L.L. van Reijen, "Synthesis of methanation catalysts by deposition-precipitation", in: G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Eds), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 16, Preparation of Catalysts III, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, *Proc. 3rd Int. Symp.*, Louvain-la-Neuve, Elsevier Amsterdam, pp. 301-307 (1983).
- [88] W. Stumm, "The coordination chemistry of the hydrous oxide-water interface", in: *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons, New York, pp. 315-320 (1992).
- [89] B. Siffert, "Quelques reactions de la silice en solution: La formation des argiles", *Mem. Serv. Carte Geol. Alsace Lorraine*, 21, 1-86 (1962).
- [90] T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito, "Synthesis of Nickel and Magnesium Phyllosilicates with 1:1 and 2:1 Layer Structures", *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 63(7), 2094-2098 (1990).
- [91] T. Mizutani, Y. Fukushima, O. Kamigaito, "Mechanism of the Copolymerization of Silica Acid and Metal Ions in Aqueous Media", *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 63(2), 618-619 (1990).
- [92] A. Decarreau, "Partitioning of divalent transition elements between octahedral sheets of trioctahedral smectites and water", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49(7), 1537-1544 (1985).
- [93] G.A. Martin, A. Renouprez, G. Dalmai-Imelik, B. Imelik, "Synthesis of nickel talc and antigorite. Study of their thermal decomposition and reduction to obtain nickel catalysts on silica", *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, 67(6), 1149-1160 (1970).
- [94] M. Henry, "Retrosynthesis in inorganic crystal structures: application to nesosilicate and inosilicate networks", *Coord. Chem. Rev.*, 178-180, Part 2, 1109-1163 (1998).
- [95] P. Burattin, M. Che, C. Louis, "Molecular Approach to the Mechanism of Deposition-Precipitation of the Ni(II) Phase on Silica", *J. Phys. Chem. B*, 102(15), 2722-2732, (1998).
- [96] P. Burattin, M. Che, C. Louis, "Characterization of the Ni(II) Phase ormed on Silica Upon Deposition-Precipitation", *J. Phys. Chem. B*, 101(36), 7060-7074, (1997); doi: 10.1021/jp970194d.
- [97] J.P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, "De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes", in: *Collection Savoirs Actuels, InterÉditions/CNRS Éditions* (1994).
- [98] C. Marcilly, J.P. Franck, "La préparation des catalyseurs. Deuxième partie: Dépôt d'un composé métallique sur un support. Imprégnation et séchage", *Rev. Inst. Fr. Petr.*, 39(3), 337-364 (1984).
- [99] V.K. Tsvetkov, V.N. Pak, V.B. Aleskovskii, *Zh. Prikl. Khim.*, 49(5), 984-987 (1976).

- [100] K. Ohtsuka, J. Koga, M. Suda, M. Ono, "Fabrication of Metal-Layer (Nickel) Silicate Microcomposite Particles by a Surface-Nucleated Precipitation Route", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(10), 1924-1930 (1989).
- [101] G. de Roos, J.M. Fluit, L.A.M. Hermans, J.W. Geus, "Investigation of the interaction of precipitating nickel (II) hydroxide with silica surfaces by rutherford back scattering (RBS)", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 449(1), 115-126 (1979).
- [102] P. Burattin, M. Che, C. Louis, "Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition-Precipitation: Influence of the Reduction Conditions and Mechanism of Formation of Metal Particles", *J. Phys. Chem. B*, 104(45), 10482-10489 (2000).
- [103] S.A. Stevenson, R.T.K. Baker, J.A. Dumesic, E. Ruckenstein (Eds), "Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering, and Redispersion", Catalysis Series, Van Nostrand Reinhold, New York (1987).
- [104] M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman, "Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties", *Science*, 281(5383), pp. 1647-1650 (1998); doi: 10.1126/science.281.5383.1647.
- [105] M. Haruta, "Size- and support dependency in the catalysis of gold", *Catal. Today*, 36(1), 153-166 (1997).
- [106] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley, "Strong interactions in supported metal catalysts", *Science*, 211(4487), pp. 1121-1125 (1981); doi: 10.1126/science.211.4487.1121.
- [107] J. van de Loosdrecht, A.M. van der Kraan, A.J. van Dillen, J.W. Geus, "Metal-Support Interaction: Titania-Supported and Silica-Supported Nickel Catalysts", *J. Catal.*, 170(2), 217-226 (1997).
- [108] A. Katrib, C. Petit, P. Légaré, L. Hilaire, G. Maire, "An investigation of metal-support interaction in bimetallic Pt-Mo catalysts deposited on silica and alumina", *Proceedings of the 9th European Conference on Surface Science, Surf. Sci.*, 189-190, 886-893 (1987).
- [109] R. Lamber, N. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, "On the metal-support interaction in the Ni-SiO₂ system", *Surf. Sci.*, 227(3), 268-272 (1990).
- [110] R. Lamber, W. Romanowski, "Dispersion changes of platinum supported on silica glass during thermal treatment in oxygen and hydrogen atmospheres", *J. Catal.*, 105(1), 213-226 (1987).
- [111] P. Burattin, M. Che, C. Louis, "Metal Particle Size in Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition-Precipitation: Influence of the Nature of the Ni(II) Phase and of Its Interaction with the Support", *J. Phys. Chem. B*, 103(30), 6171-6178 (1999).
- [112] M. Montes, Ch. Penneman de Bosscheyde, B.K. Hodnett, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon, "Influence of metal-support interactions on the dispersion, distribution, reducibility and catalytic activity of Ni/SiO₂ catalysts", *Appl. Catal.*, 12(4), 309-330 (1984).
- [113] (a) J.J. de Lange, J.P.W. Houtman, "Identification of crystalline organic compounds by means of X-ray analysis", *Rec. Trav. Chim.*, 65, 891-896 (1946). (b) J.J. de Lange, G.H. Visser, *De Ingenieur*, 58, p. 24 (1946).
- [114] K.D. Ghuge, A.N. Bhat, G.P. Babu, "Identification of nickel species and their interaction with the support in Ni-silica catalyst precursor", *Appl. Catal. A: General*, 103(2), 183-204 (1993).
- [115] G.P. Babu, K.D. Ghuge, S.V. Rammohan, V. Krishnan, A.N. Bhat, "Characterization of silica supported Ni and Mg basic carbonate catalyst precursors", *Catal. Lett.*, 15(1-2), 95-103 (1992).
- [116] R.K. Iler, "The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry", Wiley-Interscience, New York (1979).
- [117] C.H. Bartholomew, R.B. Pannell, "The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel", *J. Catal.*, 65(2), 390-401 (1980).
- [118] J.J.B. van Eijk van Voorthuijsen, P. Franzen, "Structure and properties of compounds formed during the preparation of nickel-on-silica catalysts", *Recl. Trav. Chim.*, 70, 793-812 (1951).
- [119] J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, M. Figlarz, B. Beaudouin, P. Hagenmuller, "A Novel Nickel(+II) Hydroxide obtained by Soft Chemistry", *Revue de Chimie minerale*, 21, 496-508 (1984).
- [120] (a) W. Feitknecht, "The solid hydroxy salts of bivalent metals: A review", *Fortschr. Chem. Forschung* 2, 670-757 (1953). (b) W. Feitknecht, "Reaction in crystals with lamellar structure", *Bull. Soc. Chim. France*, D31-6 (1946). (c) W. Feitknecht, A. Kummer, "Hydroxynitrates of cobalt. The transition from disordered to ordered phases", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282, 41-46 (1955). (d) W. Feitknecht, H. Studer, H. Meyer, "Colloidal nickel hydroxide. I. The preparation of nickel hydroxide sols of different particle sizes", *Kolloid Z.*, 139, 131-133 (1954). (e) W. Feitknecht, K. Maget, "The Chemistry and morphology of the basic salts of bivalent metals. XIV. The hydroxychlorides of copper", *Helv. Chim. Acta*, 32, 1639-1653 (1949).
- [121] M.P. González-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, C. González-Ortiz de Elguea, J.R. González-Velasco, "Effect of thermal treatments on surface chemical distribution and catalyst activity in nickel on silica systems", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 120(1-3), 185-196 (1997).
- [122] J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, J.Y. Kim, M. Pérez, "Experimental and Theoretical Studies on the Reaction of H₂ with NiO: Role of O Vacancies and Mechanism for Oxide Reduction", *J. Am. Chem. Soc.*, 124(2), 346-354 (2002).
- [123] M.P. González-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, C. González-Ortiz de Elguea, J.A. Delgado, J.R. González-Velasco, "Nickel on silica systems. Surface features and their relationship with support, preparation procedure and nickel content", *Appl. Catal., A: General*, 162(1-2), 269-280 (1997).

3. KINETIKA I MEHANIZMI U REAKCIJAMA HIDROGENIZACIJE

3.1. Opšti mehanizmi i opšte kinetičke jednačine

Bimolekulska reakcija hidrogenizacije na graničnoj površini čvrstih katalitičkih materijala ima veliki praktični i teorijski značaj. Za reakcije hidrogenizacije koje se odigravaju na međufaznim površinama gas-čvrsto i tečno-čvrsto na spoljašnjoj i unutrašnjoj površini poroznog čvrstog katalitičkog materijala od presudnog je značaja poznavanje reakcionog mehanizma. Dve teorije koje se najčešće koriste za objašnjavanje složenih reakcionih mehanizama u višefaznim reakcionim sistemima su Eley-Rideal (ER) teorija [1] i Langmuir-Hinshelwood (LH) teorija [2]. U bimolekulskim reakcijama katalitičke hidrogenizacije ER mehanizam [3-6] pretpostavlja da se reakcija između reaktanata A (vodonik) i B (nezasićeno jedinjenje - supstrat) odigrava na površini katalizatora od kojih je jedan reaktant adsorbovan (slika 3.1, ER). Reakcioni put pretpostavlja reakciju jednog hemisorbovanog reaktanta sa drugim koji je fizisorbovan ili dolazi direktno iz gasovite faze.



Slika 3.1. Eley-Rideal i Langmuir-Hinshelwood kinetika na površini čvrstog katalitičkog materijala.

U reakcijama hidrogenizacije obično se pretpostavlja da je molekul nezasićenog jedinjenja hemisorbovan i da vodonik učestvuje u reakciji u molekulskom obliku. Moguća je i obrnuta situacija, gde hemisorbovani atomi vodonika reaguju sa fizisorbovanim molekulima nezasićenog jedinjenja. Pretpostavka da je reaktant B adsorbovan daje izraz za brzinu:

$$r = k C_A \theta_B = \frac{k K_{eq,B} C_A C_B}{1 + K_{eq,A} C_A + K_{eq,B} C_B} \quad (3.1)$$

Langmuir-Hinshelwood mehanizam (slika 3.1, LH) razmatra površinske reakcije preko teorije aktivnih centara² uzimajući u obzir: (1) adsorpciju oba reaktanta na površini, (2) disocijaciju molekula na površini, (3) reakciju između adsorbovanih molekula i (4) desorpciju proizvoda sa površine. Mehanizam LH polazi od pretpostavke da supstrat i vodonik reaguju u adsorbovanom stanju na površini katalizatora i da površinska reakcija predstavlja korak koji upravlja brzinom procesa [7, 8].

Izraz za brzinu hemijske reakcije izražen preko pokrivenosti površine reaktantima A (θ_A) i B (θ_B) ima oblik:

$$r = k \theta_A \theta_B = \frac{k K_{eq,A} K_{eq,B} C_A C_B}{(1 + K_{eq,A} C_A + K_{eq,B} C_B)^2} \quad (3.2)$$

Maksimum brzine hemijske reakcije odgovara maksimalnom broju A-B parova na površini (slika 3.1). Primena Langmuir-Hinshelwood mehanizma na reakciju hidrogenizacije supstrata i vodonika na idealnoj katalitičkoj površini [9] daje opštu kinetičku jednačinu oblika³:

$$r = k \frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2}}{(L + k_1 p_1 + k_2 p_{H_2}^m + k_3 p_2^n)^l} \quad (3.3)$$

¹ Industrijska kataliza (proizvodnja hidrogenizovanih masti 1900. g., Ni-katalizator; sinteza amonijaka - Haber-Bosh, 1910. g., Fe/K-katalizator) dala je snažan podsticaj razvijanju celokupne teorije heterogene katalize.

² Stvarna vrednost teorije aktivnih centara je što daje kvalitativna predviđanja za svaki od zamišljenih uzastopnih koraka površinske reakcije (adsorpcija → hemijska reakcija → desorpcija).

³ Preuređivanjem jedn. 3.3 (eliminisanjem odgovarajućih konstanti iz imenioca) može se dobiti jednačina za brzinu za pretpostavljeni ER mehanizam.

u kojoj r označava brzinu reakcije, dok p_1 , p_{H_2} i p_2 označavaju parcijalne pritiske reaktanta, vodonika i proizvoda hidrogenizacije, dok ostali simboli označavaju konstante⁴. Za atomski i molekularan vodonik, indeks m ima vrednosti 0,5 i 1, a $l=2$ znači da u reakciji na površini učestvuju dve različite hemijske vrste. Za LH mehanizam uobičajeno je $n_1 = 1$, i $l = 0$ ili 1. Za malu pokrivenost površine $l = 0$, tako da jedn. 3.3 postaje:

$$r = kp_1^{n_1} p_{H_2}^{n_2} \quad (3.4)$$

Drugačiji stav u pogledu mehanizma procesa hidrogenizacije izneo je Balandin u svojoj multiplet teoriji [10]. Teorija pretpostavlja prosti dvostepeni mehanizam koji uključuje stvaranje i razlaganje multiplet kompleksa ali nije u potpunoj saglasnosti sa raznolikošću kinetičkih podataka koji se javljaju u reakciji. Ipak, detaljnom analizom brojnih mehanizama iz kinetičkih podataka, Balandin daje opštu teoriju (OT) [11], primenjivu na različite tipove hidrogenizacionih procesa. Povezivanjem podataka za adsorpciju i desorpciju u stanju ravnoteže sa pretpostavkom sporog koraka reakcije između obrazovanog međuproizvoda - polu-hidrogenizovanog intermedijera (PHI) sa vodonikom, Balandin daje opšti oblik kinetičke jednačine:

$$r = k \frac{p_1 p_{H_2}^n}{(1 + k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_{H_2}^m)(1 + k'_1 p_1 + k'_2 p_2 + k'_3 p_{H_2}^{m'})} \quad (3.5)$$

u kojoj konstante označavaju karakteristične koeficijente adsorpcije reaktanata na svakom tipu površine, a vrednosti indeksa m , m' i n zavise od stanja adsorbovanog vodonika (atomski ili molekularni) i mogu biti 0,5 ili 1. Međutim, mora se naglasiti da nije dovoljna samo statistička analiza za uopštavanje mehanizama što pokazuje i ova teorija, jer ovaj opšti koncept zadovoljava relativno mali broj reakcionih mehanizama.

Osnovni problemi koji se javljaju kod opštih mehanizama (ER, LH i OT) su što pri proučavanju kinetike reakcija hidrogenizacije koje se odigravaju u prisustvu katalizatora ne uzimaju u razmatranje specifičnosti ovakvih sistema i to: (i) raznolikost katalitičkih sistema i zbog toga mogućnost velikog broja kombinacija za nalaženje ispravnog mehanizma koji precizno opisuje stvarna događanja u sistemu; (ii) mehanizam reakcije predstavljen preko više uzastopnih reakcionih koraka; (iii) složenost reakcija sastavljenih od uporednih reakcija koje idu različitim pravcima; (iv) različitost adsorbovanih formi vodonika od uslova odigravanja reakcije; (v) osetljivost kinetike reakcije na male promene koncentracija reaktanata, što ima za posledicu usmeravanje toka reakcije na nove reakcione puteve sa drugačijim mehanizmima i dr.

Statistička analiza Hougen-Watson-a (HW) [12], za primer katalitičke hidrogenizacije *iso*-oktena (kodimera), (tabela 3.1) u parnoj fazi sa predloženih 18 različitih mehanizama koji se mogu prikazati jednačinom:

$$r = \frac{kK_{eq,A}K_{eq,A}p_A p_B}{(1 + K_{eq,A}p_A + K_{eq,B}p_B + K_{eq,R}p_R)^2} \quad (3.6)$$

Tabela 3.1. Broj mogućih mehanizama za tip reakcije [13]

| Tip reakcije | Broj mogućih mehanizama |
|--|-------------------------|
| $A \leftrightarrow R$ | 24 |
| $A \leftrightarrow R + S$ | 36 |
| $A + B \leftrightarrow R$ | 54 |
| $C_8H_{16(g)} + H_{2(g)} \leftrightarrow C_8H_{18(g)}$ | 18 HW |
| $A + B \leftrightarrow R + S$ | 74 |

gde A-predstavlja vodonik, B-nezasićenu i R-zasićenu komponentu, klasičan je primer korišćenja različitih matematičkih metoda za izračunavanje konstanti brzina reakcija, koji ukazuje na teškoće koje se javljaju u traženju ispravnog mehanizma koji će biti u skladu sa dobijenim vrednostima kinetičkih parametara.

3.2. Mehanizmi adsorpcije

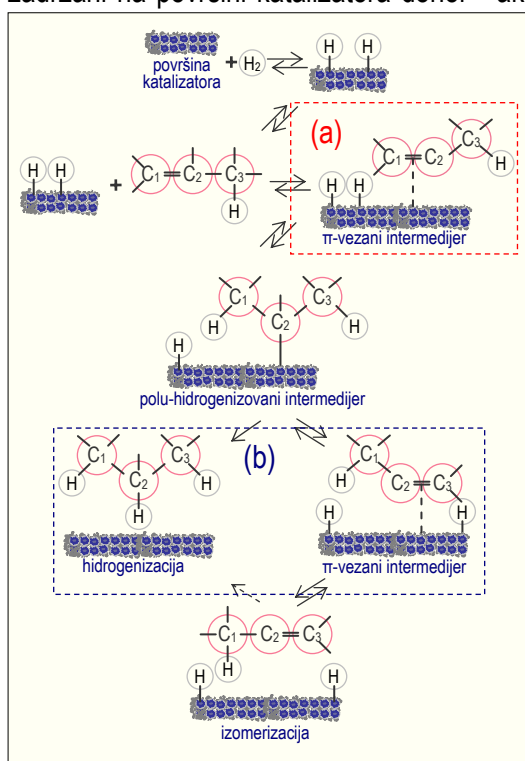
Opšti pristup proučavanja reakcija hidrogenizacije na čvrstoj površini obuhvata fenomene adsorpcije i njene mehanizme (fisorpcija, neaktivirana hemisorpcija, neaktivirana i aktivirana disocijativna hemisorpcija). Kod površinskih katalitičkih reakcija hemijske veze se moraju uspostavljati i raskidati i zbog toga je od primarnog značaja za odvijanje hemijske reakcije hemisorpcija reaktanata na čvrstim površinama. Pojava katalize na čvrstoj površini prvi put je razmatrana u radovima Langmuira⁵ [14] koji je smatrao da se između adsorbovanih vrsta na površini čvrstih materijala uspostavljaju hemijske veze.

⁴ Čest je slučaj da red reakcije koji je određen metodom početnih brzina u odnosu na svaki reaktant nije u saglasnosti sa redom reakcije dobijenim praćenjem brzine reakcije u funkciji vremena; veće smanjenje brzine reakcije u izrazima oblika $r = f(p_i)$ objašnjava se nepovratnim "trovanjem" površine katalizatora za vreme odigravanja reakcije.

⁵ Irving Langmuir - postulirao teoriju 1916. g., dobitnik Nobelove nagrade za hemiju 1932. g. za otkrića i istraživanja u oblasti površinskih hemijskih fenomena.

Postulat teorije Langmuira sadrži tri pretpostavke: (1) površina čvrstih materijala je idealna (uniformno raspoređena energetski identična adsorpciona mesta - tzv. centri adsorpcije), (2) na površini dolazi do obrazovanja najviše jednog sloja (monosloj - jedan molekul adsorbata po jednom centru adsorpcije), i (3) nema interakcije između adsorbovanih molekula.

Detaljnija istraživanja reakcija hidrogenizacije mogu se naći u objavljenim monografijama i preglednim člancima [15-22]. Nezasićeni molekuli supstrata mogu biti vezani za površinu katalizatora različitom vrstom hemijske veze (slika 3.2⁶, δ , π , donor - akceptor), ali mogu isto tako biti i fizisorbovani. Moguća je i disocijativna adsorpcija uz stvaranje δ i π veza [16, 23, 24]. Zasićeni proizvodi hidrogenizacije mogu biti zadržani na površini katalizatora donor - akceptor vezama, fizičkom ili disocijativnom adsorpcijom, i zbog



Slika 3.2. Opšti mehanizam hidrogenizacije:
(a) ravnotežna adsorpcija nezasićenog substrata;
(b) desorpcija hidrogenizovanih i izomerizovanih proizvoda.

Za slabu adsorpciju vodonika kao koraka koji određuje ukupnu brzinu procesa, što je malo verovatan slučaj, ili sporu reakciju PHI sa vodikom kada je pokrivenost površine polaznim jedinjenjem velika, opravdano je koristiti jednostavan izraz za brzinu:

$$r = k p_{H_2} \quad (3.7)$$

koji na zadovoljavajući način povezuje eksperimentalne rezultate, ali malo upućuje na mehanizam procesa. Horiuti i Miyahara [29, 30] su koristili kvazi-ravnotežnu aproksimaciju⁷ za proračun brzina hidrogenizacije. Kinetički parametri dobijeni sa kvazi-stacionarnim koncentracijama potvrdili su ispravnost pretpostavki o asocijativnom mehanizmu i sporom koraku hemijske reakcije na površini katalizatora.

Mehanizam lančane adsorpcije na površini pretpostavlja da se reakcija odvija tako što adsorbovani atomi vodonika reaguju sa molekulima supstrata obrazujući PHI, koji reaguje sa molekulskim vodikom, dajući krajnji proizvod i jedan adsorbovan atom vodonika, koji se uključuje na početak lančanog procesa [31].

Sličan koncept dali su Taylor i sar. [32] koji su smatrali da su adsorbovani atomi ili radikali aktivni centri reakcije i da se radi o lančanoj reakciji. Mehanizam lančane adsorpcije pretpostavlja da su aktivni centri atomi vodonika na površini katalizatora, a njima konkurišu druga jedinjenja na površini. Konstantna gustina aktivnih centara ukazuje na 0-ti red reakcije. Hipoteza da promena gustine aktivnih centara dovodi do promene kinetike i reda reakcije nema čvrstu fizičku osnovu jer ne uzima u obzir prirodu katalizatora.

toga se ne može isključiti mogućnost da procesi adsorpcije i desorpcije budu najsporiji koraci u reakciji hidrogenizacije.

Farkas i sar. [25] pretpostavljaju mehanizam disocijativne adsorpcije H_2 za reakciju sa nezasićenim supstratom na površini katalizatora isključujući iz razmatranja mehanizam stvaranja PHI, dok Twigg i Rideal [26] ukazuju na teškoću nalaženja mehanizma hidrogenizacije kod nezasićenih vrsta ali sugerišu da korak hemijske reakcije koja se odigrava na površini - $PHI + H(ads)$ - upravlja brzinom procesa.

Koncept disocijativnog mehanizma koji su razvili Jenkins i Rideal [27] u skladu je sa podacima o brzini koji se dobijaju iz jedn. 3.3 i 3.7, uproščavanjem i pretpostavkom da korak koji određuje brzinu zavisi od temperature na kojoj je brzina najveća. Površinska reakcija upravlja brzinom procesa kada se reakcija odigrava na temperaturi iznad temperature maksimuma brzine reakcije, a ispod ove temperature spori korak predstavlja adsorpcija vodonika.

Horiuti i Polanyi su predložili tzv. asocijativni mehanizam hidrogenizacije [28] koji u osnovi sadrži uzajamno dejstvo između adsorbovanih molekula supstrata i atoma vodonika uz stvaranje PHI. Različiti kinetički izrazi koje prate ovaj reakcioni put mogu se povezati sa različitom adsorpcijom reaktanata, pokrivenošću površine, prirodom adsorbovanog sloja i odnosom brzina odgovarajućih koraka.

⁶ Opšte prihvaćeni mehanizam hidrogenizacionih procesa obuhvata seriju ravnotežnih procesa između katalizatora, vodonika, supstrata, polu-hidrogenizovanih i π -vezanih intermedijera, hidrogenizacionih i izomerizacionih proizvoda.

⁷ Kvazi-ravnotežna aproksimacija je korak iza aproksimacije stacionarnog stanja; koristi se kada su svi koraci izuzev jednog u uzastopnoj reakcionoj shemi brzi.

3.3. Mehanizmi hidrogenizacije u tečnoj fazi

Postoji više problema koji su vezani za kinetiku hidrogenizacije u tečnoj fazi. Ova još uvek nedovoljno ispitana oblast susreće se sa dva osnovna problema: (1) nedostatak pouzdane tehnike za kinetička ispitivanja reakcija u tečnoj fazi, i (2) nedovoljno poznavanje detalja efekata koji se javljaju u tečnoj fazi.

Sokol'skii i sar. [33, 34] uzimaju u razmatranje četiri moguća mehanizma hidrogenizacije u tečnoj fazi i to: (i) aktivaciju supstrata na površini pokrivenoj vodonikom - sporu reakciju između vodonika i supstrata sa mogućim premeštanjem vodonika u kasnijoj fazi; (ii) aktivaciju oba reaktanta - sporu površinsku reakciju; (iii) aktivaciju vodonika na površini pokrivenoj supstratom - sporu reakciju na površini sa adsorbovanim vodonikom ili rastvorenim vodonikom u tečnom supstratu; i (iv) spori prelaz elektrona od katalizatora prema supstratu. Autori ne daju bilo kakve kinetičke podatke, međutim, preporučuju proučavanje kinetike sa istovremenim praćenjem potencijala katalizatora u toku odigravanja procesa.

Različiti mehanizmi reakcija hidrogenizacije u tečnoj fazi postulirani su pod pretpostavkom da se odigravaju na realnim površinskim slojevima katalizatora [31, 35-37]. Kiperman i sar. [36a] predlažu shemu sa 5 reakcionih puteva (tabela 3.2) za reakciju:



Tabela 3.2. Mogući reakcioni putevi za model reakciju

| Redni broj | Reakcioni koraci | Reakcioni putevi | | | | |
|------------|--|-------------------------|----|-----|----|---|
| | | I | II | III | IV | V |
| | | Stehiometrijski brojevi | | | | |
| 1. | $A_{(L)} = A_{(a)}$ | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 2. | $H_{2(L)} = 2H_{(a)}$ | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 3. | $A_{(a)} + H_{2(L)} = AH_{2(L)}$ | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4. | $A_{(L)} + 2H_{(a)} = AH_{2(L)}$ | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 5. | $A_{(L)} + H_{2(L)} + \text{katalizator} = A_{(kat.)} \cdot H_2$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 6. | $A_{(kat.)} \cdot H_2 = AH_{2(L)} + \text{katalizator}$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 7. | $A_{(a)} + H_{2(L)} = AH_{(a)} + H_{(a)}$ | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 8. | $A_{(a)} + H_{(a)} = AH_{(a)}$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 9. | $AH_{(a)} + H_{(a)} = AH_{2(L)}$ | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |

*tečna faza; **adsorbovana vrsta.

Reakcioni putevi predviđaju moguće različite mehanizme reakcije koji uključuju reakciju adsorbovane komponente sa adsorbovanim vodonikom (sa ili bez stvaranja PHI), a isto tako i istovremenu reakciju obe komponente iz rastvora sa katalizatorom.

Reakcija broj 5, iako zahteva trostruki sudar, sasvim je moguća kod heterogenih sistema u tečnoj fazi.

Ako su prva dva koraka u stanju ravnoteže, (verovatan slučaj) i ako se reakcija odigrava istovremeno preko svih predviđenih puteva (tabela 3.2, ukupno 5), postoji mogućnost odigravanja različitih mehanizama koji mogu

da teku u isto vreme. Kinetičke jednačine koje odgovaraju niskoj, srednjoj i visokoj pokrivenosti površine katalizatora reaktantima date su izrazima [36a]:

$$r = kC_1C_{H_2}(1 + k'C_{H_2}^{0.5}) \quad (3.9)$$

$$r = k \frac{C_1C_{H_2}}{M^{\alpha'}} \left(1 + \frac{1 + k'C_{H_2}^{0.5}}{kM^{\alpha'}} \right) \quad (3.10)$$

$$r = k \frac{C_1C_{H_2}}{M} \left(1 + \frac{1 + k'C_{H_2}^{0.5}}{k''M} \right) \quad (3.11)$$

$$M = a_1c_1 + a_Hc_H + a_{A(kat.)H_2}c_{A(kat.)H_2} + a_{AH}c_{AH} \quad (3.12)$$

u kojima simbol C označava koncentraciju reaktanta u rastvoru, dok a označava konstantu. Simboli c_1 , c_H , $c_{A(kat.)H_2}$ i c_{AH} u jedn. 3.12 odnose se na površinske koncentracije reaktanata i međuproizvoda koje se mogu izraziti koncentracijama reaktanata u rastvoru. U jedn. 3.10, α' karakteriše vezu između energije aktivacije i toplote stvaranja površinskih jedinjenja na različitim centrima adsorbovanog sloja ($0 < \alpha' < 1$). Vrednosti $\alpha' = 0$ i $\alpha' = 1$ odgovaraju niskoj i visokoj pokrivenosti površine.

Za nisku pokrivenost:

$$k = k_3 + k_4 + k_6 + k_7; (k' = k_8; k = k_3 + k_6) \quad (3.13)$$

$$k' = \frac{k_8}{k_4 + k_7} \quad (3.14)$$

$$k'' = \frac{k_3 + k_6}{k_4 + k_7}, \text{ u kojima subskripti konstanti brzina odgovaraju koracima u tabeli 3.2.}$$

Za srednju i visoku pokrivenost oblik jednačine zavisi od toga koja je od adsorbovanih vrsta na površini katalizatora dominantna.

(1) dominantan nezasićeni supstrat; za prva tri reakciona puta (tabela 3.2) i srednju pokrivenost površine brzina se može prikazati sledećim izrazom:

$$r = kC_1^{1-\alpha'}C_{H_2} \quad (3.15)$$

dok je za visoku pokrivenost kada je površina zasićena supstratom izraz za brzinu:

$$r = kC_{H_2} \quad (3.16)$$

(2) dominantan vodonik; izrazi za brzine pri srednjoj i visokoj pokrivenosti površine vodonikom su:

$$r = kC_1C_{H_2}^{1-\alpha'} \quad (3.17)$$

$$r = kC_1C_{H_2}^{0.5} \quad (3.18)$$

Za dovoljno visoku koncentraciju vodonika, kada je površina pokrivena obrazovanim kompleksom, $A_{(kat.)} \cdot H_2$ reakcija će se kod zasićivanja odigravati isključivo prema reakcionom putu III. Brzina procesa se tada prikazuje jednačinom:

$$r = k^* \quad (3.19)$$

odnosno reakcijom 0-tog reda.

Nedostatak opšeg koncepta Kipermana i sar. [36a] je jednostavnost sheme koja ne uzima u obzir druge moguće mehanizme reakcija hidrogenizacije. Objedinjena shema pokriva veliki broj reakcija hidrogenizacije ali zahteva verifikaciju za svaki razmatrani slučaj.

Na osnovu jedn. 3.9-3.19, očigledno je da se ukupna brzina hidrogenizacionih procesa koji se odvijaju u tečnoj fazi, sa različitim odnosom brzina uzastopnih reakcionih koraka i različitom pokrivenošću površina, može predstaviti različitim kinetičkim izrazima i to: jednačinama prvog ili razlomljenog reda (inhibicija reakcionim proizvodima) i reakcijom 0-tog reda. Ovakve relacije su zapažene i opisane u literaturi [38, 39], pri čemu se naglašava da iste jednačine mogu odgovarati različitim mehanizmima i reakcionim koracima.

3.4. Hidrogenizacija u sistemima sa više nezasićenih jedinjenja

Kada se razmatra kinetika hidrogenizacije reakcionih sistema koji sadrže smeše organskih jedinjenja, postavlja se problem kako na osnovu poznate kinetike pojedinačnih jedinjenja izvesti nepoznatu kinetiku njihove smeše kada se reakcije odigravaju pod istim uslovima. Ovaj problem je razmatran u radovima [40, 41] sa aspekta mogućih razlika kako u kinetici, tako i u mehanizmima pojedinačnih reakcija. Za reakciju:



u kojoj a_i , b_i , c_i i d_i označavaju stehiometrijske koeficijente (neki mogu biti jednaki nuli), bez obzira na mehanizam kinetika se može predstaviti opštom jednačinom:

$$r_i = k_i \frac{p_{A_i}^{m_i} p_{B_i}^{n_i} \gamma_i}{M_i} \quad (3.21)$$

$$M_i = L_i + k_{A_i} p_{A_i} + k_{B_i} p_{B_i} + k_{C_i} p_{C_i} + k_{D_i} p_{D_i} + \sum_{jj} \alpha_{jj} p_j^{\beta_j} p_j^{\beta_j'} \quad (3.22)$$

U ovim jednačinama γ_i je korekcija za povratnu reakciju, a značenje konstanti m_i , n_i , L_i , k_{A_i} , k_{B_i} , k_{C_i} , k_{D_i} , α_{jj} , β_j , β_j' zavisi od mehanizma procesa (neke od njih mogu biti 0); konstante u imeniocu ne moraju sadržavati adsorpcione koeficijente [42].

Većina kinetičkih jednačina predloženih za ovakve sisteme mogu se razmatrati kao pojedinačni slučajevi jedn. 3.21.

Kada se dve ili više reakcija kombinuju, promene u kinetici biće uglavnom rezultat međusobnog uticaja komponenti na površini katalizatora. Relativni uticaj može se menjati od jednog do drugog graničnog slučaja: prost - potpuno odsustvo uticaja (relativni uticaji komponenti na površini katalizatora se tada odražavaju samo na konkurentnu adsorpciju reaktanata na površini katalizatora) ili komplikovan - menja ne samo prirodu intermedijera, već i pravac reakcije). Ovakvi se slučajevi mogu klasifikovati u više grupa:

1. Pre i posle kombinovanja, reakcije se odigravaju u oblasti male pokrivenosti površine katalizatora. Za ovaj slučaj ne postoji međudejstvo i kinetike reakcija ostaju nepromenjene $r_i' = r_i$; male promene mogu biti rezultat promene vrednosti γ_i .

- Kombinovane reakcije se odigravaju na različitim centrima površine katalizatora. Rezultat je isti kao i za slučaj 1., tj. nema interakcije između površinskih jedinjenja na njihovim međufaznim granicama.
- Komponenta A_1 , koja učestvuje u jednoj od reakcija, skoro u potpunosti menja polazne supstance iz drugih reakcija (A_2, \dots, A_i), isto tako i komponente B_2, \dots, B_i ; ili, alternativno, komponente B_2, \dots, B_i mogu biti zajedničke za kombinovane reakcije (u hidrogenizacijama npr., $B_1 = B_2 \dots = B_i \equiv H_2$). Tada je $r_1' = r_1$; $r_2' = \dots = r_i' = 0$.
- Kombinacija dovodi do konkurentne adsorpcije. U ovom slučaju za svaku pojedinačnu reakciju $r_i' < r_i$, i

$$r_i' = k_i \frac{p_{A_i}^m p_{B_i}^n}{(M_i + \Delta M_i)^i} \quad (3.23)$$

u kojoj ΔM_i označava dopunski uslov jedn. 3.22 koji zavisi od mehanizama kombinovanih reakcija.

- Kao i za slučaj 4, ali sa pretpostavljenom većom adsorpcijom komponenti jedne od reakcija. Za ovaj slučaj je: $r_1' = r_1$; $r_2' < r_2$; $r_i' < r_i$. Tada je $M_1 + \Delta M_1 \approx M_1 = M_2 + \Delta M_2 = \dots = M_i + \Delta M_i$.
- Kombinacija dovodi do pojave novih međuproizvoda, pravaca i puteva. Ovakav slučaj otvara nove mogućnosti za sasvim proizvoljne promene reakcionih brzina, oblika i parametara kinetičkih jednačina. Mogućnost pojave ovakvih slučajeva je verovatnija kada su polazna jedinjenja potpuno različite prirode.
- Kombinacija dovodi do uzajamnog međudejstva komponenti na površini, pri čemu se stvaraju nova stacionarna stanja sa proizvoljnim promenama brzine reakcija.

Pručavanje ovakvih procesa svodi se, u suštini, na utvrđivanje međuzavisnosti koje se javljaju u datom sistemu, u kome poznavanje kinetike pojedinačnih reakcija dopušta predviđanje kinetičkog ponašanja njihovih smeša.

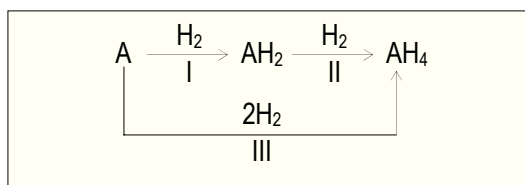
Kada se komponente koje se hidrogenizuju ne razlikuju mnogo po prirodi, kinetički opis hidrogenizacije smeša ne zahteva nove (dopunske) konstante osim postojećih u jednačinama pojedinačnih reakcija. Ovo saznanje omogućava jednostavno projektovanje traženih kinetičkih modela.

Kada je priroda komponenti koje se hidrogenizuju potpuno različita, prosta međudejstva su sprečena, što dovodi do komplikovanih efekata koji drastično menjaju kinetičke zavisnosti. Ovo je područje je za sada neispitano i ostaje nada da će se istraživanjima u budućnosti otkriti ispravni kinetički modeli i za sisteme koji sadrže više nezasićenih jedinjenja sa svim detaljima mehanizama hidrogenizacije katalize.

3.5. Selektivnost u reakcijama hidrogenizacije - kinetički aspekt

Selektivnost u reakcijama hidrogenizacije je važna kinetička funkcija koja karakteriše veličinu promene razmatrane reakcije. Selektivnost reakcija hidrogenizacije u raznim procesima diskutovana je u mnogim monografijama i preglednim člancima [11, 41, 43]. Kinetički pristup razmatra selektivnost kao odnos brzine stvaranja željenog proizvoda reakcije prema ukupnoj brzini procesa hidrogenizacije koji se može odigravati u različitim pravcima⁸.

Za reakcije selektivne i potpune hidrogenizacije koje se odvijaju po uporedno-uzastopnoj reakcionoj shemi (slika 3.3) gde je AH_2 željeni proizvod (reakcija I), selektivnost se može izraziti:



Slika 3.3. Uporedno-uzastopna shema reakcije hidrogenizacije nezasićenog jedinjenja A.

$$S_{AH_2} = \frac{r_I - r_{III}}{r_I + r_{III}} \quad (3.24)$$

Kada se brzina reakcije izrazi kao proizvod početne brzine r° i funkcije $\varphi(x)$ ⁹, koja definiše zavisnost brzine reakcije od konverzije (karakteristika kinetičkog modela):

$$r = r^\circ \varphi(x) \quad (3.25)$$

⁸ Definicija pojma selektivnosti podrazumeva sve moguće pravce odigravanja reakcije; sve brzine se odnose na iste uslove pod kojima se odigrava proces i iste konverzije.

⁹ $\varphi(x)$ predstavlja normalizovanu jediničnu funkciju; za $x = 0$ i $x = 1$ vrednost funkcije je 1 i 0; x - stepen reagovanja datog reaktanta (konverzija) a definisan je kao deo reaktanta koji je prešao u proizvod.

selektivnost se prikazuje:

$$S = \frac{1 - \beta \frac{\varphi_{III}(x)}{\varphi_I(x)}}{1 + \alpha \frac{\varphi_{II}(x)}{\varphi_I(x)}} \quad (3.26)$$

gde su:

$$\alpha = \frac{r_{II}^{\circ}}{r_I^{\circ}} \quad (3.27)$$

$$\beta = \frac{r_{III}^{\circ}}{r_I^{\circ}} \quad (3.28)$$

Analogno jednačini (2.35) brzine reakcija predstavljene su oblicima:

$$r_I = k_I \frac{p_1^{m_I} p_{H_2}^{n_I}}{M_I^{l_I}}, \quad r_{II} = k_{II} \frac{p_1^{m_{II}} p_{H_2}^{n_{II}}}{M_{II}^{l_{II}}}, \quad i \quad r_{III} = k_{III} \frac{p_2^{m_{III}} p_{H_2}^{n_{III}}}{M_{III}^{l_{III}}} \quad (3.29)$$

Podudarnost izraza u jedn. 3.29 moguća je za prve dve reakcije kada je $m_I = m_{II}$, $n_I = n_{II}$, $l_I = l_{II}$ i $M_I = M_{II}$, ili za sve tri reakcije kada je ispunjen i dodatni uslov $m_I = m_{II} = m_{III} = 0$ (0-ti red u odnosu na polazne komponente). S obzirom da poslednji slučaj predstavlja izuzetak, može se smatrati da se *iso*-kinetički modeli¹⁰ mogu ostvariti jedino u uporednoj shemi. Zbog toga, ukoliko red reakcije u odnosu na polazne komponente nije 0-ti, a reakcije su *iso*-kinetičke, to znači da se moraju odigravati po uporednoj shemi.

U opštem slučaju, selektivnost strogo zavisi od reakcionih uslova i može da se menja za vreme odigravanja reakcije. Imajući to u vidu, nije korektno prikazivati selektivnost kao odnos konstanti brzina reakcija ili bilo kojih drugih konstantnih veličina [44]. Izraz 3.26 pokazuje uticaj različitih parametara i njihovih promena na selektivnost procesa. Selektivnost ostaje nepromenjena i pod različitim uslovima ako: (a) vrednosti α i β ostaju konstantne, i (b) odnos funkcija $\varphi(x)$ ostaje nepromenjen za vreme odigravanja reakcije. Ove uslove zadovoljavaju *iso*-kinetičke reakcije koje se odigravaju po uporednoj shemi (izuzetaka ima). Nezavisnost β od promena početnih uslova nije verovatna (izuzetak je slučaj reakcije prvog reda) s obzirom da promene uključuju i početne koncentracije primarnih komponenti koje se sa promenom uslova neprestano menjaju na različite načine (uzastopna reakciona shema).

Prema tome, kada se selektivnost ne menja za vreme procesa, ili kada se početni uslovi menjaju, reakcija se verovatno odigrava prema uporednoj shemi. S druge strane, ekstrapolacija selektivnosti prema njenoj početnoj vrednosti, S_0 , za $x = 0$ može poslužiti kao indikator za uzastopnu shemu kada je $S_0 = 1$ ili uporedno-uzastopnu i uporednu shemu kada je $S_0 < 1$. Analiza selektivnosti izvršena na ovaj način može poslužiti kao pogodna alatka za predviđanje osobina kinetičkog modela.

Selektivnost *iso*-kinetičkih reakcija se ne menja kada se parcijalni pritisci vodonika ili polaznih komponenata menjaju za vreme odigravanja procesa na isti način [45, 46]. Ova specifičnost može predstavljati pouzdano sredstvo za procenu osobina kinetičkog modela. Na primer, pri hidrogenizaciji viših olefina [47] selektivnost u reakcijama stvaranja parafina i dehidrogenizacije diena ostaje nepromenjena za vreme procesa. Ovakvo ponašanje reakcionog sistema ukazuje na *iso*-kinetičku prirodu reakcija i uporednu shemu selektivnosti pri hidrogenizaciji viših olefina. To istovremeno znači da inverzni proces dehidrogenizacije parafina prati uzastopna shema, što je potvrđeno merenjima sa izotopima, kao i činjenicom da se selektivnost stvaranja olefina smanjuje sa povećanjem konverzije [46]. Za hidrogenizaciju heptina na platini [48c] početna selektivnost (ekstrapolirana za $x = 0$) bila je manja od jedinice ($S_0 = 0.8$). Kada su vrednosti x male selektivnost je praktično nezavisna od x (mali p_{H_2}), iako za veliki višak vodonika može opadati sa porastom x . Ovo je karakteristično za uporedno-uzastopne sheme selektivnosti zbog čega je ovakva shema i predložena za kinetički model¹¹. Sličan model zapažen je i kod hidrogenizacije biljnih ulja [39].

¹⁰ Razlika je samo u vrednostima konstanti.

¹¹ $r_1 = \frac{k_I p_1 p_{H_2} - k_{III} p_2 p_{H_2}}{p_{H_2}^{0.5} + k_1 p_1 p_{H_2}^{0.5} + k_2 p_1 + k_3 p_2 p_{H_2}^{0.5}}$; $r_2 = \frac{k_{II} p_1 p_{H_2} + k_{III} p_2 p_{H_2}}{p_{H_2}^{0.5} + k_1 p_1 p_{H_2}^{0.5} + k_2 p_1 + k_3 p_2 p_{H_2}^{0.5}}$.

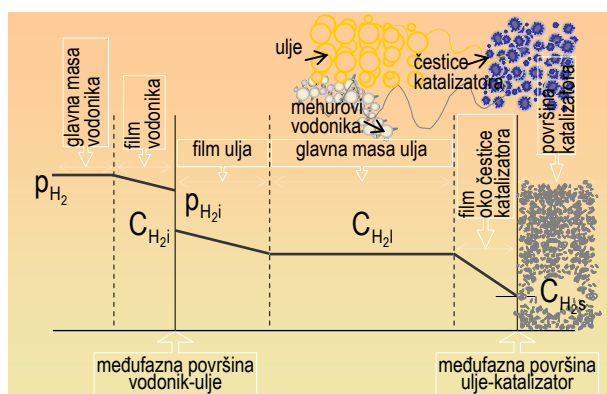
Červený i Růžička [43] su sakupili i sistematizovali obimne eksperimentalne rezultate hidrogenizacija u tečnoj fazi koji su im omogućili da povežu selektivnost sa drugim osobinama na osnovu jednostavnih kinetičkih modela. Zapažanja autora su da granični slučajevi reakcija 0-tog i prvog reda (nastalih iz različitih modela) često prisutni u reakcijama u tečnoj fazi komplikuju vezu selektivnosti sa osobinama modela. Prema tome, selektivnost je važna karakteristika kinetičkog modelovanja reakcija i njeno određivanje u reakcijama katalitičke hidrogenizacije nije manje važno od proučavanja kinetike i mehanizama procesa.

3.6. Kinetika reakcija hidrogenizacije u suspenziji

Kinetika hidrogenizacije biljnih ulja uobičajeno se određuje u reaktorima sa suspenzijom, u kojima se čist gasoviti reaktant-vodonik uvodi u vidu mehurova kroz tečno ulje koje sadrži čestice suspendovanog čvrstog katalizatora. Trofazni sistem (gasoviti vodonik, tečno ulje i čvrst katalizator) uključuje prenos mase i toplote na međufaznim graničnim površinama gas - tečno i tečno - čvrsto, kao i unutar pora čestica katalizatora. Za katalitički proces hidrogenizacije biljnih ulja koji se odigrava na poroznoj čestici katalizatora pretpostavlja se mehanizam sa više uzastopnih reakcionih koraka koji obuhvataju korake prenosa mase i hemijske reakcije na površini katalizatora.

3.6.1. Efekat prenosa mase

Fenomeni prenosa mase reaktanata prema površini i proizvoda hidrogenizacije sa površine katalizatora igraju važnu ulogu u ukupnoj brzini procesa s obzirom da se u poroznim česticama katalizatora reakcija odvija na međufaznoj površini tečno-čvrsto kako na spoljnoj, tako i na unutrašnjoj površini čestice. Procesi hidrogenizacije ulja koji se odigravaju na poroznim česticama katalizatora uključuju sledeće korake prenosa mase (slika 3.4): (1) prenos vodonika iz gasa u tečno ulje u kome je slabo rastvoran; (2) prenos u ulju rastvorenog vodonika do površine katalizatora; (3) prenos nezasićenog ulja-supstrata ($-\text{CH}=\text{CH}-$) do površine katalizatora; (4) prenos proizvoda koji su hidrogenizovani (zasićeni) sa površine katalizatora u glavnu masu ulja; (5) prenos mase reaktanata u unutrašnjost pora čestica katalizatora; i (6) prenos izomerizovanih proizvoda sa površine katalizatora u glavnu masu ulja [49].



Slika 3.4. Otpori koji se pojavljuju u reaktoru sa suspenzijom u kome vodonik mora doći do površine katalizatora.

se za korake 3 i 4 veruje da imaju značajan udeo u ukupnoj brzini procesa hidrogenizacije koja se ostvaruje u hidrogenatorima kontinualnog tipa.

Za izvođenje kinetičkih eksperimenata najbolji su uslovi odigravanja procesa u odsustvu ograničenja prenosa mase, zbog problema vezanih za precizno i pouzdano određivanje parametara prenosa mase i to: koeficijenta prenosa mase k_G (gas), k_L (tečnost), k_{GL} (gas-tečnost), molekulske difuzije (D), efektivnih koeficijenta difuzije u porama (D_{e,H_2} , $D_{e,TAG}$), kao i koncentracija na međufaznim površinama i katalizatoru.

Za utvrđivanje postojanja otpora prenosa mase na raspolaganju je nekoliko različitih eksperimentalnih tehnika [50-55]. Za određivanje otpora prenosa mase u procesima parcijalne hidrogenizacije biljnih ulja razvijeno je više metoda, a najčešće se koriste metode Satterfielda [51] i Zwicky-Guta [54].

U mnogobrojnim radovima [56-62] koji proučavaju ovu problematiku je pokazano da parametri prenosa mase vodonika i biljnog supstrata jako zavise od porozne strukture katalizatora i procesnih uslova pri kojima se odigrava hidrogenizacija jestivih biljnih ulja¹³.

¹² BSR (engl. Batch Slurry Reactor) - šaržni reaktor sa suspenzijom.

¹³ Za $0,02 \leq p_{H_2} \leq 0,50$ MPa, Pricat 9910 ($d_p = 8,4$ μm): $D_{e,H_2} = (1,6 \pm 0,7) \times 10^{-10}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (170°C); hidrogenizacija TAG: $100 \leq T \leq 170$ °C i

$0,30 \leq p_{H_2} \leq 0,50$ MPa, $D_{e,TAG} = (4,5 \pm 2,2) \times 10^{-13}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (100°C); $D_{e,TAG} = (2,0 \pm 0,9) \times 10^{-12}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (130°C) i

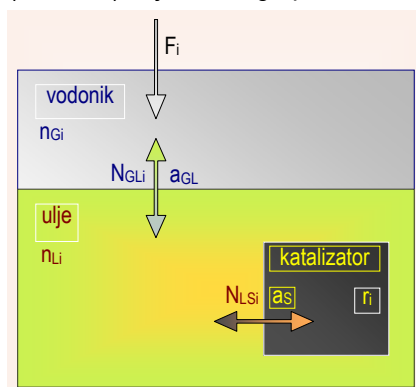
$D_{e,TAG} = (3,1 \pm 1,1) \times 10^{-12}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (170°C); Pricat 9910; $D_{e,\eta}/T = 2 \times 10^{-7}$ ($\text{m}^2 \text{Pa}$)/K, (η - viskozitet, Pa s) za $100 \leq T \leq 170$ °C.

3.6.2. Model reaktora sa suspenzijom (BSR)

Za modelovanje trofaznih polušaržnih reaktora sa suspenzijom zahtevaju se sledeće pretpostavke:

- Potpuno mešanje tečnog i gasovitog reaktanta, što se može ostvariti snažnim mehaničkim mešanjem impelerima različitih konstrukcionih rešenja; temperaturni i koncentracioni gradijenti se mogu javiti samo unutar čestica katalizatora;
- Prenos mase na međufaznoj površini biljno ulje-katalizator objašnjava se dvofilmskom teorijom (Lewis-Whitmanova) i Fickovim zakonom;
- Otpor prenosu mase na spoljnoj površini čestica katalizatora je zanemarljiv;
- Otpori prenosu mase unutar pora čestica katalizatora određuju se vrednostima koeficijenata difuzije;
- Termodinamička ravnoteža je preovlađujuća na međufaznoj površini gas - tečno;
- Potpuno odigravanje reakcije u tečnoj fazi, što podrazumeva kompletnu ovlaženost čestica katalizatora sa kompletnim eliminisanjem mogućnosti odigravanja procesa u gasovitoj fazi;
- Kvazi-stacionarno stanje površinskih fenomena procesa (adsorpcija, površinska reakcija, desorpcija), što dozvoljava primenu Langmuir-Hinshelwoodovih jednačina za brzinu procesa;
- Postojanje otpora intra-čestičnoj difuziji reaktanata i proizvoda unutar pora katalizatora;
- Model je dinamički i uzima u obzir akumulaciju materije i toplote; toplotni bilans za glavnu masu ulja, po pravilu se ne uključuje u model s obzirom da se temperature u reaktoru neprekidno zapisuju za vreme eksperimenta i ovi podaci direktno ugrađuju u model.

Matematički model sadrži diferencijalne jednačine za bilans mase komponente "i" u tečnoj i gasovitoj fazi (slika 3.5) koje se mogu prikazati izrazima:



Slika 3.5. Shematski prikaz BS reaktora i procesa prenosa mase [63].

(1) tečna faza:

$$\frac{dn_{Li}}{dt} = N_{GLi}A - N_{LSi}A_P \quad (3.30)$$

u kojoj su: $\frac{dn_{Li}}{dt}$ - brzina akumulacije komponente "i" u tečnoj fazi u elementu zapremine; N_{GLi} i N_{LSi} - fluksevi komponente "i" iz gasovite u tečnu fazu i iz tečne faze prema čvrstoj površini katalizatora; A i A_P - raspoložive površine za prenos mase;

(2) gasovita faza:

$$\frac{dn_{Gi}}{dt} = -N_{GLi}A + F_i \quad (3.31)$$

gde su: $\frac{dn_{Gi}}{dt}$ - brzina akumulacije komponente "i" u gasovitoj fazi u

elementu zapremine i F_i - brzina pritanja komponente "i" ($F_i = 0$, izuzev za vodonik).

Uvođenjem izraza $a = A/V_R$ i $a_P = A_P/V_R$ (V_R - zapremina reaktora) i preuređivanjem dobijaju se izrazi:

$$\frac{dn_{Li}}{dt} = (N_{GLi}a - N_{LSi}a_P)V_R \quad (3.32)$$

$$\frac{dn_{Gi}}{dt} = -N_{GLi}aV_R + F_i \quad (3.33)$$

Fluks na međufaznoj površini gas - tečno (N_{GLi}) dobijen dvofilmskom teorijom i Fickovim zakonom u konačnoj formi dat je sledećim izrazom:

$$N_{GLi} = \frac{c_{Gi}/K'_i - c_{Li}}{1/k_{Gi}aK'_i + 1/k_{Li}a} \quad (3.34)$$

u kojoj su: $k_{Gi}a$ i $k_{Li}a$ - zapreminski koeficijenti prenosa mase za gas i tečnost.

Ravnotežni odnos gas-tečno, K'_i za komponentu "i" može se dobiti iz odgovarajuće termodinamičke ravnotežne konstante (K_i) i ukupne koncentracije komponente "i" u fazama:

$$K'_i = \frac{K_i c_{Gtot}}{c_{Ltot}} \quad (3.35)$$

Koncentracije u tečnoj i gasovitoj fazi dobijaju se iz poznate količine komponente "i" u datoj fazi i zapremine, za tečnu fazu npr.:

$$c_{Li} = n_{Li}/V_L \quad (3.36)$$

$$V_L = \sum n_{Li} M_i / \rho_L \quad (3.37)$$

Fluks na graničnoj površini tečno-čvrsto zavisi od koncentracionog gradijenta na spoljnoj površini katalizatora ($r = R_p$). Gradijenti na površini dobijaju se iz bilansa mase za čestice katalizatora.

$$N_{LSi} A_P = D_{ei} \left(\frac{dc_{Li}}{dR} \right)_{R=R_p} A_P \quad (3.38)$$

Standardnim postupkom pretpostavljajući cilindričnu česticu katalizatora dobijaju se parabolične parcijalne diferencijalne jednačine dinamičkog bilansa mase i toplote:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{D_{ei}}{\varepsilon_p} \left(\frac{d^2 c_i}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{dc_i}{dR} \right) + \rho_p v_i r \quad (3.39)$$

u kojoj su: r - brzina hidrogenizacije; v_i - stehiometrijski koeficijent; D_e - efektivni koeficijent difuzije.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda_p}{\rho_p c_p} \left(\frac{d^2 T}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{dT}{dR} \right) + \frac{(-\Delta H_r)}{c_p} r \quad (3.40)$$

u kojoj ΔH predstavlja entalpiju reakcije.

Granični uslovi jedn. 3.39 i 3.40 su trivijalni:

$$\text{centar } (R = 0) \quad dc_i/dR = 0 \quad (3.41)$$

$$dT/dR = 0 \quad (3.42)$$

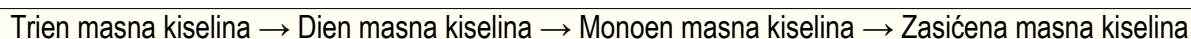
$$\text{spoljna površina } (R = R_p) \quad c_i = c_{Li} \quad (3.43)$$

$$T = T_L \quad (3.44)$$

Numerička rešenja dobijaju se standardnim postupkom za ovakve slučajeve koji obuhvata konverziju parcijalnih diferencijalnih jednačina u obične u funkciji vremena i rešavanje sistema običnih diferencijalnih jednačina povratnom diferencijalnom metodom [64] korišćenjem metode LSODE [65].

3.6.3. Reakcije hidrogenizacije na površini katalizatora

Hetero-katalitička hidrogenizacija biljnih ulja je površinska pojava u kojoj se osnovna reakcija¹⁴ (Poglavlje 1.2, jedn. 1.1) odigrava u nekoliko uzastopnih koraka koji se moraju poznavati da bi se sagledale prateće uporedne reakcije. Detalji mehanizma hemijske reakcije na površini nisu u potpunosti razjašnjeni, budući da nije pouzdano utvrđeno da li se hemijska reakcija na površini odigrava po mehanizmu jednog centra (ER), tj. da li se prvo adsorbuje vodonik na površini katalizatora koji u koraku koji sledi adsorbuje drugi reaktant (TAG), a zatim desorbuje molekule TAG, ili se prvo adsorbuju TAG, ili se reakcija odigrava po mehanizmu dva centra (LH) kada vodonik i TAG iz biljnih ulja reaguju u adsorbovanom stanju sa aktivnim centrima katalizatora (Poglavlje 3.1). Postulat koji su prvi postavili Armstrong i Hilditch [66] po kome se hidrogenizacijom stvara kompleks vodonik-Ni-nezasićena m.k., koji se razlaže stvarajući masnu kiselinu većeg stepena zasićenosti i slobodan Ni katalizator, pretpostavlja mehanizam istovremene adsorpcije reaktanata na površini katalizatora (LH) sa nižom energijom aktivacije u odnosu na ER mehanizam sa jednim adsorbovanim reaktantom [67]. Ranije se smatralo da je dovoljan jednostavan sudar jednog molekula nezasićene m.k. sa vodonikom i aktivnim delom katalizatora, metalnim niklom, da dođe do zasićivanja jedne dvostruke veze. Drugim rečima, uzimana je u obzir samo najverovatnija reakcija¹⁵ s obzirom da se pretpostavljalo da se hidrogenizacija polinezasićenih m.k. odvijala po uzastopnoj linearnoj shemi sa razlaganjem kompleksa vodonik-Ni-nezasićena m.k. i desorpcijom masne kiseline većeg stepena zasićenosti na kraju svakog koraka. To može biti slučaj kod primera sa uzastopnom shemom:

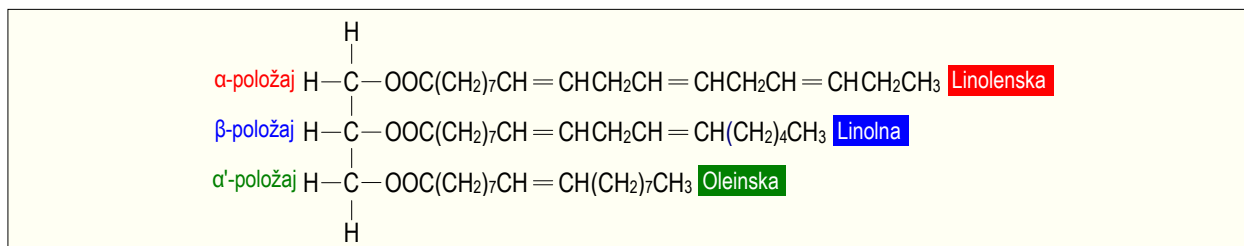


ili kod analognog slučaja sa dve izolovane dvostruke veze.

¹⁴ Elektrofilska adicija na dvostruke veze.

¹⁵ Adicija vodonika prvo se vrši na najnezasićenijim masnim kiselinama.

Hydrogenizacija trien u monoenu m.k. se može odigrati i u jednom koraku (*shunt* reakcije) koji isključuje desorpciju dien m.k. sa površine katalizatora, što je potvrđeno u radovima [68-71]. Autori su pokazali da se hydrogenizacija konjugovanih trien m.k. može odigravati istovremeno na dve od tri prisutne dvostruke veze. Raznolikost mogućih reakcija izazvana složenim sastavom biljnih ulja (slika 3.6, smeše TAG), stvaranje *trans* i pozicionih izomera, efekat različitih parametara procesa (temperatura, pritisak, količina katalizatora i mešanje), efekat dužine ugljovodoničnog lanca na lakoću hydrogenizacije, uticaj položaja dvostruke veze na njenu reaktivnost, hydrogenizacija ulja sa konjugovanim dvostrukim vezama i dr., samo su deo brojnih faktora koji utiču na tok procesa hydrogenizacije i moraju se uzeti u obzir za kinetički opis kompleksnog reakcionog mehanizma.



Slika 3.6. Sistem dvostrukih veza oleo-linoleo-linolenata.

Ipak, mnoge karakteristike procesa hydrogenizacije biljnih ulja postaju razumljivije kada se uzme u obzir prirodno uređeni tok odigravanja reakcija, koji podrazumeva favorizovano hydrogenizovanje: (1) polien m.k. u poređenju sa masnim kiselinama manjeg stepena nezasićenosti; (2) ugljovodoničnih lanaca nezasićenih m.k. od drugih nezasićenih grupa¹⁶; i (3) slobodnih m.k. u odnosu na odgovarajuće estre. Okolnost da je prirodno uređeni prioritet hydrogenizovanja nezasićenih m.k. uzrokovan njihovom različitom reaktivnošću¹⁷:

Trien masna kiselina > Dien masna kiselina > Monoen masna kiselina

promenljiv (zavisi od uslova odigravanja procesa), i da je praćen određenim modelom stvaranja izomera prirodnih m.k., čini proces podložnim kontroli samo do izvesne granice i uzrok je mnogih protivrečnosti u pronalazaženju opšteg mehanizma po kome se proces odigrava.

Teorijski reakcioni mehanizam, prema statističkim kriterijumima najznačajniji, pretpostavlja reakcioni put odigravanja reakcije hydrogenizacije u kome dolazi do obrazovanja međuproizvoda na površini katalizatora. Koncept reakcionog mehanizma katalitičke hydrogenizacije olefinskih grupa sa obrazovanjem međuproizvoda, koji predstavlja površinski polu-hydrogenizovani intermedijer (PHI), prvi su predložili Horiuti i Polanyi [28]. Autori su pretpostavili da se hydrogenizacija dvostruke veze odvija u dva koraka, uzastopnim adsorpcijom H(ads) na hemisorbovanom supstratu¹⁸.

U uslovima koje karakteriše mala raspoloživost vodonika na površini katalizatora, PHI gubitkom H atoma proizvodi odgovarajuću olefinsku grupu koja se može prostorno transformisati u konfiguracioni geometrijski izomer (*cis-trans* izomerizacija) ili migracijom dvostruke veze u konjugovani pozicioni izomer (slika 3.7, [72]). Visoka koncentracija adsorbovanog vodonika na površini metalnog katalizatora favorizuje reakcije potpune hydrogenizacije, kada dolazi do zasićavanja svih nezasićenih veza u molekulima TAG.

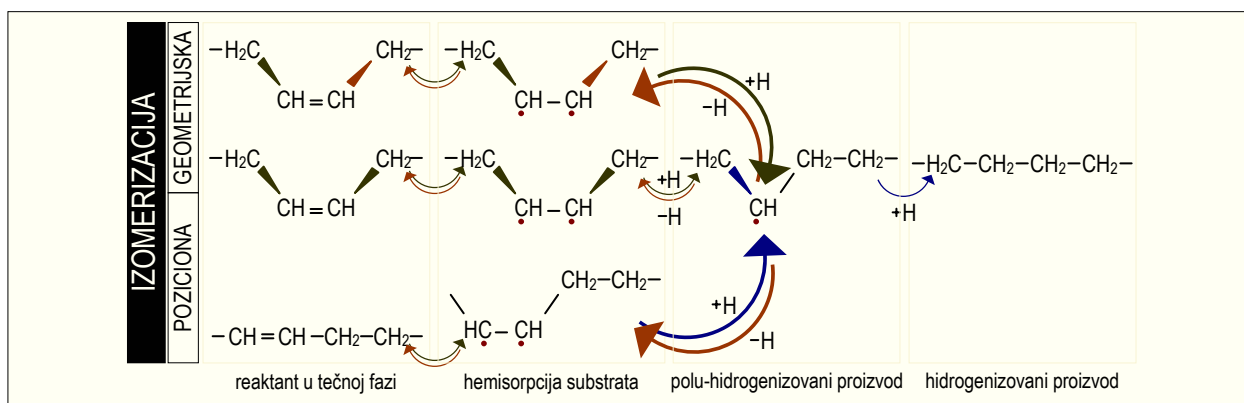
3.6.4. Pseudo-homogeni kinetički modeli

Kinetički i adsorpcioni parametri se prvo određuju za pseudo-homogenu verziju modela koja apstrahuje parametre prenosa mase i toplote unutar čestica katalizatora. Reakcioni mehanizmi i izvedene jednačine za brzinu katalitičke hydrogenizacije za različita biljna ulja mogu se naći u dostupnoj literaturi sa detaljnim objašnjenjima pretpostavljenog mehanizma [73-82]. Svi izrazi za brzinu reakcija hydrogenizacije biljnih ulja, kao i svi izrazi za brzinu površinskih reakcija izvedeni su iz različitih postuliranih mehanizama. Svakom mehanizmu procesa hydrogenizacije odgovara jednačina za brzinu površinske reakcije sa faktorom koji upravlja brzinom procesa (adsorpcija, hemijska reakcija, desorpcija) koja sadrži više proizvoljnih konstanti što dovodi do složenih izraza na koji upućuje predloženi mehanizam sa više elementarnih koraka.

¹⁶ Hydrogenizacija etilenske veze je termodinamički povoljnija u odnosu na hydrogenizaciju karbonilne a naročito karboksilne grupe.

¹⁷ Utvrđeni redosled se pripisuje favorizovanoj hemisorpciji manje zasićenih masnih kiselina usled mogućnosti stvaranja konjugovanih dvostrukih veza visoke reaktivnosti. Ova pojava je naročito izražena kod hydrogenizacije biljnih ulja sa Cu katalizatorom.

¹⁸ Horiuti i Polanyi su proučavali hydrogenizaciju mononezasićene oleinske kiseline (C18:1) na niki katalizatoru.



Slika 3.7. Geometrijska i poziciona izomerizacija dvostruke veze (Horiuti-Polanyi) [72].

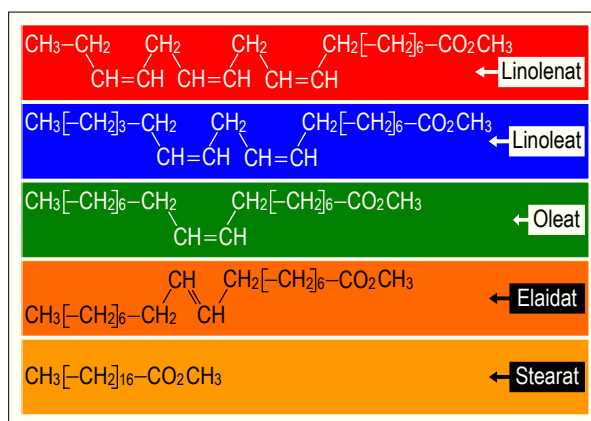
Uvođenje realnih pretpostavki, kao što je ograničenje proizvoljnog izbora različitih konstanti brzina, dovodi do jednostavnijih oblika koji zahtevaju prostiji matematički alat za rešavanje jednačina, a opravdano je time što se rezultati dobijeni na osnovu uvedene aproksimacije veoma često bolje slažu sa eksperimentom [83]. Ranija proučavanja [84] su pokazala da za vreme hidrogenizacije biljnih ulja jodni broj opada po kinetičkom zakonu prvog reda. Međutim ovakva zakonitost je važeća samo posle nekog perioda proteklog vremena - indukcionog perioda - u kome jodni broj opada u intervalu 103-80 [82]. Zbog toga je vrlo često pretpostavljena kinetika prvog reda u odnosu na koncentraciju nezasićenih veza, što se može najbolje sagledati u preglednoj literaturi o hidrogenizaciji biljnih ulja [85]. Ova aproksimacija omogućava uključivanje i drugih elementarnih koraka koji čine ukupan reakcioni mehanizam i njihovo međusobno povezivanje, pre svega objedinjavanje otpora hemijskoj reakciji sa otporom difuziji u porama katalizatora, što se koristi za formulisanje heterogenih kinetičkih reakcionih modela koji uključuju parametre unutrašnje difuzije u porama katalizatora.

Sistematsko proučavanje kinetike hidrogenizacije biljnih ulja u prisustvu metalnih katalizatora na nosaču zahteva, na početku, ispitivanje površinske reakcione kinetike na prostim kinetičkim modelima sa MUFA (kinetika monoena) ili njihovim metil estrima¹⁹ (slika 3.8, oleat i elaidat).

Postoji verovanje da su kinetike hidrogenizacije TAG i FAME iste. Ova hipoteza se pokazala opravdanom budući da je potvrđena radovima [72, 86, 87] u kojima se objašnjava da se uticaj kinetike reakcije odražava samo na okruženje neposredno uz dvostruku vezu zahvatajući samo ugljovodonični deo lanca masne kiseline. FAME su pogodniji za kinetička istraživanja od TAG zbog manjih sternih smetnji pri prodiranju u intra-čestične šupljine poroznih katalizatora, što je omogućeno manjom veličinom molekula (slika 3.8) u poređenju sa dugim lancima nezasićenih alifatičnih estara molekula TAG.

Savremene analitičke metode razvijene poslednjih godina, u prvom redu visoko-temperaturna kapilarna GC, omogućile su relativno просту kvantitativnu analizu hidrogenizovanih FAME (sa nastalim izomerima: *cis-trans* i pozicioni) na postignutom stepenu zasićivanja [88-90].

Kinetika monoena se određuje statističkim kriterijumima procenom najverovatnijeg koraka koji određuje ukupnu brzinu reakcije. Za ispitivanja se najčešće koriste BSR sistemi koji mogu da rade u uslovima konstantnog i promenljivog pritiska. Eksperimenti sa promenljivim pritiskom vodonika omogućavaju da se uspostavi zavisnost pada pritiska u funkciji vremena, na osnovu koje se izračunava brzina hidrogenizacije. Na osnovu predloženih teorijskih reakcionih modela, od kojih većina uključuje Horiuti-Polanyi mehanizam i Langmuir-Hinshelwood adsorpcione modele sa konkurentnom i nekonkurentnom adsorpcijom vodonika i nezasićenih molekula masnih kiselina, izvode se jednačine za brzinu reakcije koje se raznim matematičkim metodama usaglašavaju sa dobijenim eksperimentalnim brzinama.



Slika 3.8. Hemijske strukture najčešćih modelnih jedinjenja za kinetička ispitivanja hidrogenizacije biljnih ulja.

¹⁹ FAME - skraćenica od engl. Fatty Acid Methyl Ester - metil estar masne kiseline.

Najbolje slaganje u većini slučajeva je postignuto kod modela koji uzimaju u obzir stvaranje PHI, međuproizvoda na površini katalizatora i ravnotežnu asocijativnu adsorpciju vodonika kao koraka koji određuju brzinu površinske reakcije. Izvedene jednačine za brzinu imaju oblik [91]²⁰:

$$r_O = m_c \frac{-\left(-k_{f,O}^{O,h} + K_{iso} k^{-iso}\right) C_O + k^{-iso} C_E}{C_O + C_E + \left(K_S/K_M\right) C_S} K_H p_{H_2} \quad (3.45)$$

$$r_E = m_c \frac{-\left(k_{f,E}^{E,h} + k^{-iso}\right) C_E + k^{-iso} K_{iso} C_O}{C_O + C_E + \left(K_S/K_M\right) C_S} K_H p_{H_2} \quad (3.46)$$

u kojima su:

$k_{f,O}^{O,h}$, $k_{f,E}^{E,h}$, k^{-iso} - konstante brzine stvaranja PHI za vreme hidrogenizacije *cis* monoena, *trans* monoena i reakcije izomerizacije ($\text{mol kg}_{Ni}^{-1} \text{s}^{-1}$);

K_{iso} - konstanta ravnoteže izomerizacije;

K_S/K_M - odnos adsorpcionih konstanti zasićenih monoena komponenti;

m_c - količina katalitičkog punjenja ($\text{kg}_{Ni} \text{m}^{-3}$);

C_O , C_E , C_S - koncentracije metil oleata (*cis*), metil elaidata (*trans*) i metil stearata (mol m^{-3});

K_H - konstanta adsorpcije vodonika (MPa^{-1});

p_{H_2} - pritisak vodonika (MPa).

Posle utvrđivanja kinetike monoena, reakciona shema se proširuje sa dvostruko nezasićenim FAME dodavanjem parametara adsorpcije i dalje ispituje kinetika diena. Ovi parametri se dobijaju podešavanjem podataka dobijenih eksperimentom. Fenomeni adsorpcije mono- i dinezasićenih FAME na površini metalnih katalizatora ispituju se u odnosu na jačinu obrazovane veze, kao i stepen pokrivenosti aktivnih centara katalizatora masnim kiselinama različitog stepena nezasićenosti.

Značaj razvijanja reakcionih mehanizama hidrogenizacije i izomerizacije monoena i diena je u tome što ovi mehanizmi predstavljaju osnovu za razvoj mnogo kompleksnijih reakcionih mehanizama hidrogenizacije i izomerizacije polinezasićenih biljnih ulja.

3.6.5. Makromodeli

Funkcionalni oblici za opisivanje procesa hidrogenizacije biljnih ulja mogu biti modelovani: (i) postuliranjem niza elementarnih koraka koji su zasnovani na poznavanju opštih principa katalize, i (ii) empirijskom formulacijom sa direktnim predlogom makromodela. U oba slučaja²¹, istraživači su potvrđivali ispravnost predloženih modela za slučaj slaganja sa eksperimentom, bilo da su za modelovanje koristili kinetičke izraze i kriterijum reda reakcije (modeli zasnovani na hemijskoj kinetici), bilo da su upotrebljavali Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) ili hiperboličke modele.

Hemijsko-kinetički prilaz formulisanju modela je veoma koristan za proučavanje selektivnosti u složenim katalitičkim reakcijama hidrogenizacije, s obzirom da daje korektan opis raspodele proizvoda posredstvom pseudo-reakcionog vremena (potreban je indukcion period). U stvari, korišćenjem pseudo-reakcionog vremena izbegava se uprošćavanje reakcionog sistema, nastalo isključivanjem iz kinetičkih izraza dela koji uzima u obzir konkurentnost različitih nezasićenih komponenti na aktivnim centrima katalizatora.

Drugi prilaz problemu rešavanja kinetike hidrogenizacije biljnih ulja - LHHW kinetika - (početak primene 60-tih g.), predstavlja fundamentalniji pristup u kinetičkim istraživanjima sa konceptom modela koji uključuje konkurentnost reakcionih komponenti na aktivnim centrima katalizatora. Pogodnost LHHW modela je što dozvoljavaju veoma dobro vremensko podešavanje podataka dobijenih eksperimentom.

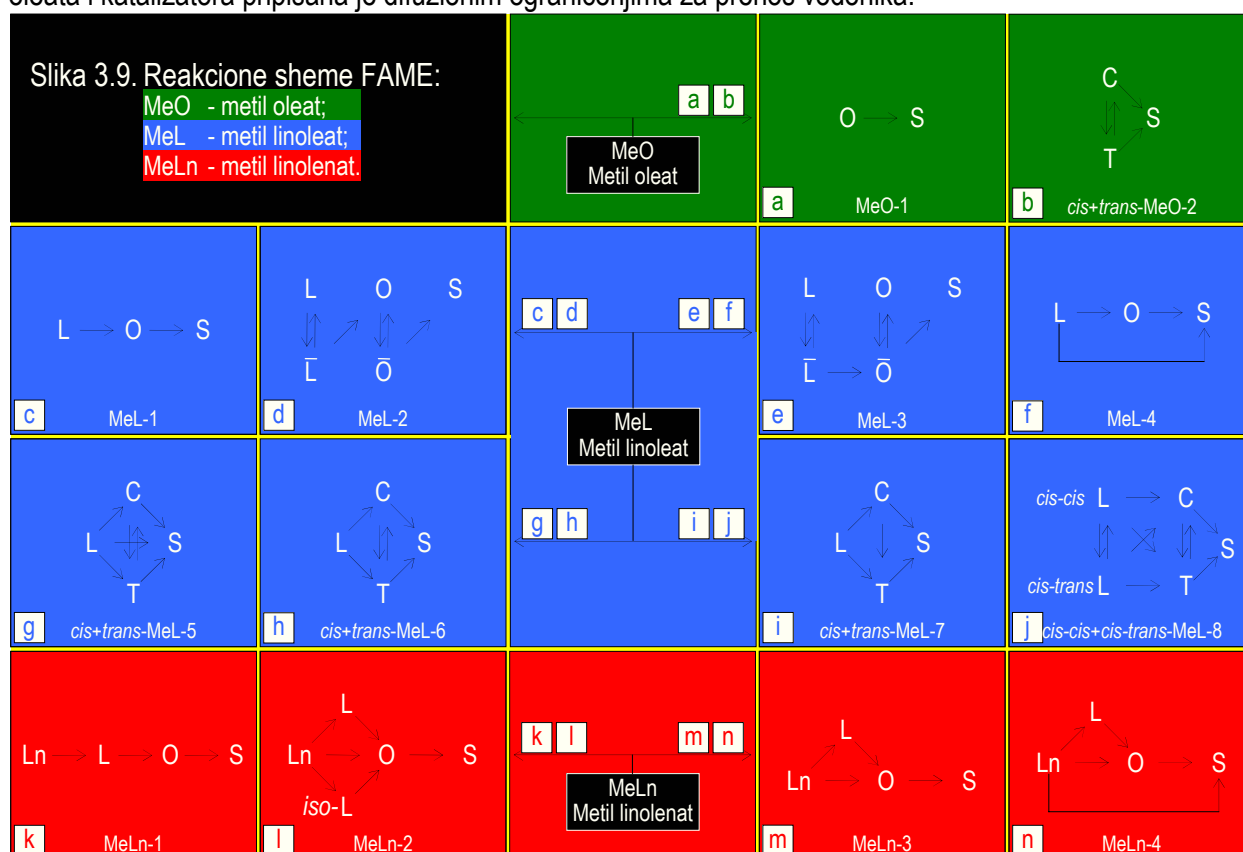
Vrlo često, predlaganje strukturno različitih reakcionih shema za hidrogenizaciju nekih biljnih ulja, a naročito onih sa pretpostavljenom istovremenom hidrogenizacijom dvostrukih veza, stvara potrebu podešavanja većeg broja parametara i zahteva potporu u manje ili više detaljnim komentarima fenomena koji se dešavaju na površini ili unutar pora katalizatora. Ovakve promene se tada opisuju kontrolom reakcije nekim drugim koracima koji čine mehanizam procesa, i najčešće se pripisuju: (a) intra-čestičnoj difuziji reaktanata i proizvoda kroz pore katalizatora, i (b) hemisorpciji reaktanata i proizvoda na površini katalizatora.

²⁰ Jonker [91] je ispitivao kinetiku hidrogenizacije i izomerizacije monoena metil estara na komercijalnom Ni katalizatoru (Pricat 9910) u šaržnom reaktoru sa suspenzijom pretpostavljajući HP mehanizam i LHHW kinetiku; energije aktivacije $K_H k_{f,O}^{O,h} = 32,2$; $K_H k_{f,E}^{E,h} = 28,1$; $K_H k^{-iso} = 47,2$, (kJ mol^{-1}).

²¹ Oba pristupa su bila korišćena za modelovanje kinetike biljnih ulja u BSR sistemima.

Kinetički makromodeli predstavljaju upotrebljiv alat za prikazivanje kinetičkih reakcionih shema koje ne moraju da se prikazuju kao kinetički mehanizmi, ali koje na vidljiv način objedinjuju na razne načine različite izomere, pretpostavljajući da će se među njima pojaviti brže reakcije koje će ih dovesti u stanje kvazi-ravnoteže. Iako se prednosti i nedostaci kinetičkog modelovanja u literaturi najčešće navođenih metil estara masnih kiselina: MeO (metil oleat), MeL (metil linoleat) i MeLn (metil linolenat) mogu bolje uočiti kada se razmatraju po rastućem stepenu nezasićenosti, u preglednoj literaturi se o tome nije vodilo računa već su hidrogenizacije model reaktanata razmatrane nezavisno, hronološkim izveštavanjem, bez obzira na njihov stepen nezasićenosti.

MeO Kinetiku hidrogenizacije i izomerizacije FAME prvi su opisali Hilditch i Vidhyarthi [92, 93] koristeći mehanizam pogrešno pripisan autorima rada [94]. U suštini, Hilditch i Vidhyarthi [93] su primenili Horiuti-Polanyi reakcioni mehanizam u kome dolazi do formiranja PHI (Poglavlje 3.2, slika 3.2; Poglavlje 3.6.4, slika 3.7) na površini katalizatora. Van den Heuvel [95] je proučavao hidrogenizaciju MeO koristeći Ra-Ni i Pt katalizator u prisustvu etanola i dibutil-etra kao rastvarača, na niskim temperaturama (25°C). Kinetiku reakcije opisao je upotrebom sheme MeO-1 (slika 3.9). Dobro slaganje eksperimentalnih podataka dobio je primenom kinetičkih izraza prvog reda za oleat (*cis+trans*-MeO) na osnovu kojih je zaključio da je slaba adsorpcija na površini katalizatora. Kinetika 0-tog reda primećena kod upotrebe visokih koncentracija oleata i katalizatora pripisana je difuzionim ograničenjima za prenos vodonika.



Albright i Wisniak [84] su vršili hidrogenizaciju MeO u prisustvu Ni katalizatora (130-140°C; 0,33 MPa) i odredili ukupnu brzinu reakcije preko smanjenja J_b koje prati kinetiku reakcije prvog reda, ali samo posle značajnog indukcionog perioda. Autori su utvrdili da je svaki od reakcionih koraka ireverzibilan, da se geometrijski i pozicioni izomeri hidrogenizuju istom brzinom i da je odnos *trans/cis* izomera u stanju ravnoteže jednak 2.

Ravnotežna konstanta za *cis/trans* izomerizaciju (K_{isom})²² jednaka 2 postaje opšte prihvaćena s obzirom da su i drugi istraživači [94, 96, 97] dobili istu vrednost koristeći azotastu kiselinu, sumpor, selen i elektrolitički nikel kao katalizatore. Litchfield i sar. [98, 99] su otkrili da ravnotežni sastav smeše sadrži 75-80% *trans* izomera kada se katalitička reakcija odigrava u prisustvu selena i azotaste kiseline. Cordova i Harriot [100] su primenjujući prostu shemu MeO-1 utvrdili da, kada se kao katalizator koristi Pd, najbolje slaganje sa podacima dobijenim eksperimentom se postiže za pretpostavljeni red reakcije vodonika $n_H = 0,5$.

²² Ravnotežni odnos: 2:1 *trans/cis* (2 *trans* u odnosu na 1 *cis* izomere m.k.)

Gut i sar. [82] su za kinetički opis hidrogenizacije i izomerizacije suncokretovog ulja u tečnoj fazi sa niki katalizatorima na nosačima (Spherosil i Celite) primenili teorijsku reakcionu shemu *cis+trans*-MeO-2 i model Langmuir-Hinshelwooda. Autori su pretpostavili da se oba izomera hidrogenizuju istom brzinom sa nekonkurentnom adsorpcijom (adsorpcija na različitim aktivnim centrima) vodonika i molekula masnih kiselina. Iz eksperimentalnih podataka koje su dobili u odsustvu indukcionog perioda proračunali su K_{isom} u funkciji temperature i dobili vrednosti 3,36 i 3,08 na temperaturama 180 i 130°C. Za druga biljna ulja najbolja saglasnost sa eksperimentalnim brzinama postignuta je za vrednosti K_{isom} između 3,56 i 3,26. Lidefelt i sar. [101] su hidrogenizovali MeO u parnoj fazi (Ni/Al₂O₃ katalizator) razmatrajući nekonkurentnu adsorpciju vodonika i nezasićenih tečnih reaktanata. Među hemosorbovanim estrima nisu otkrili metil stearat (MeS). Budući da su pokazali da je $n_H > 1$, kao i da red reakcije raste sa temperaturom, postulirali su nove reakcione puteve koji su obuhvatili korake adsorpcije MeO (veća u prisustvu H₂) i hidrogenizaciju polu-hidrogenizovanog oleata, koja predstavlja korak koji određuje ukupnu brzinu procesa.

Grau i sar. [90, 102] su modelovali kinetiku hidrogenizacije MeO u tipičnim procesnim uslovima (125-170°C i 0,37-0,65 MPa) u kinetički kontrolisanom režimu. Njihova metoda za procenu parametara, koja predstavlja proširenje Weisz-Praterove metode [103], omogućila je precizno određivanje relativnih vrednosti brzina konstanti *cis-trans* izomerizacije (K_{isom} 3,56-3,30 na 125-170°C). Eksperimenti vršeni u CAC²³ reaktorima [102] u kinetički kontrolisanim uslovima pokazali su da bez obzira na egzotermnost reakcije izomerizacije, sadržaj *trans* izomera raste sa porastom temperature usled odigravanja reakcije daleko od ravnotežnih uslova pri umerenim konverzijama. Procenjena vrednost za red reakcije n_H bila je manja od 1.

MeL Modelovanje kinetike hidrogenizacije metil linoleata (MeL) privuklo je najveću pažnju istraživača, što je i bilo očekivano ako se ima u vidu mogućnost primene ovih modela na procese hidrogenizacije pamukovog ulja, koje je u prošlosti predstavljalo najčešće korišćeno sirovo ulje američkih proizvođača hidrogenizovanih masti. Boelhouwer i sar. [104] su uveli matematičku obradu podataka za hidrogenizaciju MeL zasnovanu na linearnoj shemi MeL-1 (slika 3.9). Autori su razmatrali ireverzibilne reakcije prvog reda, prikazujući rezultate na grafiku koji daje zavisnost sadržaja zasićenih m.k. u funkciji J_b , pri čemu su kao parametar koristili odnos brzina hidrogenizacije estara linolne i oleinske kiseline. Istovremeno su pokazali da se proces hidrogenizacije na temperaturi 180°C i pritiscima 0,1-10 MPa odigrava pri konstantnoj vrednosti ovog odnosa. Van den Heuvel [95] je takođe koristio shemu MeL-1 za hidrogenizaciju MeL u različitim rastvaračima (25°C) i utvrdio da kinetički izrazi prvog reda, po pravilu, nisu davali tačne rezultate. Proučavajući uticaj temperature i delimičnog trovanja Ni katalizatora za vreme hidrogenizacije sezamovog ulja, Nielsen i sar. [105] su koristeći istu linearnu shemu utvrdili kinetiku reakcije prvog reda²⁴. Štaviše, brzine hidrogenizacije za MeL i MeO podjednako su se menjale sa promenom temperature, što je pripisano istoj energiji aktivacije oba reaktanta. Delimično zatrovan Ni katalizator je imao sličnu brzinu hidrogenizacije pri visokim konverzijama MeO i MeL.

Heertje i Boerma [106] su, primenjujući eksperimente izvedene sa ¹⁴C-obebeženim MeO i MeL, potvrdili da shema MeL-1, koja odgovara reakcionom putu prikazanom i na shemi MeL-2 (slika 3.9), ima ograničenu primenljivost. Merenjem brzine stvaranja obebeženog MeS u odnosu na ukupnu brzinu njegovog nastajanja, autori su predložili kinetički model prikazan na shemi MeL-3 koji više odgovara realnosti. Poslednji korak koji prikazuje ova shema makroskopski je predstavljen i na shemi MeL-4. Autori zaključuju da direktna konverzija MeL u MeS objašnjava prisustvo obebeženog MeS i da je relativan udeo MeL u stvaranju *trans*-MeO čak 5 puta veći od *cis*-MeO.

LHHW kinetički model hidrogenizacije pamukovog ulja na visokim pritiscima 1-10,15 MPa i temperaturama 100-130° prikazan je u radu [107]. Analiza rezultata testa sa primenom 17 različitih kinetičkih izraza je pokazala da se najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima dobija za model koji predviđa reakciju nezasićenih reaktanata iz tečne faze sa hemisorbovanim vodonikom.

Albright i Wisniak [84], koristeći rezultate objavljene u radovima [108, 109], su verifikovali primenljivost sheme MeL-1 do pritiska od 0,5 MPa, međutim, za veće pritiske autori uvode uporednu reakciju - shema MeL-4. Autori pretpostavljaju da se dvostruko nezasićeni supstrati iz tečne faze verovatno hidrogenizuju po shemi MeL-1 ali naglašavaju da je uporedna reakcija koja se pojavljuje u shemi MeL-4 u vezi sa fenomenima prenosa mase. Njihovi proračuni su pokazali da odnos relativnih brzina uzastopnog prema

²³ CAC (engl. Cup-and-Cap) reaktori omogućavaju tačnu kontrolu i stabilnost radnih uslova, *in situ* predaktivaciju katalizatora i određivanje 0-tog indukcionog vremena brzine reakcije.

²⁴ Nielsen i sar. su za obradu podataka uzimali u obzir potreban indukciono period.

uporednom koraku reakcije za različite pritiske i temperature varira između 0,53 i 1,70 pri čemu veće vrednosti odgovaraju uslovima rada na višim temperaturama i pritiscima vodonika. U istom radu, Albright i Wisniak predlažu i proširenu reakcionu shemu (uvođenjem skretnica), koja sadrži, pored osnovne reakcije hidrogenizacije i reakcije *cis-trans* izomerizacije (shema *cis+trans*-MeL-5). Pretpostavka da je K_{isom} jednaka 2 i da oba izomera hidrogenizuju istom brzinom omogućila je izračunavanje vrednosti kinetičkih parametara reakcije izomerizacije u odnosu na brzinu hidrogenizacije. Relativno učešće MeL u stvaranju *trans*-MeO bilo je 2,3 - 3,3 puta veće od *cis*-MeO.

Hashimoto i sar. [110] su primenili jednostavniju shemu *cis+trans*-MeL-6 za hidrogenizaciju pamukovog ulja. Korišćenjem podataka objavljenih u radovima [84, 109] za niske [109] i visoke pritiske [84] proračunali su vrednosti za konstante brzina i dobili $K_{isom} = 3$. Za svaki kinetički korak predstavljen u ovoj shemi utvrdili su red reakcije za vodonik $n_H = 0,5$ sa izuzetkom koraka koji se odnosi na hidrogenizaciju *cis*- i *trans*-MeO izomera, za koji je utvrđeni red reakcije za vodonik iznosio $n_H = 1$. Autori uvode minimizaciju objektivne funkcije za procenu kinetičkih parametara, razmatrajući ravnotežnu adsorpciju olefinskih supstrata uz pretpostavku da površina katalizatora nije gusto pokrivena ovim supstratima.

Coenen [111] je ukazao da linearna shema MeL-1 nije dovoljna za prihvatljivi opis kinetike hidrogenizacije i zbog toga je predložio uključivanje konjugovanih izomera u reakcione sheme kinetičkih modela. Štaviše, Coenen i sar. [112] su, proučavajući uticaj strukture pora katalizatora na selektivnost, utvrdili da je shema MeL-1 prihvatljivija za metil estre, dok je shema MeL-4 više odgovarala hidrogenizaciji TAG.

Yermakova i Umbetov [113] su predstavili matematički model sa istovremenim opisom hemijske reakcije i prenosa mase za reaktor sa stacionarnim slojem katalizatora, koristeći reakcionu shemu *cis+trans*-MeL-7. Neobičnost sheme je pretpostavka nepovratnog koraka za reakciju izomerizacije.

Interesantan model sa teorijskog aspekta, *cis-cis+trans-cis*-MeL-8 predstavljen je u radu [114]. Model je korišćen za sistemsku definiciju selektivnosti i izomerizacije, kao i za potpuniju karakterizaciju katalizatora. Ovaj model osmišljen za primenu na uljima soje, kukuruza i kikirikija nikada nije upotrebljen u reakcijama hidrogenizacije a verovatni razlog za njegovu neprimenljivost je složena reakciona shema koja u vreme pojavljivanja modela nije mogla dati bilo kakav upotrebljiv rezultat.

MeLn Modelovanje kinetike hidrogenizacije metil linolenata (MeLn) je od primarnog značaja, zbog njegove povezanosti sa uljima iz grupe linolenske kiseline (sojino, laneno i dr.) i moguće primenljivosti u procesima hidrogenizacije ulja koja pripadaju ovoj grupi.

Dutton [115] je predložio prostu linearnu reakcionu shemu MeLn-1 (slika 3.9) za izračunavanje selektivnosti katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja, znajući za teškoće koje se javljaju u industriji kod određivanja sastava geometrijskih *cis*- i *trans*- izomera m.k. Postavio je jednostavnu metodu za izračunavanje koristeći ekvimolarnu smešu MeLn i MeL i 0,5 mol H_2 u odnosu na jedan mol upotrebljenih metil estara.

Okkerse i sar. [116] su primenili istu shemu za upoređivanje selektivnosti²⁵ metalnih katalizatora (Cu i Ni) za hidrogenizaciju sojinog ulja na 180°C i 0,1 - 0,5 MPa. Autori su utvrdili da je Cu katalizator selektivniji budući da su vrednosti za selektivnost kod Cu i Ni katalizatora iznosile 7 - 8 (Cu) i 2 - 2,5 (Ni).

Bailey [117] je uveo reakcionu shemu sa uzastopno-uporednim nizom reakcija (shema MeLn-2) uz pretpostavku da su reakcije prvog reda i nepovratne. S obzirom da je model zahtevao mnogo kinetičkih konstanti brzina, bio je jedva korišćen u vremenu u kome se pojavio.

Mounts i Dutton [118] su proučavali hidrogenizaciju MeLn u parnoj fazi sa 8 različitih metalnih katalizatora i pronašli da je Bailejeva shema nedovoljna za aproksimaciju njihovih podataka. Zbog toga su predložili nove reakcione puteve koje prikazuje shema MeLn-4.

Magnusson [119] je ispitivao reakcije hidrogenizacije metil linolenata u parnoj fazi i pronašao da shema MeLn-3 može biti upotrebljena za objašnjenje reakcionog mehanizma. Predloženi mehanizam je uključivao direktnu hidrogenizaciju adsorbovanih trinezasićenih reaktanata u mononezasićene reakcione proizvode sa verovatnim odigravanjem reakcije na konjugovanim dvostrukim vezama, uz konstataciju da su energije aktivacije hidrogenizacije MeLn i MeL bliske po svojim vrednostima.

Grau [120] je detaljno proučavao kinetiku hidrogenizacije metil linolenata na temperaturama 125-170°C i pritiscima 0,37-0,65 MPa (Ni katalizator). Autor je fokusirao svoja istraživanja na sistematskoj primeni neravnotežnog hemisorpcionog metoda i podesnog modelovanja uporednih reakcija shemama koje su pored reakcija hidrogenizacije sadržavale i reakcije izomerizacije.

²⁵ Selektivnost je bila definisana kao odnos konstanti brzina linolenske i linolne kiseline.

Grau je izračunao odgovarajuće kinetičke parametre korišćenjem izraza za brzinu pseudo-prvog reda, zasnovane na strategiji da kombinovana analiza podsistema i pored toga što je prilično kompleksna doprinosi većoj preciznosti u eksperimentalnoj tehnici određivanja kinetičkih parametara.

Analiza ranijih radova otkriva nužnost sistematske formulacije mnogo opštijeg reakcionog modela za procese hidrogenizacije biljnih ulja, koji bi mogao da objasni strukturne modifikacije koje se dešavaju u raznim koracima složene uzastopno-uporedne reakcione sheme pod različitim radnim uslovima. Sva ova razmatranja pokazuju da je kinetika katalitičkih hidrogenizacija predmet mnogih detaljnih istraživanja, od kojih su neka samo pomenuta u ovom poglavlju. Ogroman broj objavljenih radova rezultat je velikog interesovanja za kinetiku katalitičkih reakcija i priznavanja činjenice da mehanizam hidrogenizacije ne može biti razumljiv bez prave kinetičke osnove.

U isto vreme mora se priznati da se samo mali deo raspoloživih kinetičkih podataka može iskoristiti za projektovanje tačnih, potpunih i pouzdanih kinetičkih modela. To je razlog zašto projektovanje takvih modela u teorijske i praktične svrhe ostaje centralni problem hemijske kinetike u hidrogenizacionoj katalizi. Ovi modeli moraju u potpunosti ispunjavati zahteve za visokim standardima u pogledu tačnosti i celovitosti, s obzirom da predstavljaju osnovu za projektovanje i optimizaciju industrijskih katalitičkih procesa koji zahtevaju postizanje najviše moguće efikasnosti.

Postoji više problema koji su vezani za kinetiku hidrogenizacije biljnih ulja. Osnovni problemi koji se pojavljuju su: (a) razvijanje kinetičkih eksperimenata, podesnih za dobijanje pouzdanih informacija iz tečno-faznog procesa, i (b) uzimanje u obzir pri analizi dobijenih rezultata za izabranu eksperimentalnu metodologiju svih tečno-faznih efekata koji se pojavljuju u ispitivanom sistemu. Rešavanje ovakvih složenih problema predstavlja težak zadatak kada se uzme u obzir: (a) kompleksnost molekula TAG i uporedno odigravanje reakcija hidrogenizacije i izomerizacije sa faktorijel kombinacija za obrazovanje geometrijskih *cis-trans* i pozicionih izomera u dugim lancima nezasićenih alifatičnih estara, i (b) činjenica da se kinetička ispitivanja ovakvih procesa gotovo isključivo odvijaju u zatvorenim sistemima sa integralnim reaktorima²⁶. Da bi se problem ispitivanja kinetičkih fenomena u trofaznim sistemima učinio jednostavnijim, često se zajednički efekti koji su rezultat prirode takvih sistema smatraju sekundarnim (u poređenju sa reakcijama na međufaznim graničnim površinama), ili se uključuju u konstante kinetičkih izraza, što ih čini nezavisnim od stvarnih eksperimentalnih uslova. Iako je proces hidrogenizacije biljnih ulja u osnovi tečno-fazni, ne može se nikako isključiti mogućnost međudejstva gasovitog vodonika sa površinom katalizatora, s obzirom da je njegova koncentracija u tečnom ulju ograničena slabom rastvorljivošću. Ovakav slučaj je realan samo za ultra fino raspršene mehurove vodonika (manje verovatan slučaj u poređenju sa efektom rastvaranja vodonika), koji su sposobni za prodiranje kroz tanak granični sloj koji okružuje svaku česticu katalizatora. S obzirom da je rastvorljivost vodonika u ulju mala²⁷, koncentracija vodonika u tečnom ulju zavisi samo od njegove rastvorljivosti pod datim uslovima, ograničavajući tako brzinu reakcije koja ne prekoračuje vrednost brzine rastvaranja.

Problem određivanja optimalnih parametara i njihovog povezivanja sa ispoljenim efektima je od velikog značaja za kinetiku hidrogenizacije biljnih ulja. Optimizacija svojstava tečno-faznih procesa hidrogenizacije biljnih ulja postala je predmet posebnih istraživanja koja uzimaju u obzir nehomogenost površine, promene pokrivenosti površine i uslova odigravanja procesa [121].

Kinetički podaci za reakcije hidrogenizacije ulja uglavnom se odnose na stacionarna-ravnotežna stanja. Mali je broj ispitanih procesa u nestacionarnom režimu [120]. Posebno je naglašena neophodnost uzimanja u razmatranje: (a) nestacionarnih efekata dominantnih u procesima difuzije reaktanata kroz glavnu masu ulja i unutrašnje difuzije unutar pora katalizatora, i (b) neravnotežne hemisorpcije nezasićenih molekula TAG na površini katalizatora. S druge strane, upotreba nestacionarnih režima za proučavanje fenomena prenosa i površinske reakcije pomaže u rasvetljavanju nerazjašnjenih reakcionih mehanizama i kinetike u stacionarnim režimima. Nestacionarni režimi pružaju nove mogućnosti u kinetičkim ispitivanjima reakcionih mehanizama i pokazuju prednosti u odnosu na stacionarna stanja, što se posebno odnosi na selektivnost procesa²⁸.

²⁶ Modifikovani sistemi sa bezgradijentnim reaktorima imaju ograničenu upotrebu zbog komplikacija izazvanih primenom fine suspenzije katalizatora.

²⁷ Rastvorljivost vodonika u suncokretovom ulju: $1,14 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ na 200°C [82].

²⁸ Selektivnost procesa može biti znatno veća u nestacionarnim uslovima kada se uporedi sa vrednostima dobijenim u stacionarnim uslovima.

Proučavanje makrokinetike procesa hidrogenizacije biljnih ulja je veoma važno, s obzirom da u praktičnim uslovima difuzioni otpori mogu predstavljati znatnu smetnju odigravanju procesa. Efekti prenosa mase u koje je uključeno i rastvaranje vodonika odgovorni su za drugačije vrednosti kinetičkih podataka u procesima hidrogenizacije koji se odigravaju u tečnoj fazi. Problem eliminisanja spoljnjih difuzionih efekata i unutrašnjih otpora u porama katalizatora u procesima hidrogenizacije biljnih ulja zahteva posebnu pažnju. Uprkos obimnim istraživanjima u oblasti kinetike hidrogenizacije biljnih ulja, ovo je još uvek nedovoljno ispitana oblast. Osnovne razloge treba tražiti u kompleksnosti ovakvih katalitičkih procesa i praktičnoj nemogućnosti nalaženja opšteg kinetičkog reakcionog modela, s obzirom da zahteva veliki broj parametara, što doprinosi komplikovanim izrazima za brzinu na koji upućuje teorijski mehanizam.

Literatura

- [1] (a) E.K. Rideal, "The mechanism of catalytic hydrogenation", *Chemistry & Industry*, 335-338 (1943). (b) E.K. Rideal, "A note on a simple molecular mechanism for heterogeneous catalytic reactions", *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 35, 130-132 (1939).
- [2] (a) C.N. Hinshelwood, "Kinetics of Chemical Change", Clarendon Press, Oxford, UK, (1940). (b) (a) C.N. Hinshelwood, "The Structure of Physical Chemistry", Clarendon Press, Oxford, UK, (1951). Republished by Oxford University Press, December 2005; ISBN13: 9780198570257, ISBN10: 0198570252.
- [3] H. Pözl, G. Strohmeier, A. Winkler, "Adsorption and abstraction of H(D) on clean and modified Al(111) and Ni(111) surfaces", *J. Chem. Phys. (Surfaces, Interfaces, and Materials)*, 110(2), 1154-1162 (1999); doi: 10.1063/1.478157.
- [4] B. Jackson, D. Lemoine, "Eley-Rideal reactions between H atoms on metal and graphite surfaces: The variation of reactivity with substrate", *J. Chem. Phys. (Surfaces, Interfaces, and Materials)*, 114(1), 474-482 (2001); doi: 10.1063/1.1328041.
- [5] (a) C.D. Vurdu, S. Özçelik, Z.B. Güvenç, "Quasiclassical studies of Eley-Rideal and hot-atom reactions on a surface at 94 K: $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ ", *Surf. Sci.*, 601(18) 3745-3749 (2007); doi: 10.1016/j.susc.2007.04.041. (b) Z.B. Güvenç, X. Sha, B. Jackson, "The Effects of Lattice Motion on Eley-Rideal and Hot Atom Reactions: Quasiclassical Studies of Hydrogen Recombination on Ni(100)", *J. Phys. Chem. B*, 106(33), 8342-8348 (2002); doi: 10.1021/jp020865u. (c) B. Jackson, X. Sha and Z. B. Güvenç, "Kinetic model for Eley-Rideal and hot atom reactions between H atoms on metal surfaces", *J. Chem. Phys.* 116(6), 2599-2608 (2002); doi:10.1063/1.1432962.
- [6] R. Martinazzo, S. Assoni, G. Marinoni, G.F. Tantardini, "Hot-atom versus Eley-Rideal dynamics in hydrogen recombination on Ni(100). I. The single-adsorbate case", *J. Chem. Phys.*, 120(18), 8761-8771 (2004); doi: 10.1063/1.1695316.
- [7] N.S. Schbib, M.A. Garcia, C.E. Gigola, A.F. Errazu, "Kinetics of Front-End Acetylene Hydrogenation in Ethylene Production", *Ing. Eng. Chem. Res.*, 35(5), 1496-1505 (1996); doi: 10.1021/ie959600k. (b) M.V. Rajashekharam, D.D. Nikalje, R. Jagannathan, R.V. Chaudhari, "Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene Using a Pd/Al₂O₃ Catalyst in a Slurry Reactor: A Molecular Level Approach to Kinetic Modeling and Nonisothermal Effects", *Ing. Eng. Chem. Res.*, 36(3), 592-604 (1997); doi: 10.1021/ie960365l.
- [8] C.K. Lambert, R.D. Gonzalez, "Sol-gel preparation and thermal stability of Pd/γAl₂O₃ catalysts", *J. Mater. Sci.*, 34(13), 3109-3116 (1999); doi: 10.1023/A: 1004657101391.
- [9] S.L. Kiperman, "Foundations of Chemical Kinetics in Heterogeneous Catalysis", *Khimya*, Moscow (1979).
- [10] (a) A.A. Balandin, "Modern State of the Multiplet Theory of Heterogeneous Catalysis", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), *Adv. Catal.*, vol. 19, Academic Press, New York, 1-210 (1969). (b) A.A. Balandin, "Modern State of Multiplet Theory in Heterogeneous Catalysis", *Nauka*, Moscow (1970).
- [11] (a) A.A. Balandin, "Multiplet Theory of Catalysis. Structural Factors in Catalysis", *Russ. Chem. Rev.*, 31(11), 589-614 (1962); (b) A.A. Balandin, "Multiplet Theory of Catalysis", Part 3, *Moscow Univ. Publ.*, Moscow (1970).
- [12] O.A. Hougen, K.M. Watson, "Chemical Process Principles, Part Three, Kinetics and Catalysis", *John Wiley & Sons*, New York (1959).
- [13] A. Brooke, D. Kendrick, A. Meeraus, R. Raman, "GAMS Release 2.25, Version 92, Language Guide, © GAMS" Development Corporation (1997).
- [14] I. Langmuir, "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids", *J. Am. Chem. Soc.*, 38(11), 2221-2295 (1916); doi: 10.1021/ja02268a002.
- [15] G.C. Bond, "Catalysis by Metals", *Academic Press*, New York (1962).
- [16] G.C. Bond, P.B. Wells, "The Mechanism of the Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Transition Metal Catalysts", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), *Adv. Catal.*, vol. 15, Academic Press, New York, 91-226 (1964).
- [17] (a) J. Horiuti, T. Nakamura, "The Theory of Heterogeneous Catalysis", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), *Adv. Catal.*, vol. 17, Academic Press, New York, 1-74 (1967). (b) J. Horiuti, T. Toya, in: M. Green (Ed.), *Solid State Surface Science*, vol. 1, *Marcel Dekker*, New York, pp. 76-80 (1969).
- [18] A.J.B. Robertson (Reader in Physical Chemistry, King's College University of London), "Catalysis of Gas Reactions by Metals", *Logos Press Limited*, Scientific Publications, London (1970); ISBN: O 236 30872 6.
- [19] Kh.M. Minachev, R.V. Dmitriev, M.I. Rustamov, Ch.K. Kasimov, Kh. Abadzade, "Thermal desorption of hydrogen from supported nickel catalysts", *Russ. Chem. Bull.*, 30(7), 1170-1176 (1981); doi: 10.1007/BF01417966. (b) D.V. Sokol'skii, A.M. Sokol'skaya, "Metals - Hydrogenation Catalysts", *Nauka*, Alma-Ata, 143-174 (1970).
- [20] (a) D.V. Sokol'skii, K.K. Dzhardamalieva, A.G. Sarmurzina, T. Tonmanov, "Liquid-phase hydrogenation of organic compounds on mixed ruthenium catalysts. Ruthenium-platinum catalysts", *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 176(5), 1093-1095 (1967). (b) D.V. Sokol'skii, A.G. Sarmurzina, K.K. Dzhardamalieva, "Ruthenium-platinum and ruthenium-palladium catalysts in liquid-phase hydrogenation", *Tr. Inst. Khim. Nauk, Akad. Nauk Kaz. SSR*, 17, 100-109 (1967). (c) G.C. Bond, D.E. Webster, "Ruthenium-Platinum Oxide Catalysts for Hydrogenation Reactions", *Platinum Metals Rev.*, 13(2), 57-60 (1969).

- [21] (a) G.A. Somorjai, "Chemistry in Two Dimensions Surfaces", Cornell University Press, Itaka, London (1981). (b) G.A. Somorjai, "The Surface Structure of and Catalysis by Platinum Single Crystal Surfaces", Catal. Rev.-Sci. Eng., 7(1), 87-120 (1972); doi: 10.1080/01614947208064711.
- [22] (a) J.R. Anderson, "Metal Catalyzed Skeletal Reactions of Hydrocarbons", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), Adv. Catal., vol. 23, Academic Press, New York, 1-90, (1973). (b) J.H. Sinfelt "Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals", Ibid, 91-119. (c) R.B. Moyes, P.B. Wells, "The Chemisorption of Benzene", Ibid, 121-156.
- [23] J.L. Garnett, W.A. Sollich-Baumgartner, "The π Complex Adsorption in Hydrogen Exchange on Group VIII Transition Metal Catalysts", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), Adv. Catal., vol. 16, Academic Press, New York, 95-121 (1966).
- [24] F.G. Gault, J.J. Rooney, C. Kemball, "The catalytic exchange with deuterium of polymethylcyclopentanes on metal films. Evidence for π -bonded intermediates", J. Catal., 1(3), 255-274 (1962); doi: 10.1016/0021-9517(62)90054-4.
- [25] A. Farkas, L. Farkas, "The Catalytic Interaction of Ethylene and Heavy Hydrogen on Platinum", J. Am. Chem. Soc., 60(1), 22-20 (1938); doi: 10.1021/ja01268a006.
- [26] G.H. Twigg, E.K. Rideal, "The Exchange Reaction between Ethylene and Deuterium on a Nickel Catalyst", Proc. R. Soc. Lond. A, 171(944), 55-69 (1939); doi: 10.1098/rspa.1939.0053.
- [27] G.I. Jenkins, E. Rideal, "The catalytic hydrogenation of ethylene at a nickel surface. Part I. The chemisorption of ethylene", J. Chem. Soc. (Resumed), 2490-2496 (1955); doi: 10.1039/JR9550002490.
- [28] I. Horiuti, M. Polanyi, "Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts", Trans. Faraday Soc., 30, 1164-1172 (1934); doi: 10.1039/TF9343001173.
- [29] (a) J. Horiuti, K. Miyahara, "Hydrogenation of Ethylene on Metallic Catalysts", NSRDS-NBS 13 (Prepared under contract at the Hokkaido University Sapporo, Japan), pp. 1-74 (1971). (b) K. Tanaka, Ken Tanaka, K. Miyahara "Hydrogenation of 1,3-butadiene by cyclohexadiene over CoS catalyst", J. Catal., 59(3), 423-429 (1979); doi: 10.1016/S0021-9517(79)80010-X.
- [30] K. Miyahara, "Improvement of the treatment of steady rates of chemical reactions towards the selectivity of complex catalysis", J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ., 19(3), 127-151 (1971).
- [31] (a) C. Wagner, K. Hauffe, "The stationary state of catalysts in heterogeneous reactions. I.", Z. Elektrochem., 44, 172-178 (1938). (b) C. Wagner, K. Hauffe, "The stationary state of catalysts in heterogeneous reactions.II.", Z. Elektrochem., 45, 409-425 (1939).
- [32] (a) H.A. Taylor, N. Thon, "Kinetics of Chemisorption", J. Am. Chem. Soc., 74(16), 4169-4173 (1952); doi: 10.1021/ja01136a063. (b) H.A. Taylor, "The Balandin Multiplet Hypothesis of Dehydrogenation of Cycloparaffins", Ibid, 60(3), 627-632 (1938); doi: 10.1012/ja01270a039.
- [33] (a) D.V. Sokol'skii, Ya. A. Dorfman, M.N. Anchevskaya, T.L. Rakitskaya, "Correlations in chemical kinetics and catalysis", Tr. Inst. Org. Katal. Elektrokhim., Akad. Nauk Kaz. SSR, 8, 3-35 (1974). (b) D.V. Sokol'skii, A.M. Sokol'skaya, "Metals as catalysts for hydrogenation", Nauka, Kaz. SSR, Alma-Ata (1970).
- [34] (a) D.V. Sokol'skii, G.D. Zakumbaeva, "Adsorption and Catalysis on Group VIII Metals in Solutions", Nauka, Kaz. SSR, Alma-Ata (1973). (b) D.V. Sokol'skii, M.S. Erzhanova, N.K. Altaev, "Electrochemical theory of the kinetics of catalytic hydrogenation", Vestn. Akad. Nauk Kaz. SSR, 9, 39-42 (1974).
- [35] E.I. Klabunovskii, "Asymmetric hydrogenation on metallic and metal-complex asymmetric catalysts", Russ. Chem. Bull., 33(3), 463-481 (1984); doi: 10.1007/BF00995681.
- [36] (a) S.L. Kiperman, "Questions of chemical kinetics in hydrogenation catalysis", Int. Chem. Eng. (United States), 18(1), 59-74 (1978). (b) S.L. Kiperman, A.A. Balandin, "The bond energy of the surface of the metallic catalysts with hydrogen and deuterium", Zhur. Fiz. Khim., 33, 828-834 (1959). (c) N.I. Koltsov, S.L. Kiperman, "The effect of changing reaction conditions on the reaction kinetics", Kinet. Katal., 19(1), 204-209 (1978). (d) N.I. Koltsov, S.L. Kiperman, "On the analysis of kinetic models for catalytic reactions", J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ., 26(2), 85-99 (1978).
- [37] S.L. Kiperman, "Kinetic models of heterogeneous catalytic reactions (review)", Russ. Chem. Bull., 40(12), 2350-2365 (1991); doi: 10.1007/BF00959702.
- [38] D.V. Sokol'skii, "Hydrogenation in Solutions", Nauka, Kaz. SSR, Alma-Ata (1979).
- [39] D.V. Sokol'skii, K.A. Zhubanov, "Gidrirovaniye Rastitel'nykh Zhirov", Nauka, Kaz. SSR, Alma-Ata (1972).
- [40] S.L. Kiperman, "Kinetic relationships in joint conversions with simple or complex mutual effects in the surface layer of catalyst", Russ. Chem. Bull., 33(1), 43-50 (1984); doi: 10.1007/BF00956226.
- [41] (a) S.L. Kiperman, "Chemical kinetics - A searchlight for mechanism of heterogeneous catalytic reactions", Chem. Eng. Commun., 100(1), 3-27 (1991); doi: 10.1080/00986449108911588. (b) S.L. Kiperman, K. Kumbilieva, "Stationary and Nonstationary Kinetic Studies Related to the Mechanism of Heterogeneous Catalytic Reactions", Ind. Eng. Chem. Res., 36(8), 3211-3222 (1997); doi: 10.1021/ie960693l.
- [42] A.A. Balandin, S.L. Kiperman, N.D. Zelinsky, "Dehydrogenation of alcohols", J. Chim. Phys., 55, 363-369 (1958).
- [43] L. Červený, V. Růžička, "Competitive Catalytic Hydrogenation in the Liquid Phase on Solid Catalysts", Catal. Rev.-Sci. Eng., 24(4), 503-566 (1982); doi: 10.1080/03602458208079662.
- [44] S.L. Kiperman, "Some Problems of Chemical Kinetics in Heterogeneous Hydrogenation Catalysis", in: L. Červený (Ed.), Stud. Surf. Sci. Catal., Catalytic Hydrogenation, Elsevier Amsterdam, pp. 1-52 (1986); ISBN 0-444-42682-5 (vol. 27), ISBN 0-444-41801-6 (series).
- [45] S.L. Kiperman, "Catalytic Reactions in Liquid Phase", in: D.V. Sokolskyi (Ed.), Proc. 5th All Union Conference Nauka, Alma-Ata, p. 171 (1980).
- [46] (a) С.Л. Киперман, "Кинетические вопросы селективности", Кинетика и катализ, том XXII, вып.1, 30-44 (1981). (б) С.Л. Киперман, "Третья всесоюзная конференция по кинетике гетерогенных каталических реакций «Кинетика-З»", Кинетика и катализ, том XXII, вып.1, 263-266 (1981).
- [47] З.А. Садыхова, Н.В. Некрасов, В.Р. Гуревич, С.Л. Киперман, "Механизм и кинетика дегидрирования высших n-парафинов на промоторованных платиновых катализаторах. V. Кинетика дегидрирования n-ундекана и n-додекана на платиноолювянном катализаторе", Кинетика и катализ, том XXV, вып.3, 593-597 (1984).

- [48] (a) S.L. Kiperman, K.E. Kumbilieva, L.A. Petrov, "Classical catalytic kinetics: a placebo or the real thing? Comments. Classical catalytic kinetics: what is the point of the matter?", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28(3), 376-379 (1989); doi: 10.1021/ie00087a019. (b) M. Boudart, "Response to 'Classical catalytic kinetics: what is the point of the matter?'", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28(3), 379-380 (1989); doi: 10.1021/ie00087a020. (c) I.M. Fialkova, G.N. Shvedova, N.V. Nekrasov, M.V. Hofman, S.L. Kiperman, "Kinetics-3", in: M.G. Slinko (Ed.), 3rd Conference on Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions, Kalinin, vol. 2, p. 478 (1980).
- [49] L.F. Albright, "Theory and Chemistry for the Hydrogenation of Fatty Oils", *Chemical Engineering, CE Refresher*, 197-202 (1967).
- [50] R. Madon, M. Boudart, "Experimental Criterion for the Absence of Artifacts in the Measurements of Rates of Heterogeneous Catalytic Reactions", *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 21(4), 438-447 (1982); doi: 10.1021/i100008a022.
- [51] (a) C.N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press: Cambridge MA, (1970). (b) J.J. Carberry, "Book review of Satterfield's Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis: MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, England", *Chem. Eng. Sci.*, 26(2), 261-262 (1971); doi: 10.1016/0009-2509(71)80012-X.
- [52] (a) E. Alper, "Introduction to mass transfer with chemical reaction operations", in: E. Alper (Ed.), *Mass Transfer with Chemical Reaction in Multiphase Systems*, vol. 1, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, pp. 1-16 (1983). (b) E. Alper, "Process design aspects of gas absorbers", *Ibid.*, vol. 1, pp. 291-340. (c) E. Alper, N. Wichtendahl, W.D. Deckwer, "Gas absorption mechanism in catalytic slurry reactors", *Chem. Eng. Sci.*, 35(1-2), 217-222 (1980); doi: 10.1016/0009-2509(80)80090-X.
- [53] O. Stenberg, N.H. Schön, "Aspects of the graphical determination of the volumetric mass transfer coefficient ($k_L a$) in liquid-phase hydrogenation in a slurry reactor", *Chem. Eng. Sci.*, 40(12), 2311-2319 (1985); doi: 10.1016/0009-2509(85)85134-4.
- [54] J.J. Zwicky, G. Gut, "Kinetics, poisoning and mass transfer effects in liquid-phase hydrogenations of phenolic compounds over a palladium catalyst", *Chem. Eng. Sci.*, 33(10), 1363-1369 (1978); doi: 10.1016/0009-2509(78)85118-5.
- [55] H.W. Haynes Jr, "The Experimental Evaluation of Catalyst Effective Diffusivity", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 30(4), 563-627 (1988); doi: 10.1080/01614948808071754.
- [56] K. Andersson, M. Hell, L. Löwendahl, N.H. Schön, "Diffusivities of Hydrogen and Glycerol Trioleate in Cottonseed Oil at Elevated Temperature", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51(4), 171-173 (1974); doi: 10.1007/BF02639732.
- [57] C. Niklasson, B. Andersson, N.H. Schoeoen, "Influence of Hydrogen Pressure on Selectivity in Consecutive Hydrogenation Reactions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26(7), 1459-1463 (1987); doi: 10.1021/ie00067a031.
- [58] L. Bern, M. Hell, N.H. Schön, "Kinetics of Hydrogenation of Rapeseed Oil: I. Influence of Transport Steps in Kinetic Study", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52(6), 182-187 (1975); doi: 10.1007/BF02672166.
- [59] K. Tsuto, P. Harriott, K.B. Bischoff, "Intraparticle Mass Transfer Effects and Selectivity in the Palladium-Catalyzed Hydrogenation of Methyl Linoleate", *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 17(3), 199-205 (1978); doi: 10.1021/i160067a010.
- [60] G.C.M. Colen, G. van Duijn, H.J. van Oosten, "Effect of pore diffusion on the triacylglycerol distribution of partially hydrogenated trioleoylglycerol", *Appl. Catal.*, 43(2), 339-350 (1988); doi: 10.1016/S0166-9834(00)82736-0.
- [61] A.A.C.M. Beenackers, W.P.M. van Swaaij, "Mass transfer in gas-liquid slurry reactors - Review article", *Chem. Eng. Sci.*, 48(18), 3109-3139 (1993); doi: 10.1016/0009-2509(93)80199-Z.
- [62] F. García-Ochoa, A. Santos, "Effective diffusivity under inert and reaction conditions", *Chem. Eng. Sci.*, 49(18), 3091-3102 (1994); doi: 10.1016/0009-2509(94)E0124-9.
- [63] S. Toppinen, T.-K. Rantakylä, T. Salmi, J. Aittamaa, "The liquid phase hydrogenation of benzene and substituted alkylbenzenes over a nickel catalyst in a semi-batch reactor", *Catal. Today*, 38(1), 23-30 (1997); doi: 10.1016/S0920-5861(97)00035-7.
- [64] P. Henrici, "Discrete Variable Methods in Ordinary Differential Equations", Wiley, New York (1962).
- [65] A.C. Hindmarsh, "ODEPACK, a Systematized Collection of ODE Solvers", in: R.S. Stepleman et al. (Eds), *Scientific Computing*, North-Holland, Amsterdam, 55-64 (1983).
- [66] E.F. Armstrong, T.P. Hilditch, "A Study of Catalytic Actions at Solid Surfaces. V. The Rate of Change Conditioned by a Nickel Catalyst and Its Bearing on the Law of Mass Action", *Proc. R. Soc. Lond. A*, 98(688), 27-40 (1920); doi: 10.1098/rspa.1920.0049.
- [67] M. Xi, B.E. Bent, "Evidence for an Eley-Rideal mechanism in the addition of hydrogen atoms to unsaturated hydrocarbons on Cu(111)", *J. Vac. Sci. Technol.*, B, 10(6), 2440-2446 (1992); <http://dx.doi.org/10.1116/1.586037>.
- [68] A.S. Richardson, C.A. Knuth, C.H. Milligan, "Heterogeneous Catalysis, I - Selective Action of Catalytic Nickel in Hydrogenation of Certain Vegetable Oils", *Ind. Eng. Chem.*, 16(5), 519-522 (1924); doi: 10.1021/ie50173a027.
- [69] A.E. Bailey, "Some Additional Notes on the Kinetics and Theory of Fatty Oil Hydrogenation", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 26(11), 644-648 (1949); doi: 10.1007/BF02651503.
- [70] (a) T.P. Hilditch, S.P. Pathak, "The use of low-temperature crystallization in the determination of component acids and glycerides of a gray (Atlantic) seal", *J. Soc. Chem. Ind.*, 66, 421-425 (1947). (b) T.P. Hilditch, S.P. Pathak, "Component acids of some seal blubber and liver fats", *Biochem. J.*, 44, 218-224 (1949). (c) T.P. Hilditch, S.P. Pathak, "The catalytic hydrogenation of methyl eleostearate, and of mixture of eleostearic with other polyethenoid long-chain esters", *Proc. R. Soc. A*, 198, 323-337 (1949).
- [71] C.R. Scholfield, J. Nowakowska, H.J. Dutton, "Hydrogenation of Linolenate. IV. Kinetics of Catalytic and Homogeneous Chemical Reduction", *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 39(2), 90-95 (1962); doi: 10.1007/BF02631678.
- [72] R.J. Grau, A.E. Cassano, M.A. Baltanas, "Catalysts and Network Modeling in Vegetable Oil Hydrogenation Processes", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 30(1), 1-48 (1988); doi: 10.1080/01614948808078615.
- [73] J.W.E. Coenen, "The mechanism of the selective hydrogenation of fatty oils", in: J.H. de Boer (Ed.), *The mechanism of heterogeneous catalysis*, Elsevier, Amsterdam, pp. 126-158 (1960).
- [74] J.W.E. Coenen, "Catalytic Hydrogenation of Fatty Oils", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25(1), 43-52 (1986); doi: 10.1021/i100021a006.
- [75] L.F. Albright, "Mechanism of Hydrogenation of Triglycerides", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 40(5), A16-A29 (1963); doi: 10.1007/BF02632593.

- [76] L.F. Albright, "Partial hydrogenation of triglycerides-Current status and recommendations relative to the mechanism and processes", *Fette, Seifen, Anstrichmittel* (ISSN 0015-038X CODEN FSASAX), 87(4), 140-146 (1985).
- [77] M. Pihl, N.H. Schön, "Rate factors in liquid phase hydrogenation. I. Kinetics of the hydrogenation of cottonseed oil in the presence of solid catalyst", *Acta Polytech. Scand. Chem. Ind. Met. Ser.* 1971, 100(1), 4-36 (1971).
- [78] L. Bern, M. Hell, N.H. Schön, "Kinetics of the Hydrogenation of Rapeseed Oil: II. Rate Equations of Chemical Reactions", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52(10), 391-394 (1975); doi: 10.1007/BF02545272.
- [79] J. Marangozis, O.B. Keramidas, G. Papisvas, "Rate and Mechanism of Hydrogenation of Cottonseed Oil in Slurry Reactors", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16(3), 361-369 (1977); doi: 10.1021/i260063a021.
- [80] (a) M.I. Cabrera, R.J. Grau, "Liquid-phase hydrogenation of methyl oleate on a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst: A study based on kinetic models describing extreme and intermediate adsorption regimes", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 260(1-2), 269-279 (2006); doi: 10.1016/j.molcata.2006.07.042. (b) M.I. Cabrera, R.J. Grau, "Advanced Concepts for the Kinetic Modeling of Fatty Acid Methyl Esters Hydrogenation", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 6, A70 (2008).
- [81] (a) A.A. Susu, A.F. Ogunye, C.O. Onyegbado, "Kinetics and mechanism of nickel-catalysed palm oil hydrogenation", *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 28, 823-833 (1978). (b) A.A. Susu, A.F. Ogunye, "Nickel-Catalyzed Hydrogenation of Soybean Oil: I. Kinetic, Equilibrium and Mass Transfer Determinations", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58(6), 657-661 (1981); doi: 10.1007/BF02899442.
- [82] G. Gut, J. Kosinka, A. Prabucki, A. Schuerch, "Kinetics of the liquid-phase hydrogenation and isomerization of sunflower seed oil with nickel catalysts", *Chem. Eng. Sci.*, 34(8), 1051-1056 (1979); doi: 10.1016/0009-2509(79)80005-6.
- [83] J.D. Ray, B.T. Carr, "Empirical Modeling of Soybean Oil Hydrogenation", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62(8), 1218-1222 (1985); doi: 10.1007/BF02541831.
- [84] L.F. Albright, J. Wisniak, "Selectivity and Isomerization During Partial Hydrogenation of Cottonseed Oil and Methyl Oleate: Effect of Operating Variables", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39(1), 14-19 (1962); doi: 10.1007/BF02633340.
- [85] J.W. Veldsink, M.J. Bouma, N.H. Schön, A.A.C.M. Beenackers, "Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable Oils: A Literature Review", *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 39(3), 253-318 (1997); doi: 10.1080/01614949709353778.
- [86] P. van der Plank, "Isomerization Phenomena During Hydrogenation of Methyl Oleate and Methyl Elaidate Over Nickel-Silica Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 49(5), 327-332 (1972); doi: 10.1007/BF02637584.
- [87] P. van der Plank, "A criterion for detecting mass transport effects on double bond migration during the hydrogenation of methyl oleate using nickel-on-silica catalysts", *J. Catal.*, 26(1), 42-50 (1972); doi: 10.1016/0021-9517(72)90031-0.
- [88] M. Naglič, A. Šmidovnik, "Use of capillary gas chromatography for determining the hydrogenation level of edible oils", *J. Chromatogr. A*, 767(1-2), 335-339 (1997); doi: 10.1016/S0021-9673(96)01061-8.
- [89] International Union of Pure and Applied Chemists (IUPAC), "Standard Methods for the Analysis of Oils and Derivatives", Pergamon, Oxford, Part I (Section 1 and 22), 6th edn (1979).
- [90] R.J. Grau, A.E. Cassano, M.A. Baltanas, "Kinetics of Methyl Oleate Catalytic Hydrogenation with Quantitative Evaluation of Cis-Trans Isomerization Equilibrium", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25(3), 722-728 (1986); doi: 10.1021/i200034a021.
- [91] G.H. Jonker, Ph.D. Thesis, "Hydrogenation of edible oils and fats", Rijksuniversiteit Groningen, Holland (1999).
- [92] (a) T.P. Hilditch, N.L. Vidhyarthi, "Some Ill-defined Acids of the Oleic Series. I. Hypogaecic Acid of Ground-Nut Oil", *J. Soc. Chem. Ind.*, 46, 172T-174T (1927). (b) T.P. Hilditch, E.E. Jones, "Some Ill-defined Acids of the Oleic Series. II. Petroselinic Acid and the Composition of English Parsley-Seed Oil", *Ibid*, 46, 174T-177T (1927).
- [93] (a) T.P. Hilditch, N.L. Vidhyarthi, "Products of partial hydrogenation of higher monoethylenic esters", *Proc. R. Soc. A*, 122, 552-563 (1929). (b) T.P. Hilditch, N.L. Vidhyarthi, "Products of partial hydrogenation of higher polyethylenic esters", *Ibid*, 122, 563-570 (1929).
- [94] R.R. Allen, A.A. Kiess, "Isomerization During Hydrogenation. I. Oleic acid", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 32(7), 400-405 (1955); doi: 10.1007/BF02639696.
- [95] F.A. Van den Heuvel, "The Kinetics of the Hydrogenation of Pure Fatty Esters. I. Mono-Olefinic Systems: Methyl Oleate", *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 33(8), 347-350 (1956); doi: 10.1007/BF02665107.
- [96] H.N. Griffiths, T.P. Hilditch, "Interconversion of cis- and trans-modifications of monoethylenic higher fatty acids by nitrogen trioxide (the "elaidin" reaction)", *J. Chem. Soc.*, 9, 2315-2324 (1932); doi: 10.1039/JR9320002315. (b) H.N. Griffiths, T.P. Hilditch, "Oleic-elaidic acid transformation as an aid in the analysis of mixtures of oleic, linoleic and linolenic acids", *J. Soc. Chem. Ind.*, 53, 75T-81T (1934). (c) H.N. Griffiths, T.P. Hilditch, "Semi-quantitative modifications of the elaidin test", *Analyst*, 59, 312-318 (1934).
- [97] (a) R.O. Feuge, E.R. Cousins, "Positional Isomers Formed During the Hydrogenation of Methyl Oleate", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37(6), 267-271 (1960); doi: 10.1007/BF02631763. (b) E.R. Cousins, R.O. Feuge, "Hydrogenation of Methyl Oleate I Solvents", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37(9), 435-438 (1960); doi: 10.1007/BF02631202.
- [98] C. Lichtfield, Mrs. J.E. Lord, A.F. Isbell, R. Reiser, "Cis-Trans Isomerization of Oleic, Linoleic and Linolenic acids", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 40(10), 553-557 (1963); doi: 10.1007/BF02822465.
- [99] C. Litchfield, R.D. Harlow, A.F. Isbell, R. Reiser, "Cis-Trans Isomerization of Oleic Acid by Nitrous Acid", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42(2), 73-78 (1965); doi: 10.1007/BF02545031.
- [100] W.A. Cordova, P. Harriott, "Mass transfer resistances in the palladium-catalyzed hydrogenation of methyl linoleate", *Chem. Eng. Sci.*, 30(10), 1201-1206 (1975); doi: 10.1016/0009-2509(75)85040-8.
- [101] J.O. Lidfeldt, J. Magnusson, N.H. Schön, "Vapor-Phase Hydrogenation of Methyl Oleate in the Presence of a Supported Nickel Catalyst", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60(3), 603-607 (1983); doi: 10.1007/BF02679795.
- [102] R.J. Grau, A.E. Cassano, M.A. Baltanas, "The Cup-and-Cap Reactor: A Device To Eliminate Induction Times in Mechanically Agitated Slurry Reactors Operated with Fine Catalyst Particles", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26(1), 18-22 (1987); doi: 10.1021/ie00061a004.
- [103] (a) P.B. Weisz, C.D. Prater, "Interpretation of Measurement in Experimental Catalysis", in: W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, E.K. Rideal (Eds), *Adv. Catal.*, vol. VI, Academic Press, New York, 143-196 (1954). (b) J.T. Davies, "Catalysis and Reaction Kinetics at Liquid Interfaces", *Ibid*, 1-65. (c) B.L. Evering, "Commercial Isomerization", *Ibid*, 197-239.

- [104] C. Boelhouwer, J. Snelderwaard, H.I. Waterman, "Problems of Selectivity in the Hydrogenation of Linoleic Acid Esters", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 33(4), 143-146 (1956); doi: 10.1007/BF02638198.
- [105] K. Nielsen, H.J.M. Hansen, V.R. Nielsen, "Selectivity in the Hydrogenation of Oleic-Linoleic Acid Oils with Commercial Nickel Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 37(6), 271-274 (1960); doi: 10.1007/BF02631764.
- [106] I. Heertje, H. Boerma, "Selectivity and monoene isomerization in the catalytic hydrogenation of polyenoic fatty acid methyl esters", *J. Catal.*, 21(1), 20-26 (1971); doi: 10.1016/0021-9517(71)90116-3.
- [107] J. Wisniak, L. Albright, "Hydrogenating Cottonseed Oil at Relatively High Pressure", *Ind. Eng. Chem.*, 53(5), 375-380 (1961); doi: 10.1021/ie50617a025.
- [108] J. Wisniak, Ph.D. Thesis, "High Pressure Hydrogenation of Cottonseed Oil: Effect of Variables and Kinetics of the Reaction", Purdue University, Lafayette, Indiana, USA (1960).
- [109] I. Eldib, L. Albright, "Operating Variables in Hydrogenating Cottonseed Oil", *Ind. Eng. Chem.*, 49(5), 825-831 (1957); doi: 10.1021/ie50569a025.
- [110] K. Hashimoto, K. Muroyama, S. Nagata, "Kinetics of the Hydrogenation of Fatty Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48(6), 291-295 (1971); doi: 10.1007/BF02638464.
- [111] (a) J.W.E. Coenen, "Rate studies in the selective hydrogenation of fatty oils", *Actes Congr. Intern. Catalyse*, 2^e, Paris, 2, 2705-2729 (1960), discussion 2729-2731 (Pub. 1961). (b) J.W.E. Coenen, "Nickel-kieselguhr catalysts", *Proefschr. tech. Hogeschool, Delf*, pp. 1-276 (1958).
- [112] J.W.E. Coenen, H. Boerma, B.G. Linsen, B. de Vries, *Proc. Int. Congr. Catal.*, 3rd, Amsterdam, JI 20-25, 2: 1387 (1964), (Pub. 1965), 15EKA4, W.M.H. Sachtler, G.C.A. Schuit, P. Zwietering (Eds), vol. 2 North Holland.
- [113] A. Yermakova, A.S. Umbetov, "Diffusion Kinetics of Selective Hydrogenation of Fatty Oils in a Stationary Catalyst Bed Reactor", *React. Kinet. Catal. Lett.*, 14(2), 187-192 (1980); doi: 10.1007/BF02061285.
- [114] L.F. Albright, R.R. Allen, M.C. Moore, "Quantitative Measure of Geometrical Isomerization During the Partial Hydrogenation of Triglyceride Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47(8), 295-298 (1970); doi: 10.1007/BF02609498.
- [115] H. J. Dutton, "Hydrogenation of Linolenate. V. Procedure of Evaluating Hydrogenation Catalysts for Selectivity", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39(2), 95-97 (1962); doi: 10.1007/BF02631679.
- [116] C. Okkerse, A. de Jonge, J.W.E. Coenen, A. Rozendaal, "Selective Hydrogenation of Soybean Oil in the Presence of Copper Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 44(2), 152-156 (1967); doi: 10.1007/BF02558177.
- [117] A.E. Bailey, "Theory and Mechanics of the Hydrogenation of Edible Fats", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 26(11), 596-601 (1949).
- [118] T.L. Mounts, H.J. Dutton, "Micro Vapor-Phase Hydrogenation Monitored with Tandem Chromatography-Radioactivity. II. Evaluation of Catalyst Selectivity for Linolenate", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 44(2), 67-70 (1967); doi: 10.1007/BF02558155.
- [119] J. Magnusson, "Competition for Active Sites between Hydrogen and Methyl Esters of Fatty Acids in Vapor Phase on α -Al₂O₃-Supported Copper and Nickel Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26(5), 874-877 (1987); doi: 10.1021/ie00065a003.
- [120] R.J. Grau, Doctoral Thesis, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina (1986).
- [121] A.S. Moharir, S. Bhatia, D.N. Saraf, "Optimization of Industrial Vegetable Oil Hydrogenation", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60(8), 1543-1547 (1983); doi: 10.1007/BF02666580.

4. SELEKTIVNOST U PROCESIMA HIDROGENIZACIJE BILJNIH ULJA

Izraz "selektivna hidrogenizacija", podesan za opis smeša masnih kiselina različitog stepena nezasićenosti podvrnutih hidrogenizaciji, prvi su upotrebili Richardson i sar. [1]. Izraz je najčešće korišćen za opis prioritetne konverzije linolne kiseline u oleinsku kiselinu ili njene izomere u smeši u kojoj su obe kiseline, prisutne u slobodnom ili estarskom obliku, podvrnute uticaju vodonika u prisustvu nikl ili drugog metalnog katalizatora. Autori su smatrali logičnim da bi se isti izraz mogao uopštiti i upotrebljavati kao definicioni za konverziju polinezasićenih u mononezasićene m.k. pri kojoj ne dolazi do značajnijeg stvaranja zasićenih m.k. Selektivnost definisana na ovaj način je poznata kao hemijska selektivnost, s obzirom da poredi brzine hemijskih reakcija¹.

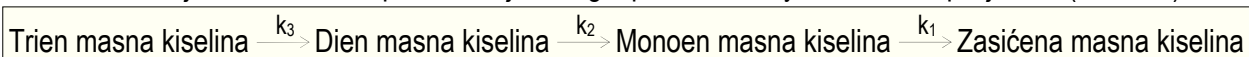
Selektivnost u procesima hidrogenizacije biljnih ulja može biti upotrebljena i u drugom značenju kada se odnosi na proizvode reakcije. U svim slučajevima hidrogenizacije biljnih ulja nastaje određena količina *trans* izomera proporcionalna selektivnosti reakcije. Kod određenog nivoa selektivnosti, kada se koriste različiti katalizatori, količina nastalih *trans* izomera može da varira. Obrnuto, kod određenog nivoa nastalih *trans* izomera postoje varijacije selektivnosti u pogledu količine stvorenih zasićenih kiselina. Jedan katalizator je u ovakvim slučajevima definisan kao selektivniji od drugog ako pod uporedivim uslovima nastaje manje *trans* izomera m.k. kod datog nivoa zasićenih kiselina, ili manje zasićenih kiselina kod određenog nivoa *trans* izomera m.k.².

Najznačajnije selektivnosti definisane u procesima hidrogenizacije biljnih ulja su polienska selektivnost³, *trans* selektivnost i TAG selektivnost.

4.1. Polienska selektivnost

Bailey je pokazao [2], da se reakcioni model MeLn-2 (Poglavlje 3.6.5, slika 3.9) može upotrebiti za merenje relativnih konstanti brzina reakcije za vreme selektivne hidrogenizacije lanenog, pamukovog i sojinog ulja. Primenjujući ovaj model, Bailey je pod pretpostavkom da je svaka reakcija prvog reda i nepovratna, razvio kinetičke jednačine za koncentracije svake estarske grupe u funkciji vremena⁴.

Albright [3] je predložio prostiju reakcionu shemu. Autor ne uzima u obzir da trien m.k. mogu da proizvedu više različitih dien m.k. kada se hidrogenizuje jedna dvostruka veza (slika 3.9, shema MeLn-2), i činjenicu da postoji mala razlika u brzinama hidrogenizacije smeše dien m.k., zbog čega ih predstavlja objedinjenim članom dien m.k. Albright uvodi još dve aproksimacije: (a) isključuje mogućnost uporednog povezivanja m.k. zbog male verovatnoće vezivanja dva molekula vodonika za linolensku kiselinu i njeno prevođenje u oleinsku, i (b) pretpostavlja istu reaktivnost za geometrijske i pozicione izomere i zbog toga ih ne uključuje u model. Uzimajući u obzir ove aproksimacije Albright prevodi Bailejev model u opštiji oblik (slika 4.1).



Slika 4.1. Opšti reakcioni model za merenje relativnih konstanti brzina reakcija.

Fenomen prirodno uređene selektivnosti polinezasićenih m.k. objašnjava se prioritetnom adsorpcijom nezasićenih m.k. sa više dvostrukih veza⁵ na površini katalizatora i pokrivenošću površine adsorbovanim nezasićenim grupama [4-6]. Prioritetna adsorpcija polinezasićenih m.k. u odnosu na mononezasićene m.k. posledica je jače hemisorpcije molekula polinezasićenih m.k. na aktivnim centrima katalizatora i manje reverzibilnosti uspostavljene veze [7, 8].

¹ Hemijska selektivnost ne uzima u razmatranje da li je hidrogenizacija vođena tako da se dobije maksimalna mekoća masti kod određenog jednog broja, ili maksimalna tačka topljenja, tačka zamućenja, tačka očvršćavanja i dr. Ovako definisana hemijska selektivnost predstavlja relativnu veličinu budući da se ne može kvantifikovati. Nisu poznati uslovi pri kojima je moguće u potpunosti zaustaviti hidrogenizaciju oleinske kiseline i dirigovati spajanje vodonika isključivo sa linolnom kiselinom kada je u smeši prisutna i oleinska kiselina. Moguće je samo voditi hidrogenizaciju oleinske kiseline vrlo sporo u odnosu na hidrogenizaciju linolne kiseline. Zbog toga je praktično nemoguće dostići granični slučaj u kome bi poslednji tragovi masnih kiselina koje sadrže dve ili više dvostrukih veza bili potpuno eliminisani i konvertovani u oleinsku ili elaidinsku kiselinu bez bilo kakve konverzije oleinske kiseline u zasićenu stearinsku kiselinu.

² Kada se selektivnost katalizatora razmatra preko njegovog uticaja na konzistenciju ulja i masti ekvivalentni efekat se postiže ako se kaže da će selektivniji katalizator proizvoditi mast mekše konzistencije sa nižom tačkom topljenja na datom jednom broju ili niže tačke topljenja kod date konzistencije.

³ Polienska selektivnost se često u literaturi obeležava simbolima S1 i S2, pri čemu važe sledeće relacije: $S1 = k_2 / k_1$ - Linolna selektivnost; $S2 = k_3 / k_2$ - Linolenska selektivnost; selektivnosti sa konstantom brzine reakcije $> k_3$ nisu do sada definisane jer nemaju praktični smisao, ali se uvek mogu definisati ako se za to ukaže realna potreba.

⁴ Konstante relativnih brzina reakcije proračunavao je iz nekoliko opita, a odnos konstanti brzina za konverziju linolne u oleinsku m.k. i oleinske u stearinsku m.k. je bio mera za selektivnost; odnos konstanti brzina ≥ 31 - selektivna hidrogenizacija; odnos konstanti brzina $\leq 7,5$ - neselektivna hidrogenizacija.

⁵ Smeše poliena sadrže i monoene a isto tako i zasićene masne kiseline što doprinosi velikom broju nepoznatih parametara koje je potrebno uzeti u obzir za kvantitativno određivanje adsorpcije poliena. Zbog toga je kvantitativno određivanje adsorpcije i najprostijih poliena (diena) veoma teško izvodljivo. Međutim, faktor selektivnosti za adsorpciju diena u odnosu na monoene može se dobiti iz sporednih proizvoda koji nastaju za vreme odigravanja hidrogenizacije diena. Za smeše monoena koje se mogu definisati kao pseudo-binarne smeše eksperimentom su dobijene vrednosti sa faktorom selektivnosti > 100 za prioritetnu adsorpciju monoena u odnosu na zasićene masne kiseline.

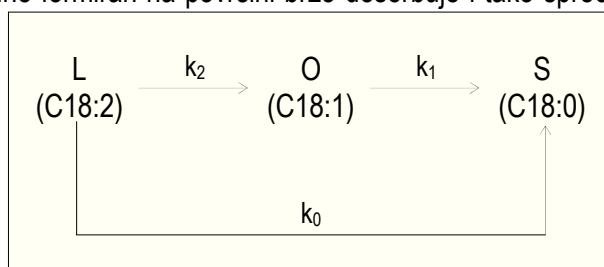
Kada je koncentracija vodonika na površini katalizatora mala (vrlo verovatan slučaj u BSR sistemima) adsorpcija nezasićenih m.k. na aktivnim centrima katalizatora odigrava se sa većim udelom adsorbovanih polinezasićenih m.k. Ovakvi uslovi favorizuju odigravanje reakcija hidrogenizacije u selektivnijim uslovima. S obzirom da je po definiciji Richardsona i sar. [1] polienska selektivnost relativan i nedovoljno određen pojam, uvođenjem novog termina "odnos selektivnosti" nađeno je rešenje za izražavanje selektivnosti u apsolutnijem značenju. Albright [3] je prvi upotrebio izraz "odnos selektivnosti" za kvantitativnu meru selektivnosti katalizatora, definišući selektivnost⁶ količnikom konstanti brzina pojedinačnih koraka reakcije.

4.1.1. S₂₁ selektivnost (Linolna selektivnost, S1)

U sistemu koji sadrži linolnu (L), oleinsku (O) i stearinsku (S) kiselinu (slika 4.2) S₂₁ selektivnost se može predstaviti sledećim izrazom:

$$S_{21} = \frac{k_2}{k_1 + k_0} \quad (4.1)$$

Ako se pretpostavi da se svaki molekul oleinske kiseline formiran na površini brzo desorbuje i tako spreči njegova konverzija u zasićenu stearinsku kiselinu, pretpostavka o uporednom mehanizmu odigravanja reakcije je malo verovatna, usled čega jednakost data izrazom: $k_0 = 0$ gotovo u potpunosti odgovara realnom slučaju. Brzo upostavljanje adsorpciono-desorpcione ravnoteže u poređenju sa reakcijom na površini, kako su konstatovali Boer i sar. [9, 10] doprinosi da se uzastopna reakcija odigrava prema kinetici prvog reda (data konstantama brzine k_1 i k_2).



Slika 4.2. Uporedno-uzastopna strukturalna reakciona shema: Linolna (L), Oleinska (O) i Stearinska kiselina (S).

Za promene koncentracija L, O i S, u funkciji vremena izvode se sledeće jednačine:

$$C_L = C_{L_0} e^{-S_{21}k_1 t} \quad (4.2)$$

$$C_O = \left(C_{O_0} + \frac{S_{21}}{S_{21} - 1} C_{L_0} \right) e^{-k_1 t} - \frac{S_{21}}{S_{21} - 1} C_{L_0} e^{-S_{21}k_1 t} \quad (4.3)$$

$$C_S = C_{S_0} + C_{O_0} + C_{L_0} - \left(C_{O_0} + \frac{S_{21}}{S_{21} - 1} C_{L_0} \right) e^{-k_1 t} + \frac{1}{S_{21} - 1} C_{L_0} e^{-S_{21}k_1 t} \quad (4.4)$$

$$C_{L_0} + C_{O_0} + C_{S_0} = C_L + C_O + C_S \quad (4.5)$$

u kojima su C_{L_0} , C_{O_0} i C_{S_0} - koncentracije linolne, oleinske i stearinske kiseline u vremenu $t = 0$ (pseudo-vreme), dok je S_{21} - odnos konstanti brzina uzastopnih reakcija prvog reda k_2/k_1 .

Ukoliko je sastav polaznog i parcijalno hidrogenizovanog ulja poznat, jedn. 4.2-4.5 se mogu izračunati: (1) upotrebom Albright-ovog dijagrama (napravljen na kompjuterskim rešenjima jedn. 4.2-4.4) [3], i (2) rešavanjem jednačina 4.2-4.4 korišćenjem iterativne tehnike računanja. Prvi metod je lakši i daje približna rešenja sa $\pm 10\%$, dok je drugi metod mnogo precizniji.

U jedn. 4.2-4.4, koje opisuju kinetiku prvog reda u odnosu na reakciono vreme, promena koncentracije vodonika u ulju koja se može menjati za vreme hidrogenizacije [11, 12] nije uzimana u obzir. Ustvari, vodonik je samo prividno izostavljen jer je bio sadržan u konstanti kinetičkog izraza:

$$\frac{dC_L}{dt} = -k_2' C_L C_{H_2} = -k_2 C_L \quad (4.6)$$

$$\frac{dC_O}{dt} = -k_1' C_O C_{H_2} + k_2' C_L C_{H_2} = -k_1 C_O + k_2 C_L \quad (4.7)$$

U prethodnim proračunima, faktor vreme je bio eliminisan i korišćen je samo odnos k_2/k_1 ili $k_2' C_{H_2}/k_1' C_{H_2}$ nezavisan od koncentracije H_2 . Red reakcije određen preko masenih koncentracija bio je između 0 i 1⁷ [8].

⁶ S_X selektivnosti ($X = 21, 32, 31$) za strukturalnu reakcionu shemu $C18 : 3 \xrightarrow{k_3} C18 : 2 \xrightarrow{k_2} C18 : 1 \xrightarrow{k_1} C18 : 0$ definisane su izrazima:

(a) $S_{21} = k_2/k_1$; (b) $S_{32} = k_3/k_2$; (c) $S_{31} = k_3/k_1$ u kojima su željeni intermedijerni proizvodi $C18 : 1$ (slučajevi a i c) i $C18 : 2$ (slučaj b).

⁷ U oblasti gde hidrogenizuje samo linolna kiselina (L), kao i u oblasti gde hidrogenizuje samo oleinska kiselina (O) red reakcije je praktično jednak 0.

Za LH mehanizam reakcije i pretpostavku da se uspostavlja brza adsorpciono-desorpciona ravnoteža, promena koncentracije linolne kiseline u funkciji vremena data je sledećim izrazom:

$$-\frac{dC_L}{dt} = k_1^* \theta_L \quad (4.8)$$

gde je θ_L -deo površine pokriven linolnom kiselinom (L); pretpostavlja se da je deo površine pokriven vodonikom konstantan i mali.

Za θ_L i θ_O (deo površine pokriven oleinskom kiselinom, O), važe sledeće LH jednačine:

$$\theta_L = \frac{K_{eq,L} C_L}{1 + K_{eq,L} C_L + K_{eq,O} C_O} \quad (4.9)$$

$$\theta_O = \frac{K_{eq,O} C_O}{1 + K_{eq,L} C_L + K_{eq,O} C_O} \quad (4.10)$$

u kojima $K_{eq,L}$ i $K_{eq,O}$ označavaju odnos ravnotežnih konstanti adsorpcije i desorpcije L i O.

Ako θ_L (jedn. 4.9) zamenimo u jedn. 4.8:

$$-\frac{dC_L}{dt} = \frac{k_2^* K_{eq,L} C_L}{1 + K_{eq,L} C_L + K_{eq,O} C_O} \quad (4.11a)$$

jedn. 4.11a na početku hidrogenizacije postaje:

$$-\frac{dC_L}{dt} = k_2^* \quad (4.11b)$$

Za veoma male vrednosti $K_{eq,O}$ i velike vrednosti $K_{eq,L}$ reakcija se odvija po kinetičkom zakonu 0-tog reda.

Kada koncentracija linolne kiseline opada, (mala vrednost C_L) i kada je koncentracija oleinske kiseline niska (mala vrednost C_O), tada se $K_{eq,L} C_L$ i $K_{eq,O} C_O$ mogu zanemariti u odnosu na 1, i reakcija za linolnu kiselinu postaje prvog reda:

$$-\frac{dC_L}{dt} = k_2^* K_{eq,L} C_L = k_2 C_L \quad (4.12)$$

Za oleinsku kiselinu kinetički izraz ima sledeći oblik:

$$\frac{dC_O}{dt} = -k_1^* \theta_O + k_2^* \theta_L \quad (4.13)$$

Zamenom vrednosti za θ_O (jedn. 4.10) i θ_L (jedn. 4.9) u jedn. 4.13 dobija se izraz:

$$\frac{dC_O}{dt} = -\frac{k_1^* K_{eq,O} C_O + k_2^* K_{eq,L} C_L}{1 + K_{eq,L} C_L + K_{eq,O} C_O} \quad (4.14)$$

Ako se $K_{eq,L} C_L$ i $K_{eq,O} C_O$ mogu zanemariti u odnosu na 1, jedn. 4.14 može biti zapisana prema kinetičkom zakonu prvog reda:

$$\frac{dC_O}{dt} = -k_1^* K_{eq,O} C_O + k_2^* K_{eq,L} C_L = -k_1 C_O + k_2 C_L \quad (4.15)$$

Kada za vreme hidrogenizacije koncentracija oleinske kiseline dostigne maksimum, a koncentracija linolne kiseline bude na minimumu, jedn. 4.15 prelazi u jednačinu sa redom između 0 i 1:

$$\frac{dC_O}{dt} = -\frac{k_1^* K_{eq,O} C_O}{1 + K_{eq,O} C_O} \quad (4.16)$$

Na osnovu jedn. 4.12 i 4.15 dobija se sledeći izraz za S_{21} selektivnost (Linolna selektivnost, S_{21}):

$$S_{21} = -\frac{k_2^* K_{eq,L}}{k_1^* K_{eq,O}} = \frac{k_2}{k_1} \quad (4.17)$$

koji u osnovi predstavlja odnos proizvoda konstanti brzina hemijske reakcije i konstanti adsorpcije.

Kada je $k_2 \gg k_1$, reakcija se odigrava u uslovima beskonačno velike selektivnosti ($S_{21} = \infty$) u kojima hidrogenizacija oleinske kiseline počinje kada je gotovo celokupna količina linolne kiseline izreagovala (hipotetički slučaj). Brzina kojom se hidrogenizuje oleinska kiselina u ovom slučaju nije značajno manja od brzine hidrogenizacije linolne kiseline.

Na početku hidrogenizacije brzina je data izrazom:

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_L}{dt} = -k_2'' \quad (4.18)$$

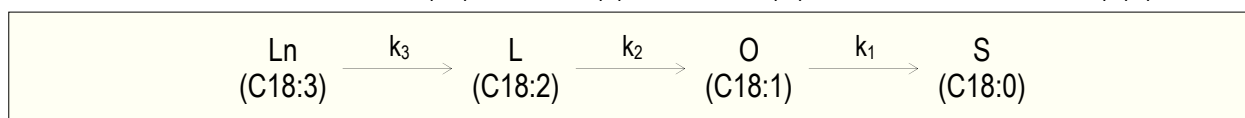
dok je sa napredovanjem reakcije izraz za brzinu dat sledećom jednačinom:

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_O}{dt} = -k_1'' \quad (4.19)$$

koji je približan i važeći kada je linolna kiselina (L) skoro sva izreagovala, a koncentracija oleinske kiseline (O) dovoljno visoka.

4.1.2. S_{32} selektivnost (Linolenska selektivnost, S_2)

Za reakcioni model sa linolenskom (Ln), linolnom (L), oleinskom (O) i stearinskom kiselinom (S) (slika 4.3)



Slika 4.3. Linearna strukturalna reakciona shema: Linolenska kiselina (Ln), Linolna kiselina (L), Oleinska kiselina (O) i Stearinska kiselina (S).

hidrogenizacija nezasićenih estara masnih kiselina za pretpostavljene uzastopne ireverzibilne reakcije prvog reda prikazuje se sledećim kinetičkim jednačinama:

$$C_{Ln} = C_{Ln_0} e^{-S_{32}k_2t} \quad (4.20)$$

$$C_L = C_{Ln_0} \left(\frac{S_{32}}{1-S_{32}} \right) (e^{-S_{32}k_2t} - e^{-k_2t}) + C_{L_0} e^{-k_2t} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned} C_O = C_{Ln_0} \left(\frac{S_{32}}{1-S_{32}} \right) \left(\frac{k_2}{k_1-k_3} \right) (e^{-S_{32}k_2t} - e^{-k_1t}) - C_{L_0} \left(\frac{S_{32}}{1-S_{32}} \right) \left(\frac{k_2}{k_1-k_2} \right) (e^{-k_2t} - e^{-k_1t}) + \\ + C_{L_0} \left(\frac{k_2}{k_1-k_2} \right) (e^{-k_2t} - e^{-k_1t}) + C_{O_0} e^{-k_1t} \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$C_{Ln_0} + C_{L_0} + C_{O_0} + C_{S_0} = C_{Ln} + C_L + C_O + C_S \quad (4.23)$$

u kojima su: C_{Ln} , C_L , C_O i C_S - molske koncentracije⁸ Ln, L, O i S u vremenu t ; k_1 , k_2 i k_3 konstante brzina uzastopnih reakcija prvog reda; S_{32} - odnos konstanti brzina k_3/k_2 .

Primena Langmuir-Hinshelwood teorije na strukturalni reakcioni model: $Ln \xrightarrow{k_3} L \xrightarrow{k_2} O \xrightarrow{k_1} S$ daje sledeći izraz za S_{32} selektivnost (Linolenska selektivnost, S_2):

$$S_{32} = - \frac{k_3 K_{eq, Ln}}{k_2 K_{eq, L}} = \frac{k_3}{k_2} \quad (4.24)$$

koji predstavlja odnos proizvoda konstanti brzina hemijske reakcije i konstanti adsorpcije i upotrebljava se kao mera za poređenje brzina hidrogenizacije linolenske kiseline (Ln) i linolne kiseline (L).

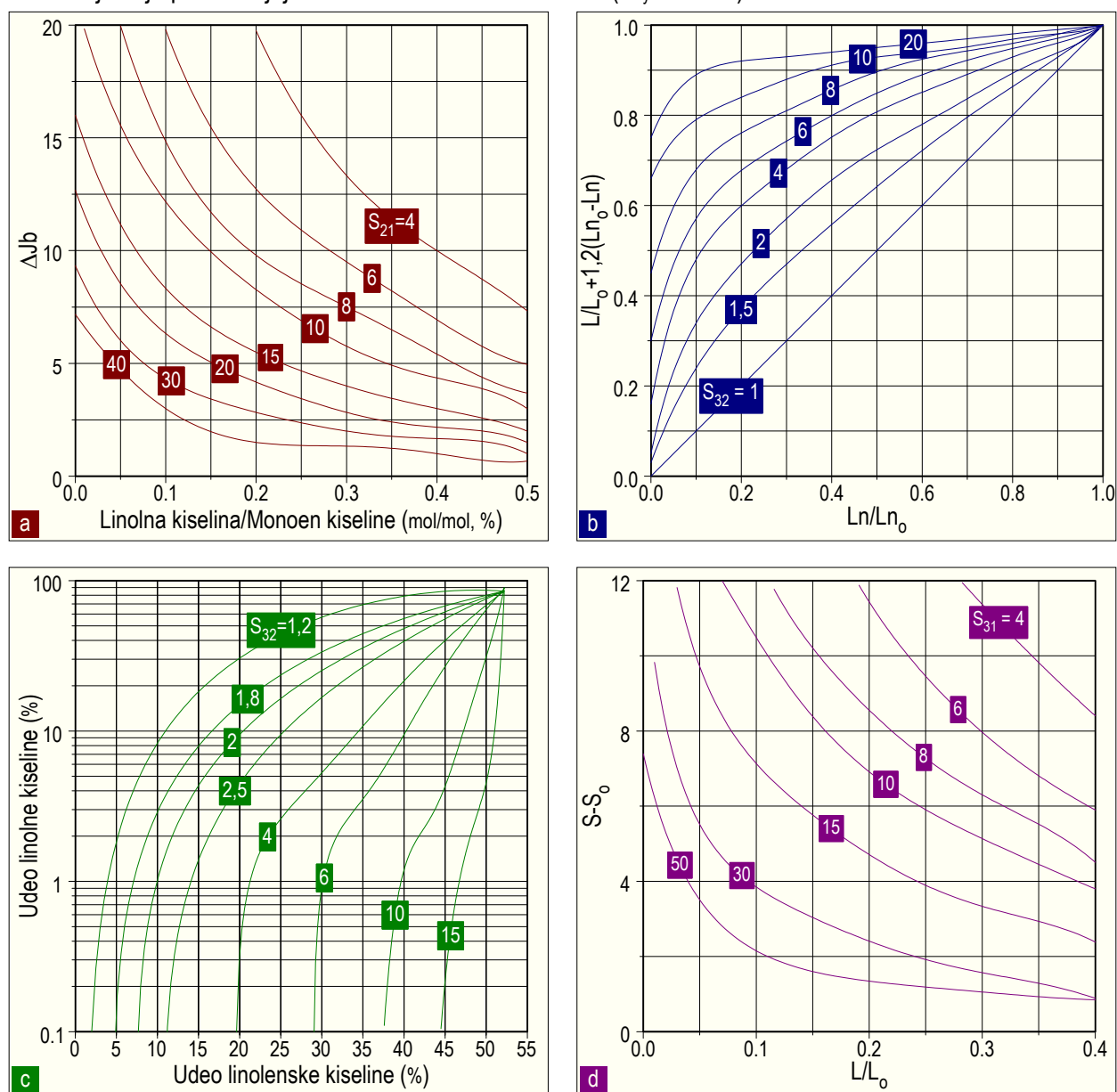
4.1.3. Izračunavanje polienske selektivnosti

Rešenja sistema jedn. 4.2-4.5 i 4.20-4.23 nisu jednostavna i zahtevaju primenu računarske tehnike i približnih metoda. Postoji više algoritama koji se primenjuju za rešavanje sistema ekvivalentnih jednačina (u smislu što dovode do istog rezultata koristeći različite postupke). Svi postupci su zasnovani na primeni aproksimacija (korišćenje pseudo-vremena, dodeljivanje stalnih vrednosti pojedinim konstantama, približan račun za određivanje formalnih rešenja za k_2 i k_1 ⁹ i dr.) u cilju razrade racionalnih algoritama za uslove primene u savremenim računarskim mašinama. Superiornost kompjuterske tehnike je brže i preciznije određivanje kinetičkih parametara neophodnih za izračunavanje pojedinačnih selektivnosti.

⁸ Molske koncentracije se u proračunima zamenjuju težinskim zbog prostijeg izračunavanja; greška je zanemarljiva budući da se u molekulima masnih kiselina (C18- i višim) molske koncentracije veoma malo razlikuju od težinskih.

⁹ Aproksimacija k_2 inicijalizacijom k_2 kao razlomka od k_1 . Izračunata vrednost za $L(L_{calc})$ se upoređuje sa eksperimentalnom $L(L_{exp})$; ukoliko je $L_{calc}/L_{exp} > 0,1\%$ postupak konvergenije se ponavlja dok ne dođe do usaglašavanja vrednosti za L_{calc} i L_{exp} . Zatim se k_1 izračunava postupkom konvergenije na isti način kao i k_2 . Kada se koriste vrednosti vremena dobijene eksperimentom, izračunate konstante brzina predstavljaju eksperimentalne konstante brzine reakcija.

U prošlosti su izračunavanja selektivnosti, i pored pojave prvih računarskih mašina, retko primenjavana u praksi. Izračunavanje selektivnosti bilo je zasnovano na grafičkom metodu. Tačnije, upotrebljavana je kombinovana tehnika s obzirom da su iz računarskih programa dobijani osnovni kinetički parametri - konstante brzina reakcija iz čijih odnosa su pravljene dijagrami zavisnosti (slika 4.4) sa ucrtanom familijom krivih linija koje predstavljaju različite odnose selektivnosti ($S_{xy} = 2 - 50$).



Slika 4.4. Određivanje polienске i monoenske selektivnosti iz podataka za sastav polaznog i parcijalno hidrogenizovanog ulja - grafička metoda: **a** S_{21} [3]; **b** S_{32} [14]; **c** S_{32} [13]; **d** S_{31} [14].

Na ovaj način, bilo je moguće odmah prepoznati selektivnost S (izraženu preko odnosa selektivnosti) za dati slučaj selektivno hidrogenizovanog ulja ukoliko je bio poznat sastav biljnog ulja na početku i završetku procesa. Za slučaj hidrogenizacije sojinog ulja S_{31} selektivnost se može izračunati iz eksperimentalnih podataka korišćenjem izraza [15]:

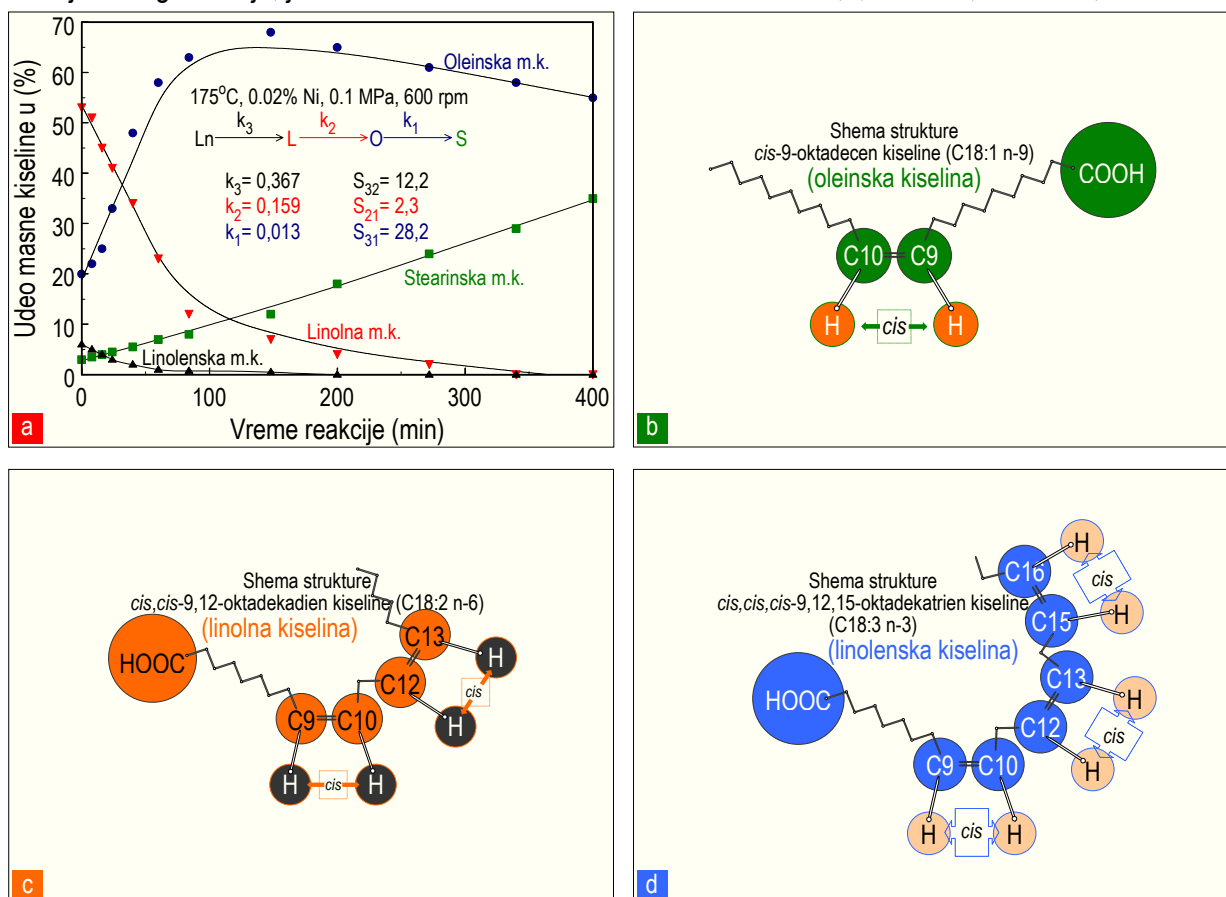
$$S_{31} = \frac{100}{S - S_0} \times \frac{1,0}{a \exp[b(L)L_0] c \exp[-d(L)L_0]} \quad (4.25)$$

u kome su vrednosti konstanti: $a = 1,260$; $b = 2,065$; $c = 0,771$ i $d = 2,299$.

Bailey [2] je mnogo godina ranije pokazao da sastav hidrogenizovanog ulja u određenom području jednog broja odgovara izračunatom ako se pri proračunu uzima da se relativne brzine m.k. različitog stepena nezasićenosti ne menjaju za vreme odigravanja procesa, što se dešava kada se proces vodi u uslovima konstantnog odnosa selektivnosti.

Stalno su činjeni pokušaji da se izračuna priraštaj i pad pojedinih masnih kiselina za vreme odigravanja procesa hidrogenizacije biljnih ulja. Za slučaj hidrogenizacije ulja soje, Allen [13] je za date uslove procesa proračunao priraštaj i pad pojedinih masnih kiselina (slika 4.5a). Na primeru simultanog računanja sastava masnih kiselina za vreme hidrogenizacije sojinog ulja Kirschner i sar. [16] su pokazali da je tačnost veoma visoka (odstupanje < 8%) i da su apsolutna odstupanja po gotovo celom toku konstantna.

Za tri najvažnije masne kiseline Ln, L i O u uljima iz grupe linolenske kiseline, kod kojih ne postoji velika razlika u hemijskom sastavu (slika 4.5b-d), utvrđene su velike razlike u brzinama odigravanja pojedinačnih reakcija hidrogenizacije, jer su za date uslove selektivnosti bile: $S_{31} = 28,2$, $S_{32} = 12,2$ i $S_{21} = 2,3$.



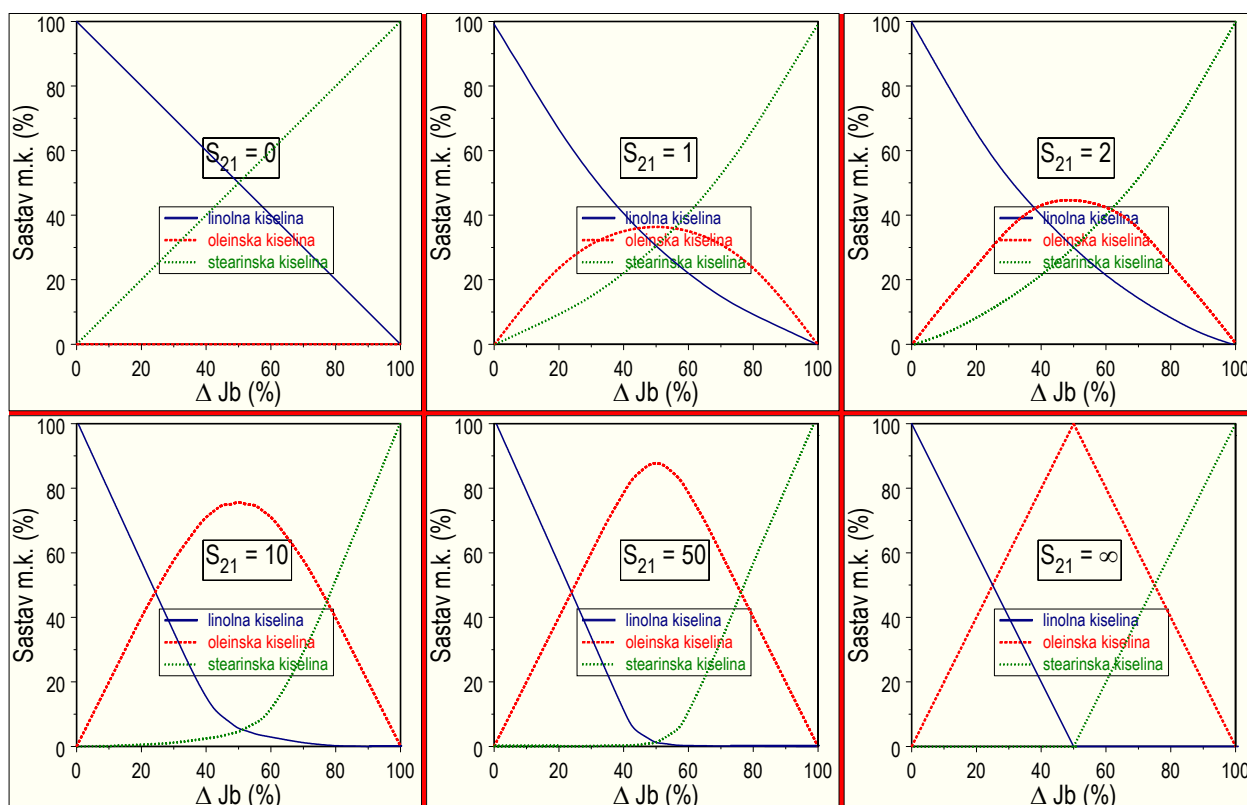
Slika 4.5. **a** Hidrogenizacija sojinog ulja - profili nezasićenih i zasićenih C18 masnih kiselina [13]; Strukture nezasićenih C18 m.k. cis-oblika: **b** C18:1-oleinska m.k., **c** C18:2-linolna m.k., **d** C18:3-linolenska m.k.

Primena jedn. 4.2 - 4.4 sugeriše da se hidrogenizacija odigrava po kinetičkom zakonu prvog reda u odnosu na reakciono vreme. U stvarnosti to je malo verovatan slučaj. S obzirom da se katalitičke hidrogenizacije u određenim uslovima mogu odigravati po zakonima koji ne prate kinetiku reakcije pseudo-prvog reda, odnos selektivnosti ne mora biti konstantan već se može menjati za vreme odigravanja procesa. Da bi se ovaj problem prevazišao, promene sastava estara masnih kiselina u biljnim uljima za vreme hidrogenizacije predstavljaju se preko konstanti brzina reakcija prvog reda u kojima je faktor vremena reakcije eliminisan, dok je napredovanje reakcije izraženo veličinom smanjenja jednog broja u specifičnom području jednog broja¹⁰ koje se dostiže posle indukcionog perioda. Primenjujući ovakav pristup, Coenen [17] je izračunao teorijski sastav masnih kiselina za reakciju hidrogenizacije estara linolne kiseline za različite vrednosti S_{21} selektivnosti u području J_b , sa konstantnim odnosom selektivnosti (slika 4.6).

Kada su vrednosti S_{21} selektivnosti male, obrazovanje stearinske kiseline počinje od samog starta hidrogenizacije, dok je pri visokim vrednostima formiranje stearinske kiseline usporeno do potpunog iščezavanja linolne kiseline. Koncentracija oleinske kiseline prolazi kroz maksimum čiji nivo raste sa povećanjem odnosa selektivnosti (slika 4.6). Za reakciju hidrogenizacije linoleata na nikel katalizatorima¹¹ dobijene vrednosti za S_{21} selektivnost bile su između 5 i 100.

¹⁰ Proizvođači katalizatora iskustveno prate uniformnost selektivnosti hidrogenizujući do specifičnog jednog broja u uslovima koje označavaju standardnim.

¹¹ Većina komercijalnih katalizatora u uslovima hidrogenizacije 0,05 - 0,4 MPa i 125 - 215°C imaju odnos selektivnosti u granicama od 20 do 80.

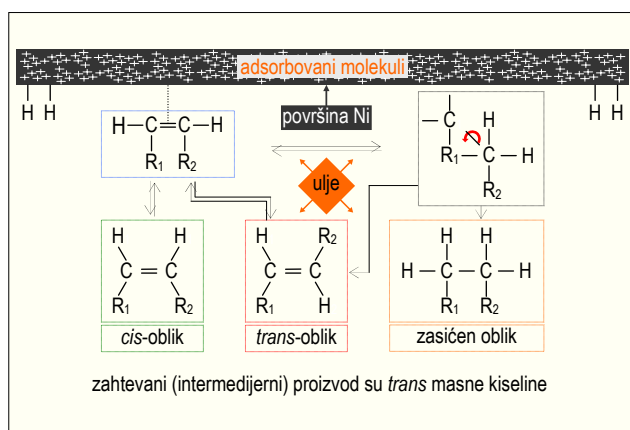


Slika 4.6. Teorijski sastav krivih zavisnosti sastava m.k. u funkciji ΔJ_b za hidrogenizaciju estara linolne kiseline: [17]
 $S_{21} = 0$ - L i O odmah prelaze u S; $S_{21} = 1$ - jednake brzine reakcija za L i O; $S_{21} = 2$ - jednake brzine reakcija za dvostruku vezu ($r_L = 2r_O$); $S_{21} = 10$ - deset puta brže nestajanje L u odnosu na O ($r_L = 10r_O$); $S_{21} = 50$ - ($k_2 \gg k_1$, $r_L = 50r_O$); $S_{21} = \infty$ - potpuno selektivna hidrogenizacija L u O bez nastajanja S.

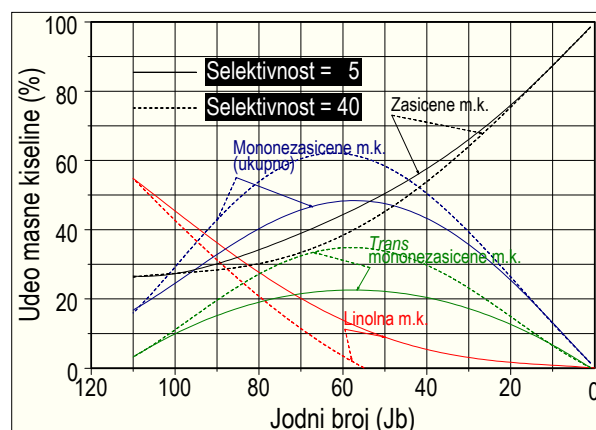
Složenost reakcionog mehanizma hidrogenizacije polinezasićenih m.k. (sa više od dve dvostruke veze) u mnogim slučajevima zahteva empirijsko određivanje selektivnosti¹². Najpoznatiji empirijski metod koji se često koristi za određivanje selektivnosti trien i dien m.k., je Williamsov [18]. Prema ovom metodu, količina stvorene stearinske kiseline kada je dostignut teorijski jodni broj koji odgovara potpunoj konverziji linolne u oleinsku kiselinu je mera selektivnosti. S obzirom da relativna količina polinezasićenih m.k. koje se hidrogenizuju zavisi od koncentracije m.k. i od njihove reaktivnosti, uopšteno se može reći da najveća količina zasićenih masnih kiselina nastaje hidrogenizacijom ulja sa najvećim jodnim brojem.

4.2. Trans selektivnost

Trans selektivnost - S_{trans} ili specifična izomerizacija¹³ [19] je kvantitativna mera stepena izomerizacije i prema definiciji predstavlja broj obrazovanih dvostrukih veza *trans* konfiguracije u odnosu na ukupan broj zasićenih veza za vreme procesa hidrogenizacije (slika 4.7).



Slika 4.7. S_{trans} : Izomerizacija vs hidrogenizacija (Syntex).



Slika 4.8. Selektivnost hidrogenizacije ulja vs *trans* m.k. [20].

¹² Nedostatak modela polienske selektivnosti je što ne razmatra efekte kumulativnog trovanja katalizatora zagađivačima prisutnim u ulju i vodoniku, koji mogu značajno menjati odnos selektivnosti, posebno kod katalizatora korišćenih u više reaktorskih ciklusa.

Utvrđeno je da selektivnost hidrogenizacije utiče na količinu izomerizacijom dobijenih *trans* izomera, kako dien masnih kiselina (*iso*-kiselina), tako i monoen masnih kiselina (elaidinska), i da se može smatrati da što je veća polienska i monoenska selektivnost, to je veći i udeo *trans* izomera u proizvodima hidrogenizacije [21-23].

Trans izomeri, kao i monoen kiseline rastu dostižući maksimum, a kasnije kako reakcija napreduje opadaju. Za selektivne hidrogenizacije odnos ukupnih mononezasićenih m.k. prema *trans* mononezasićenim m.k. se približava i postaje 3:2 na nižim vrednostima jednog broja. Iako je odnos promenljiv, jer zavisi od stepena do kojeg se odigrava proces, kod hidrogenizacije oleinske i elaidinske kiseline, metiloleata, trioleina i jednog dela biljnih ulja zapaženo je da se u tački maksimuma uspostavlja ravnoteža od 2:1 *trans* u odnosu na *cis* izomere. Međutim, maksimalni sadržaj *trans* izomera u velikoj meri će biti usklađen sa uslovima u kojima se odigrava hidrogenizacija.

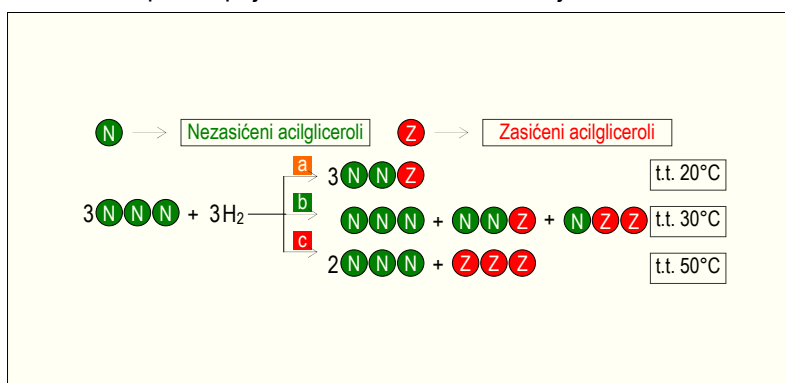
Promena od neselektivnih do selektivnih uslova odigravanja procesa hidrogenizacije ima veliki uticaj na relativnu brzinu reakcije linolenske i linolne kiseline kao grupe, u poređenju sa *iso*-linolnom i oleinskom kiselinom kao grupom, dok ova ista promena ima mnogo manji uticaj na relativne brzine dve kiseline u grupi [24, 25]. Razlike u relativnim brzinama imaju za posledicu različiti sastav ulja hidrogenizovanih do istog stepena zasićenosti. Najizrazitije razlike u sastavu za ulja iz grupe oleinske i linolne kiseline nalaze se u području jednog broja između 40 i 80. *Trans* selektivnost ima veliki uticaj na fizičke osobine parcijalno hidrogenizovanih proizvoda. Tačka topljenja *trans* izomera je mnogo viša od *cis* izomera (Poglavlje 1.2, tabela 1.6). Zbog toga, kada se proces hidrogenizacije odigrava sa visokom *trans* selektivnošću, veće obrazovanje *trans* izomera uzrokuje visok sadržaj čvrstih triacilglicerola na nižim temperaturama i veliki gradijent na krivoj zavisnosti indeksa čvrstih masti od temperature (Prilog II, slika P-II.11).

4.3. TAG selektivnost

Selektivnost triacilglicerola, S_{TAG} , je mera stepena nezavisnog ponašanja različitih acilglicerola koji, iako predstavljaju sastavne delove istog molekula TAG, mogu pokazivati različiti afinitet za reakciju adicije vodonika na dvostruku vezu.

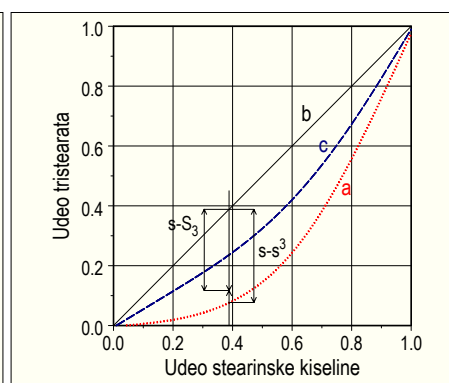
S_{TAG} je teško kvantifikovati budući da zavisi od više faktora, a među važnije spadaju vrsta acilglicerola i ukupan broj nezasićenih veza u molekulu TAG. Selektivnost triacilglicerola je povezana sa stepenom uredenosti veza koje se zasićuju¹⁴.

Kvalitativan prikaz pojma TAG selektivnosti dat je na slici 4.9.



Slika 4.9. Kvalitativan prikaz selektivnosti triacilglicerola (S_{TAG}) (Syntetix):

- a** S_{TAGmax} ;
- b** optimalna selektivnost;
- c** S_{TAGmin} .



Slika 4.10. Selektivnost triacilglicerola (S_{TAG}):

- a** - idealna selektivnost, $S_3 = S^3$ ($S_{TAG} = 1$);
- b** - najmanja selektivnost, $S_3 = S$ ($S_{TAG} = 0$);
- c** - srednja selektivnost ($S_{TAG} = 0,5$) [18].

Kada je poznat sastav TAG u hidrogenizovanom ulju S_{TAG} se prikazuje izrazom:

$$S_{TAG} = \frac{s - S_3}{s - s^3} \quad (4.26)$$

i predstavlja meru za stepen približavanja idealnoj krivoj (slika 4.10).

¹³ Obrazovani *trans* izomeri mogu se kvantifikovati: (a) indeksom izomerizacije (I)-odnos brzine izomerizacije i brzine hidrogenizacije [114]; (b) indeksom specifične izomerizacije (S_{II}) - količina stvorenih *trans* izomera po jedinici smanjenja jednog broja [144].

¹⁴ Ukoliko postoji bilo kakva pravilnost u zasićivanju dvostrukih veza u acilglicerolima, selektivnost triacilglicerola (S_{TAG}) se smanjuje utoliko više ukoliko je postignuta veća uredenost molekula TAG. Obrnuto, kada je raspodela u zasićivanju acilglicerola slučajna i bez vidljive međusobne zavisnosti, selektivnost triacilglicerola (S_{TAG}) je veća.

Kada raspodela hidrogenizovanih acilglicerola nije statistički ujednačena, dolazi do porasta sadržaja tristearina, što dovodi do neželjenih promena karakteristika hidrogenizovanih ulja, pre svega konzistencije i tačke topljenja.

Literatura

- [1] A.S. Richardson, C.A. Knuth, C.H. Milligan, "Heterogeneous Catalysis, I - Selective Action of Catalytic Nickel in Hydrogenation of Certain Vegetable Oils", *Ind. Eng. Chem.*, 16(5), 519-522 (1924); doi: 10.1021/ie50173a027.
- [2] A.E. Bailey, "Some Additional Notes on the Kinetics and Theory of Fatty Oil Hydrogenation", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 26(11), 644-648 (1949); doi: 10.1007/BF02651503.
- [3] L.F. Albright, "Quantitative Measure of Selectivity of Hydrogenation of Triglycerides", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42(3), 250-253 (1965); doi: 10.1007/BF02541141.
- [4] L.F. Albright, J. Wisniak, "Selectivity and Isomerization During Partial Hydrogenation of Cottonseed Oil and Methyl Oleate: Effect of Operating Variables", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39(1), 14-19 (1962); doi: 10.1007/BF02633340.
- [5] G.H. Jonker, Ph.D. Thesis, "Hydrogenation of edible oils and fats", Rijksuniversiteit Groningen, Holland (1999).
- [6] I. Eldib, L. Albright, "Operating Variables in Hydrogenating Cottonseed Oil", *Ind. Eng. Chem.*, 49(5), 825-831 (1957); doi: 10.1021/ie50569a025.
- [7] L.F. Albright, "Mechanism of Hydrogenation of Triglycerides", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 40(5), A16-A29 (1963); doi: 10.1007/BF02632593.
- [8] B.G. Linsen, "The texture of nickel-silica catalysts", Ph.D. Thesis, Uitgeverij Waltman - Delft, Netherlands (1964).
- [9] (a) J.H. de Boer, "The Dynamical Character of Adsorption", Oxford, University Press, London (1953). (b) J.H. de Boer, R.J.A.M. van der Borg, *Actes Congr. Intern. Catalyse, 2^e*, 1, Paper No. 40, p. 919 (Editions Technip, Paris) (Pub. 1961).
- [10] (a) J.H. de Boer, R.J.A.M. van der Borg, "The kinetics of the selective formation of the intermediate product in two consecutive reactions", *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc. Ser. B*, 62, 308-314 (1959). (b) R.J.A.M. van der Borg, "A comparison of an empirical and kinetic equation each describing a selective catalytic process", *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc. Ser. B*, 62, 299-307 (1959).
- [11] J.W.E. Coenen, "The mechanism of the selective hydrogenation of fatty oils", in: J.H. de Boer (Ed.), *The mechanism of heterogeneous catalysis*, Elsevier, Amsterdam, pp. 126-158 (1960).
- [12] (a) J.W.E. Coenen, "Rate studies in the selective hydrogenation of fatty oils", *Actes Congr. Intern. Catalyse, 2^e*, Paris, 2, 2705-2729 (1960), discussion 2729-2731 (Pub. 1961). (b) J.W.E. Coenen, "Nickel-kieselguhr catalysts", *Proefschr. tech. Hogeschool, Delft*, pp. 1-276 (1958).
- [13] (a) R.R. Allen, "Principles and Catalysts for Hydrogenation of Fats and Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55(11) 792-795 (1978); doi: 10.1007/BF02682650. (b) R.R. Allen, "Hydrogenation", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55(3) 166-169 (1981); doi: 10.1007/BF02582329.
- [14] R.C. Hastert, "Hydrogenation", in: Y.H. Hui (Ed.), *Bailey's Industrial Oil & Fat Products, 5th edn, vol. 4, Edible Oil & Fat Products: Processing Technology*, pp. 213-301 (1999).
- [15] R.O. Butterfield, H.J. Dutton, "Digital Computer Program for Calculating Selectivities of Hydrogenation Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 44(10), 549-550 (1967); doi: 10.1007/BF02901245.
- [16] E. Kirschner, E.R. Lowrey, "Positional and Geometrical Isomerization During Partial Hydrogenation of Trilinolein: A Comparison of Copper and Nickel Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 47(7), 237-241 (1970); doi: 10.1007/BF02631625.
- [17] J.W.E. Coenen, "Hydrogenation of Edible Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53(6), 382-389 (1976); doi: 10.1007/BF02605727.
- [18] (a) K.A. Williams, "Selective hydrogenation", *J. Soc. Chem. Ind.*, 46, 446T-448T (1927). (b) K.A. Williams, "Melting point of hydrogenated cotton-seed oil", *Ibid*, 46, 448T-449T (1927).
- [19] J.W.E. Coenen, "Margarine Today - Technological and Nutritional Aspects", *Proceedings of a Seminar held at Dijon University, Leiden*, E.J. Brill, p. 143 (1970).
- [20] L.F. Albright, "Theory and Chemistry for the Hydrogenation of Fatty Oils", *Chemical Engineering, CE Refresher*, 197-202 (1967).
- [21] R.R. Allen, A.A. Kiess "Isomerization During Hydrogenation. I. Oleic Acid", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 32(7), 400-405 (1955); doi: 10.1007/BF02639696.
- [22] R.R. Allen, J.E. Covey, "The Effects of Process Variables on the Formation of Trans - Unsaturation During Hydrogenation", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47(12), 494-496 (1970); doi: 10.1007/BF02639235.
- [23] M.P. Gonzáles-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, C. Gonzáles-Ortiz de Elguea, J.I. Alvarez, J.R. Gonzáles-Velasco, "Control of the Product Distribution in the Hydrogenation of Vegetable Oils over Nickel on Silica Catalysts", *Can J. Chem. Eng.*, 76(5), 927-935 (1998).
- [24] D. Rebello, B.F. Daubert, "Hydrogenation of Methyl Linolenate. I. The Formation of Methyl Isolinoleate on the Hydrogenation of Methyl Linolenate", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 28(5), 177-182 (1951); doi: 10.1007/BF02646542.
- [25] D. Rebello, B.F. Daubert, "Hydrogenation of Methyl Linolenate. II. Studies on the Structure of the Isolinoleic Acids", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 28(5), 183-185 (1951); doi: 10.1007/BF02646543.



DEO II

EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

5. EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

5.1. Sinteza dijaminog nosača katalizatora

Uzorci dijaminog nosača katalizatora sintetizovani su u laboratorijama Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo, IHTM, Beograd. Polazni materijal korišćen za sintezu predstavljao je sirovi dijamin domaćeg porekla - ležište dijamin Baroševac, istočni deo Kolubarskog ugljenog basena (Prilog I). Modifikacija svojstava sirovog dijamin tokom sinteze nosača vršena je postupcima hemijskog (obrada kiselinama) i termičkog (kalcinacija na visokoj temperaturi) aktiviranja sirovog dijamin.

Napravljena su tri uzorka nosača među sobom različita po hemijskom i granulometrijskom sastavu.

5.1.1. Priprema i karakterizacija uzoraka sirovog dijamin

Laboratorijska ispitivanja vršena su na uzorcima sirovog dijamin (SD) koji su uzeti sa etaža PK "Polje B". Uzorkovanje sirovog dijamin izvršeno je metodom brazde, na 5 lokacija vršne etaže površinskog kopa (Prilog I, slika P-III.2b). Termičkom obradom izvršeno je uklanjanje grube vlage (fizički adsorbovane vode sušenjem na 110°C) i organske faze - ugljevit i karbonata (kalcinacija na temperaturi 950°C).

Rezultati termičkih ispitivanja i obračunati sadržaji čvrste materije na vlažan i suv uzorak prikazani su u tabelama 5.1 i 5.2.

Tabela 5.1. Sadržaj vlage i gubitak težine uzoraka sirovog dijamin kalcinisanjem (mas.%)

| Oznaka uzorka | H ₂ O (110°C) | ΔG (950°C) |
|---------------|--------------------------|------------|
| SD-1 | 37,63 | 21,81 |
| SD-2 | 56,31 | 13,32 |
| SD-3 | 42,59 | 18,93 |
| SD-4 | 54,17 | 15,34 |
| SD-5 | 51,58 | 14,33 |

Tabela 5.2. Sadržaj čvrste materije uzoraka sirovog dijamin (mas.%)

| Oznaka uzorka | Vlažan uzorak | Suv uzorak |
|---------------|---------------|------------|
| SD-1 | 40,56 | 78,19 |
| SD-2 | 30,37 | 86,68 |
| SD-3 | 38,48 | 81,07 |
| SD-4 | 30,49 | 84,66 |
| SD-5 | 34,09 | 85,67 |

Uzorci sirovog dijamin su mleveni u kugličnom mlinu u trajanju od 4 časa. Na ovaj način pripremljeni uzorci podvrgnuti su fizičko-hemijskoj karakterizaciji koja je obuhvatila određivanje hemijskog sastava, nalaženje osnovnih parametara porozne strukture (Hg-porozimetrija), rendgenostrukturalna ispitivanja (XRD), infracrvenu spektroskopiju (IR) i granulometrijsku analizu.

U tabeli 5.3 dat je prikaz hemijskog sastava uzoraka sirovog dijamin (kalcinirani materijal, 950°C).

Tabela 5.3. Hemijski sastav uzoraka sirovog dijamin (mas.%)^a

| Oznaka uzorka | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | MnO |
|---------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|------|
| SD-1 | 79,81 | 13,67 | 3,16 | 1,16 | 0,19 | 0,59 | 0,08 | 1,29 | 0,05 |
| SD-2 | 84,24 | 9,35 | 2,56 | 1,48 | 0,11 | 0,65 | 0,13 | 1,45 | 0,03 |
| SD-3 | 86,62 | 8,19 | 2,42 | 1,21 | 0,18 | 0,30 | 0,08 | 0,96 | 0,04 |
| SD-4 | 82,73 | 10,95 | 2,81 | 1,49 | 0,12 | 0,43 | 0,10 | 1,32 | 0,05 |
| SD-5 | 80,63 | 12,46 | 3,43 | 1,06 | 0,10 | 0,50 | 0,13 | 1,66 | 0,03 |

^a Normalizovane vrednosti.

Rezultati hemijske analize pokazuju da je sadržaj SiO₂ (osnovna komponenta) u uzorcima dijamin između 80 i 87 mas.%. Podaci prikazani u tabeli 5.3 ukazuju na prisustvo značajnih količina aluminijuma i gvožđa u uzorcima sirovog dijamin.

Osnovni parametri teksture ispitivanih uzoraka prikazani su u tabeli 5.4. Raspodela zapremine pora (RZP) po veličini prečnika pora za uzorke SD-1 - SD-5 prikazana je na slici 5.1.

Tabela 5.4. Parametri porozne strukture uzoraka sirovog dijamin

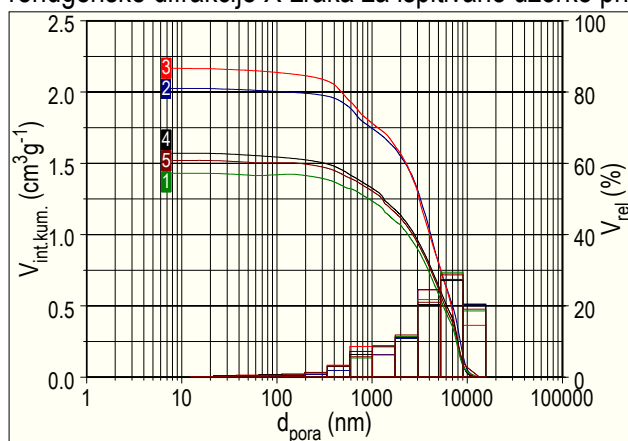
| Oznaka uzorka | V _{int.kum.} | V _{makro} | V _{mezo} | S _{Hg kum.} ^a | \bar{d}_{pora} ^b | ρ _s | ρ _p | P |
|---------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------|-------|
| | (cm ³ g ⁻¹) | (cm ³ g ⁻¹) | (cm ³ g ⁻¹) | (m ² g ⁻¹) | (nm) | (gcm ⁻³) | | |
| SD-1 | 1,431 | 1,415 | 0,016 | 5,65 | 4382 | 1,9425 | 0,50 | 74,26 |
| SD-2 | 2,026 | 2,016 | 0,010 | 6,36 | 4499 | 1,8582 | 0,39 | 79,01 |
| SD-3 | 2,167 | 2,154 | 0,013 | 8,58 | 3616 | 2,1519 | 0,38 | 82,34 |
| SD-4 | 1,571 | 1,558 | 0,013 | 6,31 | 3923 | 2,1287 | 0,49 | 76,98 |
| SD-5 | 1,521 | 1,506 | 0,015 | 5,96 | 4156 | 2,0861 | 0,51 | 75,55 |

^a Pretpostavljen cilindrični model pora; ^b Srednji prečnik pora.

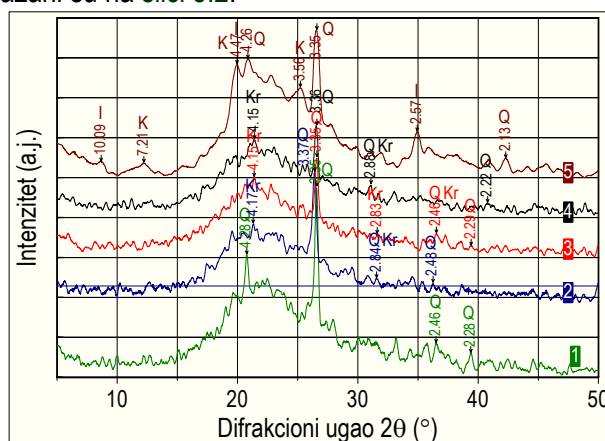
Rezultati ispitivanja teksturalnih svojstava pokazuju da uzorci sirovog dijatomita SD-1 - SD-5, imaju različite ukupne zapremine pora ($1,4-2,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) i uske raspodele zapremine pora po njihovoj veličini u oblasti makropora sa $0,010-0,016 \text{ vol.}\%$ pora u oblasti mezopora, čiji je najveći udeo kod uzorka SD-1. Srednji prečnik pora (\bar{d}_{pora}) uzorka sirovog dijatomita se nalazi između $3600-4500 \text{ nm}$, dok su specifične površine ($S_{\text{Hg kum.}}$) od $5,65$ do $8,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i odraz su ovakve strukture pora.

Rezultati u tabeli 5.4 pokazuju da uzorci sirovog dijatomita imaju ukupnu poroznost (P) između 74 i $82 \text{ vol.}\%$. Makroporozna struktura i velika poroznost uzorka sirovih dijatomita (karakteristična za ove prirodne materijale) predstavljaju dobru podlogu za dobijanje nosača nikl katalizatora koji se koriste u procesima hidrogenizacije biljnih ulja.

Identifikacija faznog sastava uzorka sirovog dijatomita vršena je rendgenostrukturnom analizom. Rezultati rendgenske difrakcije X-zraka za ispitivane uzorke prikazani su na slici 5.2.



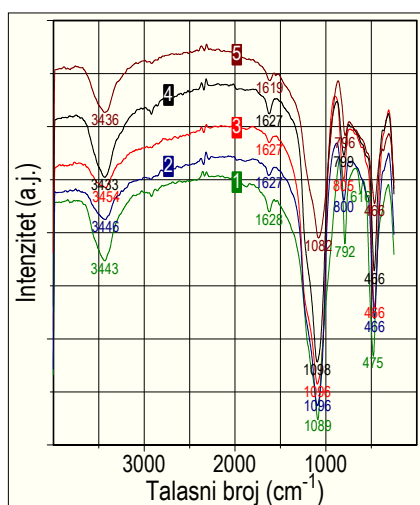
Slika 5.1. $V_{\text{int.kum.}}$ i RZP- $V_{\text{rel.}}\%$ vs prečnik pora:
1: SD-1; **2:** SD-2; **3:** SD-3; **4:** SD-4; **5:** SD-5.



Slika 5.2. XRD difraktogrami uzorka sirovog dijatomita:
1: SD-1; **2:** SD-2; **3:** SD-3; **4:** SD-4; **5:** SD-5.

Difraktogrami uzorka su veoma složeni za interpretaciju jer se proučava prirodni višekomponentni sistem čija se međuravnska rastojanja u kristalnoj rešetki prekrivaju, zbog čega se prisutne refleksije ne mogu odrediti jednoznačno. Difraktogrami sadrže četiri osnovna međuravnska rastojanja koja se mogu pripisati kristalnim strukturama: α -kvarc-Q, α -kristobalit-Kr, ilit-I i kaolinit-K (glineni minerali). U uzorcima sirovih dijatomita α -kvarc se može nalaziti kao slobodan kristal $\alpha\text{-SiO}_2$ ili vezan za kristalne silikate. Poznato je da se termičkom obradom sirovog dijatomita favorizuje kristalizacija osnovne komponente - SiO_2 do visokotemperaturnih formi koje mogu pripadati α -kvarcu i α -kristobalitu, što nije slučaj sa glinenim mineralima koji pripadaju ilitu ($\text{K, H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{Al}_x10(\text{OH})_2$ i kaolinitu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

IR spektroskopska ispitivanja vršena su radi dobijanja informacije o strukturnim svojstvima uzorka sirovog dijatomita (slika 5.3).



Slika 5.3. IR spektri uzorka sirovog dijatomita:
1: SD-1; **2:** SD-2; **3:** SD-3; **4:** SD-4; **5:** SD-5.

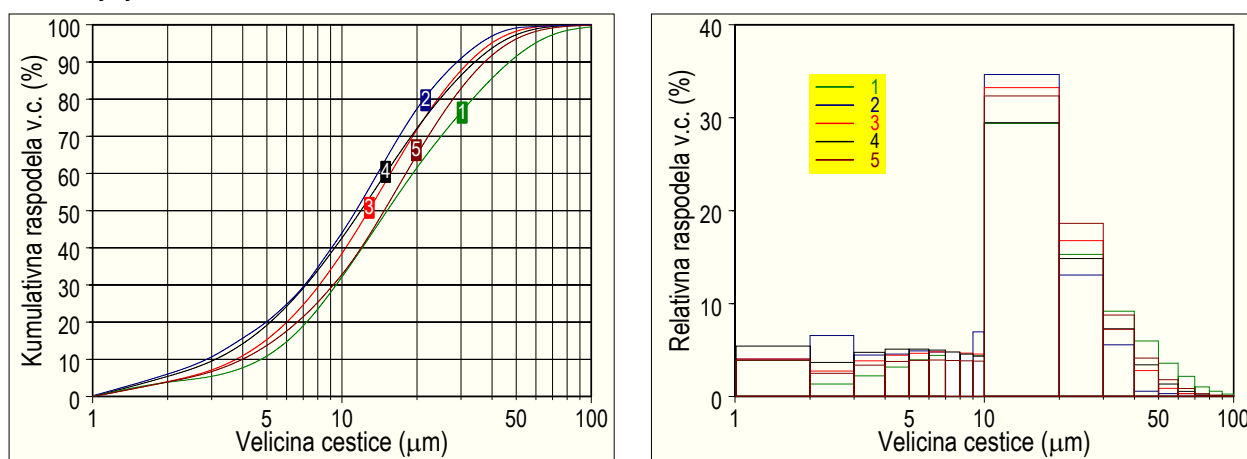
U oblasti deformacionih vibracija -Si-O- veze kod svih uzoraka javlja se jaka apsorpciona traka na $466-475 \text{ cm}^{-1}$. Pojava veoma slabih traka na 547 cm^{-1} (SD-2), 548 cm^{-1} (SD-5) i 560 cm^{-1} (SD-4) može da se dovede u vezu sa prisutnim kaolinskim glinenim mineralima (slika 5.2). Apsorpcione trake slabog intenziteta na 616 cm^{-1} (SD-3) i 620 cm^{-1} (SD-1) mogu pripadati α -kristobalitu.

U oblasti valentnih vibracija -Si-O- veze javljaju se oštre trake na $792-805 \text{ cm}^{-1}$ i slabe trake na $714-726$ i 778 cm^{-1} koje ukazuju na prisustvo malih količina α -kvarca u uzorcima sirovog dijatomita.

Profile apsorpcionih traka između 800 i 1200 cm^{-1} karakteriše široka traka jakog intenziteta (najjača traka u spektru kod svih uzoraka) čiji je maksimum između $1089-1098 \text{ cm}^{-1}$ (slika 5.3). Svaka traka ima naglašeno rame oko $1205-1230$, što se može pripisati amorfnoj fazi SiO_2 u strukturi sirovih dijatomita. S druge strane, prisustvo traka između 900 i 1000 cm^{-1} može da se poveže sa strukturnim OH-grupama koje su vezane za Si-atom bez obzira na karakter njihovih vibracija. Pretpostavlja se da to mogu biti deformacione vibracije OH-grupa, vibracije svih OH-grupa vezanih za dati Si-atom ili čak koordinaciono vezana voda.

U oblasti deformacionih vibracija molekula vode, sirovi dijatomiti daju široke trake slabog intenziteta između 1619-1627 cm^{-1} . To pokazuje da na površini uzoraka ima adsorbovane vode u molekulskoj formi. Antisimetričnost ovih traka sa širenjem prema većim vrednostima frekvencija može se pripisati postojanju strukturno različito vezanih molekula vode (sa amorfnim SiO_2 ili glinenim primesama), kao i sa postojanjem siloksan veza u uzorcima sirovog dijatomita. Široke trake na 3433-3454 cm^{-1} potvrđuju pretpostavku o postojanju molekulske vode u ispitivanim uzorcima.

Granulometrijski sastav¹ uzoraka SD određen je laserskom difrakcijom. Za određivanje raspodele veličine čestica korišćena je metoda LALS². Raspodela veličine čestica uzoraka sirovog dijatomita prikazana je na slici 5.4. U ispitivanoj oblasti (1-100 μm) kod svih uzoraka sirovog dijatomita najveću zastupljenost imaju čestice veličine 10-20 μm , pri čemu zastupljenost za isti interval veličine čestica (10-20 μm) varira od 29,38 (SD-1) do 34,66% (SD-2). Udeo čestica manjih od 10 μm se kreće od 32,47% (SD-1) do 45,33% (SD-2), dok je udeo čestica većih od 20 μm između 27,79% (SD-4) i 38,12% (SD-1). Zastupljenost čestica najfinije granulacije (1-5 μm) je između 10,63% (SD-1) i 19,65% (SD-2), dok najkrupnijih čestica (50-100 μm) ima od 0,77 (SD-2) do 7,65% (SD-1). Rezultati granulometrijske analize pokazuju da uzorci sirovog dijatomita imaju različit granulometrijski sastav, pri čemu postoje mala odstupanja između uzoraka SD-3, SD-4 i SD-5, a značajnija između uzoraka SD-1 i SD-2.



Slika 5.4. Raspodela veličine čestica uzoraka sirovog dijatomita: 1: SD-1; 2: SD-2; 3: SD-3; 4: SD-4; 5: SD-5.

Rezultati izvršenih ispitivanja na uzorcima sirovog dijatomita (SD-1 - SD-5) pokazuju da prema svim svojim karakteristikama, a posebno hemijskom sastavu, teksturi i granulometrijskom sastavu, uzorak sirovog dijatomita SD-3 se najviše približava nosačima koji se koriste u procesima hidrogenizacije biljnih ulja, zbog čega je ovaj uzorak izabran za dalju obradu (hemijsku i termičku) u postupcima aktivacije.

5.1.2. Aktivirani dijatomit

Sinteza uzoraka aktiviranog dijatomita bila je predodređena postavljenim ciljevima:

- a) dobijanje nosača katalizatora sa smanjenim sadržajem pratećih metala (Al, Fe, Ca i alkalni metali), koji bi se sa uspehom mogao upotrebiti kao noseća komponenta nikl katalizatora u procesima hidrogenizacije biljnih ulja;
- b) zadržavanje visoko porozne strukture dijatomita, bez značajnijeg narušavanja njegove primarne strukture primenjenim postupcima aktivacije.

Za dobijanje uzoraka aktiviranog dijatomita (AD) korišćeni su: (a) vodeni rastvori hlorovodonične kiseline (HCl) različitih koncentracija, i (b) izabrani uzorak sirovog dijatomita (SD-3).

Eksperimenti sa vodenim rastvorima HCl različitih koncentracija (1-7 mol dm^{-3}) vršeni su sa istom količinom sirovog dijatomita (15 g) u reakcionim staklenim posudama od 500 cm^3 , pri istom odnosu čvrsto:tečno = 1:7 i brzini mešanja od 750 min^{-1} .

Stehiometrijski proračun³ količine kiseline potrebne za rastvaranje svih oksida (izuzev SiO_2) izvršen je korišćenjem sledeće reakcione sheme:

¹ Optimalna raspodela veličine čestica zadovoljava dva suprotstavljena zahteva za veličinu čestica nosača: (1) manje čestice dijatomitnog nosača doprinose boljoj disperznosti aktivnog metala na njegovoj površini; (2) veće čestice nosača obezbeđuju bolja filtraciona svojstva katalizatora.

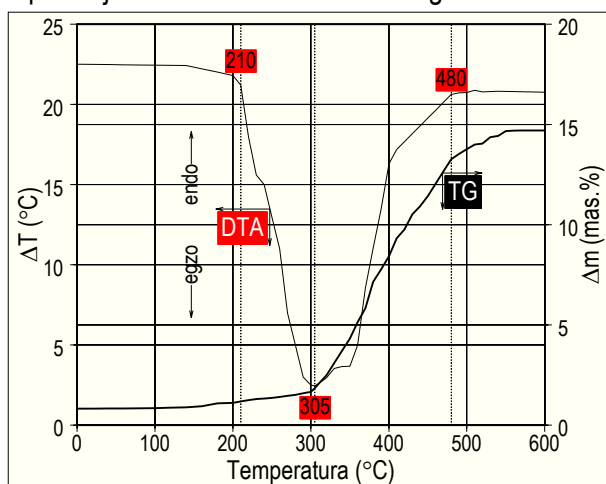
² LALS - Low Angle Laser Scattering.

³ Obračunato je da za HCl (37%, Merck), i 1,25 g HCl na 10 g sirovog dijatomita potrebna koncentracija 0,96 mol dm^{-3} HCl (cca 1 mol dm^{-3} HCl).



Preliminarna ispitivanja uticaja parametara kiseline obrade koja su uključivala variranje: (a) koncentracije kiseline (1-7 mol dm⁻³ HCl), (b) vremena obrade kiselinom (tzv. luženje, 1-12 h) i (c) temperature luženja (25-95°C) na rastvorljivost neželjenih komponenata u sirovom dijatomitu, pokazala su da se optimalni parametri dobijaju za eksperimentalne uslove u kojima je kiselinna obrada vršena kiselinom koncentracije 6 mol dm⁻³ (HCl) u trajanju od 2 h (vreme luženja) na temperaturi od 90°C. Ovi parametri kiseline obrade uzorka sirovog dijatomita su usvojeni i primenjeni kada je aktivacija sirovog dijatomita uključivala i korak hemijske obrade.

Ispitivanje termostabilnosti izabranog uzorka sirovog dijatomita (SD-3), određeno je DTA-TG analizom sa ciljem utvrđivanja minimalne temperature pri kojoj će biti vršena termička obrada u postupcima njegove aktivacije. Rezultati DTA-TG analize prikazani su na slici 5.5. Sirovi dijatomit koji je prethodno osušen na 105°C a kasnije podvrgnut kalcinaciji pokazuje u intervalu temperature između sobne i 210°C gubitak mase koji iznosi ≈1 mas.%. Kalcinacijom do 480°C dolazi do gubitka mase ≈12 mas.% (210-480°C) uz pojavu maksimuma (egzotermni) na oko 305°C, što može biti posledica sagorevanja organskih-ugljevutih materija koje se nalaze u uzorku sirovog dijatomita. Daljim povećanjem temperature do 600°C uzorak dijatomita smanjuje masu za još oko 1 mas.%, što verovatno potiče od gubitaka koji se mogu povezati sa prisustvom amorfne faze SiO₂ i čest je slučaj kod



Slika 5.5. DTA-TG dijagrami izabranog uzorka sirovog dijatomita (SD-3).

silikatnih materijala.

Rezultati DTA-TG analize ukazuju da se termičkim tretmanom do 600°C uzorak sirovog dijatomita oslobađa fizički vezane vode i prisutnih ugljevutih materija. Budući da sirovi dijatomit prema rezultatima kompletne hemijske analize ima 86,62 mas.% SiO₂ i značajne količine Fe, Al, Mg, i Ca (tabela 5.3), njegova obrada u cilju aktiviranja mogla je da bude sprovedena postupcima kalcinacije i hemijskim tretmanom kiselinama, što je u postupcima pripreme aktiviranih dijatomita i urađeno.

Sintetizovana su tri različita uzorka aktiviranog dijatomita koji su obeleženi oznakama: AD-1, AD-2 i AD-3.

1 Postupak aktivacije dijatomita AD-1

Mehanički obrađen⁴ i samleven sirovi dijatomit je kalcinisan na 600°C (3 h), posle čega je tretiran vodenim rastvorom 6 mol dm⁻³ HCl na temperaturi od 90°C (2 h) i ispiran vrućom destilovanom vodom (90°C). Posle ispiranja uzorak je sušen na 110°C (16 h) (slika 5.6).

2 Postupak aktivacije dijatomita AD-2

Uzorak je sintetizovan po istom postupku koji je upotrebljen za aktivaciju dijatomita AD-1, posle čega je kalcinisan na 950°C (5 h) (slika 5.6).

3 Postupak aktivacije dijatomita AD-3

Mehanički obrađen i samleven sirovi dijatomit je posle sušenja na 110°C (16 h), obrađivan vodenim rastvorom 6 mol dm⁻³ HCl na temperaturi od 90°C (2 h) i ispiran vrućom destilovanom vodom (90°C). Posle ispiranja uzorak je sušen na 150°C (5 h) i kalcinisan na 950°C (5 h) (slika 5.6).

⁴ Sirovi dijatomit oslobođen gline i ugljevutih materija podvrgnut grubom drobljenju i sitnjenju.



Slika 5.6. Blok dijagram postupka aktivacije uzoraka sirovog dijatomita AD-1, AD-2 i AD-3.

Fizičko-hemijska karakterizacija sintetizovanih uzoraka aktiviranih dijatomita (AD-1 - AD-3) obuhvatila je hemijska ispitivanja (semikvantitativna spektrografska i silikatna analiza), određivanje teksturalnih svojstava (Hg-porozimetrija) i granulometrijskog sastava (granulometrijska analiza).

Semikvantitativna spektrografska analiza urađena je metodom optičko-emisione spektroskopije. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u tabeli 5.5. Podaci dobijeni spektrografskom analizom pokazuju da su Si i Al prisutni u najvećoj količini, dok je zastupljenost ostalih elemenata znatno manja. U odnosu na komercijalni nosač (N), aktivirani dijatomiti AD-1 - AD-3 imaju veći sadržaj Al i manji sadržaj Ca i Na.

Na osnovu podataka dobijenih semikvantitativnom spektrografskom analizom može se zaključiti da oba komercijalna katalizatora (KAT-1, KAT-2) pokazuju skoro isti spektar (tabela 5.5, razlika postoji u sadržaju alkalnih metala) i da su glavne komponente katalizatora Si (nosač) i Ni (aktivna komponenta).

Tabela 5.5. Semikvantitativna spektrografska analiza uzoraka aktiviranih dijatomita

| Oznaka uzorka | Si | Al | Fe | Ca | Mg | Ti | Na | K | Cu | Ni |
|---------------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|----|------|
| AD-1 | ++++ | ++++ | +++ | +++ | ++ | +++ | ++ | +++ | + | + |
| AD-2 | ++++ | ++++ | +++ | +++ | ++ | +++ | ++ | +++ | + | + |
| AD-3 | ++++ | ++++ | +++ | +++ | ++ | +++ | ++ | +++ | + | + |
| N | ++++ | +++ | +++ | ++++ | +++ | +++ | +++ | +++ | + | + |
| KAT-1 | ++++ | +++ | +++ | + | +++ | ++ | ++ | ++ | + | ++++ |
| KAT-2 | ++++ | +++ | +++ | + | ++ | ++ | - | - | + | ++++ |

++++ >1 mas. % (glavni elementi); +++ 1-0,1 mas. %; ++ <0,1 mas. %; + tragovi na nivou detektabilnosti.

Pretpostavlja se da drugi elementi katalizatora koji su prisutni u značajnijim količinama (Al, Fe i Mg) imaju ulogu modifikatora ili su sastavni delovi nosača. Gvožđe je verovatno sastavni deo nosača što pokazuje i analiza komercijalnog nosača (N), dok se prisutni aluminijum i magnezijum na osnovu ovih rezultata ne mogu jedoznačno tumačiti, s obzirom da mogu poticati iz samog nosača (konstitutivni elementi) ili su dodati kao modifikatori katalizatorima u cilju poboljšavanja njihovih katalitičkih osobina.

Rezultati hemijske analize prikazani su u tabeli 5.6. Sintetizovani uzorci imaju visok sadržaj SiO₂ (osnovna komponenta) između 91,5 i 93,5 mas.%. U znatno manjim količinama prisutni su Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, TiO₂ i oksidi alkalnih metala⁵.

Tabela 5.6. Hemijski sastav uzoraka aktiviranih dijatomita (mas.%)

| Oznaka uzorka | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | Oksidi _{tr} ^a |
|---------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|
| AD-1 | 91,71 | 4,09 | 0,95 | 1,09 | 0,12 | 0,29 | 0,07 | 0,59 | 1,09 |
| AD-2 | 91,88 | 4,17 | 0,97 | 1,07 | 0,13 | 0,27 | 0,04 | 0,63 | 0,84 |
| AD-3 | 93,07 | 3,87 | 0,56 | 0,59 | 0,08 | 0,22 | 0,05 | 0,56 | 1,00 |
| N | 93,28 | 0,62 | 0,85 | 1,71 | 0,28 | 0,21 | 0,28 | 0,22 | 2,55 |

^a Oksidi prisutni u tragovima: CuO, MnO i dr.

Aktivirani dijatomiti AD-1 i AD-2 imaju gotovo isti hemijski sastav, koji se razlikuje od hemijskog sastava aktiviranog dijatomita AD-3. Uzorak AD-3 ima najveći procenat SiO₂ (93,07 mas.%) i najmanji sadržaj Fe, Ca, Mg i Ti što ukazuje na činjenicu da je način aktivacije sirovog dijatomita vršen po postupku 3 podesniji za uklanjanje gvožđa, kalcijuma, magnezijuma i titana (tabela 5.7).

⁵ Elementi prisutni u uzorcima sirovog dijatomita se nalaze u sastavu različitih jedinjenja, ali je njihov ukupan sadržaj obračunat na oksidnu formu.

Tabela 5.7. Efekat uklanjanja rastvorljivih oksida u postupku aktivacije sirovog dijatomita

| Postupak aktivacije/oznaka uzorka | Rastvorljivost oksida (mas.%) | | | | | |
|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------|------------------------------------|
| | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | TiO ₂ | K ₂ O+Na ₂ O |
| Postupak 1/AD-1 | 50,06 | 60,74 | 9,92 | 33,33 | 3,33 | 36,54 |
| Postupak 2/AD-2 | 49,08 | 59,92 | 11,57 | 27,78 | 10,00 | 35,58 |
| Postupak 3/AD-3 | 52,75 | 76,86 | 51,24 | 55,55 | 26,67 | 41,35 |

Aktivirani dijatomit AD-3 ima znatno veći sadržaj Al₂O₃, ali manji sadržaj Fe i Ca u odnosu na komercijalni nosač. Smanjenje sadržaja Al u uzorcima aktiviranih dijatomita može se postići agresivnijim uslovima kiselinske obrade, što podrazumeva pored upotrebe jačih kiselina još i duže luženje i više temperature za obradu kiselinama. Neželjeni efekat koji se može javiti pri ovakvim uslovima je da zajedno sa aluminijum oksidom (Al₂O₃) dolazi do rastvaranja značajnih količina amornog silicijum dioksida (SiO₂). Štaviše, poznato je da na rastvorljivost SiO₂ može uticati i prisustvo značajnijih količina alkalnih metala. Pored promena u hemijskom sastavu, obrada jačim kiselinama može da dovede i do fizičkih promena usled usitnjavanja čestica dijatomita cepanjem krupnijih čestica, izazvanog jačinom njihovog dejstva.

Tekstura uzoraka aktiviranih dijatomita ispitana je metodom Hg-porozimetrije. Ispitani su ukupna zapremina pora, raspodela zapremine pora po veličini njihovog prečnika, specifična površina i ukupna poroznost. Rezultati porozimetrijskih ispitivanja prikazani su u tabeli 5.8 i na slici 5.7.

Tabela 5.8. Parametri porozne strukture uzoraka aktiviranih dijatomita

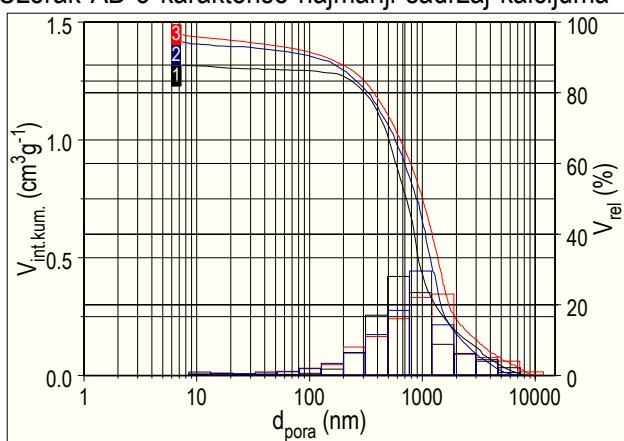
| Oznaka uzorka | V _{int.kum.} (cm ³ g ⁻¹) | V _{makro} (cm ³ g ⁻¹) | V _{mezo} (cm ³ g ⁻¹) | S _{Hg.kum.} ^a (m ² g ⁻¹) | d _{pora} ^b (nm) | ρ _s / ρ _p (gcm ⁻³) | | P (%) |
|---------------|---|--|---|--|--|---|----------------|----------|
| | | | | | | ρ _s | ρ _p | |
| AD-1 | 1,318 | 1,291 | 0,027 | 8,92 | 593 | 2,1685 | 0,58 | 73,25 |
| AD-2 | 1,417 | 1,351 | 0,066 | 14,90 | 965 | 2,2356 | 0,52 | 76,74 |
| AD-3 | 1,447 | 1,354 | 0,093 | 18,95 | 1534 | 2,2138 | 0,49 | 77,87 |

^{a,b} Pretpostavljen cilindrični model pora.

Sirovi dijatomit predstavlja porozni materijal sa teksturalnim karakteristikama koje zavise od njegovog hemijskog sastava⁶. Poznato je da tekstura sirovog dijatomita može biti regulisana uticajem temperature u postupcima termičke obrade ovog prirodnog materijala. Ranija ispitivanja [1] su pokazala da pri termičkoj obradi do 600°C dolazi do širenja porozimetrijskih krivih i njihovog premeštanja prema porama većih prečnika. Štaviše, u nekim slučajevima javlja se i raznorodna poroznost, najčešće u vidu biporoznosti. Promenjena teksturalna svojstva, izražena kroz povećanje specifične površine i ukupne zapremine pora, objašnjavana su istovremenim odigravanjem nekoliko procesa koji su uključivali uklanjanje H₂O, CO₂ i drugih isparljivih komponenti, kao i procese sinterovanja. Međutim, kada se sirovi dijatomit obrađuje kiselinama (HCl, H₂SO₄) dolazi do delimičnog rastvaranja glinenih i organskih - ugljevitih materija. Pri termičkoj obradi rastvorena komponenta može da migrira, usled čega dolazi do popunjavanja većih pora. Smanjenje specifične površine kiselinama modifikovanih sirovih dijatomita objašnjavano je ovom pojavom. Aktivacija sirovog dijatomita primenjenim postupcima 1 - 3 (slika 5.6) dovela je do promena osnovnih parametara teksture. Intenzitet odigranih promena može se sagledati poređenjem parametara porozne strukture uzorka sirovog dijatomita (tabela 5.4 i slika 5.1, SD-3) i aktiviranih uzoraka dijatomita (tabela 5.8, slika 5.7, AD-1, AD-2 i AD-3). Promene se ogledaju kroz smanjenje ukupne zapremine pora, povećanje specifične površine i smanjenje ukupne poroznosti. Uzorak SD-1 karakteriše najveće smanjenje ukupne zapremine pora i veoma mali porast specifične površine u poređenju sa sirovim dijatomitom. Ovakve karakteristike uzorka AD-1 mogu se objasniti kombinovanim dejstvom termičke i hemijske obrade. Naime, tokom termičkog tretmana realno je pretpostaviti da je došlo do "otvaranja" pora i povećanja njegove ukupne zapremine pora i specifične površine. Obrada kiselinom imala je suprotne efekte koji su doveli da smanjivanja prethodnim termičkim postupkom uvećanih vrednosti specifične površine i ukupne zapremine pora, sa jačim efektom na ukupnu zapreminu pora. Uzorci AD-2 i AD-3 za razliku od uzorka AD-1 u završnoj fazi pripreme imali su kalcinaciju na visokoj temperaturi (slika 5.6). Završni korak pripreme kalcinacijom doprineo da ponovo dođe do "otvaranja" pora, što je za posledicu imalo povećanje kako specifične površine, tako i ukupne zapremine pora (tabela 5.8). Razlike u teksturalnim osobinama između uzoraka AD-2 i AD-3 su manje u odnosu na uzorak AD-1 i rezultat su njihovog različitog hemijskog sastava.

⁶ Neželjene komponente u sirovom dijatomit su po jačini dejstva na teksturu mogu svrstati u sledeći red: alkalni metali > gline > organska jedinjenja, dok je uticaj karbonata veoma mali i može da se prenebregne.

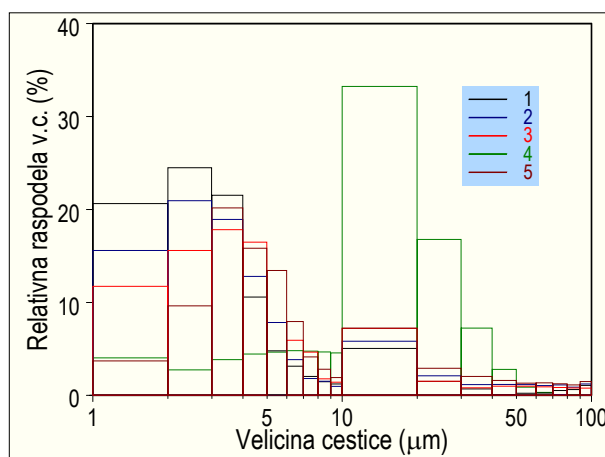
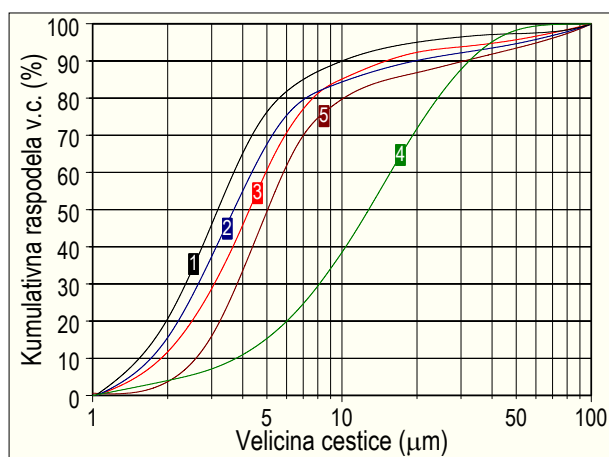
Uzorak AD-3 karakteriše najmanji sadržaj kalcijuma⁷ i alkalnih metala (tabela 5.7), što ima za posledicu i manje pomeranje krive raspodele zapremine pora (RZP) u odnosu na druga dva aktivirana uzorka.



Slika 5.7. $V_{int.kum.}$ i RZP- $V_{rel}\%$ vs d_{pora} : 1: AD-1; 2: AD-2; 3: AD-3.

Smanjena vrednost ukupne poroznosti aktiviranih uzoraka u odnosu na sirovi uzorak u vezi je sa promenama prividne i stvarne gustine. Veći pad ukupne poroznosti usled porasta prividne gustine kompenzovan je odgovarajućim porastom stvarne gustine. Podaci dati u tabeli 5.8 ukazuju na veći porast stvarnih gustina aktiviranih dijamita AD-2 i AD-3 u poređenju sa uzorkom AD-1, što može biti posledica odvijanja rekristalizacionih procesa na visokim temperaturama (950°C) koji uzrokuju povećanje gustine njihovog skeleta.

Granulometrijski sastav uzoraka aktiviranih dijamita određen je laserskom difrakcijom (LALS metoda). Raspodela veličine čestica uzoraka aktiviranih dijamita (AD-1, AD-2, AD-3), polaznog uzorka sirovog dijamita (SD-3) i komercijalnog nosača (N) prikazana je na slici 5.8.



Slika 5.8. Raspodela veličine čestica uzoraka aktiviranih dijamita: 1: AD-1; 2: AD-2; 3: AD-3; 4: SD-3; 5: N.

Granulometrijska analiza aktiviranih uzoraka je pokazala da hemijska i termička obrada izazivaju promenu granulometrijskog sastava, uzrokujući porast čestica najsitnije granulacije. Zastupljenost čestica najfinije granulacije (1-5 µm) je između 61,67% (AD-3) i 77,27% (AD-1). U ispitivanoj oblasti (1-100 µm) kod aktiviranih uzoraka najveću zastupljenost imaju čestice veličine 2-3 µm (24,51 mas.%, AD-1; 20,95 mas.%, AD-2) i 3-4 µm (17,84 mas.%, AD-3). Udeo čestica manjih od 10 µm se kreće od 84,30% (AD-2) do 89,98% (AD-1), dok je udeo čestica većih od 20 µm između 4,96% (AD-1) i 9,87% (AD-2). Najkrupnijih čestica (50-100 µm) ima između 2,69% (AD-1) i 5,40% (AD-2).

Komercijalni nosač ima sledeći granulometrijski sastav: najzastupljenije čestice od 3-4 µm (20,18 mas.%), 1-5 µm (49,36 mas.%), <10 µm (79,62 mas.%) i >20 µm (13,13 mas.%) i >50 µm (6,54 mas.%). Ako se uporede rezultati dobijeni za aktivirane dijamite sa dobijenim rezultatima za komercijalni nosač (N), može se videti da se njihov granulometrijski sastav razlikuje. Najveće približavanje granulometrijskom sastavu komercijalnog nosača (N) pokazuje uzorak aktiviranog dijamita AD-3 sledećeg sastava: najzastupljenije čestice od 3-4 µm (17,84 mas.%), 1-5 µm (61,67 mas.%), <10 µm (85,11 mas.%) i >20 µm (7,67 mas.%) i >50 µm (4,34 mas.%) (slika 5.8).

Uzorci AD-3 i N imaju najzastupljenije čestice u istom regionu (3-4 µm), ali pokazuju malu razliku u zastupljenosti čestica <10 µm (85,11 i 79,62 mas.%), i značajniju razliku u udelu najsitnijih čestica granulacije 1-5 µm (61,67 i 49,36 mas.%).

⁷ Poznato je da prisustvo kalcijuma u sirovom dijamitu u kome su prisutne značajne količine alkalnih metala izaziva jače pomeranje krive RZP prema porama manjih prečnika.

Rezultati izvršenih ispitivanja uzoraka aktiviranog dijatomita (AD-1, AD-2 i AD-3) pokazuju da uzorak aktiviranog dijatomita AD-3 po svom hemijskom i granulometrijskom sastavu, ima najveću sličnost sa komercijalnim nosačem (N), što svrstava ovaj uzorak u vrlo podesan materijal, koji se može primeniti u svojstvu nosača u postupcima sinteze nikl katalizatora za procese hidrogenizacije biljnih ulja. Zbog toga je ovaj uzorak izabran za noseću komponentu u postupcima sinteze nikl katalizatora. Detaljnija fizičko-hemijska svojstva uzorka aktiviranog dijatomita AD-3 (u daljem tekstu označenog simbolom D) izabranog za nosač nikl katalizatora je data u Delu III - REZULTATI I DISKUSIJA (Poglavlje 4.1- Rezultati ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika dijatomitnog nosača).

5.2. Sinteza prekursora Nikl/Dijatomit (Ni/D) katalizatora

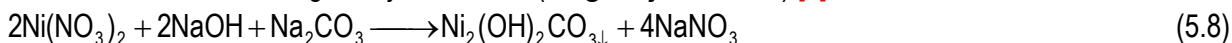
Precipitaciono-depoziciona injekciona (PDI) [2, 3] i klasična homogena⁸ depoziciono-precipitaciona (DP) metoda, koja se često koristi za nanošenje velikih količina metalnih jedinjenja na površinu nosača [4], primenjene su za sintezu uzoraka prekursora Ni/D katalizatora. Precipitaciono-depoziciono injekciona metoda predstavlja modifikaciju klasične depoziciono-precipitacione metode i sadrži dva odvojena koraka: (A) (ko)precipitaciju baznih jedinjenja nikla i odgovarajućih metala modifikatora bazifikacijom rastvora metalnih soli, i (B) nanošenje obrazovanih baznih jedinjenja metala na površinu nosača katalizatora (ovim postupkom sinteze dobijeni su prekursori/katalizatori koji će u daljem tekstu biti označavani prefiksom PDI ispred reči prekursor/katalizator). Klasična homogena depozicija sa precipitacijom vršena je urea metodom (oznaka u nazivu prekursora/katalizatora sadrži simbol DPU). Sintetizovano je više uzoraka PDI prekursora Ni/D katalizatora koji su pored nikla, magnezijuma i dijatomita sadržavali i metale modifikatore srebro (Ag) i bakar (Cu).

U tabeli 5.9 dat je hemijski sastav sintetizovanih uzoraka prekursora Ni/D katalizatora (neredukovani oblik).

| Tabela 5.9. Hemijski sastav sintetizovanih uzoraka prekursora Ni/D katalizatora ^a | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----------------------------|------|------------------------|------|------|------|------------------------|-----------------------|---|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|
| Primarni PDI prekursori Ni/D katalizatora sa dodatkom magnezijuma | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oznaka prekursora | Elementi ^b | | | | | | | | | Oksidi ^c | | | | | | | |
| | (mas.%) | | | | | | | | | (mas.%) | | | | | | | |
| Primarni prekursor n.red. | Ni* | Mg* | Si | Al | Fe | Ca | Na | K | O** | NiO | MgO | SiO ₂ * | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | K ₂ O |
| P-Mg-Ni/D n.red. (P=1 i 2) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. P-Mg-Ni/D n.red. | 39,89 | 1,65 | 20,34 | 0,96 | 0,18 | 0,20 | 0,01 | 0,22 | 36,55 | 50,76 | 2,73 | 43,51 | 1,81 | 0,26 | 0,28 | 0,02 | 0,26 |
| 2. P-Mg-Ni/D n.red.-PO*** | 38,71 | 1,62 | 19,73 | 1,01 | 0,20 | 0,23 | 0,03 | 0,25 | 38,22 | 49,26 | 2,69 | 42,21 | 1,91 | 0,29 | 0,32 | 0,04 | 0,30 |
| * Molski odnosi SiO ₂ /Ni=1,07 i Mg/Ni=0,1; ** O=100-ΣE _x (X=Ni, Mg, Si, Al, Fe, Ca, Na i K); *** PO-povećan obim. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ^a Sastav prekursora Ni/D katalizatora sušenih na 120°C; ^{b,c} Normalizovane vrednosti. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PDI prekursori Mg-Ni/D katalizatora sa dodatkom srebra | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oznaka prekursora | Sadržaj osnovnih elemenata | | | | | | | | Molski odnosi | | | | | | | | |
| | (mas %) | | | | | | | | (mol g ⁻¹ ×10 ³) | | | | | | | | |
| Prekursori sa srebrom n.red. | Ni | Mg | Si (SiO ₂) | Ag | Ni | Mg | Si (SiO ₂) | Ag | Ag/Ni | Mg/Ni | SiO ₂ /Ni | | | | | | |
| A-Ag-Mg-Ni/D n.red. (A=1-3) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 35,94 | 1,49 | 18,32 (39,20) | 0,16 | 6,12 | 0,61 | 3,05 (6,52) | 0,15·10 ⁻¹ | 0,24·10 ⁻² | 0,10 | 1,07 | | | | | | |
| 2-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 35,16 | 1,45 | 17,93 (38,35) | 1,55 | 5,99 | 0,60 | 2,98 (6,38) | 0,14 | 0,24·10 ⁻¹ | 0,10 | 1,07 | | | | | | |
| 3-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 33,51 | 1,39 | 17,09 (36,56) | 5,88 | 5,71 | 0,57 | 2,84 (6,08) | 0,55 | 0,10 | 0,10 | 1,07 | | | | | | |
| PDI prekursori Mg-Ni/D katalizatora sa dodatkom bakra | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oznaka prekursora | Sadržaj osnovnih elemenata | | | | | | | | Molski odnosi | | | | | | | | |
| | (mas %) | | | | | | | | (mol g ⁻¹ ×10 ³) | | | | | | | | |
| Prekursori sa bakrom n.red. | Ni | Mg | Si (SiO ₂) | Cu | Ni | Mg | Si (SiO ₂) | Cu | Cu/Ni | Mg/Ni | SiO ₂ /Ni | | | | | | |
| B-Cu-Mg-Ni/D n.red. (B=1-3) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1-Cu-Mg-Ni/D n.red. | 33,15 | 1,37 | 16,91 (36,17) | 1,50 | 5,65 | 0,56 | 2,81 (6,02) | 0,24 | 0,04 | 0,10 | 1,07 | | | | | | |
| 2-Cu-Mg-Ni/D n.red. | 31,40 | 1,30 | 16,01 (34,26) | 3,38 | 5,35 | 0,53 | 2,67 (5,70) | 0,53 | 0,10 | 0,10 | 1,07 | | | | | | |
| 3-Cu-Mg-Ni/D n.red. | 29,63 | 1,22 | 15,11 (32,32) | 6,73 | 5,05 | 0,50 | 2,51 (5,38) | 1,06 | 0,21 | 0,10 | 1,07 | | | | | | |
| DPU prekursori Ni/D katalizatora (urea metoda) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Oznaka prekursora | Elementi ^d | | | | | | | | | Oksidi ^e | | | | | | | |
| | (mas.%) | | | | | | | | | (mas.%) | | | | | | | |
| Prekursori sa ureom n.red. | Ni* | Mg | Si | Al | Fe | Ca | Na | K | O** | NiO | MgO | SiO ₂ * | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | K ₂ O |
| C-U-Ni/D n.red. (C=1-3) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1-U-Ni/D n.red. (DP _{vreme} =5 h) | 40,73 | 0,02 | 21,20 | 1,00 | 0,19 | 0,21 | 0,01 | 0,22 | 36,42 | 51,84 | 0,04 | 45,36 | 1,89 | 0,27 | 0,29 | 0,02 | 0,27 |
| 2-U-Ni/D n.red. (DP _{vreme} =12 h) | 45,01 | 0,02 | 18,81 | 0,89 | 0,17 | 0,19 | 0,01 | 0,20 | 34,70 | 57,28 | 0,04 | 40,24 | 1,68 | 0,24 | 0,26 | 0,02 | 0,24 |
| 3-U-Ni/D n.red. (DP _{vreme} =20 h) | 50,08 | 0,02 | 15,98 | 0,75 | 0,15 | 0,16 | 0,01 | 0,18 | 32,67 | 63,73 | 0,03 | 34,19 | 1,42 | 0,21 | 0,22 | 0,01 | 0,21 |
| * Molski odnos: SiO ₂ /Ni=1,09 (DP _{vreme} =5 h); SiO ₂ /Ni=0,87 (DP _{vreme} =12 h); SiO ₂ /Ni=0,67 (DP _{vreme} =20 h); ** O=100-ΣE _x (X=Ni, Mg, Si, Al, Fe, Ca, Na i K); | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ^{d,e} Normalizovane vrednosti. | | | | | | | | | | | | | | | | | |

⁸ Izraz homogena DP ima specifično značenje s obzirom da se proučava sistem u kome egzistiraju dve različite faze: rastvor - tečna faza i čvrsta faza koju predstavljaju čestice suspendovanog nosača gde je teorijski nemoguće postići apsolutnu submikroskopsku homogenost. U ovom slučaju homogenost ima značenje homogene distribucije svih inkremenata tečne faze sa sastavom svih komponenata koji je identičan sastavu tečne faze u celoj zapremini.

Ni/SiO₂ katalizatori sintetizovani DP metodom primenjuju se u hidrogenizacijama mono- i polinezasićenih organskih jedinjenja. S obzirom na visok sadržaj aktivnog metala koji treba postići u nikel katalizatoru, DP se vrši iz koncentrovanih rastvora nikel soli (najčešće se koriste nitrati a mogu se upotrebiti i druge nikel soli - formijati, sulfati, hloridi dr.) dejstvom precipitanta, najčešće neutralnih karbonata⁹, uz snažno mešanje komponenti reakcionog sistema. Pretpostavlja se da nastaju bazni nikel karbonati koji predstavljaju intermedijere u postupku sinteze katalizatora. DP metoda se najčešće koristi kada se vrši precipitacija mešoviti hidoksida ili karbonata odgovarajućih metala (Poglavlje 2.2.3.2) [5]:



Reakcija koju prikazuje jedn. 5.8 je uprošćeni prikaz, jer amorfni precipitat baznog nikel karbonata (BNK) retko sadrži komponente u formuli predviđenom stehiometrijskom odnosu - Ni₂(OH)₂CO₃. Struktura i sastav baznih nikel karbonata zavise od primenjenih eksperimentalnih uslova precipitacije (koncentracije komponenti, brzine precipitacije, pH-vrednosti, vremena starenja precipitata, temperature rastvora i dr.).

Glavna prednost primene DP metode u postupcima sinteze prekursora Ni/SiO₂ katalizatora je veoma prisnan kontakt komponenti, izazvan njihovim energičnim mešanjem, koji za posledicu ima obrazovanje veoma finih čestica velike specifične površine¹⁰.

5.2.1. Sinteza PDI prekursora Ni/D katalizatora

U postupcima sinteze primarnog prekursora Ni/D katalizatora (prefiks P u nazivu prekursora/katalizatora, bez modifikatora) i modifikovanih prekursora Ni/D katalizatora srebrom i bakrom (tabela 5.9) precipitacija baznih soli metala je izvršena injektovanjem vodenog rastvora Na₂CO₃¹¹. Eksperimenti su izvedeni u definisanim uslovima, pri čemu su osnovni parametri sinteze (temperatura precipitacije, brzina mešanja, vreme starenja, temperatura i vreme sušenja) održavani konstantnim tokom izvođenja eksperimenata, što je bio neophodan uslov za korektna poređenja osobina sintetizovanih prekursora katalizatora.

Sinteza PDI prekursora Ni/D katalizatora obuhvatila je dva odvojena koraka i to: **A** - precipitaciju baznog karbonata aktivne komponente (nikel) i baznih jedinjenja metala primenjenih u svojstvu modifikatora; **B** - nanošenje formiranih baznih precipitata na površinu dijamitnog nosača.

A Precipitacija je vršena injektovanjem nestehiometrijske količine¹² Na₂CO₃ (1,04 mol dm⁻³, pH = 10,60) u vodene rastvore koji su sadržavali smešu nitrata nikla i metala modifikatora. Stehiometrijski višak baznog reagensa - precipitanta iznosio je 7 mas.%, čime je bila obezbeđena potpuna precipitacija baznih jedinjenja nikla i odgovarajućih jedinjenja metala modifikatora. Precipitacija je vršena snažnim mešanjem reakcionih komponenti (750 o min⁻¹) na temperaturi od 60°C. Posle injektovanja Na₂CO₃ obrazovana bazna jedinjenja su zadržavana na temperaturi od 60°C u trajanju 30 min (starenje u matičnom rastvoru¹³), posle čega je temperatura podignuta na 90°C.

B Drugi korak sinteze prekursora Ni/D katalizatora započinjao je spajanjem baznih jedinjenja metala obrazovanih u prvom koraku sa vrelom (90°C) vodenom suspenzijom dijamitnog nosača (2 mas.%).

Posle spajanja precipitata baznih jedinjenja metala sa dijamitnim nosačem i starenja (30 min; 90°C), vršeno je odvajanje dobijenih prekursora od matičnog rastvora operacijom ceđenja. Uzorci prekursora su ispirani vrelom destilovanom vodom (90°C: veća rastvorljivost primesa, brže ceđenje) kako bi se efikasnije uklonio natrijum i ostale primese. Isprani uzorci sintetizovanih prekursora su sušeni u programiranom temperaturnom režimu ("rampe": 60°C - 4 h, 90°C - 8 h i 120°C - 8 h, u ukupnom trajanju od 20 h. Posle sušenja precipitati su homogenizovani mlevenjem.

⁹ Dejstvom neutralnih karbonata na rastvorljiva jedinjenja Ni²⁺ izdvaja se njegov bazni karbonat čiji sastav u zavisnosti od uslova odigravanja reakcije varira između 2NiCO₃·3Ni(OH)₂·xH₂O i 4NiCO₃·3Ni(OH)₂·xH₂O; IARC (International Agency for Research on Cancer) svrstava ova jedinjenja u kancerogena; neutralni karbonat nikla, NiCO₃, precipituje u obliku bledozelenog kristalohidrata sastava NiCO₃·6H₂O samo dejstvom bikarbonata alkalnih metala na rastvore njegovih soli; pri neutralizaciji vodenih rastvora kiselih nikel soli alkalijama Ni²⁺ jon se taloži pri pH ≈ 7.

¹⁰ Veličine čestica Ni kod precipitovanih nikel katalizatora DP metodom se nalaze između 3 i 15 nm, dok specifične površine mogu biti 50 - 200 m² g⁻¹.

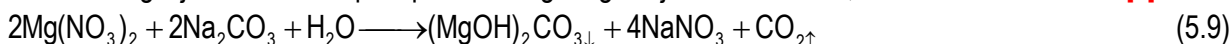
¹¹ Izbor precipitacionog reagensa zavisi od više faktora i kod sinteze nikel katalizatora najčešće se koriste Na₂CO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, NH₄OH ili (NH₄)₂CO₃. Precipitant mora imati pH vrednost u intervalu od 7,5 - 13, bolji je uži interval od 8 - 12 a najbolji interval je od 9 - 11 [6].

¹² Preliminarna ispitivanja su pokazala da je potreban stehiometrijski višak precipitanta od 5 do 10 mas.%. Višak se odnosi na zahtevanu količinu precipitanta za potpunu precipitaciju odgovarajućih metala. Kada se upotrebi veći višak Na₂CO₃ dolazi do pojave neželjenih efekata koji se odražavaju na veću rastvorljivost precipitata, što se povezuje sa većom rastvorljivošću osnovne komponente dijamitnog nosača (SiO₂), i sa rastvaranjem amfoternih hidoksida kvantitativno precipitovanih pri nižim pH vrednostima (pH ≤ 6).

¹³ U literaturi postoji nesaglasje u pogledu "starenja". Uobičajena je procedura da precipitat "stari" u dodiru sa matičnim rastvorom. Starenje precipitata treba da je što duže kako bi se dobio prekursor sa većim sadržajem nikla u neredukovanom prekursoru katalizatora, tzv. *green cake* [7] i da se vrši na povišenoj temperaturi čime se smanjuje efekat (ko)precipitacije nepoželjnih komponenti i dobijaju precipitati koji se lako cede. S druge strane, opšte je pravilo da sveži precipitati u momentu nastajanja pokazuju malu rastvorljivost i zbog toga ih treba odmah cediti.

5.2.1.1. Sinteza primarnog prekursora Ni/D katalizatora

Primarni prekursor (P-Mg-Ni/D) je sintetizovan sa dodatkom bazne komponente - Mg¹⁴. Precipitacija je vršena injektovanjem stehiometrijskog viška Na₂CO₃ (1,04 mol dm⁻³) u vodene rastvore koji su sadržavali smešu nitrata Mg i Ni¹⁵ (Ni precipituje u vidu složenog baznog karbonata najverovatnije strukturne formule - (Ni²⁺(OH⁻)_{2-x})((CO₃²⁻)_a(NO₃⁻)_b(NCO⁻)_c·yH₂O); jednačina nije prikazana) u molskom odnosu 1:10. Precipitant stvara sa Mg²⁺ jonom amorfni precipitat baznog magnezijum karbonata¹⁶, slabo rastvoran u vodi [8]:



S obzirom da je precipitacija baznih karbonata nikla i magnezijuma u toku sinteze vršena na temperaturi od 60°C, bilo je realno pretpostaviti da nije došlo do formiranja hidratisanog magnezijum karbonata (MgCO₃·3H₂O), što je potvrđeno preliminarnim ispitivanjima termičke stabilnosti primarnog prekursora katalizatora. DTA-TG analiza je pokazala da je dekompozicija baznog magnezijum karbonata praćena endoternim efektom i da se odigrava u dva stupnja (ΔG se javlja usled izdvajanja molekula vode: ΔH_{dekomp.} = 217,55 kJ mol⁻¹ MgO, i ugljen dioksida: ΔH_{dekomp.} = 149,11 kJ mol⁻¹ MgO), kao i da se kompletan raspad završava na temperaturi ispod 450°C¹⁷.

Uzorak prekursora sa zapisom P-Mg-Ni/D n.red.-PO (tabela 5.9) sintetizovan je prema istoj proceduri u većoj količini (5 kg) za izvođenje katalitičkog testa u industrijskom reaktoru - Krupp (Fabrika ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbas).

U postupku sinteze primarnog PDI prekursora (P-Mg-Ni/D) upotrebljene su nitratne soli metala proizvodnje Merck (kvalitet: *pro analysi*): Ni(NO₃)₂·6(H₂O), Mg(NO₃)₂·6(H₂O) i diatomitni nosač.

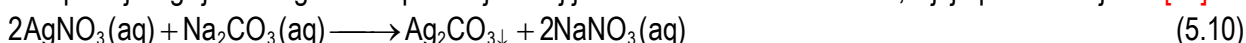
5.2.1.2. Sinteza modifikovanih prekursora Ni/D katalizatora

Sintetizovane su dve serije modifikovanih prekursora Ni/D katalizatora sa različitim koncentracijama Ag-modifikator komponente (tabela 5.9, serija A, oznaka A-Ag-Mg-Ni/D n.red.) i različitim koncentracijama Cu-modifikator komponente (tabela 5.9, serija B, oznaka B-Cu-Mg-Ni/D n.red.).

5.2.1.2a. Sinteza prekursora Ni/D katalizatora sa Ag-modifikatorom

(Ko)precipitacija baznih nikl i magnezijum karbonata i normalnog karbonata srebra¹⁸ (Ag₂CO₃) vršena je dodavanjem stehiometrijskog viška 1,04 mol dm⁻³ Na₂CO₃ u vodene rastvore koji su sadržavali smešu nitrata Ni, Mg i Ag¹⁹. Molski odnos magnezijuma prema niklu bio je konstantan: mol Mg : mol Ni = 1:10, dok je molski odnos srebra prema niklu variran: 0,1 ≥ mol Ag : mol Ni ≥ 0,025 (tabela 5.9), kako bi se pripremili uzorci sa različitim sadržajem Ag-modifikatora.

Precipitacija Ag⁺ jona odigrava se prema jonskoj jednačini dvostruke zamene, čiji je prikaz dat jedn. [12]:



Postupkom koji je detaljno opisan u Poglavlju 5.2.1 dobijeni su svetlo- i tamnosivi prahovi prekursora sa srebrom (tamni bojeni varijetet je imao veći sadržaj srebra)²⁰.

¹⁴ Mg je dodavan kao stabilizator (bazna komponenta) da spreči rastvaranje obrazovanog baznog nikl karbonata i njegovu dekompoziciju do nikl oksida.

¹⁵ Koncentracije rastvora Mg i Ni su iznosile: C_{Mg(NO₃)₂} = 0,033 mol dm⁻³ i C_{Ni(NO₃)₂} = 0,33 mol dm⁻³.

¹⁶ Rastvoran kiseli karbonat magnezijuma (magnezijum bikarbonat - Mg(HCO₃)₂) stabilan je u rastvoru samo u višku CO₂. U uslovima smanjenog parcijalnog pritiska CO₂ dolazi do obrazovanja hidratisanog magnezijum karbonata (MgCO₃·3H₂O) na temperaturi ispod 50°C, dok se iznad ove temperature stvara kristalohidrat baznog magnezijum karbonata - Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O (hidromagnezit) [9]: Mg(HCO₃)₂ + 2H₂O → MgCO₃·3H₂O + CO₂↑;

5Mg(HCO₃)₂ → Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O + 6CO₂↑.

¹⁷ Ranija proučavanja japanskih istraživača (Hamano i sar. [10]) su pokazala da se dekompozicija baznog magnezijum karbonata i heksahidrata magnezijum nitrata može predstaviti reakcijama: 4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O $\xrightarrow{110-370^\circ\text{C}}$ 4MgCO₃·Mg(OH)₂ $\xrightarrow{370-430^\circ\text{C}}$ MgO;

Mg(NO₃)₂·6H₂O·5H₂O $\xrightarrow{95^\circ\text{C}}$ rastop $\xrightarrow{250^\circ\text{C}}$ 2MgO·Mg(NO₃)₂·5H₂O $\xrightarrow{430^\circ\text{C}}$ MgO.

¹⁸ Karbonat srebra (Ag₂CO₃) je u vodi slabo rastvorljiva so (rastvorljivost: 0,32 g dm⁻³; konstanta proizvoda rastvorljivosti K_{pr} = 6,15·10⁻¹²). Precipitacija Ag₂CO₃ iz rastvora se dešava pri pH ≈ 9. Pod određenim uslovima može da dođe do precipitacije oksida srebra (Ag₂O): 2Ag⁺ + 2CO₃²⁻ + H₂O → Ag₂O↓ + 2HCO₃⁻, kao i stvaranja precipitata transparentnih prizmatičnih kristala dvojnih karbonata AgK(Na)CO₃ ukoliko se upotrebi veliki višak koncentrovanog rastvora precipitanta (karbonati alkalnih metala) [11].

¹⁹ Korišćene su sledeće koncentracije nitratnih soli metala: C_{Ni(NO₃)₂} = 0,33 mol dm⁻³; C_{Mg(NO₃)₂} = 0,033 mol dm⁻³; C_{AgNO₃} = 0,033 mol dm⁻³.

²⁰ U slučaju pripreme prekursora sa srebrom strogo je vođeno računa o fotosenzitivnim osobinama srebra [13] usled čega je reakcioni sud tokom sinteze bio obavijen crnim plaštom kako bi reakciona smeša bila izložena manjem uticaju svetlosti, što je ispoštovano i u proceduri odvajanja precipitata od matičnog rastvora u operaciji ceđenja.

U postupku sinteze prekursora katalizatora Mg-Ni/D sa Ag-modifikatorom korišćene su nitratne soli metala *pro analysi* kvaliteta proizvodnje Merck: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, AgNO_3 - anhidrovana so i dijatomitni nosač.

5.2.1.2b. Sinteza prekursora Ni/D katalizatora sa Cu-modifikatorom

Precipitati baznih karbonata Ni, Mg i Cu dobijeni su injektovanjem stehiometrijskog viška $1,04 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2CO_3 u vodene rastvora koji su sadržavali smešu nitrata Ni, Mg i Cu^{21,22}. Molski odnos magnezijuma i nikla je bio konstantan: mol Mg : mol Ni = 1:10, dok je molski odnos bakra prema niklu varirao u granicama: $0,21 \geq \text{mol Cu} : \text{mol Ni} \geq 0,04$ (tabela 5.9).

Variranjem molskog odnosa bakra prema niklu dobijeni su uzorci prekursora Ni/D katalizatora sa različitim sadržajem Cu-modifikatora.

Precipitacija Cu^{2+} jona odigrava se prema jednačini [14]²³:



Prema istoj proceduri u koracima koji slede: spajanje precipitata metala i dijatomitnog nosača, starenje i ispiranje precipitata i sušenje (Poglavlje 5.2.1) dobijeni su zeleni i svetloplavi modifikovani prekursori Ni/D katalizatora sa bakrom (svetloplavi bojeni varijetet su imali uzorci sa većim sadržajem Cu; sveži precipitati baznog bakar karbonata²⁴ su plave boje koja starenjem u matičnom rastvoru prelazi u zelenu).

Sinteza PD prekursora katalizatora Mg-Ni/D sa Cu-modifikatorom vršena je sa nitratnim solima metala *pro analysi* kvaliteta proizvodnje Merck: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ i dijatomitnim nosačem.

5.2.2. Sinteza DPU prekursora Ni/D katalizatora

DPU prekursori Ni/D katalizatora pripremljeni su prema metodi detaljno opisanoj u radu van Dillena i sar. [16]. Homogeni porast pH rastvora nitratne nikl soli²⁵ sa suspendovanim dijatomitnim nosačem izazvan je generisanjem OH^- jona nastalih hidrolitičkom dekompozicijom uree²⁶ (90°C) (Poglavlje 2.2.3.2). Na početku izvođenja svakog eksperimenta polazni pH rastvora soli nikla ($\text{pH} = 4,20$) podešavan je na 3,50 dodatkom azotne kiseline²⁷, posle čega je temperatura podignuta na 90°C . Mešanje reaktanata vršeno je u reakcionom sudu sa magnetnim mešačem, brzinom od 750 o min^{-1} . Posle zadatog DP vremena²⁸ reakcija je zaustavljena hlađenjem reakcione smeše do sobne temperature. Formirani precipitati su posle odvajanja od matičnog rastvora obrađivani prema istoj proceduri koja je primenjena za sintezu prekursora PDI metodom. Sušenjem su dobijeni svetlo- i tamnozeleni DPU prekursori Ni/D katalizatora (svetlozeleni bojeni varijetet su imali uzorci sa manjim sadržajem nikla).

Sintetizovana su tri uzorka sa različitim sadržajima nikla (tabela 5.9, serija C, oznaka C-U-Ni/D n.red.).

Sinteza prekursora Ni/D katalizatora urea metodom vršena je sa nitratnom soli nikla proizvodnje Merck: *p.a.* $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, ureom proizvodnje Kemika: *puriss* $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ i dijatomitnim nosačem.

5.2.3. Sinteza prekursora Ni/D katalizatora - zavisnost pH vs Vreme

5.2.3.1. Zavisnost pH vs Vreme - PDI metoda

Promena pH sa vremenom injekcionim postupkom registrovana pod izabranim uslovima sinteze uzoraka prekursora Ni/D katalizatora PDI metodom (Poglavlje 5.2.1, korak A) prikazana je na slikama 5.9-5.11.

Kada koncentracija karbonatnih i hidroksidnih jona (pH) dostigne vrednost krive prezasićenja (Poglavlje 2.2.3.2) počinje brza nukleacija i rast čvrste faze Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ i Mg^{2+} . Nukleacija Cu^{2+} faze iz rastvora se odigrava na pH ispod 5 (slika 5.11).

²¹ Upotrebene su sledeće koncentracije nitratnih soli metala: $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 0,33 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 0,033 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 0,028 \text{ mol dm}^{-3}$.

²² Pri neutralisanju kiselih rastvora soli bakra alkalijama dolazi do precipitacije hidroksida bakra, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, pri $\text{pH} = 5,5$.

²³ E. Chuard, M. Gröger i S.U. Pickering, su ispitivali uticaj različitih faktora u postupcima sinteze baznih bakar karbonata malahitne strukture (malachite - cupric hydroxycarbonate, $2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ili $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ili predstavljen kao normalni karbonat baze CuOH^+ , tj. $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$); dejstvom kalijum ili natrijum karbonata na rastvore soli bakra autori su pokazali [14] da ekvimolarni odnos reaktanata ili blagi višak alkalnih karbonata, kao i korišćenje toplih rastvora favorizuju nastajanje baznih bakar karbonata ovog tipa.

²⁴ Rastvorljivost baznog bakar karbonata strukture malahita $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, kao i svih ostalih baznih bakar karbonata u vodi je veoma mala. J.L. Lassaigne [15] je utvrdio da 100 delova vode zasićene ugljen dioksidom rastvara 0,03 dela malahita (reakcioni uslovi: vreme 12 h, temperatura 10°C i pritisak 755 mmHg). Veliki višak precipitanta dovodi do kompleksacije i stvaranja jedinjenja $\text{K}_2(\text{Na}_2)\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$, što dovodi do rastvaranja baznog bakar karbonata.

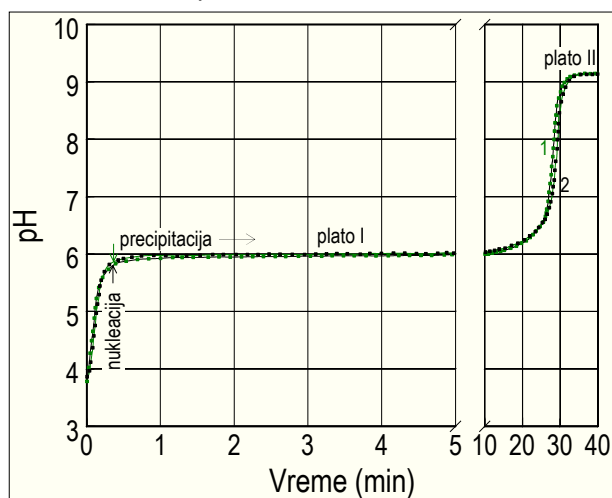
²⁵ Koncentracije rastvora: $C_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 0,42 \text{ mol dm}^{-3}$; $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 0,28 \text{ mol dm}^{-3}$; upotrebjeni stehiometrijski višak uree iznosio je 5 mas.%.

²⁶ Urea hidrolizuje brzo na $90 - 100^\circ\text{C}$ i može se zaustaviti na određenom pH hlađenjem reakcione smeše.

²⁷ Podešavanje pH vrednosti na 3,50 vršeno je u cilju lakšeg praćenja njenog porasta, kao i sprečavanja prevremene hidrolize uree.

²⁸ Prema literaturnim podacima [17, 18] za precipitaciju većih količina nikla na nosaču kod većine DP Ni/SiO₂ katalizatora potrebno je vreme od nekoliko sati.

Maksimumi na pH krivama sa bakar nitratom ukazuju da postoji nukleaciona barijera²⁹, koja se mora savladati kako bi započela precipitacija baznih bakar soli (slika 5.11a). Posle precipitacije Cu²⁺ faze (slika 5.11b, plato I), počinje nukleacija i rast nukleusa Ni²⁺ faze na pH ≈ 6 (slike 5.9, 5.10a i 5.11b).



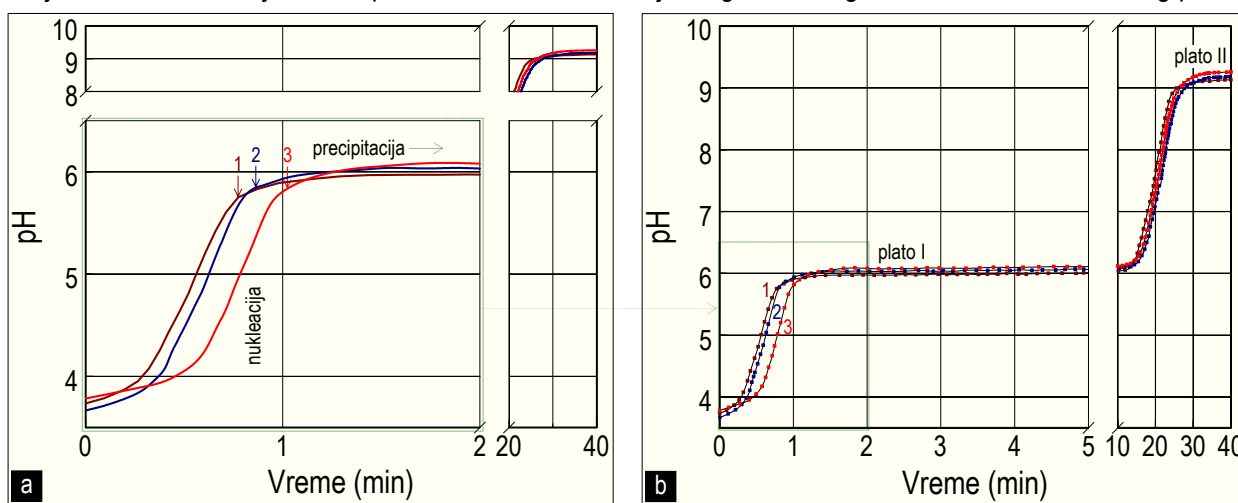
Slika 5.9. Zavisnost pH vs Vreme: Precipitacija jona metala za vreme sinteze primarnog prekursora (korak A); 1: P-Mg-Ni/D n.red., 2: P-Mg-Ni/D n.red.-PO.

Precipitacijom Ni²⁺ jona (slike 5.9 i 5.10b: plato I; slika 5.11b: plato II) obrazuje se bazni Ni²⁺ karbonat (Poglavlje 5.2). Izostajanje maksimuma na pH krivoj koji prethodi platou ukazuje da se nukleacija i rast nukleusa Ni²⁺ faze odigrava sporije u odnosu na nukleaciju i brzi rast nukleusa Cu²⁺ faze³⁰. Nukleacija i rast nukleusa Ag⁺ i Mg²⁺ faze posle koje ide njihova precipitacija (slika 5.10b: Ag⁺-plato II; slike 5.9 i 5.10b: Mg²⁺-plato II, i slika 3.11b: plato III) odigrava se na pH > 9.

Precipitacija baznih metalnih soli predstavlja složen proces³¹ sa obrazovanjem polinuklearnih kompleksa ili baznih soli promenljivog sastava³², što komplikuje

izvođenje opštih kvantitativnih zaključaka.

Formirani precipitati metalnih vrsta u koraku A sinteze prekursora posle spajanja sa dijatomitnim nosačem (korak B sinteze, temperatura 90°C) mogu u reakciji sa nosačem da obrazuju novu fazu-metal hidrosilikate, što je realno očekivati jer se na površini nosača nukleacija odigrava mnogo lakše u uslovima visokog pH.



Slika 5.10. Zavisnost pH vs Vreme: Precipitacija jona metala za vreme sinteze prekursora A-Ag-Mg-Ni/D n.red. (korak A); 1: 1-Ag-Mg-Ni/D n.red., 2: 2-Ag-Mg-Ni/D n.red., 3: 3-Ag-Mg-Ni/D n.red.

Poznato je da se kondenzacija hidroksilnih grupa na površini silikatnih nosača i delimično hidrolizovanih metalnih jona može ubrzati hidroksidnim jonima³³. Ako se uzme u obzir da je negativno naelektrisanje površine dijatomitnog nosača na visokom pH mnogo veće i specifičnost nekih od korišćenih metala da

²⁹ Postojanje nukleacione barijere ukazuje da je u faznom dijagramu kriva prezasićenja ispod krive rastvorljivosti [19].

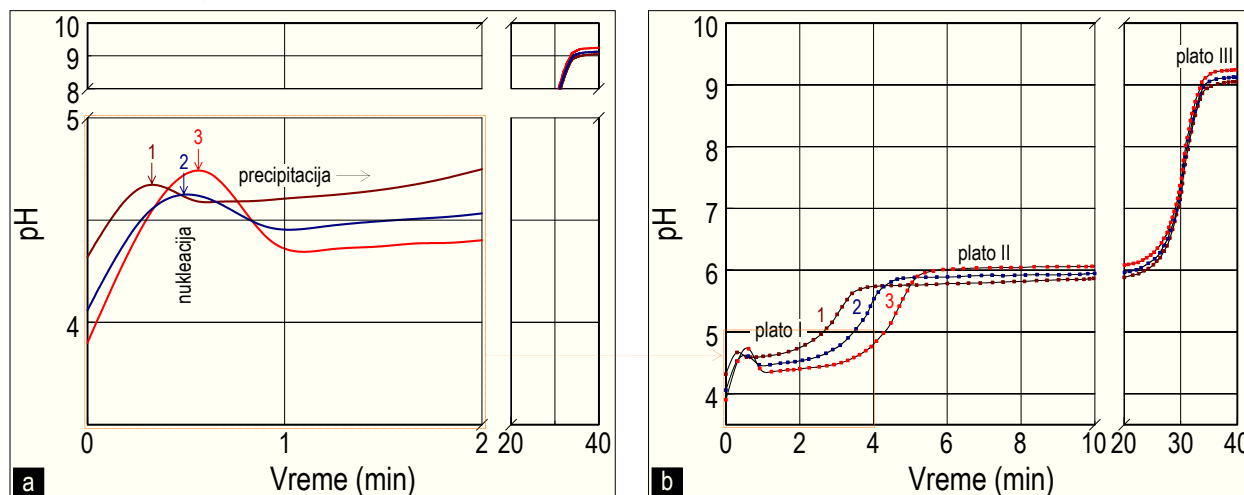
³⁰ Slabija kristalnost baznih Ni precipitata u odnosu na bazne Cu precipitate dokazana je XRD i SEM ispitivanjima [16]. Postupak sa ureom na 90°C potvrdio je rezultate injekcionog postupka budući da je fazni sastav precipitata bakra određen difrakcijom X-zraka na početku bio Cu₂(OH)₃NO₃, (gerhardite) da bi se na kraju transformisao u CuCO₃Cu(OH)₂ (malachite). Posle potpune precipitacije baznih Cu²⁺ soli (pH < 6) daljim povećanjem vrednosti pH (pH > 9) može da dođe do dekompozicije baznog bakar karbonata i stvaranja oksida bakra (CuO). Plava boja sintetizovanih prekursora sa Cu-modifikatorom dokaz je da precipitovane Cu²⁺ vrste pri izabranim uslovima precipitacije (60°C) nisu bile dehidratirane do CuO.

³¹ U literaturi [20] se mogu naći podaci koji ukazuju da se precipitacija nikla u sistemima u kojima je pored nikla prisutan i magnezijum kada se u uslovima visokog pH (≈ 9 jedinica) i visoke temperature (90 - 98°C) odigrava po složenom mehanizmu, pri čemu dolazi do obrazovanja umreženih struktura (dužina ovakvih struktura zavisi od bazifikacije i temperature pri kojima se odigrava precipitacija). Obrazovanje ovakvih struktura sprečava odvojenu precipitaciju baznog magnezijum karbonata u Mg-Ni/SiO₂ sistemima. Štaviše, navodi se da je precipitacija nikla na 92°C i pH = 8,9 skoro potpuna (prinos > 99%), dok Mg precipituje 72 - 75% (pH = 9,0 ± 0,2, SiO₂/Ni = 0,33) budući da potpuna precipitacija Mg zahteva pH ≈ 11 [21].

³² Formulom predviđen stehiometrijski odnos OH⁻ i CO₃²⁻ jona baznog nikel karbonata - Ni₂(OH)₂CO₃ nije realan i zbog toga je pravilnije pisati Ni(OH)_x(CO₃)_y·zH₂O budući da sadržaj hidroksidnih i karbonatnih jona nije konstantan. Turbostratična struktura baznog nikel karbonata podseća na strukturu α-Ni(OH)₂ u kojoj je izvršena zamena dve OH⁻ grupe sa različitim Ni²⁺ jona jednom karbonatnom grupom.

³³ Na većem pH površinske hidroksilne grupe su mnogo reaktivnije. Poznato je da OH⁻ joni imaju sposobnost da katalizuju reakciju hidroksilnih grupa na površini SiO₂ nosača [22]. Reakcija između OH⁻ grupa na različitim SiO₂ česticama dovodi do jačeg međučestičnog vezivanja obrazovanjem kiseoničnih mostova.

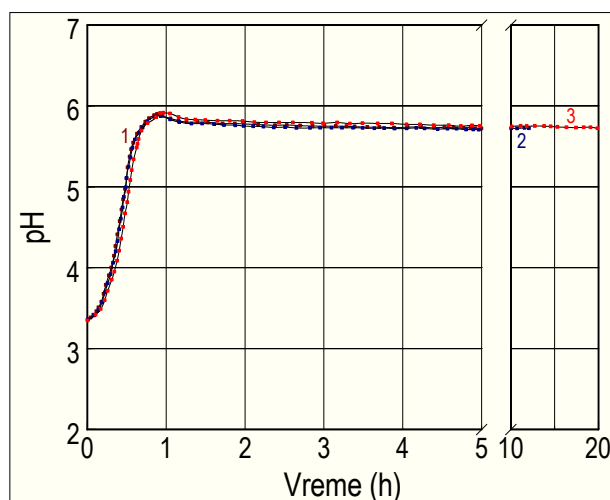
moгу (re)precipitovati³⁴, mora se očekivati da će u izabranim uslovima sinteze (90°C, pH > 9) prilaženje hidrolizovanih jona metala površini nosača imati uticaja na povećanje brzine reakcije heterokondenzacije koja vodi stvaranju hidrosilikata.



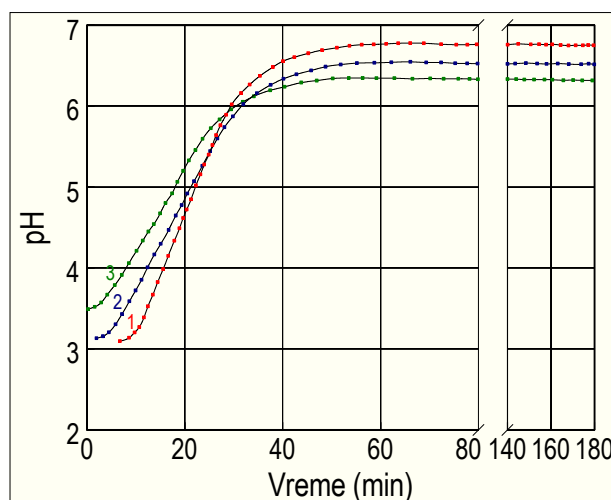
Slika 5.11. Zavisnost pH vs Vreme: Precipitacija jona metala za vreme sinteze prekursora B-Cu-Mg-Ni/D n.red. (korak A); 1: 1-Cu-Mg-Ni/D n.red., 2: 2-Cu-Mg-Ni/D n.red., 3: 3-Cu-Mg-Ni/D n.red.

5.2.3.2. Zavisnost pH vs Vreme - DPU metoda

Kriva zavisnosti pH vs Vreme tokom sinteze prekursora C-U-Ni/D n.red. *in situ* urea metodom prikazana je na slici 5.12. U odvojenim eksperimentima vršena je precipitacija jedinjenja nikla iz homogenih rastvora bez prisustva dijatomitnog nosača. Prikaz ovih rezultata dat je na slici 5.13 (krive 1 i 3).



Slika 5.12. Zavisnost pH vs Vreme: Precipitacija Ni²⁺ jona za vreme sinteze prekursora C-U-Ni/D n.red.; 1: 1-U-Ni/D n.red., 2: 2-U-Ni/D n.red., 3: 3-U-Ni/D n.red.



Slika 5.13. Zavisnost pH vs Vreme: 1: Urea (0,84 mol dm⁻³), 2: Urea (0,84 mol dm⁻³)+Dijatomit (2 g dm⁻³), 3: Urea (0,84 mol dm⁻³)+nikl nitrat (0,28 mol dm⁻³).

Precipitacija Ni²⁺ jona u prisustvu suspendovanog nosača odigrava se na nižem pH (5,8) i praćena je pojavom maksimuma. Registrovane promene na pH krivama u toku pripreme prekursora Ni/D katalizatora urea metodom (slika 5.12, pojava maksimuma, niži plato pH) mogu biti objašnjene reakcijom Ni²⁺ vrsta i dijatomitnog nosača. Poznato je da rastvorljivost i brzina rastvaranja SiO₂ zavise od veličine čestica, specifične površine, stepena hidratacije, nečistoća, kao i temperature i pH rastvora [22]. Brzina rastvaranja i rastvorljivost SiO₂ rastu sa povećanjem pH, a rastvorljivost SiO₂³⁵ i sa porastom temperature. Na početku bazifikacije rastvora (pH > 2) dijatomitni nosač sa negativnim naelektrisanjem na površini može elektrostatičkim privlačenjem da adsorbuje nikel heksa akva kompleks (Poglavlje 2.2.3.2).

³⁴ Joni bakra mogu postupkom DP da precipituju ne samo iz Cu²⁺ rastvora već i iz suspendovanih (prethodno precipitovanih) Cu jedinjenja [19]. Dillen i sar. su pokazali [16] da koncentracija baznog Cu²⁺ nitrata dostiže vrednost na krivoj prezasićenja pre postizanja dovoljno visoke koncentracije hidroksidnih jona koja je potrebna da izazove veću brzinu kondenzacije.

³⁵ Rastvorljivost u čistoj vodi vanra između 1 i 2,5 · 10⁻³ mol dm⁻³ (sobna temperatura).

Uspostavljanje ravnoteže između nikel heksa akva i nikel hidroksido akva kompleksa u baznoj sredini i njihova hidroliza na diatomitnom nosaču dovodi do hidrolitičke adsorpcije (heterokondenzacija). S druge strane, reakcija između nenaelektrisanog nikel kompleksa i silanol grupa na površini diatomitnog nosača može da dovede do formiranja brucitnog sloja vezanog za nosač. Obrazovanje brucitnog sloja na površini nosača uzrokuje jače pomeranje ravnoteže hidrolize Ni^{2+} akva kompleksa, uzrokujući veću potrošnju OH^- jona i niži plato pH (slika 5.12). Prisustvo maksimuma na pH krivama očigledno je u vezi sa istovremenim prisustvom nosača i nikla u rastvoru, budući da izostavljanje jednog ili drugog ne pokazuje maksimum na pH krivoj (slika 5.13, pH krive 2 i 3). Hermans i Geus [23] su pojavljivanje pika (pH_{max}) komentarisali postojanjem nukleacione barijere (aktivirana nukleacija), dok su niži plato pH objasnili slabijom rastvorljivošću DP Ni^{2+} faze od nikel hidroksida koji precipituje iz rastvora i interakcijom Ni^{2+} vrsta sa površinom nosača.

U drugim sistemima kod kojih je primenjena urea metoda (DP $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, DP $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, DP $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, DP $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$) nisu dobijeni maksimumi na pH krivama za vreme pripreme prekursora, iako je kod nekih došlo do interakcije metal-nosač (DP $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Kod ovih sistema izostajanje maksimuma na pH krivoj, kao i niži plato pH pseudo-stacionarne precipitacione faze ($\text{pH} < 6$) u prisustvu nosača objašnjavani su neaktiviranom nukleacijom i stabilizacijom precipitacione faze interakcijom sa nosačem [24]. Zbog toga bi se dedukcijom moglo zaključiti da maksimum i niži plato pH verovatno nisu u vezi sa termodinamikom, već predstavljaju kinetički fenomen [25], što odstupa od interpretacije DP mehanizma Geus-a [19, 23] koja pored kinetičkog uključuje i termodinamički prilaz nukleaciji i rastu DP Ni^{2+} faze na silikatnom nosaču.

5.2.4. Laboratorijska aparatura za sintezu prekursora Ni/D katalizatora

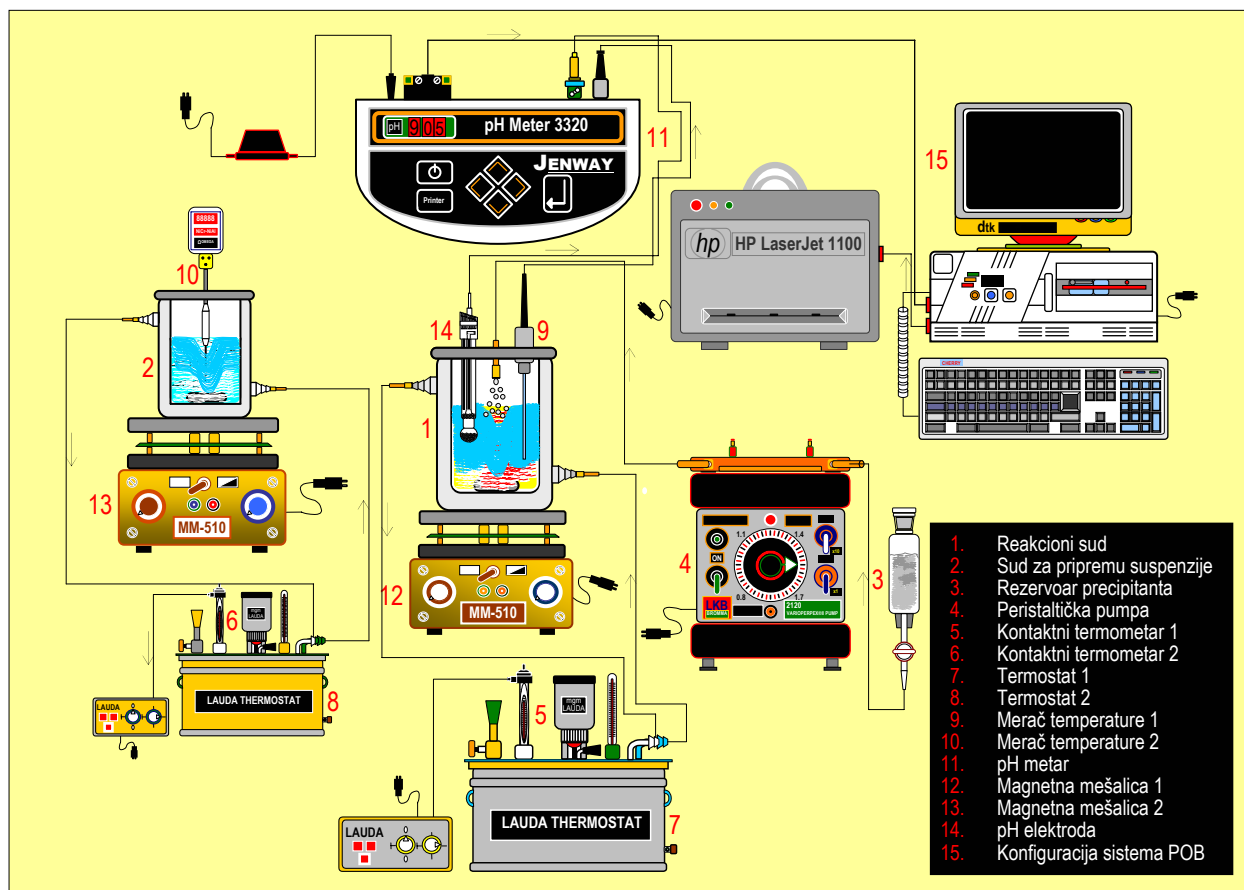
Za sintezu uzoraka prekursora Ni/D katalizatora upotrebljena je laboratorijska aparatura koja je prikazana na slici 5.14. Laboratorijska aparatura sastoji se iz pet odvojenih delova: A - hemijska priprema prekursora katalizatora; B - priprema suspenzije nosača; C - doziranje precipitanta; D - merenje i regulacija; E - prijem i obrada podataka (POB).

Hemijska priprema prekursora Ni/D katalizatora precipitacijom baznih karbonata metala u reakcionoj smeši vrši se u reakcionom staklenom sudu sa dvostrukim zidovima (1) zapremine $0,50 \text{ dm}^3$. Homogenizovanje i zagrevanje vodene suspenzije nosača katalizatora odigrava se u staklenom sudu sa dvostrukim zidovima (2) zapremine $0,25 \text{ dm}^3$. Precipitant se dodaje u gornji deo reakcionog suda iz staklenog rezervoara (3) pomoću peristaltičke pumpe-LKB-Bromma 2120 Varioperpex® II Pump (4) konstantnom zapreminskom brzinom (protok: $1,55 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Regulacija temperature reakcionih sudova (1) i (2) vrši se kontaktnim Hg termometrima 1 (pozicija 5) i 2 (pozicija 6), dok se zagrevanje vrši cirkulacijom vode zadate temperature u termostatima 1 (pozicija 7) i 2 (pozicija 8). Cirkulacija zagrejene vode ostvaruje se pokretanjem pumpi koje čine sastavne delove termostatskih uređaja 1 i 2. Precizno merenje temperature sa digitalnim očitavanjem vrši se pomoću merača temperature 1 (pozicija 9) i 2 (pozicija 10) smeštenih u reakcionim sudovima (1) i (2) (slika 5.14). Homogenost reakcionih komponenti u sudu (1) i vodene suspenzije diatomitnog nosača u sudu (2) postiže se ravnomernim okretanjem magnetna brzinom od 750 o min^{-1} koje pokreću magnetne mešalice 1 (pozicija 12) i 2 (pozicija 13). Merenje i kontrola pH vrši se pomoću uređaja za merenje pH (10) proizvodnje Jenway (pH Meter 3320), pri čemu se koristi kombinovana pH elektroda (14), uronjena u reakcioni sud (1) duž njegove aksijalne ose. Vrednosti za pH, temperaturu i vreme simultano se dobijaju preko serijskog komunikacijskog programa za akviziciju podataka (Jensoft Version 1.2). Funkcionisanje sistema za akviziciju podataka ostvaruje se povezivanjem uređaja za merenje pH (10) sa PC računarnom (15) preko bidirekcionog RS232 interfejsa.

5.2.5. Redukcija prekursora Ni/D katalizatora

Za nikel katalizatore na nosačima veoma je važno da se jedinjenja nikla obrazovana na površini nosača (Poglavlje 5.2.1) ili interakcijom sa nosačem mogu lako razgraditi kako bi se nikel preveo u aktivno metalno stanje. Razgradnja nastalih jedinjenja nikla odigrava se u završnom koraku sinteze, u kome se postupkom redukcije obrazuje nikel u aktivnom - metalnom stanju. Aktiviranje redukcijom obično se odigrava u uslovima povišenih temperatura koje omogućuju bolju efikasnost - veći stepen redukcije [26] i postizanje većih površina metalnih katalizatora³⁶ [30].

³⁶ Mora se napomenuti da kalcinacija vazduhom ($\approx 400^\circ\text{C}$) koja bi prethodila redukciji vodi manjem stepenu redukcije kalciniranih uzoraka do metalnog nikla (stepen redukcije kalciniranih uzoraka varira u intervalu 3 - 60%, dok stepen redukcije nekalciniranih uzoraka koji su redukovani pod ekvivalentnim uslovima vremena i temperature varira između 45 i 100% [27]). Postoji nekoliko mogućih objašnjenja koja se međusobno ne isključuju a dva najvažnija su: (1) kalcinacija mehanizmom sinterovanja stvara veće čestice NiO koje se teže redukuju od manjih čestica; (2) kalcinacijom DP Ni/SiO_2 katalizatora dolazi do



Slika 5.14. Laboratorijska aparatura za sintezu prekursora Ni/D katalizatora.

Ovakvi termički tretmani, koji mogu dovesti do promena u morfologiji dispergovanih čestica, posledica su procesa sinterovanja³⁷ [31] ili metal-nosač interakcije³⁸ [32]. Zbog toga je veoma važno ispitati i definisati optimalne uslove za sve korake sinteze Ni katalizatora za hidrogenizaciju, uključujući i završni korak sinteze - aktivaciju prekursora katalizatora redukcijom.

Aktivacija sintetizovanih prekursora Ni/D katalizatora redukcijom ispitivana je metodama termogravimetrije (TG), izotemske redukcije (ITR) i temperaturno-programirane redukcije (Poglavlje 6.2.4, TPR).

5.2.5.1. Termogravimetrijska ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora

5.2.5.1.1. TG analiza uzoraka PDI prekursora Ni/D katalizatora

U cilju boljeg razumevanja fizičkih i hemijskih promena³⁹ koje se odigravaju za vreme redukcije izvršena su termoredukciona TG merenja uzoraka prekursora Ni/D katalizatora u intervalu temperature 25-500°C pod uslovima definisanim u Poglavlju 5.3.

intenziviranja metal-nosač interakcije, što dovodi do obrazovanja stabilnih Ni hidrosilikata koji se redukuju na temperaturama redukcije većim od 400°C. Kalcinacija Ni/SiO₂ sistema radi uklanjanja OH⁻ grupa se izbegava, pre svega, zbog štetnog efekta na aktivnost katalizatora uzrokovanog migracijom nikla prema spoljašnjoj površini na kojoj se odigrava dalji rast njegovih čestica [28], što narušava stabilizaciju Ni-O-Si veza i pogoršava uslove redukcije [29].

³⁷ Sinterovanje je proces koji dovodi do ukupnjavanja čestica gde veće čestice sa manjim hemijskim potencijalom rastu na račun manjih čestica koje imaju veći hemijski potencijal (Gibbs-Thompsonov efekat). Pogonska sila za odigravanje procesa je smanjenje ukupne površinske energije sistema. Jak uticaj na odigravanje procesa sinterovanja ima okruženje i može se intenzivirati reakcionim gasom i temperaturom. Pored toga, sinterovanje strogo zavisi od prirode metal-nosač interakcije, tj. od relativne jačine energije veza metal-metal vs metal-nosač. Obično je za metale na oksidnim nosačima koji se teško redukuju metal-metal veza znatno jača od metal-nosač veze dovodeći do relativno slabe metal-nosač interakcije i lakog termičkog sinterovanja.

³⁸ U zavisnosti od specifičnosti sistema metal-oksadni nosač mogu se javiti različite morfološke promene usled metal-nosač interakcije i to: (i) sinterovanje; (ii) enkapsulacija - zatvaranje čestica metala oksidnim nosačem što se manifestuje smanjenjem odnosom metalne površine prema interfacijalnoj uzrokovanog smanjenjem specifične površine aktivnog metala; (iii) inter-difuzija - difuzija metala kroz poroznu česticu oksidnog nosača; (iv) obrazovanje legura - direktnom interakcijom između oksidnog nosača i metala (npr. stvaranje silicida metala reakcijom SiO₂ nosača sa odgovarajućim metalom).

³⁹ Poznato je da TG predstavlja metodu termičke analize koja se upotrebljava u složenim katalitičkim sistemima gde za vreme termičkog tretmana u gasovitim sredinama dolazi do njihove dekompozicije. U TG ispitivanjima meri se gubitak mase čvrstog materijala (prah) linearnom promenom temperature sa vremenom. Identifikacija reakcije termičke dekompozicije vrši se upoređivanjem eksperimentalnih rezultata i teorijski obračunatih podataka za gubitak mase. Metoda se može koristiti i za dobijanje kinetičkih podataka (energija aktivacije) reakcija koje se odigravaju u sistemima gas-čvrsto. Za ovakva ispitivanja kinetički podaci mogu se dobiti iz kinetičkih relacija sa različitim funkcijama modela usaglašavanjem eksperimentalnih podataka sa pretpostavljenim kinetičkim modelom. Alternativno određivanju energija aktivacije iz izotermičkih merenja (Arrheniusova kriva) predstavljaju podaci dobijeni iz neizotermičkih merenja (temperaturno pomeranje pikova vs brzina zagrevanja). Naša preliminarna ispitivanja uzoraka prekursora Ni/D katalizatora koji su sintetizovani sa različitim moljskim odnosima SiO₂/Ni (0,2-1,07) i različitim brzinama zagrevanja (2-20°C min⁻¹) vršena u cilju nalaženja optimalnih parametara za korak sinteze aktivacije redukcijom obuhvatila su i kinetička ispitivanja redukcije prekursora primenom TG analize. Iz neizotermičkih merenja metodom "fitovanja modelima iz višestruke termičke istorije sa nelinearnom regresijom" izračunate su energije aktivacija (E_a) koje su varirale u intervalu 2,41 - 3,05 · 10² kJ mol⁻¹ u zavisnosti od brzine zagrevanja i moljskog odnosa [33].

Redukciona sposobnost uzoraka PDI prekursora ispitivana je: (a) variranjem molskog odnosa SiO_2/Ni i (b) brzine zagrevanja.

5.2.5.1.1a. Redukcija PDI prekursora Ni/D katalizatora - efekat molskog odnosa SiO_2/Ni

U tabelama 5.10 i 5.11 i na slici 5.15a-e prikazani su dobijeni rezultati TG ispitivanja prekursora koji su sintetizovani PDI postupkom (Poglavlje 5.2.1) variranjem SiO_2/Ni m.o. između 0,2 i 1,07. Uticaj SiO_2/Ni m.o. na sposobnost redukcije PDI prekursora Ni/D katalizatora proučavan je pod standardnim uslovima TG eksperimenata (Poglavlje 5.3, r_{TG} : 10°Cmin^{-1}). Za identifikaciju Ni^{2+} faze korišćeni su termogrami komercijalnih Ni jedinjenja (BNK - Carlo Erba) i nitratna so nikla sa kojom je vršena sinteza prekursora (slika 5.15f). Na slici 5.15a-f je dat prikaz u obliku integralnih (TG termogrami) i diferencijalnih (DTG termogrami - prvi izvodi TG termograma) zavisnosti gubitaka mase od temperature. Prikazivanje DTG termograma za ovakve sisteme je uobičajeno u literaturi [29, 34-37] budući da daju jasniji uvid u promene koje su se odigrale za vreme termoredukcionih TG merenja⁴⁰.

Tabela 5.10. Rezultati merenja gubitaka mase PDI prekursora Ni/D katalizatora - TG metoda

| Oznaka prekursora ^a | Gubitak mase u karakterističnom intervalu temperature ^b | | | | |
|--------------------------------|--|-----------|-----------|-----------|----------|
| | Δm (mas.%) | | | | |
| | 25-120°C | 120-220°C | 220-350°C | 350-500°C | 25-500°C |
| Mg-Ni/D-0.20 | 5,18 | 5,79 | 34,32 | 4,14 | 49,43 |
| Mg-Ni/D-0.50 | 6,97 | 5,82 | 27,36 | 3,04 | 43,19 |
| Mg-Ni/D-0.80 | 6,32 | 5,03 | 25,29 | 2,02 | 38,66 |
| Mg-Ni/D-1.07 | 4,61 | 7,58 | 22,15 | 1,68 | 36,02 |

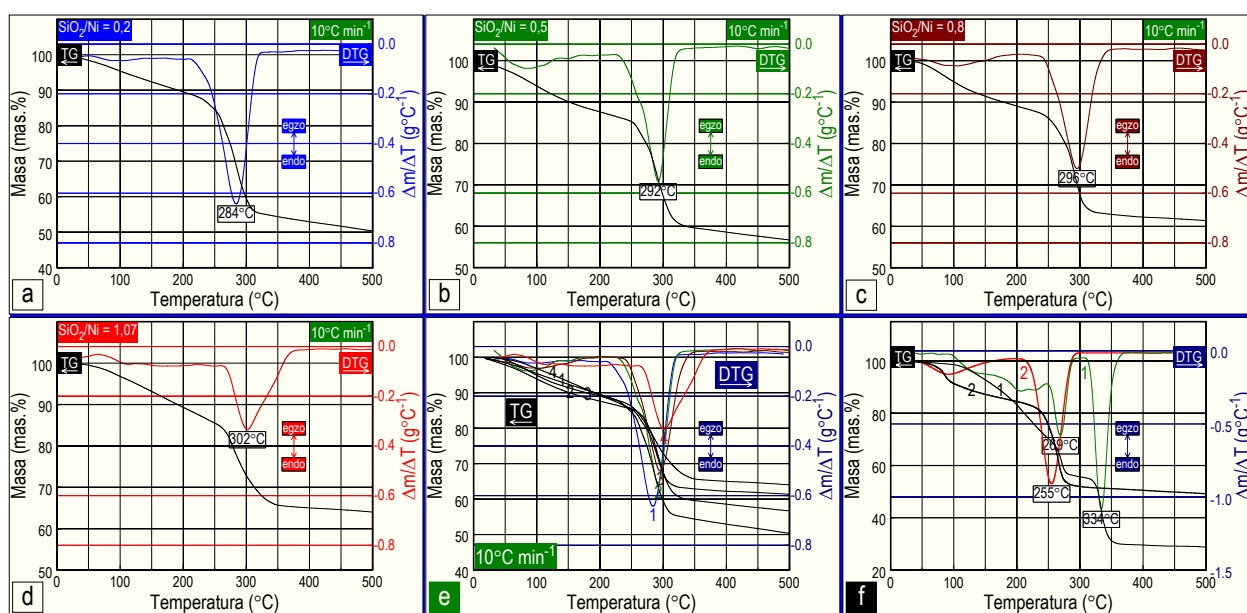
^a Numerička oznaka u nazivu prekursora odnosi se na SiO_2/Ni m.o.; ^b Gubitak mase obračunat je iz jednačine: $\Delta m = m_p - m_k$ u kojoj m_p i m_k predstavljaju mase na početnoj i krajnjoj temperaturi karakterističnog intervala.

Prvi gubitak težine (tabela 5.10, 25-120°C) može se pripisati fizički adsorbovanim molekulima vode, dok se drugi gubitak težine (120-220°C) može povezati sa uklanjanjem intersticijalne vode interkalirane između slojeva obrazovane Ni^{2+} faze. Količine eliminisane vode (4,61-6,97 mas.%) u prvom i (5,03-7,58 mas.%) drugom intervalu temperature verovatno su posledica fizičkih, u prvom redu teksturalnih svojstava, ali isto tako i hemijskih promena izazvanih reakcijama dehidracije obrazovane Ni^{2+} faze. Najznačajnije promene izražene najvećim gubitkom mase prekursora bez obzira na SiO_2/Ni m.o. upotrebljen u postupku sinteze odigrale su se u temperaturnom intervalu 220-350°C koji u literaturi označavaju intervalom dekompozicije prekursora [29]. S obzirom da se u ovoj temperaturnoj zoni može odigrati dekarboksilacija (izdvajanje CO_2 iz interkaliranih karbonata Ni^{2+} faze), kao i kondenzacija hidroksilnih grupa u slojevima obrazovane Ni^{2+} faze (Poglavlje 5.2.3.1) može se pretpostaviti da je gubitak težine prekursora (tabela 5.10, 22,15-34,32 mas.%) rezultat dekompozicije prekursora u intervalu temperature između 220 i 350°C. Potvrdu ispravnosti ovakve pretpostavke daju rezultati TG merenja komercijalnog BNK, kao i $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ primenjenog u postupku sinteze prekursora koji jasno ukazuju na dekompoziciju jedinjenja nikla na temperaturama iznad 200°C (slika 5.15f, 255, 269 i 334°C).

Informacije dobijene iz DTG termograma (slika 5.15a-e) pokazuju da je skok temperature dekompozicije prekursora u odnosu na temperaturu dekompozicije BNK (slika 5.15f, 255°C) najveći kod prekursora sa najmanjim sadržajem nikla (SiO_2/Ni m.o. = 1,07; 255 → 302°C), i obrnuto, da najmanji skok temperature dekompozicije ima uzorak prekursora sa najvećim sadržajem nikla (SiO_2/Ni m.o. = 0,20; 255 → 284°C). Temperature dekompozicije određene u tačkama maksimuma gubitaka težine predstavljaju minimalne temperature redukcije prekursora. Međutim, mora se naglasiti da je završna temperatura redukcije ($T_{z,\text{red.}}$) Ni katalizatora koji se primenjuju u procesima hidrogenizacije biljnih ulja znatno veća (Poglavlje 5.2.5.2, $T > 400^\circ\text{C}$), kao i da se optimalna temperatura redukcije sa kojom se ostvaruje najveća katalitička aktivnost određuje katalitičkim testom iz uspostavljene zavisnosti između aktivnosti katalizatora i temperature na kojoj je vršena njegova aktivacija u postupku redukcije.

Analogno ponašanje prekursora može se primetiti u sledećem intervalu temperature (350-500°C) koji karakteriše dalju redukciju prekursora [29]. TG merenja su pokazala da je gubitak težine u ovom intervalu temperature između 4,14 (Mg-Ni/D-0.20) i 1,68 mas.% (Mg-Ni/D-1.07) u zavisnosti od upotrebljenog SiO_2/Ni m.o. (tabela 5.10), što predstavlja očekivani rezultat ako se ima u vidu činjenica da se redukcija prekursora odigrava u koraku koji sledi posle njegove dekompozicije.

⁴⁰ Pogodnost koju pruža DTG termogram je potpuna podudarnost endo- i egzo- pikova sa DTA termogramom [35] zbog čega prestaje potreba za diferencijalnom termičkom analizom kada je sistem okarakterisan kompatibilnom DTG metodom.



Slika 5.15. TG/DTG profili PDI prekursora Ni/D katalizatora sintetizovanih sa različitim SiO₂/Ni molskim odnosom (0,2-1,07):

- a) Mg-Ni/D-0.20 (SiO₂/Ni = 0,20); b) Mg-Ni/D-0.50 (SiO₂/Ni = 0,50); c) Mg-Ni/D-0.80 (SiO₂/Ni = 0,80);
 d) Mg-Ni/D-1.07 (SiO₂/Ni = 1,07); e) 1: Mg-Ni/D-0.20; 2: Mg-Ni/D-0.50; 3: Mg-Ni/D-0.80; 4: Mg-Ni/D-1.07;
 TG/DTG profili nikel nitrata heksahidrata i baznog nikel karbonata:
 f) 1: Ni(NO₃)₂·6(H₂O); 2: NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O (Carlo Erba).

Rezultati TG merenja prikazani u tabeli 5.10 i na slici 5.15a-e u međusobnoj su saglasnosti sa rezultatima prikazanim u tabeli 5.11 jer indirektno potvrđuju promenu hemijskog sastava prekursora sa promenom SiO₂/Ni m.o. (tabela 5.11), budući da se za vreme termičke dekompozicije prekursora dekarboksilovanjem ostvaruje veći gubitak mase (tabela 5.10, slika 5.15a-e) [35].

Tabela 5.11. Stepen redukcije vs SiO₂/Ni m.o. PDI prekursora Ni/D katalizatora - TG metoda

| Oznaka prekursora ^a | Gubitak mase (%) | | Stehiometrijski koeficijenti [33] ^b | | Stepen redukcije ^c | |
|--------------------------------|---------------------|----------------------|--|------|-------------------------------|--------|
| | $\Delta m_{exp.}^d$ | $\Delta m_{teor.}^e$ | x | y | SR | SR (%) |
| Mg-Ni/D-0.20 | 49,43 | 56,76 | 0,47 | 2,07 | 0,87 | 87,09 |
| Mg-Ni/D-0.50 | 43,19 | 55,40 | 0,70 | 2,23 | 0,78 | 77,96 |
| Mg-Ni/D-0.80 | 38,66 | 56,07 | 0,85 | 2,76 | 0,69 | 68,95 |
| Mg-Ni/D-1.07 | 36,02 | 54,75 | 1,26 | 3,20 | 0,66 | 65,79 |

^a Numerička oznaka u nazivu prekursora odnosi se na SiO₂/Ni m.o.; ^b Stehiometrijski koeficijenti x i y u opštoj hemijskoj formuli NiCO₃·xNi(OH)₂·yH₂O formirane Ni²⁺ faze na površini nosača; ^c Stepen redukcije izračunat je iz izraza: SR = $\Delta m_{exp.}/\Delta m_{teor.}$; ^d Gubitak mase dobijen TG eksperimentom; ^e Teorijski gubitak mase obračunat iz pretpostavljene reakcije redukcije koju prikazuje sledeći izraz: NiCO₃·xNi(OH)₂·yH₂O + (1+x)H₂ → (1+x)Ni + CO₂ + (1+y+2x)H₂O.

Podaci prikazani u tabeli 5.10 pokazuju da se termoredukcija prekursora Mg-Ni/D-0.80 i Mg-Ni/D-1.07 (SiO₂/Ni = 0,80 i 1,07), koji imaju veći sadržaj nikla, odigrava sa manjim gubitkom mase. Ova konstatacija, međutim, ne može biti objašnjena samo različitim hemijskim sastavom prekursora uzrokovanog različitim sastavom precipitovane hidroksi-karbonatne Ni²⁺ faze (tabela 5.11), s obzirom da količina prekursora soli nikla uneta za vreme sinteze i gubitak mase redukovanog prekursora nisu direktno proporcionalni.

Smanjeni intenziteti DTG pikova^{41,42}, veća širina i pomeranje maksimuma prema višim temperaturama sa porastom SiO₂/Ni m.o. (slika 5.15a-e) indikativni su za Ni/SiO₂ sisteme u kojima dolazi do interakcije nikla i SiO₂ nosača. Zbog toga je realno pretpostaviti da su registrovane promene na TG i DTG termogramima prekursora rezultat interakcije nikla i diatomitnog nosača. Karakteristične promene za jaču interakciju nikla i diatomitnog nosača ispoljene manjim intenzitetom i većom širinom dekompozicionih i redukcionih DTG pikova naglašenije su kod prekursora Mg-Ni/D-1.07 (slika 5.15d, SiO₂/Ni m.o. = 1,07) i navode na zaključak da je kod ovog uzorka ostvaren najveći stepen interakcije između nikla i nosača.

⁴¹ DTG pikovi Mg-Ni/SiO₂ prekursora zauzimaju iste pozicije koje se nalaze na identičnim temperaturama kao i pikovi Ni/SiO₂ prekursora, što se može očekivati jedino u slučajevima kada (ko)precipitovani bazni magnezijum karbonat ima iste temperature dekompozicije kao i BNK [36].

⁴² Poznato je da sinteza Ni/SiO₂ katalizatora injekcionim postupkom sa Na₂CO₃ precipitantom dovodi do stvaranja hidroksi-karbonatne Ni²⁺ faze (Poglavlje 5.2.1), tj. baznog nikel karbonata promenljivog sastava NiCO₃·xNi(OH)₂·yH₂O [33] u zavisnosti od primenjenih uslova. S druge strane, kod BNK bez nosača sadržaj NiCO₃ veoma malo varira sa promenom preparativnih uslova.

U objavljenoj literaturi koja razmatra Ni/SiO₂ sisteme je pokazano da ne samo metoda sinteze [38] već i uslovi primenjeni u postupku sinteze [35] koji dovode do različitog stepena interakcije između prekursora i nosača [17, 30, 39] mogu uticati na fizičke i hemijske osobine katalizatora. Štaviše, Nitta i sar. [35] su, ispitujući uticaj uslova sinteze na hemijski sastav i sposobnost redukcije precipitovanih prekursora Ni/SiO₂ katalizatora TG metodom, pokazali da uslovi sinteze mogu dovesti do obrazovanja različitih Ni²⁺ faza od kojih zavisi njihov stepen redukcije. Manji stepen redukcije uzoraka pripremljenih pod agresivnijim uslovima (injekcioni postupak sinteze sa Na₂CO₃ precipitantom u uslovima visokog pH rastvora dodatkom veće količine baznog precipitanta, viših temperatura precipitacije i sušenja, dužeg vremena starenja i sušenja i dr.) objasnili su jačom interakcijom Ni(OH)₂ faze sa SiO₂ nosačem⁴³. Wendt i sar. [40] su pokazali da se DTA pikovi Ni(OH)₂ na SiO₂ nosaču pomeraju prema višim temperaturama sa porastom sadržaja SiO₂ verovatnim inkorporiranjem metala u silikatnu matricu, što dovodi do obrazovanja slojevitih niki silikata. Coenen i sar. su isto tako objavili [41] da precipitacijom Ni(OH)₂ na SiO₂ u alkalnim uslovima dolazi do stvaranja niki silikata. Stvaranje Ni hidrosilikatnih struktura detaljno je proučavano u literaturi [16, 23, 42] pri čemu je TG analizom [37] utvrđeno da Ni hidrosilikati ne pokazuju gubitke mase između 25 i 400°C [36].

5.2.5.1.1b. Redukcija PDI prekursora Ni/D katalizatora - efekat brzine zagrevanja

Na slici 5.16a-p prikazani su TG/DTG profili uzoraka prekursora (SiO₂/Ni = 0,20; 0,50; 0,80; 1,07) koji su dobijeni variranjem brzine zagrevanja u intervalu 2-20°C min⁻¹. Analizom TG/DTG rezultata pod različitim uslovima TG eksperimenata (r_{ZTG}: 2, 5, 10 i 20°C min⁻¹) utvrđeno je da porast brzine zagrevanja dovodi do:

(a) manjeg gubitka mase prekursora:

$\Delta m_2 - \Delta m_{20} = +1,4$ (0,20); $\Delta m_2 - \Delta m_{20} = +1,6$ (0,50); $\Delta m_2 - \Delta m_{20} = +1,7$ (0,80); $\Delta m_2 - \Delta m_{20} = +3,0$ mas.% (1,07) sa jače izraženim efektom kod prekursora pripremljenog sa najvećim SiO₂/Ni m.o. (3,0 mas.%);

(b) pomeranja TG/DTG termograma prema višim temperaturama:

r_{ZTG(2-20)}: 260-305°C (slika 5.16d, 0,20); r_{ZTG(2-20)}: 262-313°C (slika 5.16h, 0,50);

r_{ZTG(2-20)}: 270-318°C (slika 5.16l, 0,80); r_{ZTG(2-20)}: 272-321°C (slika 5.16p, 1,07).

Izazvane promene (a) i (b) u funkciji brzine zagrevanja, mada slabijeg intenziteta u poređenju sa efektom variranja SiO₂/Ni m.o. (Poglavlje 5.2.5.1.1a), pokazuju da brzina zagrevanja⁴⁴ predstavlja vrlo važan parametar redukcije u postupku aktivacije prekursora Ni/D katalizatora.

U objavljenoj literaturi [26, 27] uticaj parametra brzine zagrevanja koji razmatra niki katalitičke sisteme na nosačima, redukovane bez prethodne kalcinacije, nije mnogo proučavan. Uobičajeno je da se koriste brzine zagrevanja ≥ 10°C min⁻¹ kako bi se moglo vršiti upoređivanje rezultata sa TPR eksperimentima kod kojih je za dobijanje bolje rezolucije dekompozicionih i redukcionih pikova na TPR profilima neophodna primena većih brzina (≈ 25°C min⁻¹). S druge strane, mnogo je manje podataka koji se odnose na brzine zagrevanja < 10°C min⁻¹, iako je dobro poznato da su za kalcinisanje (ko)precipitacione katalitičke sisteme optimalne brzine zagrevanja znatno manje od 10°C min⁻¹ (≈ 2°C min⁻¹, [43]).

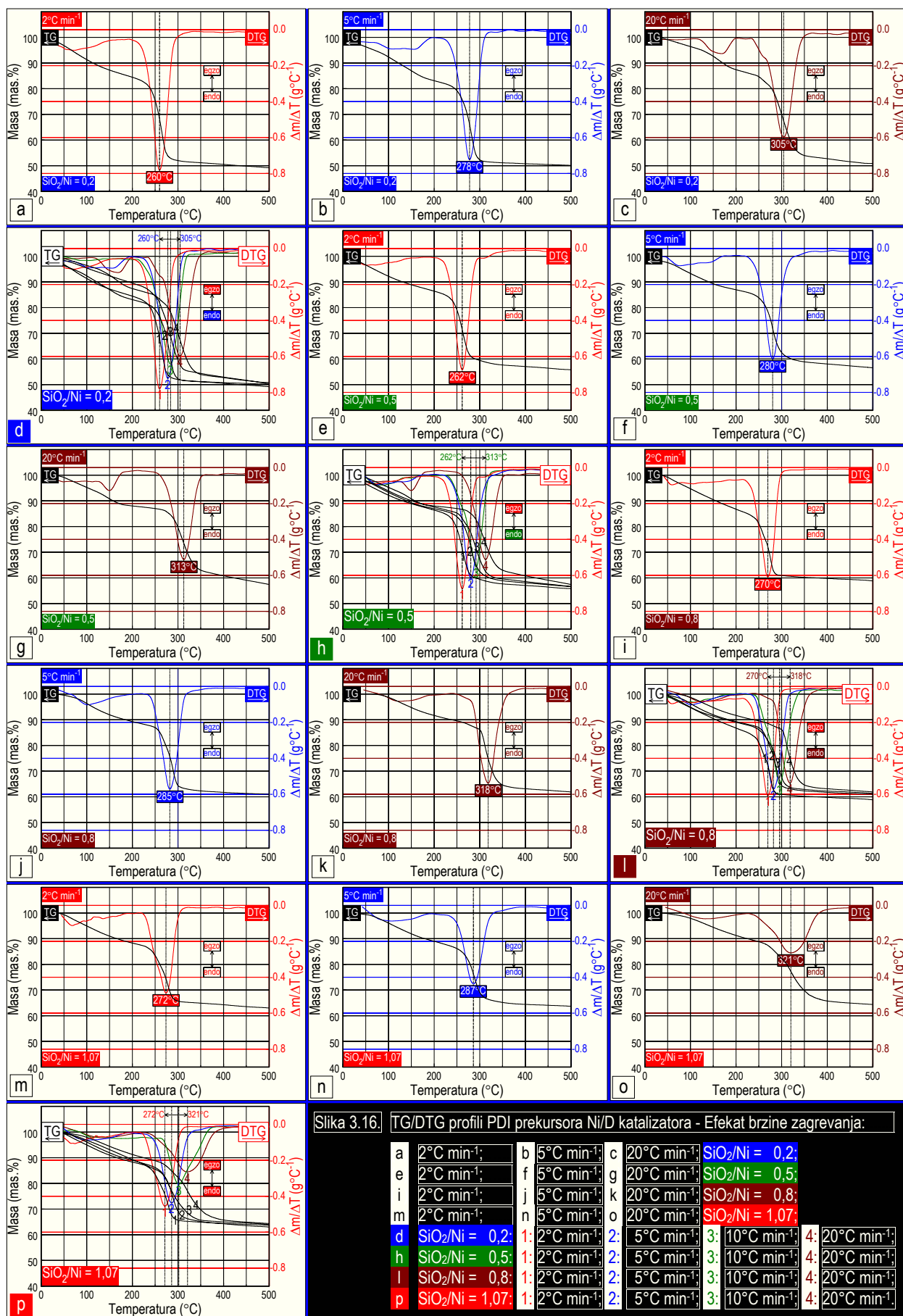
Rezultati TG merenja sa različitim brzinama zagrevanja pokazuju da se brzinom zagrevanja od 2°C min⁻¹ postižu najmanje temperature dekompozicije, bez obzira na SiO₂/Ni m.o. korišćen za pripremu katalizatora (slika 5.16a,e,i,m). Promena brzine zagrevanja prema većim vrednostima (5 → 20 °C min⁻¹) pomera front temperatura dekompozicije udesno (slika 5.16d,h,l,p), što istovremeno povećava i minimalne temperature redukcije prekursora, ukazujući na promenu njihovih redukcionih osobina koje se ogledaju u težoj redukciji kada je brzina zagrevanja veća. Na osnovu dobijenih rezultata TG ispitivanja uticaja brzine zagrevanja na redukcionu karakteristiku prekursora PDI katalizatora može se uspostaviti sledeća zavisnost:

$$SR_{r_{ZTG}=2^{\circ}C\ min^{-1}} > SR_{r_{ZTG}=5^{\circ}C\ min^{-1}} > SR_{r_{ZTG}=10^{\circ}C\ min^{-1}} > SR_{r_{ZTG}=20^{\circ}C\ min^{-1}} \quad (5.13)$$

U literaturi se efekat brzine zagrevanja komentariše povezivanjem sa mehanizmom redukcije. Međutim, mora se naglasiti da korektno tumačenje uticaja bilo kog parametra redukcije, pa prema tome i brzine zagrevanja, zahteva poznavanje tačnog mehanizma redukcije. S druge strane, mehanizam redukcije ne može se formulisati bez razmatranja i drugih relevantnih parametara, kao što su SiO₂/Ni m.o., T_{Z,red.}, vreme zadržavanja na završnoj temperaturi redukcije (t_{Z,red.}) i zapreminska brzina proticanja vodonika (w_{H₂}).

⁴³ Spora dekompozicija Ni(OH)₂ na SiO₂ nosaču koja se odigrava na višim temperaturama u odnosu na dekompoziciju Ni(OH)₂ bez njegovog prisustva je još jedan dokaz o postojanju interakcije između prekursora i nosača [35].

⁴⁴ Uobičajene vrednosti za brzinu zagrevanja kreću se između 1 i 25°C min⁻¹.



Međutim, i bez poznavanja preciznog mehanizma redukcije može se pretpostaviti reakcija prisutne Ni²⁺ faze sa gasovitim vodonikom uzrokujući oslobađanje molekula vode^{45,46}, koji, ukoliko se ne uklone strujom redukcionog gasa, mogu mehanizmom sinterovanja doprineti rastu nikl čestica. S obzirom da se sporije zagrevanje može ostvariti manjom brzinom zagrevanja, koja doprinosi efikasnijem uklanjanju molekula vode iz prekursora (strujom H₂ gasa), efekat sinterovanja biće minimizovan. Sprečena agregacija Ni čestica ima za posledicu dobijanje veće površine aktivnog metala⁴⁷-nikla koja je odgovorna za veću efikasnost - aktivnost katalizatora. Na ovaj način je moguće uspostaviti kontrolu disperznosti čestica nikla regulisanjem brzine zagrevanja i parcijalnog pritiska vodene pare za vreme redukcije, čime se postiže sličan efekat koji se javlja za vreme kontrolisanog rasta temperature u operaciji sušenja koja prethodi redukciji prekursora.

5.2.5.1.2. TG analiza uzoraka DPU prekursora Ni/D katalizatora

5.2.5.1.2a. Redukcija DPU prekursora Ni/D katalizatora - efekat DP vremena

Rezultati ispitivanja redukcionih karakteristika DPU prekursora TG metodom pod standardnim uslovima (Poglavlje 5.3, r_{ZTG}: 10°Cmin⁻¹) prikazani su u tabeli 5.12 i na slici 5.17a-g.

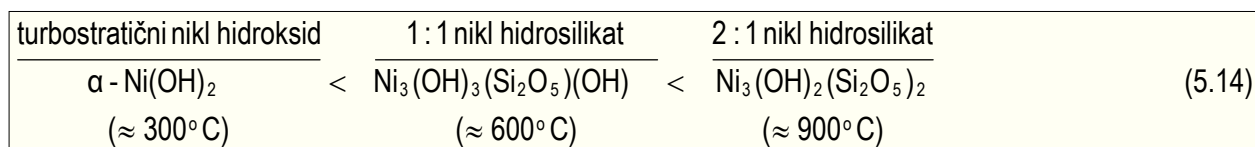
Tabela 5.12. Gubitak mase vs stepen redukcije DPU prekursora Ni/D katalizatora - TG metoda

| Oznaka prekursora | Gubitak mase u karakterističnom intervalu temperature | | | | | Stepen redukcije | | |
|-------------------|---|-----------|-----------|-----------|----------|---------------------------------|-----------------|--------|
| | Δm (mas.%) | | | | | Δm _{exp.} ^a | SR ^b | SR (%) |
| | 25-120°C | 120-220°C | 220-350°C | 350-500°C | 25-500°C | | | |
| 1-U-Ni/D | 2,29 | 4,72 | 22,82 | 2,89 | 32,72 | 25,71 | 0,70 | 70,07 |
| 2-U-Ni/D | 4,18 | 4,42 | 21,34 | 2,09 | 32,03 | 23,43 | 0,64 | 63,86 |
| 3-U-Ni/D | 5,25 | 4,00 | 19,41 | 1,70 | 30,36 | 21,11 | 0,58 | 57,54 |

^a Gubitak mase dobijen TG eksperimentom za intervale temperature u kojima se odigrava dekompozicija (220-350°C) i redukcija (350-500°C) prekursora; ^b SR = Δm_{exp.}/Δm_{teor.}, pri čemu je teorijski gubitak mase (Δm_{teor.}=36,69%) obračunat na osnovu izraza: Ni(OH)₂ - H₂O → NiO + H₂ → Ni + H₂O.

Gubici težine u prekursorima sa ureom 7,0-9,3 mas.% za intervale temperature 25-120°C i 120-220°C su posledica eliminacije vode inkorporirane u postupku sinteze DPU prekursora. Količina eliminisane vode može biti rezultat različite teksture pripremljenih uzoraka. Značajan gubitak mase kod svih prekursora sa ureom zapaža se u intervalu temperature u kome se odigrava dekompozicija prekursora [29]. Zbog toga se gubici mase u temperaturnoj zoni 220-350°C mogu pripisati uklanjanju intersticijalne vode i ugljen dioksida (dekompozicijom uree) iz prekursora.

Iz literature je poznato [40, 49, 50] da se dekompozicija različitih Ni²⁺ faza prisutnih u Ni/SiO₂ katalizatorima odigrava prema sledećem redosledu:



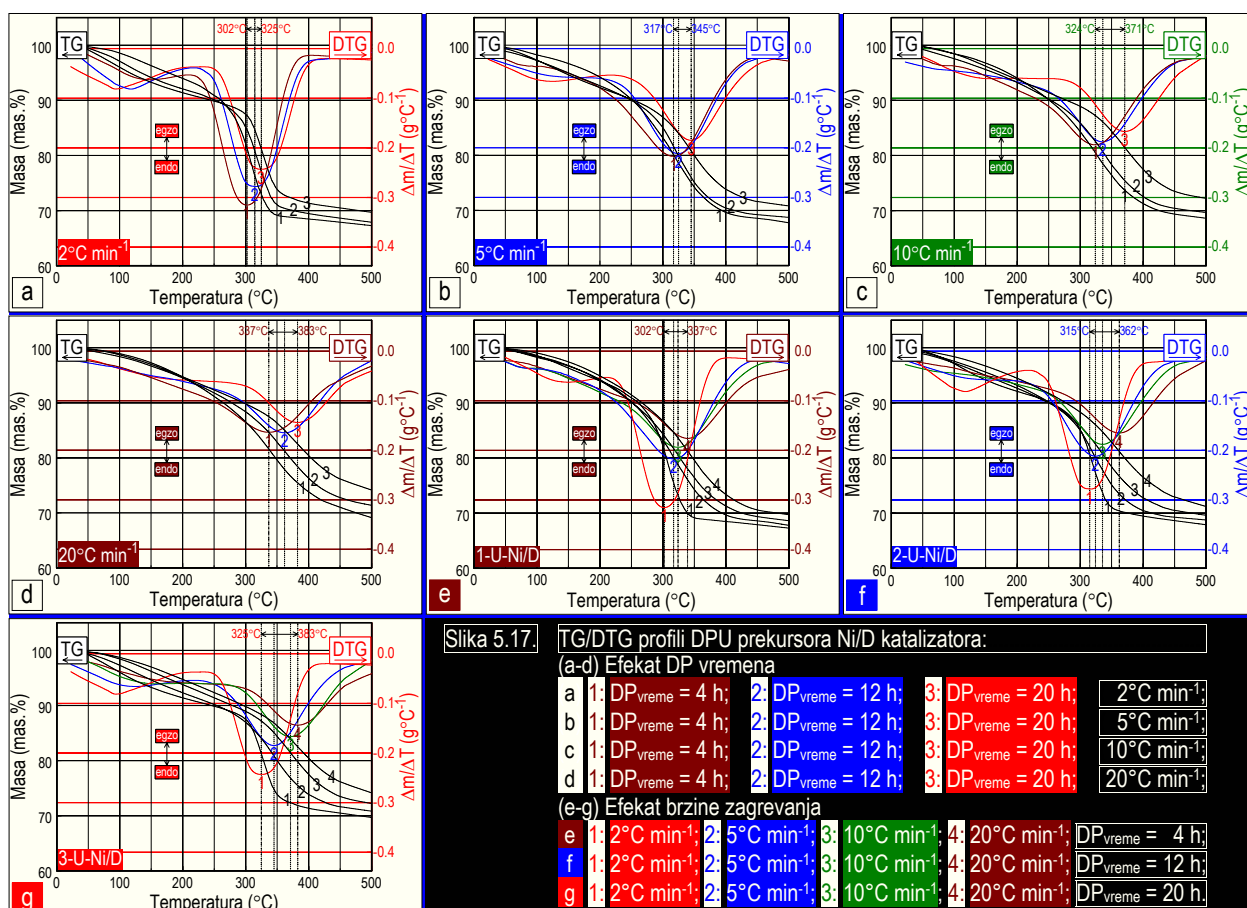
TG merenjima je pokazano [50] da prisustvo SiO₂ nosača može modifikovati temperature dekompozicije, ali ne može menjati njihov redosled. Opšte je prihvaćeno da jača interakcija metala i nosača doprinosi stvaranju čestica manjih dimenzija za vreme redukcionog tretmana termičkom stabilizacijom Ni-O-Si veza [38, 51, 52], kao i da manje čestice aktivnog metala dovode do pogoršanja njegovih redukcionih osobina, što rezultuje smanjenjem stepena redukcije⁴⁸ [50]. S druge strane, poznato je da postupak sinteze katalizatora uključujući i sadržaj nikla u katalizatoru, određuje raspodelu jedinjenja nikla u prekursorima i njihove redukcijske osobine [34, 56]. Visoki sadržaj nikla (> 30 mas.% Ni) poboljšava redukcijske osobine budući da nikel u višku precipituje u postupku DP sinteze u obliku Ni(OH)₂ koji se lako redukuje na sloju nikel hidrosilikata "zalepljenog" za površinu prekursora [34]. Logično je pretpostaviti da će udeo nikel hidroksida rasti sa sadržajem nikla unetog u prekursor za vreme sinteze, doprinoseći boljoj redukciji prekursora.

⁴⁵ NiO + H₂ $\xrightarrow{400^\circ\text{C}}$ Ni + H₂O ; ΔH_{25°C}^o = 1,67 kJ mol⁻¹.

⁴⁶ Mala vrednost entalpije reakcije koja je prikazana u prethodnoj fusnoti (fusnota broj 45) eliminiše efekat pregrevanja, a time i rast čestica nikla koji bi mogao dovesti do pogoršavanja redukcionih osobina prekursora.

⁴⁷ Iz ranije literature dobro je poznato da direktna redukcija nekalciniranih Ni/SiO₂ omogućava dobijanje većih specifičnih površina aktivnog metala [27, 44-46]. Štaviše, smatra se da direktna redukcija nekalciniranih katalizatora doprinosi obrazovanju čestica različite morfologije (reljef površine) u odnosu na kalcinirane katalizatore. Montarnal [47] je veću površinu metalnog nikla koju je dobio direktnom redukcijom Ni(NH₃)₄(HCOO)₂ na SiO₂ nosaču objasnio mikroporoznošću Ni kristalita. Flambard [48] je došao do sličnog zaključka proučavanjem impregnacionih Ni/SiO₂ katalizatora ukazujući da kalcinacija koja prethodi redukciji stvara metalne čestice "glatke" - ravne površine u odnosu na direktnu redukciju kod koje su metalne čestice "hrapave" - neravne površine.

⁴⁸ Zavisnost sposobnosti redukcije prekursora Ni katalizatora od veličine čestica nikla je poznata i opšte prihvaćena u literaturi [53-55].



S obzirom na ukupan sadržaj nikla u uzorcima prekursora (Poglavlje 5.2, tabela 5.9) očekivan je porast stepena redukcije sa povećanjem DP vremena. Međutim, podaci prikazani u tabeli 5.12 pokazuju da je postignut suprotan efekat. Ova se pojava ne može objasniti samo rezultatima TG merenja, ali je jedno od prihvatljivih objašnjenja uvođenje hipoteze o transformaciji faznog sastava prekursora u uslovima različitog DP vremena. Obračunati teorijski gubici za reakcije redukcije 1:1 i 2:1 nikel hidrosilikata^{49,50} i gubici mase prekursora dobijeni TG eksperimentima u skladu su sa hipotezom o faznim prelazima.

Rezultati dobijeni termoredukcionim TG merenjima upućuju na mogućnost prelaza Ni²⁺ faze turbostratičnog nikla u 1:1 ili 2:1 nikel hidrosilikate. Tačnost pretpostavki mora se utvrditi drugim metodama fizičko-hemijske karakterizacije koje će biti detaljnije razmatrane u Delu III - REZULTATI I DISKUSIJA.

5.2.5.1.2b. Redukcija DPU prekursora Ni/D katalizatora - efekat brzine zagrevanja

Na slici 5.17e-g prikazani su TG/DTG profili uzoraka DPU prekursora (DP_{vreme} = 4, 12 i 20 h) koji su dobijeni variranjem brzine zagrevanja u intervalu 2-20°C min⁻¹. Analizom TG/DTG rezultata pod različitim uslovima TG eksperimenata (r_{Z.TG}: 2, 5, 10 i 20°Cmin⁻¹) utvrđeno je da porast brzine zagrevanja dovodi do:

(a) manjeg gubitka mase prekursora:

$\Delta m_2 - \Delta m_{20} = +2,4$ (4 h); $\Delta m_2 - \Delta m_{20} = +3,4$ (12 h); $\Delta m_2 - \Delta m_{20} = +4,5$ (20 h) sa jače izraženim efektom kod prekursora pripremljenog sa najvećim DP vremenom (4,5 mas.%);

(b) pomeranja TG/DTG termograma prema višim temperaturama:

r_{Z.TG(2-20)}: 302-337°C (slika 5.17e, DP_{vreme} = 4 h); r_{Z.TG(2-20)}: 315-362°C (slika 5.17f, DP_{vreme} = 12 h);

r_{Z.TG(2-20)}: 325-383°C (slika 5.17g, DP_{vreme} = 20 h).

Povećanje temperature dekompozicije prekursora kada brzina zagrevanja raste može se objasniti sporijim uklanjanjem vode i intenzivnijim sinterovanjem nastale NiO faze, dovodeći do stvaranja krupnijih čestica oksidne faze nikla i pogoršavanja redukcionih svojstava (krupnije NiO čestice → teža redukcija). Rezultati dobijeni termoredukcijom DPU prekursora u skladu su sa mehanizmima redukcije koje su predložili Martin i sar. [57] i Burattin i sar. (Poglavlje 2.2.3.2, [26]).

⁴⁹ Ni₃(OH)₃(Si₂O₅)(OH) + 2H₂ → 2Ni + NiSi₂O₅ + 4H₂O; $\Delta m_{\text{teor.}(500^\circ\text{C})} = 17,89\%$.

⁵⁰ Ni₃(OH)₂(Si₂O₅)₂ + H₂ → Ni + 2NiSi₂O₅ + 2H₂O; $\Delta m_{\text{teor.}(500^\circ\text{C})} = 7,05\%$.

5.2.5.2. Izotermska redukcija prekursora Ni/D katalizatora

Optimizacija finalnih osobina prekursora Ni/D katalizatora u cilju dobijanja maksimalne aktivne površine⁵¹ (površina metalnog nikla) zahteva određivanje svih relevantnih parametara redukcije, uključujući završnu temperaturu redukcije⁵² i vreme zadržavanja⁵³ na završnoj temperaturi redukcije. Ranija ispitivanja grupe Jovanović i sar. [60] su pokazala da se optimalne katalitičke osobine Ni/D katalizatora⁵⁴ u test reakciji hidrogenizacije životinjskih masnih lojeva postižu kada se aktivacija sintetizovanih uzoraka prekursora vrši na temperaturi redukcije 430°C sa vremenom zadržavanja 5 h. Zbog toga su ove vrednosti usvojene za referentne i korišćene u postupcima aktivacije redukcijom kod svih uzoraka prekursora Ni/D katalizatora. Izotermska redukcija⁵⁵ (ITR) prekursora koja je obezbeđivala maksimalnu efikasnost katalizatora vršena je pod sledećim eksperimentalnim uslovima:

- (1) završna temperatura redukcije: $T_{z,red.} = 430^{\circ}\text{C}$;
- (2) vreme zadržavanja na završnoj temperaturi redukcije: $t_{z,red.} = 5 \text{ h}$;
- (3) brzina zagrevanja: $r_{z,ITR} = 1,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$;
- (4) zapreminski protok gasne smeše H_2+N_2 (50:50 vol.%): $w_{\text{H}_2+\text{N}_2} = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$.

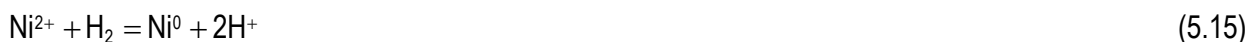
U tabeli 5.13 prikazani su rezultati merenja gubitaka mase PDI prekursora postupkom izotermske redukcije.

Tabela 5.13. Rezultati merenja gubitaka mase PDI prekursora - ITR metoda termoredukcije (430°C, 5 h)

| Oznaka prekursora | Masa prekursora | | Relativan gubitak mase redukovanog prekursora | Masa izdvojene vode | |
|---------------------|--------------------|------------------------------------|---|---------------------------------|--|
| | m (g) ^a | m _{red.} (g) ^b | $\Delta m_{red.}/m$ (%) ^c | m _{H₂O} (g) | m _{H₂O} (%) ^d |
| P-Mg-Ni/D n.red. | 4,3768 | 3,4254 | 21,74 | 0,6482 | 68,12 |
| P-Mg-Ni/D n.red.-PO | 9,4101 | 7,4401 | 20,93 | 1,3202 | 67,03 |
| 1-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 3,7313 | 2,9574 | 20,74 | 0,5149 | 66,54 |
| 2-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 3,8457 | 3,0391 | 20,97 | 0,5480 | 67,95 |
| 3-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 4,3650 | 3,4324 | 21,37 | 0,6425 | 68,88 |

^a m = masa prekursora; ^b m_{red.} = masa redukovanog prekursora; ^c $\Delta m_{red.}/m = (m - m_{red.})/m$; ^d $m_{\text{H}_2\text{O}}(\%) = (m_{\text{H}_2\text{O}}/\Delta m_{red.}) \times 100$.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 5.13 može se konstatovati da relativni gubici mase redukovanih uzoraka prekursora variraju u intervalu 20,74 - 21,74 mas.%, pri čemu je udeo izdvojene vode $\approx 2/3$ u odnosu na ukupan gubitak mase prekursora koji je izmeren za vreme izotermske redukcije (ITR). Masa redukovanog nikla ne može se odrediti jednostavnim merenjem mase izdvojene vode (tabela 5.13), s obzirom da se za vreme redukcije Ni²⁺ faze mogu izdvojiti jedan ili dva molekula vode (jedm. 5.15 - 5.17), i da se dehidroksilacija OH⁻ strukturnih grupa odigrava bez učešća vodonika (jedm. 5.18).



⁵¹ Kada je interakcija metal-nosač jaka stepen redukcije i metalna površina strogo zavise od uslova redukcije; za slučaj slabe metal-nosač interakcije redukcioni uslovi se odražavaju samo na veličinu metalne površine s obzirom da je stepen redukcije visok i praktično ne zavisi od primenjenih uslova [58].

⁵² Redukcija prekursora gasovitim vodonikom može se vršiti u širokom intervalu temperature 250-650°C. Ovaj interval se može podeliti na dva podintervala: (1) nisko-temperaturni 250-350°C; (2) visoko-temperaturni 350-650°C. Za DP Ni/SiO₂ katalizatore češća je redukcija u visoko-temperaturnom intervalu. Pokušaji korišćenja temperatura redukcije < 250°C (160-230°C [59]) pokazali su slabiji efekat na aktivnost DP Ni/SiO₂ katalizatora u reakcijama hidrogenizacije biljnih ulja u poređenju sa niki katalizatorima koji su pripremljeni metodama impregnacije i (ko)precipitacije.

⁵³ Ukoliko su vremena starenja u matičnom rastvoru i zadržavanja na završnoj temperaturi redukcije kraća (< 5 h), uobičajeno je da se koriste temperature koje pripadaju oblasti nisko-temperaturne redukcije (< 350°C). Vremena zadržavanja na završnoj temperaturi redukcije > 5 h nisu poželjna usled jače izraženog efekta sinterovanja aktivne faze.

⁵⁴ SiO₂/Ni m.o. 1,07 odabran je u skladu sa preliminarnim merenjima hemisorpcionih karakteristika prekursora sintetizovanih sa različitim molskim odnosima, koja su pokazala da se sa ovim molskim odnosom postižu optimalne veličine aktivne površine metalnog nikla. Rezultati ispitivanja hemisorpcionih svojstava prekursora Ni/D katalizatora razmatrani su u Poglavlju 6.2.5, H₂-hemisorpcija.

⁵⁵ Izraz se koristi u literaturi kada se redukcija DP Ni/SiO₂ katalizatora odigrava na izabranoj vrednosti završne temperature sa vremenom zadržavanja u trajanju od nekoliko sati, kako bi se ostvario što veći stepen redukcije. Na temperaturama 630-650°C može se postići kompletna redukcija kada je vreme zadržavanja dovoljno dugo (630°C, 4 h, SR = 87%; 630°C, 24 h, SR = 100%;). Iako na temperaturama < 500°C redukcija vodonikom nije potpuna ovaj tip redukcije nalazi široku primenu, posebno na temperaturama 430-450°C zbog jače ispoljenog efekta na stepen redukcije (430°C, 2 h, SR = 66%; 430°C, 24 h, SR = 90%) [61]. Burattin i sar. [26] su pokazali da se ITR na 450°C sa vremenima zadržavanja između 5 i 20 h stepen redukcije povećava između 35 i 70%.

⁵⁶ Reakcija se može predstaviti kao kombinacija reakcija koju prikazuju jedn. 5.16 i 5.17.

Na kraju razmatranja redukcionih osobina sintetizovanih prekursora Ni/D katalizatora, uzimajući u obzir rezultate eksperimentalnih ispitivanja (Poglavlja 5.2.5.1 i 5.2.5.2) i literaturne podatke [26, 61], može se konstatovati da primenjeni uslovi redukcije omogućuju postizanje zadovoljavajućih stepena redukcije. Mora se naglasiti da postizanje visokih stepena redukcije ne predstavlja imperativ u Ni/SiO₂ sistemima, budući da su uslovi za potpunu redukciju rigorozni (visoka završna temperatura redukcije sa veoma dugim vremenom zadržavanja) i mogu dovesti do brojnih negativnih efekata na njihove katalitičke osobine.

S druge strane, mora se imati u vidu da hidrogenizaciona kataliza u osnovi predstavlja površinski fenomen i da se benefiti koji dozvoljavaju porast aktivnosti katalizatora mogu ostvariti, u prvom redu, poboljšanim površinskim osobinama povećanjem metalne površine nikla, adsorpcije vodonika, broja aktivnih centara i disperznosti. Ovo zahteva umerenije uslove redukcije koji podrazumevaju aktiviranu izotermnu redukciju na nižim temperaturama sa kraćim vremenima zadržavanja. Zbog toga je osnovni cilj ovih ispitivanja bio da se odaberu takve vrednosti parametara redukcije koje će omogućiti visoku aktivnost sintetizovanih uzoraka katalizatora u procesima parcijalne hidrogenizacije biljnih ulja.

5.2.6. Laboratorijska aparatura za redukciju i pasivizaciju prekursora Ni/D katalizatora

Za redukciju i pasivizaciju prekursora Ni/D katalizatora korišćena je laboratorijska aparatura sa reaktorom kontinualnog tipa (slika 5.18). Laboratorijska aparatura sastoji se iz tri odvojena dela:

A - deo za doziranje komponenata reakcione gasne smeše;

B - reaktor za redukciju prekursora;

C - deo za kondenzaciju i adsorpciju gasovitih proizvoda redukcije (H₂O, CO₂).

Redukcija prekursora Ni/D katalizatora postiže se gasnom smešom H₂+N₂ (50:50 vol.%) u kojoj vodonik predstavlja reakcionu komponentu a azot (inertni gas) ima ulogu razblaživača. Komprimovani vodonik (5.0; H₂> 99.999%, Messer) iz boce (1, crvena) i azot (5.0; N₂> 99.999%, Messer) iz boce (1, plava) prolaze kroz merače protoka gasova (2) i (3) brzinama 5 dm³ h⁻¹. Podešavanje protoka H₂ i N₂ postiže se slavinama za regulaciju (4). Odvojenim linijama H₂ i N₂ dolaze u mešač (8), odakle posle mešanja gasna smeša (H₂+N₂) odlazi u reaktor (11).

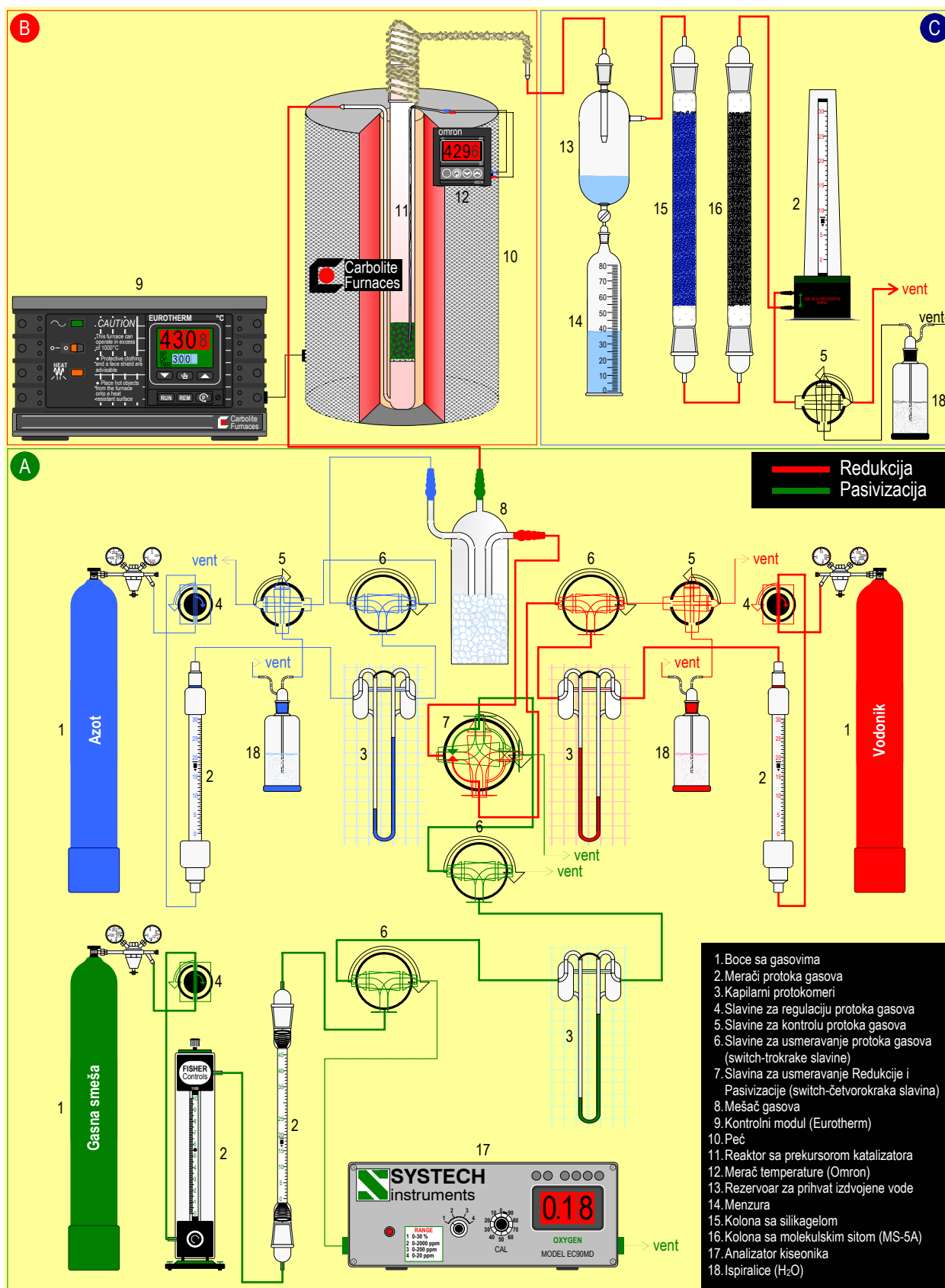
Reaktor za redukciju prekursora se sastoji od reaktora u užem smislu, u ovom slučaju kvarcne cevi u kojoj se odigrava redukcija i vertikalne peći (Carbolite Furnaces, model CTF 12/75 sa kontrolerom temperature Eurotherm 818P koji dozvoljava dobijanje temperaturnih profila sa 8 različitih temperaturnih nivoa - rampi), koja služi da obezbedi potrebnu temperaturu redukcije. Dimenzije kvarcnog reaktora su sledeće: unutrašnji prečnik 28 mm i dužina 570 mm. U donji deo reaktorske cevi na rastojanju 55 mm od dna ugrađena je kvarcna fritta (sinter pločica) koja služi kao nosač za katalitičko punjenje podvrgnuto redukciji. Radi lakšeg održavanja konstantne temperature redukcije i sigurnosti da celokupna količina materijala koji se redukuje bude u uniformnoj zoni grejanja (model peći CTF 12/75 ima dužinu uniformne zone grejanja 350 mm), visina katalitičkog punjenja ne treba da pređe polovinu ukupne visine reaktora. Temperatura redukcije u sloju prekursora koji se podvrgava redukciji meri se pomoću Ni-CrNi termopara povezanog sa uređajem za merenje temperature (Omron E5CN, 12).

Deo aparature za kondenzaciju i adsorpciju gasovitih proizvoda redukcije (slika 5.18, C) sadrži tri jedinice (rezervoar za prihvatanje vode, kolona sa silikagelom i kolona sa molekulskim sitom - MS 5A) vezane na red.

Redukcija prekursora katalizatora je vršena prema sledećem temperaturnom režimu: I. Rampa 1: interval temperature: sobna-200°C; brzina zagrevanja: 1,5°C min⁻¹; vreme zadržavanja: 2 h; II. Rampa 2: interval temperature: 200-430°C; brzina zagrevanja: 1,5°C min⁻¹; vreme zadržavanja: 5 h; III. Rampa 3: interval temperature: 430-200°C; brzina hlađenja: 1,5 °C min⁻¹, posle čega sledi hlađenje do sobne temperature u neprogramiranom temperaturnom režimu.

Posle završene redukcije vršena je pasivizacija⁵⁷ redukovanih prekursora gasnom smešom N₂-O₂ (slika 5.18, boca 1 - zelena) koja je sadržavala 0,99 vol.% O₂, ostatak N₂ (Messer). Za usmeravanje toka gasne smeše prema reaktoru korišćena je četvorokraka slavinica (slika 5.18).

⁵⁷ Rad sa pirofornim katalizatorima je nepogodan pa su razrađeni postupci pomoću kojih se ovakvi katalizatori prevode u stabilnu formu. Pasivizacija se sastoji u tome da se smanji pirofornost katalizatora stvaranjem zaštitnog sloja oksida na površini i spreči dalja oksidacija Ni u masi katalizatora [62]. Pasivizacija je poželjna kada se vrše off-line analize sintetizovanih uzoraka katalizatora i može se uraditi primenom različitih metoda. Najjednostavnija metoda je zagrevanje katalizatora u vakuumu ali je dugotrajna i nepouzdana. Katalizatori za hidrogenizaciju na bazi nikla uobičajeno se stavljaju pod uljem (najčešće se upotrebljavaju parafinska ulja) ili se utapaju u rastopljene masti koje hlađenjem očvršćavaju. Praškasti Raney katalizatori se čuvaju u inertnim tečnostima kao što su voda, alkoholi i ketoni. Co i Fe katalizatori za Fisher-Tropsch sinteze posle redukcije se zatapaju parafinima. Pasivizacija pirofornog Ni, Co i Cu može da se postigne pomoću CO₂ u kome je koncentracija O₂ manja od 0,1%. Veoma često se katalizatori za hidrogenizaciju biljnih ulja pasiviziraju postupkom koji je zasnovan na površinskoj oksidaciji gasnom smešom N₂-O₂ u lebećem sloju.



Slika 5.18. Laboratorijska aparatura za redukciju i pasivizaciju prekursora Ni/D katalizatora.

5.3. Metode ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika uzoraka sirovog dijatomita, dijatomitnog nosača, prekursora i katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja

- A.** Hemijski sastav sintetizovanih uzoraka određen je standardnim metodama kvantitativne hemijske analize (gravimetrija-Tschugaeff-Brunck-ova metoda; indukovano spregnuta plazma-ICP: Shimadzu 7500; atomska apsorpciona spektrometrija-AAS: Varian AA-775 i Shimadzu 6701F);
- B.** Merenje pH vrednosti rastvora je vršeno na uređaju pH Meter 3320 Jenway upotrebom kombinovane elektrode - Radiometer pHC2401-8. Za kalibraciju su korišćeni standardni puferski rastvori (4,00; 7,02; 9,00 pH jedinica). Uređaj je opremljen ATC sondom za merenje temperature.
- C.** Specifična površina uzoraka određena je prema BET metodi iz nisko-temperaturne adsorpcione izoterme azota (-196°C) na uređaju Sorptomatic 1990 (Thermo Finnigan); obrada podataka urađena je korišćenjem programa ADP (Advanced Data Processing) Version 5.13⁵⁸;
- D.** Zapremina pora, raspodela zapremine pora prema veličini prečnika pora, poroznost i veličina čestica za uzorke sirovog dijatomita, nosača i prekursore katalizatora određene su Hg-porozimetrijom na uređajima Porosimeter 2000 (0,1-200 MPa) i Macropore Unit 120 (0-0,3 MPa) proizvodnje Fisons; obrada podataka vršena je korišćenjem programa Milestone 200⁵⁹;
- E.** Za određivanje stvarne gustine uzoraka upotrebljena je klasična piknometarska metoda (merni fluid: benzen; standardna volumetrijska aparatura);
- F.** Granulometrijski sastav uzoraka određen je LALS (Low Angle Laser Scattering)⁶⁰ metodom (laserska difrakcija). Ispitivanja su vršena na uređaju Fritsch particle sizer Analysette 22 - Economy. Uređaj sadrži helijum-neonski laser talasne dužine $\lambda = 0,63 \mu\text{m}$, detektor i jedinicu za propuštanje uzorka kroz laserski zrak.
- G.** Spektroskopska proučavanja metodom infracrvene spektroskopije (IR) vršena su na instrumentu Perkin Elmer 983 G spectrometer. Primenjena je tehnika KBr pastile (2 mg uzorka + 150 mg KBr);
- H.** Fazni sastav sirovog dijatomita, nosača i uzoraka prekursora određen je rendgenskom difrakcijom X-zraka (XRD) na uređaju Philips, model PW 1710 sa difraktometrom X-zraka (Cu filter, CuK α zračenje talasne dužine $\lambda = 0,154178 \text{ nm}$, radni napon 40 kV, jačina struje 30 mA) i grafitnim monohromatorom;
analitički uslovi: korak 0,02°, brzina skeniranja 0,02° korak⁻¹, 2 θ intervali: (a) $5 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, vreme skeniranja 0,5 s korak⁻¹, i (b) $5 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, vreme skeniranja 1,0 s korak⁻¹, atmosfera - vazduh;
Rendgenostrukturalna analiza nekih uzoraka prekursora urađena je rendgenskom difrakcijom X-zraka na difraktometru X-zraka TUR-M 62 (Cu filter, CuK α zračenje talasne dužine $\lambda = 0,178892 \text{ nm}$);
analitički uslovi: korak 0,05°, brzina skeniranja 0,05° korak⁻¹, 2 θ interval $5 \leq 2\theta \leq 100^\circ$, vreme skeniranja 5 s korak⁻¹, atmosfera - vazduh (Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria);
H₂-XRD *in situ* spektroskopija vršena je na instrumentu proizvodnje Siemens sa difraktometrom X-zraka za prahove Siemens D5005 (Cu filter, CuK α zračenje talasne dužine $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) i dodatnom opremom (grafitni monohromator i Anton Paar XRK900 komora);
analitički uslovi: korak 0,05°, brzina skeniranja 0,05° korak⁻¹, 2 θ interval $5 \leq 2\theta \leq 100^\circ$, vreme skeniranja 5 s korak⁻¹, atmosfera - 5 vol.% H₂ u argonu (Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland);
Identifikacija faznog sastava izvršena je upoređivanjem sa referentnim materijalima (JCPDS-Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [63];

⁵⁸ Za N₂ adsorbat uzimane su sledeće vrednosti: molska masa 28,01 g mol⁻¹, $\rho_{-196^\circ\text{C}} = 0,8086 \text{ g cm}^{-3}$, površinski napon 8,85 mN m⁻¹, površina koju zauzima molekul azota $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. Pre merenja adsorpciono-desorpcionih izoterma vršeno je kontrolno merenje upotrebom standarda: Silica-Alumina Reference Material No. 004-16821-00, Micromeritics.

⁵⁹ Analitički uslovi za nekvasljivu tečnost, Hg: kontaktni ugao 141,3°, površinski napon 480 mN m⁻¹, $\rho_{\text{Hg}} = 13,6 \text{ g cm}^{-3}$.

⁶⁰ Standardna metoda za opseg veličine čestica 0,1-2000 μm . Uzorak može biti od čvrstog materijala (prah), tečnost, suspenzija ili aerosol. Za analizu su potrebne male količine: 4-10 g (prahovi) i 1-2 g (suspenzije).

- I.** Veličina kristala aktivnog metala i modifikatora (XRD metoda) obračunata⁶¹ je prema Scherrerovoj jednačini [65]:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (5.19)$$

u kojoj je: d - veličina kristala; K - konstanta (za kristale oblika kocke i integrisanu širinu linije K je približno jednaka jedinici⁶²); λ - talasna dužina upotrebljenog zračenja; $B = \text{FWHM}$ - full width half maximum (širina difrakcionog pika na poluvisini) i θ_B - Braggov ugao.

- J.** Specifična površina aktivnog metala (nikl), kao i njegova disperznost određene su metodom H_2 -hemisorpcije. Hemisorpciona merenja su vršena u standardnoj volumetrijskoj aparaturi pod sledećim uslovima: uzorci prekursora Ni/D katalizatora su *in situ* redukovani u struji gasovite smeše H_2/N_2 (1:1 v/v), pri protoku redukcionog gasa od $5 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ u uslovima programiranog porasta temperature (brzina zagrevanja: 2°C min^{-1}) do postizanja završne temperature redukcije od 430°C . Vreme redukcije na završnoj temperaturi iznosilo je 5 h. Posle redukcije svaki uzorak je evakuisan da bi se uklonio fizički adsorbovan vodonik u trajanju 60 min na temperaturi 430°C i hlađen pod vakuumom ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$) do temperature na kojoj je vršeno merenje (sobna, $\approx 25^\circ\text{C}$). Monoslojna pokrivenost vodonikom (adsorpcioni kapacitet) određena je ekstrapolacijom linearnog dela H_2 izoterme do nulte vrednosti pritiska [27, 68, 69]. Specifična površina metalnog nikla, Sp_{Ni} , određena je iz ukupne količine vodonika koja je hemisorbovana na površini ispitivanih uzoraka. Površina metalnog nikla izračunata je korišćenjem jednačine:

$$\text{Sp}_{\text{Ni}} = \frac{n_M N_A X_{\text{Ni}}}{m_{\text{p.kat.}} \rho_{\text{Ni}}} (m_{\text{Ni}}^2 g_{\text{p.kat.}}^{-1}) \quad (5.20)$$

u kojoj je: Sp_{Ni} - površina metalnog Ni ($m_{\text{Ni}}^2 g_{\text{p.kat.}}^{-1}$); n_M - ukupna količina hemisorbovanog vodonika u monosloju (μmol); N_A - Avogadrov broj ($6,023 \cdot 10^{23}$); X_{Ni} - stehiometrijski koeficijent hemisorpcije $X_{\text{Ni}} = 2$ atoma Ni/molekul H_2 ; $m_{\text{p.kat.}}$ - masa prekursora katalizatora (g) i ρ_{Ni} - gustina površinskih Ni atoma⁶⁴ ($1,54 \cdot 10^{19}$ atoma Ni/ m_{Ni}^2).

Specifična površina nikla, Ssp_{Ni} izračunata je po jednačini:

$$\text{Ssp}_{\text{Ni}} = \frac{\text{Sp}_{\text{Ni}}}{m_{\text{Ni}}} (m_{\text{Ni}}^2 g_{\text{Ni}}^{-1}) \quad (5.21)$$

u kojoj je: Ssp_{Ni} - specifična površina metalnog nikla ($m_{\text{Ni}}^2 g_{\text{Ni}}^{-1}$); m_{Ni} - količina nikla u uzorku (g).

Srednja dimenzija nikl čestica, \bar{d} , (veličina Ni kristala) obračunata je uz pretpostavku da kristali imaju oblik kocke pri čemu se jedna strana nalazi u kontaktu sa nosačem. Za obračun srednje dimenzije \bar{d} korišćena je sledeća jednačina [71]:

$$\bar{d}_{\text{Ni}} = \frac{5}{\text{Ssp}_{\text{Ni}} \rho_{\text{Ni}}} \quad (5.22)$$

u kojoj je: \bar{d}_{Ni} - srednja veličina nikl kristala (nm); ρ_{Ni} - gustina nikla ($8,9 \cdot 10^6 \text{ g m}^{-3}$).

- K.** Termogravimetrijska (TG) i diferencijalna termička analiza (DTA) urađene su na aparatu Linseis System 2000; brzina zagrevanja, r_{zTG} , ($^\circ\text{C min}^{-1}$): 2, 5; 10 - standardna i 20; atmosfera: (a) gasna smeša vodonika i argona: $\text{H}_2:\text{Ar} = 1:4$ v/v, protok gasne smeše: $5,4 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ i (b) vazduh, protok vazduha $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$.

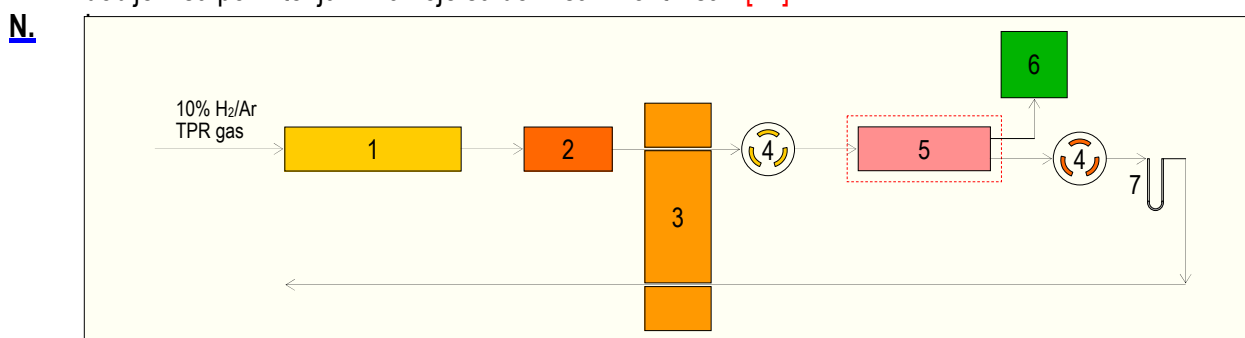
⁶¹ Za obračun je korišćen FIT program [64].

⁶² Metalni nikl ima tri različita pika na $2\theta = 44,5; 52,9; 76,4$; [66], i za sve pikove se može upotrebiti Scherrerova jednačina: $d = 0,941/B \cos \theta_B$ sa konstantom za nikl 0,941 [59].

⁶³ Za metalno srebro je korišćena Scherrerova jednačina oblika: $d = 0,9\lambda/B \cos \theta_B$ sa Warrenovom korekcijom širine pika na poluvisini pika maksimalnog intenziteta [67].

⁶⁴ Površina koju zauzima atom nikla $6,18 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ [70].

- L.** Sastav i hemijsko stanje (elektronska konfiguracija konstituenata) na površini uzoraka ispitani su metodom rendgenske fotoelektronske spektroskopije⁶⁵ (X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS). Analize su vršene na uređaju ESCALAB Mk II (VG Scientific)⁶⁶ (AlK α zračenje: 1486,6 eV). Obrada podataka vršena je upotrebom programa Lab Cal 2.
- M.** Sposobnost redukcije sintetizovanih prekursora Ni/D katalizatora ocenjena je u eksperimentima temperaturno-programirane redukcije (TPR). Ispitivanja su vršena u laboratorijskoj aparaturi koja je prikazana na slici 5.19. Analitički uslovi: redukcioni gas - smeša H₂:Ar = 1:9 v/v, protok gasa- 25 cm³ min⁻¹, brzina zagrevanja-10°C min⁻¹, temperaturni interval 100-900°C, masa uzorka - 0,1 g. Eksperimentalni TPR profili (potrošnja vodonika⁶⁷ vs temperatura) sintetizovanih uzoraka prekursora dobijeni su po kriterijumima koje su definisali Monti i sar. [72].



a Slika 5.19. Blok dijagram aparature za temperaturno-programiranu redukciju:
 (1) elektronski kontroler masenog protoka "Matheson", (2) katalizator Pt/azbest, (3) detektor toplotne provodljivosti (TCD), (4) šestokraka slavina, (5) reaktor (peć), (6) termokontroler sa mikroprocesorom, (7) hladni trap (voda).

redukcija prekursora katalizatora vršena je gasnom smešom H₂+N₂ (50:50 vol.%; w_{H₂+N₂} = 10 dm³ h⁻¹) u laboratorijskom kvarcnom reaktoru smeštenom u anularnom delu vertikalne peći (Carbolite Furnaces, model CTF 12/75; kontroler temperature Eurotherm 818P) koja služi da obezbedi potrebnu temperaturu redukcije (430°C).

- O.** Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energo disperziona spektroskopija (EDS) korišćene su za određivanje veličine/oblika, morfologije i hemijskog sastava uzoraka. Mikrostruktura uzoraka nosača i prekursora Ni/D katalizatora analizirana je na skenirajućem elektronskom mikroskopu JEOL Superprobe 733. Elementarni sastav okarakterisan je hemijskom mikroanalitičkom EDS metodom⁶⁸.
- P.** Difuziono-refleksiona spektroskopija ultraviolettne i vidljive oblasti⁶⁹ (DR UV-Vis) je korišćena u cilju utvrđivanja porekla boje sintetizovanih prekursora i konfiguracije aktivne metalne vrste. DR UV-Vis spektri su dobijeni na aparatu UV-Vis Spectrometer Evolution 500 sa refleksionom sferom (Thermo Scientific).

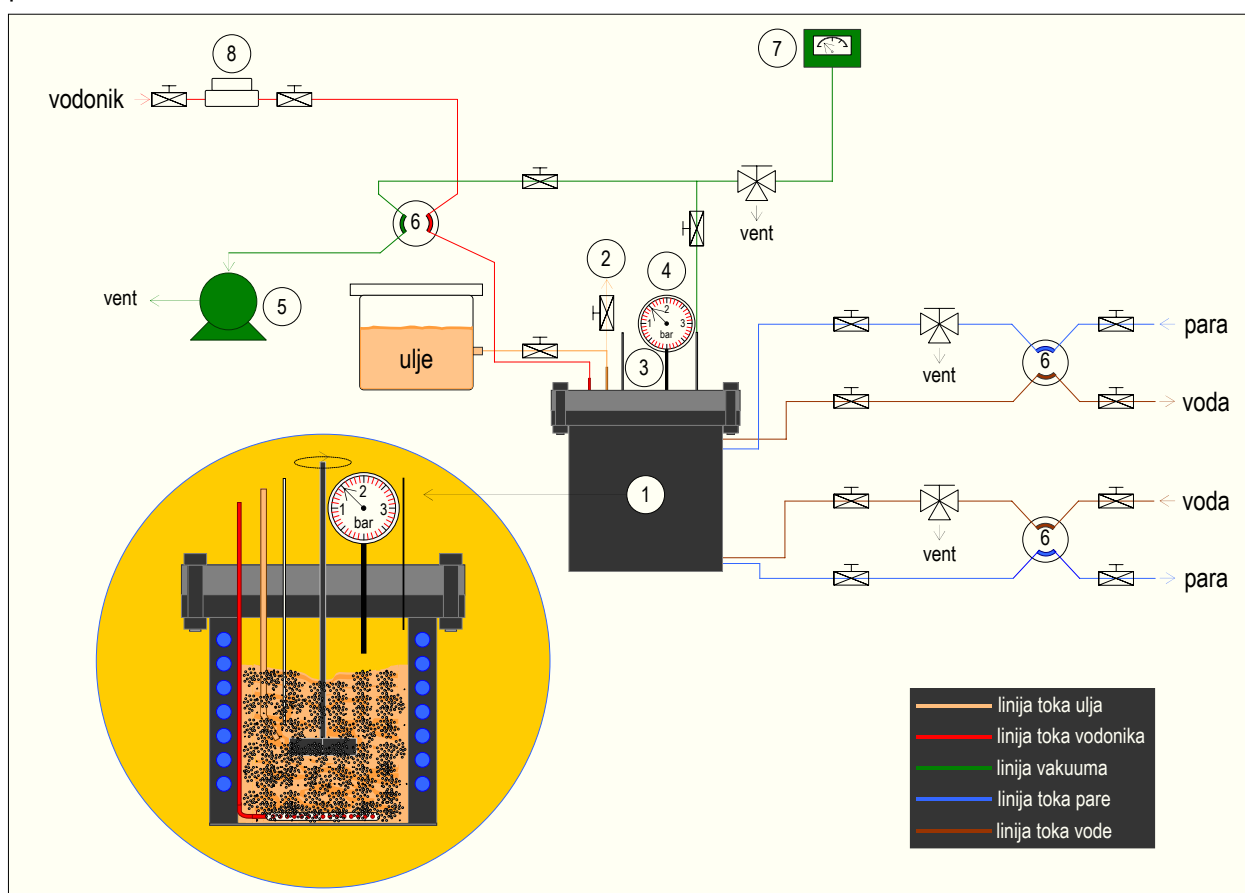
⁶⁵ U literaturi se ova metoda može sresti i pod nazivom ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) - stari naziv koji se sve ređe upotrebljava.
⁶⁶ Sistem uključuje monohromator - generator X-zraka koji radi u uslovima visokog vakuuma < 5·10⁻⁹ Torr sa spektralnom rezolucijom definisanom signalima 4f_{1/2} = 83,95±0,05 eV za zlato (Au) i 1s = 284,4±0,1 eV za grafit (C).
⁶⁷ Količina utrošenog vodonika za vreme redukcije dobija se iz kalibracionog dijagrama (TCD signal vs molovi utrošenog H₂). Kao standardna supstanca korišćen je čist NiO (Merck) kalcinisan 2 h na 800°C - površina redukcionog pika direktno je proporcionalna količini utrošenog vodonika.
⁶⁸ Uprkos brojnim ograničenjima: otežana detekcija elemenata koji se u periodnom sistemu nalaze ispod Na i nedetektabilnost elemenata koji se u periodnom sistemu nalaze ispod C, neophodna kompatibilnost uzorka sa vakuumom, SEM/EDS tehnika ima veliku primenu s obzirom da se SEM mikrografija i spektar X-zraka mogu dobiti u veoma kratkom vremenu.
⁶⁹ Metoda je zasnovana na registrovanju interakcije upadnog elektromagnetnog zračenja sa ispitivanim materijalom. Merenja se sprovode u oblasti iznad 200 nm, a prvenstveno se vrši pobuđivanje valentnih elektrona što uslovljava njihov prelaz iz osnovnih stanja (p-, d- i π-orbite) u eksitovana stanja (anti-vezivne orbite). Apsorpcija zračenja u ovoj oblasti uzrokovana je u većini slučajeva d-d prelazima elektrona. Izgled spektra zavisi od broja pobuđenih elektrona, efektivnog naelektrisanja jona metala, prostornog rasporeda liganada i njihovog efektivnog naelektrisanja. Refleksiona spektroskopija ima značajan potencijal u proučavanjima strukture katalizatora ako se ima u vidu njena primenljivost na proučavanja strukture prelaznih metala koji kao što je poznato predstavljaju osnovne komponente velikog broja katalizatora, a posebno katalizatora za hidrogenizaciju.

5.4. Eksperimentalna ispitivanja katalitičkih svojstava sintetizovanih uzoraka PDI- i DPU-NiD katalizatora i svojstava hidrogenizovanog sojinog ulja

Katalitička aktivnost i selektivnost sintetizovanih uzoraka Ni/D katalizatora ispitana je u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja. Ispitivanja katalitičkih svojstava sintetizovanih uzoraka katalizatora vršena su na temperaturi 160°C i pritisku vodonika 0,16 MPa. Količina katalizatora u svim eksperimentima (vršenim u pilot i industrijskom postrojenju) iznosila je 0,1 mas.% u odnosu na količinu polaznog - nehidrogenizovanog sojinog ulja. Količina polaznog sojinog ulja za ispitivanja u pilot postrojenju sa reaktorom zapremine 7,5 dm³ (kapacitet 5 kg) iznosila je 5 kg, dok je industrijska proba vršena sa količinom ulja od 5000 kg u reaktoru proizvodnje KRUPP-D404S zapremine 7,5 m³ (kapacitet 5000 kg). Brzina mešanja u pilot reaktoru bila je 750 o min⁻¹, dok je u industrijskom reaktoru brzina turbinske mešalice iznosila 400 o min⁻¹.

5.4.1. Pilot postrojenje

Pilot postrojenje sa šaržnim integralnim trofaznim reaktorom u kome su vršena ispitivanja shematski je prikazano na slici 5.20.



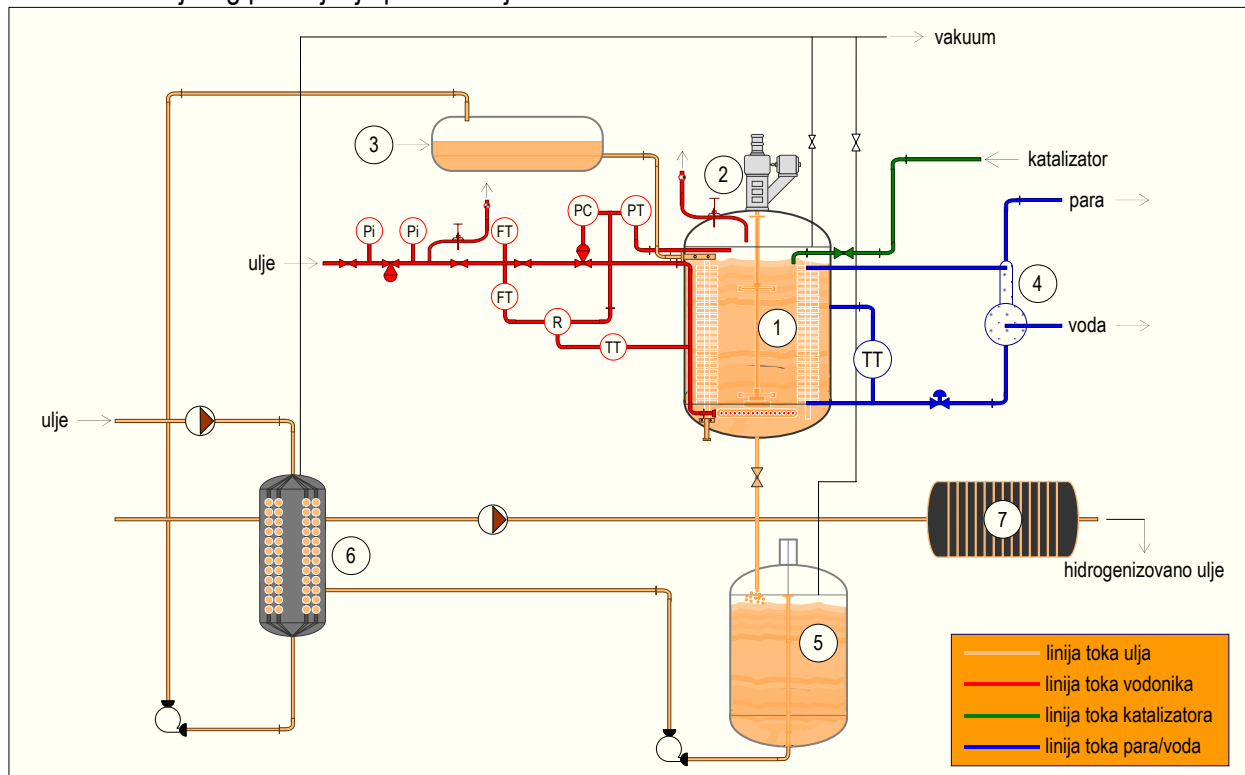
Slika 5.20. Shematski prikaz pilot postrojenja za hidrogenizaciju biljnih ulja: (1) reaktor, (2) slavina za uzorkovanje, (3) merać temperature, (4) merać pritiska, (5) vakuum pumpa, (6) četvorokraka slavina, (7) merać vakuuma, (8) merać protoka.

S obzirom da je predviđen rad sa suspenzijom konstrukcija reaktora⁷⁰ je izvedena tako da odgovara zahtevima ovog tipa reaktora. Reaktor je napravljen od metala sa dvostrukim zidovima što omogućava zagrevanje reakcionog sistema (pregrejana para) do postizanja radne temperature neophodne za aktivaciju katalizatora, tzv. temperature "paljenja", posle čega sistem ulazi u autotermni režim rada korišćenjem toplote koja se oslobađa u procesu. Da bi se ostvario izotermni način rada bilo je neophodno hladiti reaktor propuštanjem hladne vode (konstrukcija reaktora sa dvostrukim zidovima) kako bi se odvela toplota oslobođena za vreme odigravanja procesa hidrogenizacije.

⁷⁰ U reaktorima sa suspenzijom uvodi se čist gasoviti reaktant u vidu mehurova kroz tečnost koja sadrži čestice suspendovanog katalizatora.

5.4.2. Industrijsko postrojenje

Industrijski katalitički test je rađen u hidrirnici Fabrike ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbaš⁷¹. Principijelna shema industrijskog postrojenja prikazana je na slici 5.21.



Slika 5.21. Shematski prikaz industrijskog postrojenja za hidrogenizaciju biljnih ulja: (1) reaktor - hidrogenator, (2) turbinska mešalica, (3) merni rezervoar, (4) "flash" rezervoar, (5) rezervoar za ulje, (6) razmjenjivač toplote, (7) filter presa.

5.4.3. Aktivnost i selektivnost Ni/D katalizatora

Smanjenje jodnog broja⁷² (ΔJ_b) sa proteklom vremenom reakcije (Δt) pod zadatim uslovima odigravanja procesa hidrogenizacije ulja postignuto sa određenim katalizatorom uzeto je kao kriterijum za određivanje brzine hidrogenizacije (r) i meru aktivnosti katalizatora (A) (Poglavlje 6.3.1).

Ukupna konverzija ($X, \%$) izračunata je na osnovu izraza:

$$X(\%) = \frac{J_{b_{t=t_0}} - J_{b_{t=t_f}}}{J_{b_{t=t_0}}} \times 100 \quad (5.23)$$

u kome je: X (konverzija) - odnos veza koje su zasićene u reakciji hidrogenizacije u odnosu na ukupan broj nezasićenih dvostrukih veza; $J_{b_{t=t_0}}$ - početna vrednost jodnog broja (J_b polaznog - hehidrogenizovanog ulja; vreme reakcije (min): $t = 0$); $J_{b_{t=t_f}}$ - finalna vrednost jodnog broja (J_b parcijalno hidrogenizovanog ulja; vreme reakcije (min): $t = t_f$, gde je t_f - finalno vreme reakcije).

Selektivnost trien (L_n - linolenska) i dien (L - linolna) masnih kiselina (S_x , saturaciona)⁷³ izračunata je pri istoj konverziji (X) iz odnosa konstanti brzina reakcija na osnovu izraza datih jednačinama 5.24 i 5.25:

$$S_{L_n} = \frac{k_{L_n}}{k_L} \quad (5.24)$$

u kome je: S_{L_n} - linolenska selektivnost; k_{L_n} - konstanta brzine hidrogenizacije linolenske masne kiseline i k_L - konstanta brzine hidrogenizacije linolne masne kiseline.

⁷¹ Vodonik potreban za reakciju hidrogenizacije dobija se elektrolizom demineralizovane vode u rastvoru kalijum hidroksida. Hidrirnica u Fabrici ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbaš se stalno dograđivala i proširivala kako bi pratila savremena tehnološka rešenja u procesima hidrogenizacije biljnih ulja i sada kapacitet iznosi 450 Nm³ h⁻¹ vodonika i 225 Nm³ h⁻¹ kiseonika. Oprema za hidrogenizaciju jestivih ulja i linija za proizvodnju vodonika odnosno kiseonika predstavljaju savremena tehničko-tehnološka rešenja renomiranih firmi "Krupp", "Bamag" - Nemačka, "Tehmaš Export" - Rusija (elektroliza vode) i "Tehno-proces" - Niš.

⁷² Jodni broj (J_b) definiše ukupan broj nezasićenih veza u ugljovodoničnim lancima nezasićenih masnih kiselina i prirodno je da kao takav predstavlja meru konverzije u procesima hidrogenizacije biljnih ulja.

⁷³ Izrazi su izvedeni iz pretpostavljene uprošćene reakcione sheme: $L_n \xrightarrow{k_{L_n}} L \xrightarrow{k_L} O \xrightarrow{k_O} S$ u kojoj L_n , L , O i S predstavljaju koncentracije linolenske, linolne, oleinske i stearinske masne kiseline, dok k_{L_n} , k_L , i k_O označavaju konstante brzina hidrogenizacije linolenske, linolne i oleinske m.k.

$$S_L = \frac{k_L}{k_O} \quad (5.25)$$

u kome je: S_L - linolna selektivnost, k_L - konstanta brzine hidrogenizacije linolne masne kiseline i k_O - konstanta brzine hidrogenizacije oleinske masne kiseline.

Za određivanje *trans* selektivnosti (S_{trans}) upotrebljena je modifikovana definicija Coenen-a [73] koja se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$S_{trans} = \frac{\sum_{i=0}^{i=k} trans.}{Jb_{t=0} - Jb_{t=t_f}} \quad (5.26)$$

gde je: S_{trans} - *trans* selektivnost, i $\sum_{i=0}^{i=k} trans$ - ukupna količina *trans* m.k. u hidrogenizovanom ulju.

Redukovana⁷⁴ *trans* selektivnost obračunata je prema formuli:

$$R_{trans} (\%) = 1 - \frac{(\sum_{i=0}^{i=k} trans)_{kat}}{(\sum_{i=0}^{i=k} trans)_{kat,ref}} \cdot 100 \quad (5.27)$$

gde je: $(\sum_{i=0}^{i=k} trans)_{kat}$ - ukupna količina *trans* m.k. dobijena upotrebom katalizatora sa manjom S_{trans} ,

$(\sum_{i=0}^{i=k} trans)_{kat,ref}$ - ukupna količina *trans* m.k. proizvedena upotrebom referentnog katalizatora.

5.4.4. Primenjene metode za određivanje karakteristika polaznog - nehidrogenizovanog sojinog ulja i hidrogenizovanih proizvoda

1. Za ispitivanje katalitičkih svojstava sintetizovanih katalizatora upotrebljeno je rafinisano sojino ulje⁷⁵.
2. Sastav masnih kiselina i karakteristike polaznog - nehidrogenizovanog rafinisanog sojinog ulja dati su u tabeli 5.14.
3. Frakcije hidrogenizovanog ulja soje (proizvodi reakcije) uzimane su u izabranim intervalima vremena za svaki eksperiment u zavisnosti od pokazane aktivnosti analiziranog uzorka katalizatora.
4. Masne kiseline u polaznom sojinom ulju u svakoj uzetoj frakciji hidrogenizovanog ulja prevedene su u metil estre korišćenjem IUPAC metode II.D.19 [75].
5. Analiza polaznog ulja i hidrogenizovanih proizvoda vršena je gasno-hromatografskom (GC) metodom na gasnom hromatografu proizvodnje Shimadzu GC-9A; za analizu je upotrebljena kapilarna kolona tipa Agilent HP-88 (100 mx0,25 mm, 0,20 μ m-debljina filma); temperature FID (plameno-jonizacioni) detektora i injektora iznosile su 240°C, dok je temperatura kolone bila podešena na 185°C; količina injektovanog uzorka ulja za analizu: $2 \cdot 10^{-6}$ dm³; protok nosećeg gasa (He): 1,2 cm³ min⁻¹.
6. Ukupan sadržaj *trans* m.k. određivan je spektrofotometrijskom metodom na uređaju Perkin Elmer FT-IR Spectrometer 1725X [76].
7. Određivanje jodnog broja rađeno je po standardnoj proceduri ISO 3961 [77].
8. Sadržaj čvrstih masti određen je metodom pulsne NMR spektrofotometrije na uređaju NMR Minispec PC 20 prema standardnom postupku ISO 8292 [78].

⁷⁴ Za slučaj poređenja *trans* selektivnosti (S_{trans}) konkretnog uzorka u odnosu na referentni uzorak istog stepena konverzije [74].

⁷⁵ Kvalitet rafiniranih nehidrogenizovanih i parcijalno hidrogenizovanih biljnih ulja, kao i proizvoda na njihovoj osnovi (margarini) koji mora zadovoljiti zahteve propisane standardima kvaliteta dat je u Prilogu III (tabele P-III.5 - P-III.7).

Tabela 5.14. Sastav masnih kiselina i karakteristike rafinisanog nehidrogenizovanog biljnog ulja

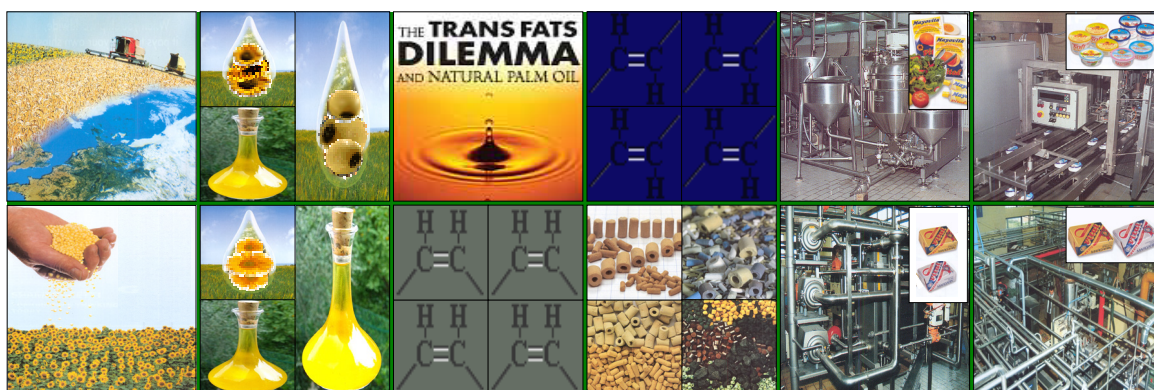
| Sojino ulje ^a ↓ | | | | | | | | | |
|--|-----------------|---------------------------|----------------|-----------------------|-----------------------------------|---|--------------|-------------------|--------------|
| Sastav masnih kiselina (mas.%) | | | | | | | | | |
| Miristinska | Palmitinska | Palmitoleinska | Stearinska | Oleinska | Linolna | Linolenska | Arahinska | Gadoleinska | Behenska |
| n-tetradekanska | n-heksadekanska | 9-heksadecenska | n-oktadekanska | 9-oktadecenska | cis,cis-9,12- -oktadekadienska | cis,cis,cis-9,12,15- -oktadekatrienska | n-eikosanska | 9-eikosenska | n-dokosanska |
| C14:0 | C16:0 | C16:1 | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 | C20:0 | C20:1 | C22:0 |
| 0,5 | 11,1 | 0,8 | 4,5 | 21,3 | 53,8 | 7,1 | 0,3 | 0,4 | 0,2 |
| ^a Srednja molekulska težina (obračun urađen na osnovu sastava masnih kiselina): 834,4 | | | | | | | | | |
| Sojino ulje ^a ↓ | | | | | | | | | |
| Karakteristike | | | | | | | | | |
| Jodni broj | | Saponifikacioni broj | | Neosapunjive materije | | Gustina | | Indeks refrakcije | |
| (gJ/100 g ⁻¹) | | (mg KOH g ⁻¹) | | (g kg ⁻¹) | | (g cm ⁻³) | | (20°C) | |
| 130,0 | | 189 | | ≤15 | | 0,919-0,925 | | 1,465-1,471 | |

Literatura

- [1] E. Gocheva, "Texturing of infusorial earths during their modification", Bulgarian Academy of Sciences, Communications of the Department of Chemistry, Vol. XIII, number 3, 343-356 (1980); "Текстуриране на кизелгура в процеса на модифицирането му", Известия по химия, Българска академия на науките, Том XIII, книга 3, 343-356 (1980).
- [2] D. Jovanović, R. Radović, Lj. Mareš, M. Stanković, B. Marković, "Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil", Catal. Today, 43(1-2), 21-28 (1998).
- [3] M.C. Kung, R.D. Gonzales, E.I. Ko, L.T. Thompson quest (Eds.), Preface: "Catalyst preparation", Catal. Today, 43(1-2), 1-2 (1998).
- [4] J.W. Geus, "Process for homogeneous deposition precipitation of metal compounds on support or carrier materials", U.S. Patent 4,113,658 (1978).
- [5] M.S. Spencer, "Fundamental Principles", in: M.V. Twigg (Ed.), Catalyst Handbook, 2nd edition, Manson Publishing, London, p. 38 (1996); ISBN 1 874545 36 7.
- [6] G. Horn, C.D. Frohning, "Supported catalysts and a process for their preparation", U.S. Patent 5,155,084 (1992).
- [7] C.M. Lok, G. Gray, S.D. Rogers, S. Bailey, "Hydrogenation catalysts", U.S. Patent 6,846,722 B2 (2005).
- [8] В.Н. Алексеев, Курс качественного химического полумикроанализа, издание четвертое, Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Москва (1962).
- [9] J.H. Canterford, "Magnesia-An important Industrial Mineral: A Review of Processing Options and Uses", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Gordon and Breach Science Publishers, Great Britain, Vol. 2, pp. 57-104 (1985); 07535-9632/85/0202-0057.
- [10] K. Hamano, Z. Nakagawa, H. Watanabe, "Effects of magnesium compound additives on sintering of magnesia, Sintering-Theory and Practice", in: D. Kolar, S. Pejovnik and M.M. Ristić (Eds.), Proceedings of the 5th International Round Table Conference on Sintering, Portorož, Yugoslavia, Material Science Monographs, Vol. 14, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, pp. 159-164 (1982).
- [11] N.R. Thompson, "Silver", in: J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (Eds.), Comprehensive Inorganic Chemistry, 1st edition (1973), Chapter 28, Pergamon Press Ltd., Oxford, pp. 79-128 (reprinted 1975).
- [12] R.H. Petrucci, W.S. Harwood, G.E. Herring, J. Madura (Eds.), "General Chemistry: Principles and Modern Applications", 9th edition, Prentice Hall (2006); ISBN-10: 0131493744; ISBN-13: 9780131493742.
- [13] L. Poyer, M. Fielder, H. Harrison, B.E. Bryant, "Disilver fluoride", in: T. Moeller (Ed.-in-chief), G.H. Cady, E.G. Rochow, H.F. Holtzclaw Jr., W.C. Schumb, J. Kleinberg, J.D. Scott (associate Eds.), Inorganic Syntheses, Vol. V, McGraw-Hill Book Company, Inc., 18-21 (1957).
- [14] E. Chuard, "Arch. Science Genève", 23(3), p. 550 (1890); M. Gröger, "Zeit. Anorg. Chem.", 24, p. 127 (1900); S.U. Pickering, "J. Chem. Soc.", 95, p. 1409 (1909), in: J.W. Mellor (Ed.), A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. III (Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Ba), Copper, Longmans Green and Co., London, pp. 1-294 (1923).
- [15] J.L. Lassaigne, "J. Chim. Méd.", 4, p. 312 (1848), in: J.W. Mellor (Ed.), A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. III (Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Ba), Copper, Longmans Green and Co., London, pp. 1-294 (1923).
- [16] J.A. van Dillen, J.W. Geus, L.A. Hermans, J. van der Meijden, "Production of Supported Copper and Nickel Catalysts by Deposition-Precipitation", in: G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (Eds.), Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis, London, 1976, The Chemical Society, pp. 677-685 (1977).
- [17] M. Montes, Ch. Penneman de Bosscheyde, B.K. Hodnett, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon, "Influence of metal-support interactions on the dispersion, distribution, reducibility and catalytic activity of Ni/SiO₂ catalysts", Appl. Catal., 12(4), 309-330 (1984).
- [18] J.T. Richardson, R.J. Dubus, "Preparation variables in nickel catalysts", J. Catal., 54(2), 207-218 (1978).
- [19] J.W. Geus, "Production and Thermal Pretreatment of Supported Catalysts", in: G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 16, Preparation of Catalysts III, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Proc. 3rd Int. Symp., Louvain-la-Neuve, Elsevier Amsterdam, pp. 1-33 (1983).
- [20] R.M. Mallya, A.R. Vasudeva Murthy, "Potentiometric studies of compositions of basic nickel salts", J. Indian Inst. Sci. 20(B), 62-66 (1961).
- [21] J. Kragten, "Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution", Ellis Horwood, New York, p. 437 (1978); Prentice Hall Europe p. 782 (1978), ISBN-10: 0853120846; ISBN-13: 978-0853120841.
- [22] R.K. Iler, "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates", Cornell University Press, Ithaca, New York (1955).

- [23] L.A.M. Hermans, J.W. Geus, "Interaction of Nickel Ions with Silica Supports during Deposition-Precipitation", in: B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet (Eds), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 3, Preparation of Catalysts II, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Proc. 2nd Int. Symp., Louvain-la-Neuve, Elsevier Amsterdam, pp. 113-130 (1979).
- [24] K.P. de Jong, "Deposition precipitation onto pre-shaped carrier bodies. Possibilities and limitations", in: G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange, B. Delmon (Eds), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 63, Preparation of Catalysts V, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Proc. 5th Int. Symp., Louvain-la-Neuve, Elsevier Amsterdam, pp. 19-36 (1991).
- [25] P. Burattin, M. Che, C. Louis, "Molecular Approach to the Mechanism of Deposition-Precipitation of the Ni(II) Phase on Silica", J. Phys. Chem. B, 102(15), 2722-2732, (1998).
- [26] P. Burattin, M. Che, C. Louis, "Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition-Precipitation: Influence of the Reduction Conditions and Mechanism of Formation of Metal Particles", J. Phys. Chem. B, 104(45), 10482-10489 (2000).
- [27] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, "Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts", J. Catal., 45(1), 41-53 (1976).
- [28] M. Montes, J-B. Soupart, M. de Saedeleer, B.K. Hodnett, B. Delmon, "Influence of metal-support interactions on the stability of Ni/SiO₂ catalysts during cyclic oxidation-reduction treatments", J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 80, 3209-3220 (1984); doi: 10.1039/F19848003209.
- [29] S. Mendioroz Echeverria, V. Muñoz Andres, "Effect of the method of preparation on the activity of nickel-Kieselguhr catalyst for vegetable oil hydrogenation", Appl. Catal., 66(1), 73-90 (1990).
- [30] B.K. Min, A.K. Santra, D.W. Goodman, "Understanding silica-supported metal catalysts: Pd/silica as a case study", Catal. Today, 85(2-4), 113-124 (2003).
- [31] S.A. Stevenson, R.T.K. Baker, J.A. Dumesic, E. Ruckenstein (Eds.), "Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering, and Redispersion", Catalysis Series, Van Nostrand Reinhold, New York (1987).
- [32] A.Yu. Stakheev, L.M. Kustov, "Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s", Appl. Catal., A: General, 188(1-2), 3-35 (1999).
- [33] Ž. Čupić, D. Jovanović, J. Krstić, N. Vukelić, Z. Nedić, "Non-isothermal kinetic characterisation of a gas-solid reaction by TG analysis", J. Serb. Chem. Soc., 70(11), 1301-1311 (2005).
- [34] M.P. Gonzáles-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, C. Gonzáles-Ortiz de Elguea, J.R. Gonzáles-Velasco, "Effect of thermal treatments on surface chemical distribution and catalyst activity in nickel on silica systems", J. Mol. Catal. A: Chemical, 120(1-3), 185-196 (1997).
- [35] Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, "Preparation Chemistry of Precipitated Ni-SiO₂ Catalysts for Enantioselective Hydrogenation", J. Catal., 96(2), 429-438 (1985).
- [36] G.P. Babu, K.D. Ghuge, S.V. Rammohan, V. Krishnan, A.N. Bhat, "Characterization of silica supported Ni and Mg basic carbonate catalyst precursors", Catal. Lett., 15(1-2), 95-103 (1992).
- [37] K.D. Ghuge, A.N. Bhat, G.P. Babu, "Identification of nickel species and their interaction with the support in Ni-silica catalyst precursor", Appl. Catal. A: General, 103(2), 183-204 (1993).
- [38] A. Gil, A. Diaz, L.M. Gandia, M. Montes, "Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts", Appl. Catal., A: General, 109(2), 167-179 (1994).
- [39] K. Hayek, R. Kramer, Z. Paál, "Metal-support boundary sites in catalysis", Appl. Catal., A: General, 162(1-2), 1-15 (1997).
- [40] G. Wendt, H. Siegel, W. Schmitz, "Studies on Nickel Oxide Mixed Catalysts (X) Thermoanalytical Investigations on NiO/SiO₂ Catalysts and Nickel Layer-silicates", Cryst. Res. Technol., 17(11), 1435-1441 (1982).
- [41] J.W.E. Coenen, "Rediction of silica-supported nickel catalysts", in: B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet (Eds), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 3, Preparation of Catalysts II, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Proc. 2nd Int. Symp., Louvain-la-Neuve, Elsevier Amsterdam, pp. 89-111 (1979).
- [42] G.A. Martin, B. Imelik, M. Prettre, "Number of states of hydrogen chemisorbed onto various nickel-silica catalysts studied in relation to catalyst preparation methods and morphology", J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 66(10), 1682-1690 (1969).
- [43] H. Schaper, E.B.M. Doesburg, J.M.C. Quartel, L.L. van Reijen, "Synthesis of methanation catalysts by deposition-precipitation", in: G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Eds), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 16, Preparation of Catalysts III, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Proc. 3rd Int. Symp., Louvain-la-Neuve, Elsevier Amsterdam, pp. 301-309 (1983).
- [44] G.C.A. Schuit, L.L. van Reijen, "The Structure and Activity of Metal-on-Silica Catalysts", in: D.D. Eley, W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, P.B. Weisz (Eds), Adv. Catal., Vol. X, Academic Press Inc Elsevier Science, 242-317 (1958).
- [45] R. van Hardeveld, F. Hartog, "Influence of Metal Particle Size in Nickel-on-Aerosil Catalysts on Surface Site Distribution, Catalytic Activity, and Selectivity", in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds), Adv. Catal., Vol. 22, Academic Press, New York, 75-113 (1972).
- [46] R. Burch, A.R. Flambard, "Preparation of titania-supported catalysts by ion exchange, impregnation and homogeneous precipitation", in: G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Eds), Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 16, Preparation of Catalysts III, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Proc. 3rd Int. Symp., Louvain-la-Neuve, Elsevier Amsterdam, pp. 311-322 (1983).
- [47] R. Montarnal, Proc. 1st Int. Symp. Brussels (Solvay Research Centre), General Discussion, p.471 (1975); J.P. Boitiaux, G. Martino, R. Montarnal, "Kinetic expression for paraffin hydrogenolysis on metals", C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 280(24), 1451-1454 (1975); J.P. Boitiaux, G. Martino, R. Montarnal, "Effect of hydrogen pressure on hydrogenolysis characteristics", C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 281(13), 483-485 (1975).
- [48] A.R. Flambard, Ph.D. thesis, Univ. Reading (1982); R. Burch, A.R. Flambard, "Support effects in nickel catalysts", J. Catal., 85(1), 16-24 (1984); doi: 10.16/0021-9517(84)90105-2; .
- [49] J.J.B. van Eijk van Voorthuysen, P. Franzen, "Structure and properties of compounds formed during the preparation of nickel-on-silica catalysts", Rec. Trav. Chim., 70, 793-812 (1951); A preliminary communication on this subject was given by the same authors in Rec. Trav. Chim., 69, 666 (1950).

- [50] P. Burattin, M. Che, C. Louis, "Metal Particle Size in Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition-Precipitation: Influence of the Nature of the Ni(II) Phase and of Its Interaction with the Support", *J. Phys. Chem. B*, 103(30), 6171-6178 (1999).
- [51] S. Uchiyama, Y. Obayashi, T. Hayasaka, N. Kawata, "Characterization of coprecipitated nickel catalysts: Comparison of NiO/SiO₂ and NiO/TiO₂ catalysts", *Appl. Catal.*, 47(1), 155-163 (1989).
- [52] M.A. Keane, P.M. Patterson, "Compensation behaviour in the hydrogenation of benzene, toluene and o-xylene over Ni/SiO₂. Determination of true activation energies", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92(8), 1413-1421 (1996); doi: 10.1039/FT9969201413.
- [53] M.A. Keane, "The role of catalyst activation in the enantioselective hydrogenation of methyl acetoacetate over silica-supported nickel catalysts", *Can. J. Chem.*, 72(2), 372-381 (1994).
- [54] P. Turlier, H. Praliaud, P. Moral, G.A. Martin, J.A. Dalmon, "Influence of the nature of the support on the reducibility and catalytic properties of nickel: evidence for a new type of metal support interaction", *Appl. Catal.*, 19(2), 287-300 (1985).
- [55] M.J.F.M. Verhaak, A.J. van Dillen, J.W. Geus, "Measuring the acid-base properties of supported nickel catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia", *Appl. Catal., A: General*, 105(2), 251-269 (1993).
- [56] M.P. González-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, C. González-Ortiz de Elguea, J.A. Delgado, J.R. González-Velasco, "Nickel on silica systems. Surface features and their relationship with support, preparation procedure and nickel content", *Appl. Catal., A: General*, 162(1-2), 269-280 (1997).
- [57] G.A. Martin, C. Mirodatos, H. Praliaud, "Chemistry of silica-supported catalysts: preparation activation and reduction", *Appl. Catal.*, 1(6), 367-382 (1981).
- [58] D.L. Bhering, M. Nele, J.C. Pinto, V.M.M. Salim, "Preparation of high loading silica-supported nickel catalyst: analysis of the reduction step", *Appl. Catal., A: General*, 234(1-2), 55-64 (2002).
- [59] M.M. Selim, I.H.A. El-Maksoud, "Spectroscopic and catalytic characterization of Ni nano-size catalyst for edible oil hydrogenation", *Microporous Mesoporous Mater.*, 85(3), 273-278 (2005).
- [60] D. Jovanović, A. Žujić, B. Marković, M. Stanković, N. Jovanović, T. Novaković, "Sinteza niklovog hidrogenizacionog katalizatora i provera njegove aktivnosti", 37. Savetovanje - Proizvodnja i prerada uljarica, Zbornik radova, Budva, 169-178, (1996).
- [61] J.W.E. Coenen, "Characterization of the Standard Nickel/Silica Catalyst EuroNi-1. II. Chemical Aspects: Precipitation, Reduction and Chemical Analysis", *Appl. Catal.*, 54(1), 65-78 (1989).
- [62] G. Pina, C. Louis, M.A. Keane, "Nickel particle size effects in catalytic hydrogenation and hydrodechlorination: phenolic transformations over nickel/silica", *Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP)*, 5(9), 1924-1931 (2003); doi: 10.1039/b212407f.
- [63] JCPDS-ICDD, PCPDFWIN, Version 2.2 (2001).
- [64] V. Petkov, N. Bakaltchev, "FIT, a computer program for decomposition of powder diffraction patterns and profile analysis of pair correlation functions", *J. Appl. Cryst.*, 23, Part 2, 138-140 (1990); doi: 10.1107/S002188988901410X.
- [65] F. Zhang, S-W. Chan, J.E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson, I.P. Herman, "Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis", *Appl. Phys. Lett., Nanoscale science and design*, 80(1), 127-129 (2002); doi: 10.1063/1.1430502.
- [66] J-S. Jung, W-S. Chae, R.A. McIntyre, C.T. Seip, J.B. Wiley, C.J. O'Connor, "Preparation and characterization of Ni nanoparticles in an MCM mesoporous material", *Mater. Res. Bull.*, 34(9), 1353-1360 (1999).
- [67] A. Sárkány, Zs. Révay, "Some features of acetylene and 1,3-butadiene hydrogenation on Ag/SiO₂ and Ag/TiO₂ catalysts", *Appl. Catal., A: General*, 243(2), 347-355 (2003).
- [68] D.G. Mustard, C.H. Bartholomew, "Determination of Metal Crystallite Size and Morphology in Supported Nickel Catalysts", *J. Catal.*, 67(1), 186-206 (1981).
- [69] P.W.J.G. Wijnen, F.B.M. van Zon, D.C. Koningsberger, "Determination of Metal Particle Size in Partly Reduced Ni Catalysts by Hydrogen/Oxygen Chemisorption and EXAFS", *J. Catal.*, 114(2), 463-468 (1988).
- [70] R.W. Joyner, J.B. Pendry, "A method of estimating the minimum amount of material required to poison or promote a supported metal catalysts", *Catal. Lett.*, 1(1-3), 1-5 (1988).
- [71] J.R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, London (1975).
- [72] D.A.M. Monti, A. Baiker, "Temperature-Programmed Reduction. Parametric Sensitivity and Estimation of Kinetic Parameters", *J. Catal.*, 83(2), 323-335 (1983).
- [73] J.W.E. Coenen, "Hydrogenation of Edible Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53(6), 382-389 (1976).
- [74] Ž. Vrbaški, "Izomerizacija", Studija: Razvoj tehnologije ulja, Prilog 2, str. 697-710 (dokumentacija Fabrike ulja i biljnih masti A.D. "Vital" - Vrbas).
- [75] International Union of Pure and Applied Chemists (IUPAC), "Standard Methods for the Analysis of Oils and Derivatives", Pergamon, Oxford, Part I (Section 1 and 22), 6th edn (1979).
- [76] R.R. Allen, "A rapid method for the determination of trans unsaturation in fats and derivatives", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 46(10), 552-553 (1969).
- [77] International Organization for Standardization, Animal and vegetable fats and oils: "Determination of iodine value - ISO 3961 : 1996, TC 34/SC 11, ICS 67.200.10".
- [78] International Organization for Standardization, Animal and vegetable fats and oils: "Determination of solid fat content-pulsed nuclear magnetic resonance method - ISO 8292 : 1991".



DEO III REZULTATI I DISKUSIJA

6. REZULTATI I DISKUSIJA

6.1. Rezultati ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika dijatomitnog nosača

6.1.1. Hemijski sastav dijatomitnog nosača

Metodama kvantitativne hemijske analize (Poglavlje 5.3) određen je hemijski sastav dijatomitnog nosača (D) prikazan u tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Hemijski sastav dijatomitnog nosača (D)^a

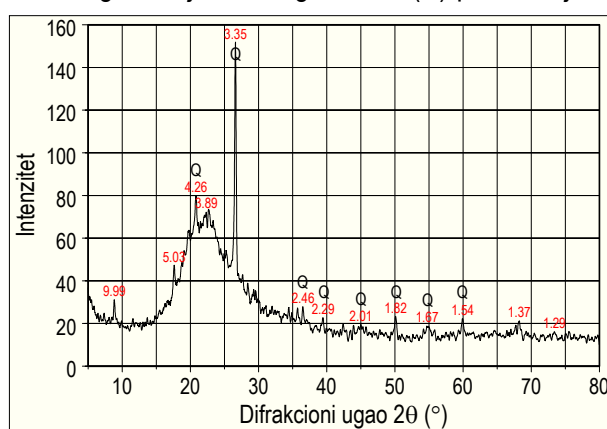
| Oksidi (mas.%) | | | | | | | | | Elementi (mas.%) | | | | | | | |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|---------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | Oksidi ^b | Si | Al | Fe | Ca | Mg | Ti | Na | K |
| 93,07 | 3,87 | 0,56 | 0,59 | 0,08 | 0,22 | 0,05 | 0,56 | 1,00 | 43,51 | 2,05 | 0,39 | 0,42 | 0,05 | 0,13 | 0,04 | 0,46 |

^a Sastav aktiviranog - hemijski i termički obrađenog dijatomitnog nosača; ^b Oksidi u tragovima.

6.1.2. Rezultati spektroskopskih ispitivanja dijatomitnog nosača

6.1.2.1. Rendgenostrukturalna ispitivanja (XRD)

Difraktogram dijatomitnog nosača (D) prikazan je na slici 6.1. Difrakciona slika u kojoj nema oštih signala



Slika 6.1. XRD difraktogram dijatomitnog nosača (D).

jakog intenziteta upućuje na amorfni karakter nosača. Složena, široka traka superponiranih pikova srednje jačine u području difrakcionog ugla $15^\circ < 2\theta < 35^\circ$ sa maksimumom na 3,89 Å (centar) pokazuje da nosač sadrži veću količinu amorfne SiO₂ materije (JCPDS 03-0444). Signali na položajima 3,35 Å ($2\theta = 26,6^\circ$; najjači signal u XRD spektru) 4,26, 2,46, 2,29, 2,01, 1,82, 1,67, i 1, 54 Å pripadaju kristalnoj strukturi SiO₂ (kvarc Q) (JCPDS 46-1045).

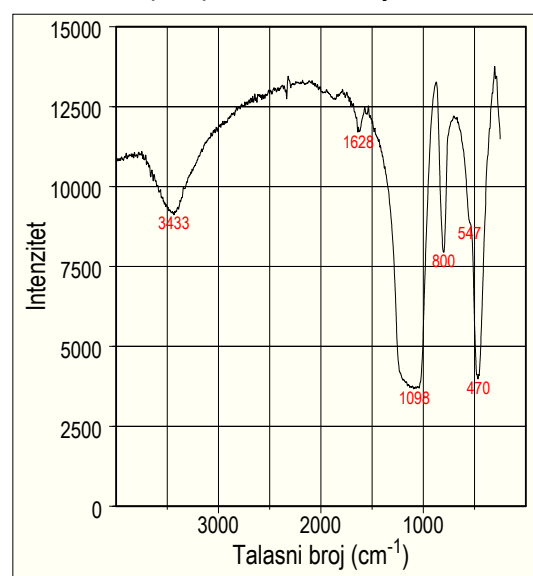
Difrakcioni pikovi slabog intenziteta na vredostima difrakcionih uglova $2\theta < 20^\circ$ sa maksimumima na položajima 5,03 Å ($2\theta = 17,6^\circ$) i 9,99 Å ($2\theta = 8,8^\circ$) mogu pripadati silikatima liskunske grupe (tinjci).

6.1.2.2. Infracrvena spektroskopija (IR)

IR spektar dijatomitnog nosača prikazan je na slici 6.2. Spektar sadrži apsorpcione trake koje karakterišu hidratizirani opalski silicijum dioksid (SiO₂). Jaka i široka, složena traka oko 1000 cm⁻¹ (centar 1098 cm⁻¹) sadrži dva modaliteta, simetrične istežuće valentne vibracije -Si-O-Si- veze (950 cm⁻¹) i anti-simetrične valentne vibracije veze -Si-O-Si-, ($\nu_{\text{asim}} \text{Si-O-Si}$) normalne bisektoru ugla u ravni -Si-O-Si- veze (1050 cm⁻¹).

Apsorpciona IR traka srednjeg intenziteta na 800 cm⁻¹ (centar) pripada simetričnim valentnim vibracijama veze -Si-O-Si- ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$) vertikalnim -Si-O-Si- ravni. Veoma intenzivna IR traka na 470 cm⁻¹ ukazuje na deformacione simetrične vibracije veze -Si-O-Si- paralelne bisektoru -Si-O-Si- ugla. Ove tri apsorpcione IR trake su najjače u spektru dijatomitnog nosača.

Široka traka srednjeg intenziteta u oblasti 3700-3200 cm⁻¹ (centar: 3433 cm⁻¹) sa istovremenim prisustvom slabe apsorpcione trake na 1628 cm⁻¹ pripada deformacionim vibracijama molekula vode ($\sigma_{\text{deform}} \text{H-O-H}$) [1, 2] vezanih za površinu dijatomitnog nosača (fizisorbovana¹, okludovana ili kristalna voda).



Slika 6.2. IR spektar dijatomitnog nosača (D).

¹ IR spektroskopska proučavanja poroznih SiO₂ materijala su pokazala da se površinske silanolne grupe javljaju u potpuno odvojenim oblastima spektra na talasnim brojevima oko 3750 cm⁻¹ (2.66 μm), 3650 cm⁻¹ (2.74 μm), 3500 cm⁻¹ (2.86 μm) i 1640 cm⁻¹ (6.1 μm). Uprkos različitim interpretacijama IR spektara ovakvih sistema, opšte je prihvaćeno da se apsorpcione trake u oblasti 3750-3650 cm⁻¹ javljaju usled postojanja površinskih hidroksilnih grupa, a da je njihova pojava na 3500 i 1640 cm⁻¹ rezultat fizisorpcije molekula vode zadržanih na površini vodoničnom vezom, što izaziva proširenje apsorpcione trake na 3500 cm⁻¹ i pojačanje intenziteta trake na 1640 cm⁻¹, kao i njihovo pomeranje prema nižim frekvencijama [2].

6.1.3. Rezultati ispitivanja teksturalnih karakteristika dijamitnog nosača

6.1.3.1. Hg-porozimetrija

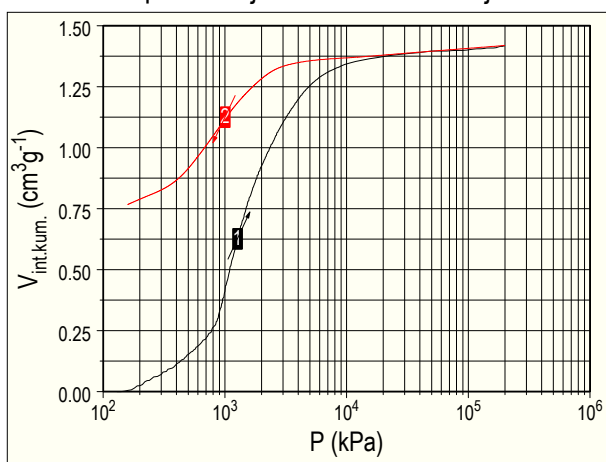
Ispitani su osnovni parametri koji karakterišu poroznu strukturu čvrstih materijala metodama opisanim u Poglavlju 5.3. Rezultati ispitivanja teksturalnih karakteristika dijamitnog nosača (D) prikazani su u tabeli 6.2 i na slikama 6.3-6.6.

Tabela 6.2. Osnovni parametri porozne strukture dijamitnog nosača (D) (Hg-porozimetrija)^a

| $V_{\text{int.kum.}}$ (cm^3g^{-1}) | V_{makro}^b (cm^3g^{-1}) | V_{mezo} (cm^3g^{-1}) | $S_{\text{Hg kum.}}^c$ (m^2g^{-1}) | \bar{d}_{pora}^d (nm) | ρ_s | ρ_p | P (vol.%) |
|---|--|---|---|-----------------------------------|-----------------------|----------|--------------|
| | | | | | (g cm^{-3}) | | |
| 1,447 | 1,354 | 0,093 | 18,95 | 1534 | 2,2138 | 0,49 | 77,87 |

^a Teksturalne karakteristike obračunate su korišćenjem softvera Milestone 200 Fisons (Carlo Erba); ^b Pore > 50 nm; ^c Pretpostavljen cilindrični model pora; ^d Srednji prečnik pora.

Na slici 6.3 predstavljene su krive intruzije i ekstruzije dijamitnog nosača (D) dobijene porozimetrijskim

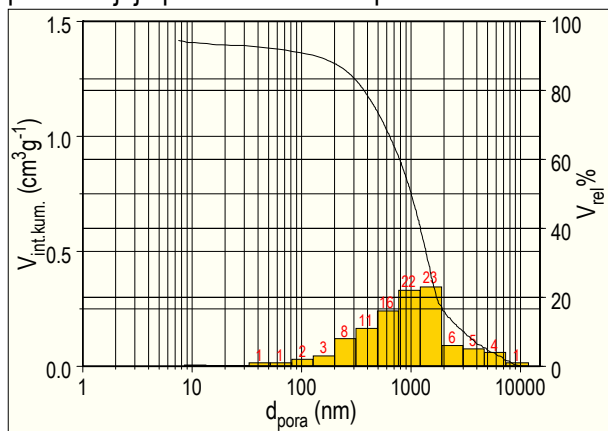


Slika 6.3. Krive intruzije 1 i ekstruzije 2 dijamitnog nosača (D).

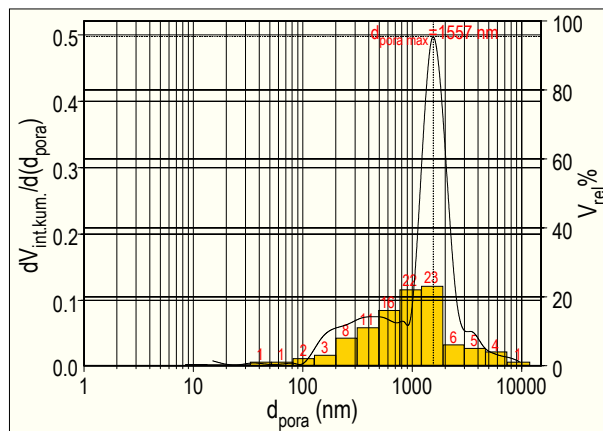
merenjem. Kriva intruzije ima oblik koji karakteriše materijale sa relativno krupnim česticama. Na krivoj se javljaju tri nagiba (oblast niskih, srednjih i visokih pritiska) različitih strmina. Nagib na delu krive u oblasti pritiska $P < 1 \times 10^3$ kPa odgovara penetraciji žive u međučestične šupljine koje su formirane u okolini tačaka dodira čestica nosača (interčestična poroznost). Strmiji nagib krive na pritisima većim od 1×10^3 kPa indikativan je za utiskivanje Hg u pore na unutrašnjoj površini zrna nosača (intračestična poroznost). Blagi nagib na intruzionoj krivoj u delu visokih pritiska ($P > 6 \times 10^3$ kPa) može biti rezultat kako utiskivanja žive u mezopore, isto tako i njene kompresibilnosti na višim radnim pritisima. Kriva

ekstruzije ne daje informaciju na osnovu koje bi se doneo zaključak o obliku pora budući da histerezis ne pripada nijednom od tipičnih za identifikaciju oblika pora [3].

Slike 6.4 i 6.5 prikazuju raspodelu zapremine pora u integralnom i diferencijalnom obliku. Dobijeni rezultati pokazuju da nosač ima makroporoznu strukturu sa malim udelom mezopora. Vrednosti za \bar{d}_{pora} i $d_{\text{pora max}}$ malo odstupaju (tabela 6.2 i slika 6.5), što ukazuje na homogenost strukture pora. Najzastupljenija klasa pora je u oblasti prečnika pora 1365-2189 nm (23 vol.%), od čega gotovo 4/5 zapremine pora (79 vol.%) predstavljaju pore sa veličinom prečnika od 200 do 2189 nm.



Slika 6.4. RZP dijamitnog nosača (D): intruziona kumulativna i relativna zapremina pora.



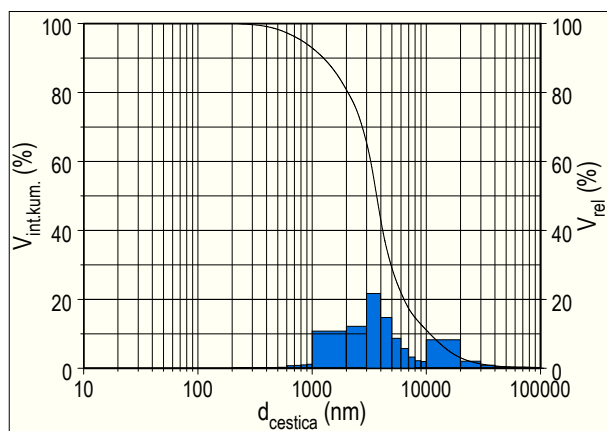
Slika 6.5. RZP dijamitnog nosača (D): diferencijalna kriva.

Raspodela veličine čestica određena metodom Hg-porozimetrije^{2,3} [4] prikazana je na slici 6.6. Dobijeni rezultati pokazuju da se $\approx 2/3$ zapremine pora nalazi u česticama prečnika 800-4300 nm (0,8-4,3 μm).

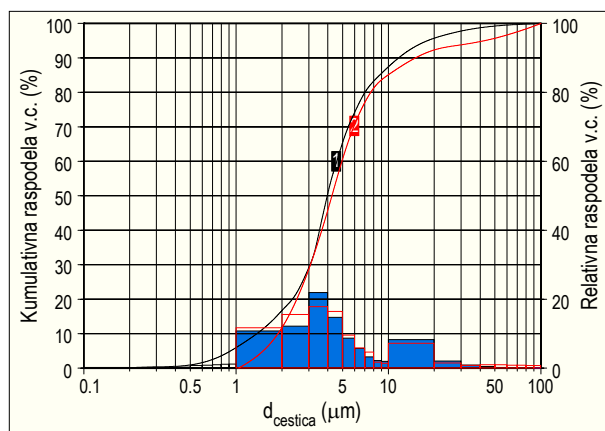
² Opšti rezultat Mayer-Stowe teorije koja se često upotrebljava za predviđanje granulometrijskih rezultata praškastih materijala dobijenih MIP (skraćenica od engleskog izraza Mercury Intrusion Porosimetry) analizom je postojanje indirektno proporcionalnosti između veličine čestice i pritiska utiskivanja žive.

³ Raspodela veličine čestica određena je korišćenjem programskog paketa Milestone 200, Fisons (Carlo Erba).

Provera tačnosti rezultata granulometrijskog sastava dijatomitnog nosača dobijenog Hg-porozimetrijskim merenjima izvršena je upoređivanjem sa rezultatima LALS metode (Poglavlje 5.1.2, slika 5.8, uzorak AD-3). Rezultati uporednih analiza određivanja granulometrijskog sastava dijatomitnog nosača prikazani su na slici 6.7 i u tabeli 6.3.



Slika 6.6. Kumulativna i relativna raspodela veličine čestica dijatomitnog nosača (D).



Slika 6.7. Raspodela veličine čestica nosača (D): 1 Hg-porozimetrija; 2 LALS.

U oblastima preovlađujućih frakcija (veličine čestica 1-5 i 5-10 μm) postoji veoma dobra saglasnost rezultata ispitivanja granulometrijskog sastava laserskom i porozimetrijskom tehnikom. Veće odstupanje podataka za ispitivanu oblast 1-100 μm je zabeleženo kod najkrupnije frakcije (50-100 μm), što može biti rezultat slabije osetljivosti Hg-porozimetrije u granulometrijskim određivanjima krupnijih čestica.

| Metoda | Relativna raspodela veličina čestica (%) | | | |
|-------------------------------|--|-------|-------|--------|
| | Veličina čestica (μm) | | | |
| | 1-5 | 5-10 | 10-50 | 50-100 |
| Hg-porozimetrija ^a | 63,26 | 23,38 | 12,61 | 0,75 |
| Laserska difrakcija (LALS) | 61,67 | 23,44 | 10,55 | 4,34 |

^a Normalizovane vrednosti za oblast 1-100 μm .

6.1.3.2. N₂-fizisorpcija

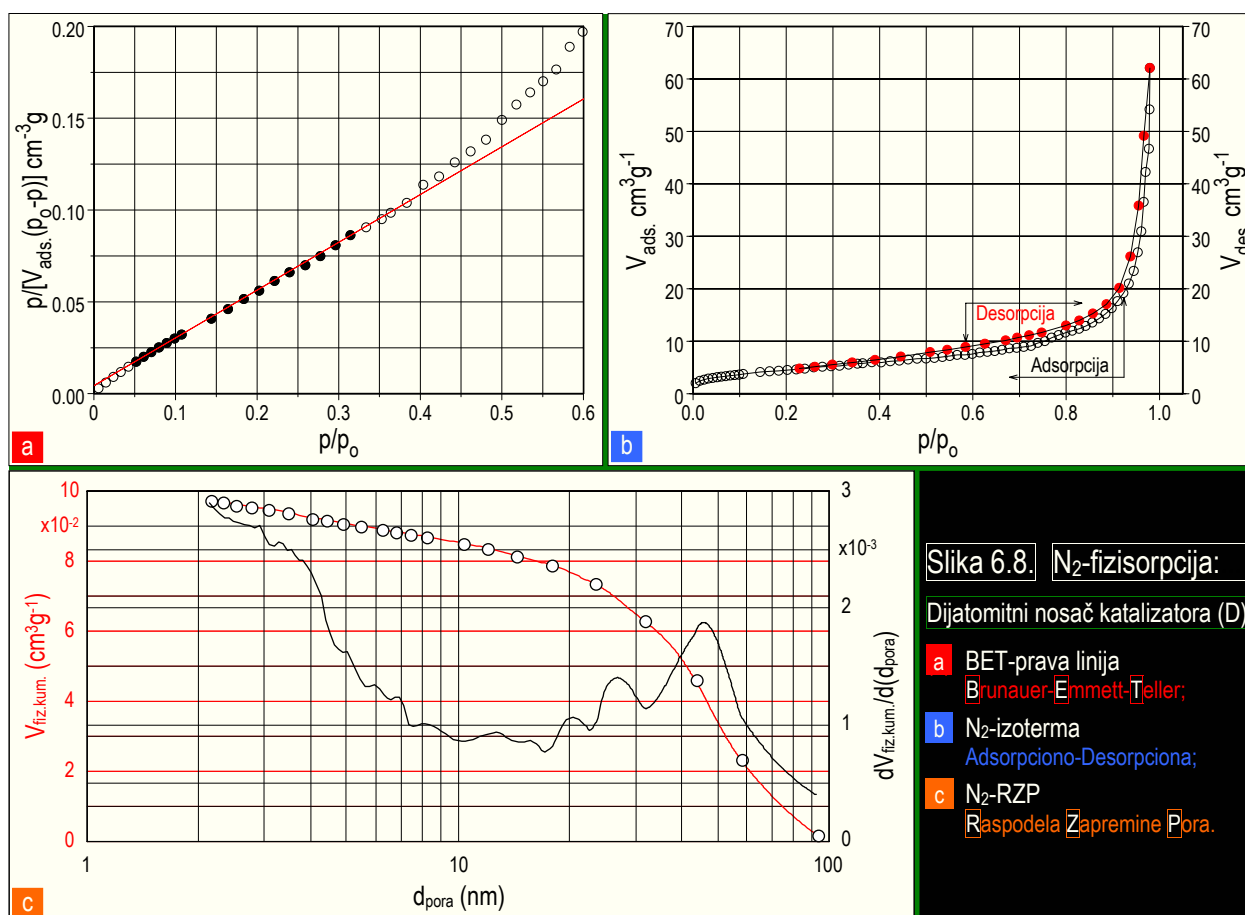
Rezultati N₂-fizisorpcionih merenja prikazani su u tabeli 6.4. Dobijeni rezultati ukazuju na nehomogenost mezopora (značajno odstupanje vrednosti za $d_{\text{pora max}}$ i \bar{d}_{pora}) i praktično zanemarljiv udeo mikropora.

| $V_{\text{fiz.kum.}}$ (cm^3g^{-1}) | V_{mezo}^b (cm^3g^{-1}) | V_{mikro}^c (cm^3g^{-1}) | $d_{\text{pora max}}$ (nm) | \bar{d}_{pora} (nm) | V_{mono}^d (cm^3g^{-1}) | S_{BET} (m^2g^{-1}) |
|---|---|--|-------------------------------|---------------------------------|---|---|
| 0,106 | 0,101 | 0,005 | 2,3 | 42,9 | 3,832 | 20,43 |

^a Teksturalne karakteristike dobijene iz izoterme azota na -196°C obračunate upotrebom programskog paketa ADP Thermo-Finnigan; ^b 50 nm > pore > 2nm; ^c Pore < 2nm; ^d Zapremina monosloja.

Specifična površina nosača izračunata je iz pravolinijskog dela BET izoterme (slika 6.8a) [5, 6]. Izoterma adsorpcije dijatomitnog nosača (slika 6.8b) prema IUPAC-ovoj klasifikaciji slična je tipu II i karakteristična je za makroporozne materijale. S druge strane, adsorpciono-desorpciona izoterma dijatomitnog nosača pokazuje histerezis sa petljom koja ne pripada nijednom od četiri tipa IUPAC-ove klasifikacije, već podseća na kombinaciju H3 i H4 histerezisa svojstvenih materijalima koji sadrže agregate ili aglomerate čestica sa uskim, otvorenim porama jednakih (tip H4) ili nejednakih (tip H3) veličina i oblika.

N₂-RZP obračunata iz desorpcione grane izoterme azota na -196°C prikazana je (slika 6.8c). Kao što je poznato, ovakav obračun dimenzija pora daje informaciju vezanu za dimenzije pora na njihovom ulazu (otvor ili "usta" pore). Informacija je veoma važna sa stanovišta aktivnosti katalizatora s obzirom da je transport reaktanata do aktivnih centara na unutrašnjoj površini katalizatora uslovljen veličinom njegovih pora koja je dirigovana poroznom strukturom nosača.



Za obračun RZP je korišćena metoda Barrett-Joiner-Halenda - BJH [7] (ASTM D 4641/87) sa standardnom izotermom de Boer [8]. Ova metoda je zasnovana na jednostavnom makroskopskom opisu kapilarne kondenzacije za mezoporožne materijale [9]. U oblasti mezo- i mikropora nosač karakteriše polidisperzna raspodela pora sa srednjim prečnikom pora 42,9 nm (tabela 6.4).

Hg-porozimetrija predstavlja standardnu tehniku (ASTM D 4284/83) za ispitivanje teksture makroporožnih materijala (veličine pora do 15000 nm), s druge strane adsorpciona vakuumska tehnika (N₂-fizisorpcija) je najčešće primenjena tehnika za ispitivanje teksture mezoporožnih materijala; obe tehnike imaju zajedničku oblast (mezopore od 7,5 do 50 nm) koja je merodavna za poređenje rezultata ukoliko je izabran isti model pora. Poređenje rezultata koji karakterišu poroznu strukturu dijatomitnog nosača u zajedničkoj oblasti za Hg-porozimetriju i N₂-fizisorpciju dato je u tabeli 6.5.

Tabela 6.5. Rezultati Hg-porozimetrije i N₂-fizisorpcije - uporedna analiza za oblast pora $7,5 \leq d_{\text{mezo}} \text{ (nm)} \leq 50$

| Metoda | V_{mezo} (cm ³ g ⁻¹) | S_{mezo} (m ² g ⁻¹) | \bar{d}_{mezo}^a (nm) |
|---|---|--|-----------------------------------|
| Hg porozimetrija (visoki pritisak) | 0,093 | 11,42 | 32,6 |
| N ₂ fizisorpcija (vakuumska tehnika) | 0,101 | 12,63 | 32,0 |

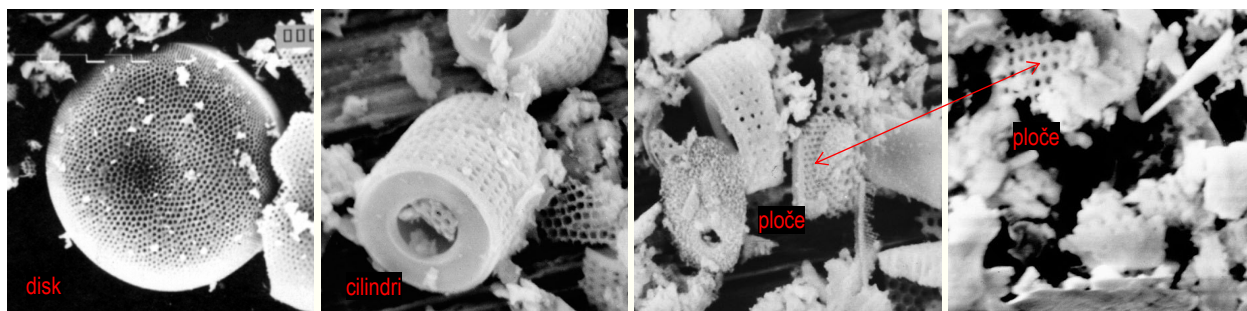
^a \bar{d}_{mezo} , obračunat je za model cilindričnih pora: $\bar{d}_{\text{mezo}} = 4V_{\text{mezo}}/S_{\text{mezo}}$; $S_{\text{mezo}} = \pi\bar{d}_{\text{mezo}}L$; $V_{\text{mezo}} = \pi(\bar{d}_{\text{mezo}})^2L/4$.

Za izabrani model pora (pravilni cilindri) postoji veoma dobro slaganje rezultata, što potvrđuje da je izbor za referentnu krivu debljine sloja adsorbovanog azota, uglova kvašenja žive θ , i azota γ bio ispravan, kao i da efekat kompresibilnosti nosača (D) nije registrovan (slika 6.3).

Rezultati ispitivanja porozne strukture dijatomitnog nosača (D) su pokazali da po svojoj makroporožnoj strukturi i dobroj poroznosti nosač odgovara za dobijanje Ni/SiO₂ hidrogenizacionih katalizatora.

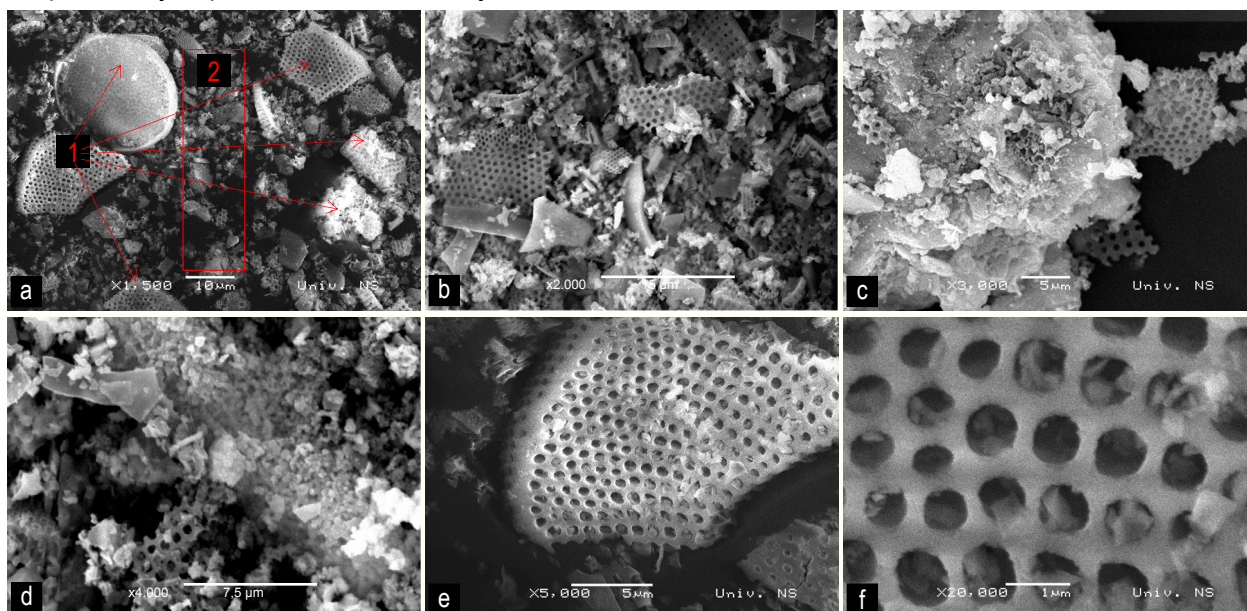
6.1.4. Rezultati ispitivanja dijatomitnog nosača SEM/EDS tehnikom

Morfologija površine dijatomitnog nosača prikazana je na slikama 6.9 i 6.10 (SEM). Dijatomitni nosač je heterogene strukture i sadrži različite mikrokonstituente (svetli i tamni domeni). Mikrostruktura nosača sadrži primarnu SiO₂ fazu (1) - dijatomejski silicijum dioksid (slika 6.9, disk, cilindar, ploča) i sekundarnu fazu (2) - materijal neorganskog porekla (slika 6.10a).



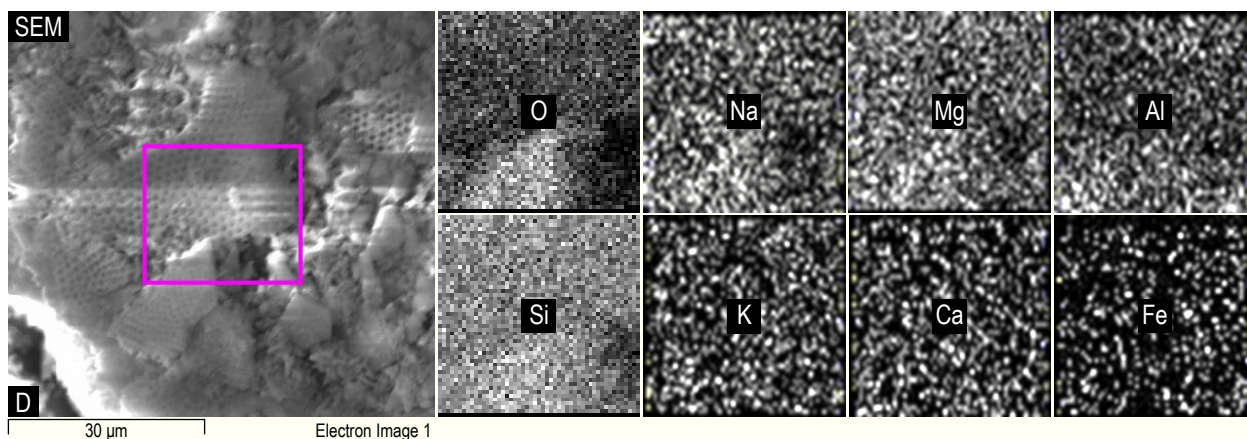
Slika 6.9. Mikrostruktura različitih oblika fosilnih ostataka dijatomeja (SEM).

SEM mikrografija otkriva nepravilne oblike čestica različite veličine; ovakva morfologija odslikava dosta heterogeni materijal (SEM mikrografije: uvećanja x1.500, x2.000, x3.000 i x4.000), međutim, struktura fosilnih ostataka dijatomeja ostala je sačuvana (SEM mikrografije: uvećanja x5.000 i x20.000). Primarna faza sadrži čestice dijatomejskog silicijum dioksida najrazličitijih oblika i veličina sa dimenzijama dijatomeja do 25 μm i veličine otvora - šupljina oko 0,5 μm . Na SEM mikrografijama se vidi da su pore čiste što je značajno za teksturu nosača. Mikrostrukturna analiza dijatomitnog nosača SEM metodom je pokazala da pored morfološki različitih čestica na površini dijatomitnog nosača postoje i svetli i tamni domeni koji mogu biti pokazatelj za prisustvo različitih hemijskih vrsta.



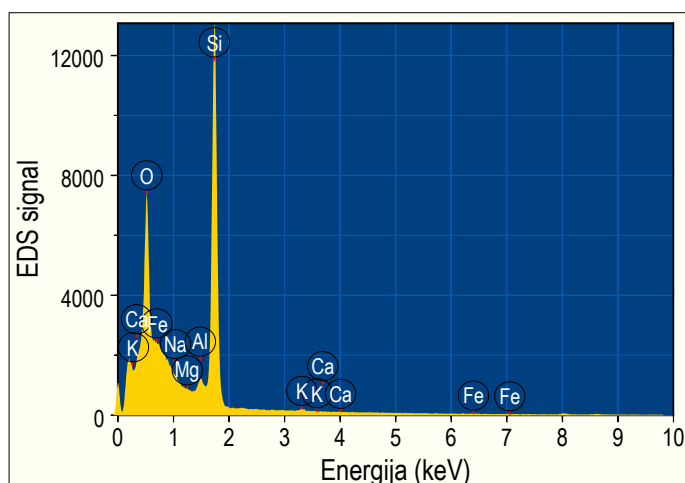
Slika 6.10. SEM mikrografija dijatomitnog nosača (D).

Identifikacija prisutnih elemenata urađena je EDS analizom [10]. Na slici 6.11 prikazana je EDS kartografija elemenata i njihova raspodela na izabranom delu površine dijatomitnog nosača.



Slika 6.11. SEM/EDS dijatomitnog nosača (D): kartografija elemenata.

Rezultati kvalitativne i kvantitativne EDS analize nosača prikazani su na slici 6.12 i u tabeli 6.6. Elementarni



Slika 6.12. EDS spektr dijatomitnog nosača (D).

sastav dijatomitnog nosača (D) dobijen EDS spektroskopskom metodom odgovara sastavu dobijenom kvantitativnom hemijskom analizom (tabela 6.1). Dobijeni podaci su među sobom uporedivi (tabele 6.1 i 6.6) sa odstupanjima koja su u granicama osjetljivosti upotrebljenih metoda. Međutim, mora se imati na umu da EDS rezultati u velikoj meri mogu da zavise od uniformnosti hemijskog sastava dijatomitnog nosača na njegovoj površini. Ispoljene razlike u sadržajima elemenata dijatomitnog nosača katalizatora dobijene metodama EDS analize i kvantitativne analize hemijskog sastava mogu zbog toga biti rezultat nehomogenog sastava elemenata na površini dijatomitnog nosača.

Nehomogenost hemijskog sastava na površini dijatomitnog nosača jasno je vidljiva na SEM mikrografijama (slika 6.10a-c).

Tabela 6.6. Rezultati energo disperzione spektroskopske analize dijatomitnog nosača (D)

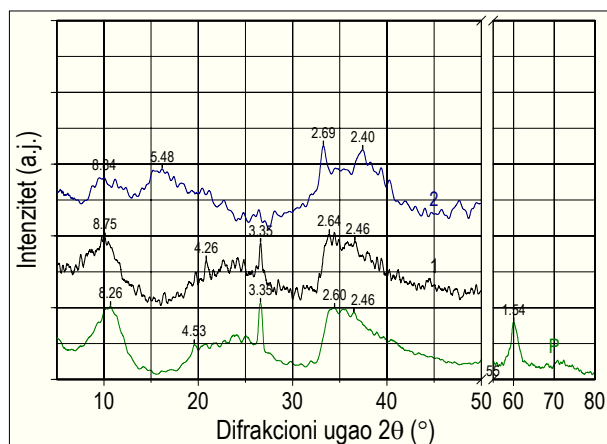
| Konzentracije elemenata (%) ^a | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------|-----------------|--------|--------------------------------------|--------|------------------------|--------|----------------------|--------|-----------------|--------|--------------------------------------|--------|--------|--------|
| O | | Na | | Mg | | Al | | Si | | K | | Ca | | Fe | |
| at. % | mas. % | at. % | mas. % | at. % | mas. % | at. % | mas. % | at. % | mas. % | at. % | mas. % | at. % | mas. % | at. % | mas. % |
| 74,22 | 62,10 | < 0,01 | - | < 0,01 | - | 0,81 | 1,14 | 24,84 | 36,49 | 0,13 | 0,26 | < 0,01 | - | < 0,01 | - |
| ^a Normalizovane vrednosti; broj iteracija 4; Sigma < 2 (konzentracije elemenata < 0,01 mas. %) - algoritam programa ne detektuje elemente. | | | | | | | | | | | | | | | |
| Hemijski sastav dijatomitnog nosača - EDS (mas. %) | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na (Na ₂ O) | | Mg (MgO) | | Al (Al ₂ O ₃) | | Si (SiO ₂) | | K (K ₂ O) | | Ca (CaO) | | Fe (Fe ₂ O ₃) | | | |
| < 0,01 (< 0,01) | | < 0,01 (< 0,02) | | 0,40 (0,76) | | 46,03 (98,47) | | 0,23 (0,28) | | < 0,01 (< 0,01) | | < 0,01 (< 0,01) | | | |

6.2. Rezultati ispitivanja fizičko-hemijskih osobina prekursora Ni/D katalizatora

6.2.1. Rezultati rendgenostrukturnih ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora (XRD)

Rezultati merenja difrakcijom rendgenskih zraka na prahovima sintetizovanih uzoraka dati su na slikama 6.13-6.16 i 6.18-6.21. Identifikacija prisutnih faza vršena je upoređivanjem sa JCPDS podacima referentnih materijala (Poglavlje 5.3), komercijalnim baznim Ni karbonatom (slika 6.13, BNK) i dostupnim podacima iz literature (tabele 6.7 i 6.8, slike 6.17 i 6.22).

Poređenjem difraktograma uzoraka primarnog prekursora P-Mg-Ni/D n.red. i P-Mg-Ni/D n.red.-PO i baznog



Slika 6.13. XRD difraktogrami: P: P-Mg-Ni/D n.red.; 1: P-Mg-Ni/D n.red.-PO; 2: BNK (Carlo Erba).

nikl karbonata - BNK (slika 6.13), ne primećuje se podudarnost difrakcionih traka koja se mogla naslutiti imajući u vidu da precipitacijom nikla i magnezijuma u baznoj sredini dolazi do nastajanja njihovih baznih soli⁴ (Poglavlje 5.2).

Činjenica da XRD difraktogrami uzoraka primarnog prekursora P-Mg-Ni/D n.red. i P-Mg-Ni/D n.red.-PO ne sadrže signale koji karakterišu spektr BNK, ukazuje da je u toku sinteze prekursora došlo do interakcije između precipitovanih baznih soli metala (Ni, Mg) i silicijum dioksid komponente (SiO₂) iz dijatomitnog nosača. Pretpostavka o mogućoj interakciji metala i nosača u skladu je sa objavljenim radovima koji se odnose na Ni/SiO₂ prekursora katalizatora [12, 13].

⁴ Mg u uzorku primarnog prekursora ne menja difrakcionu sliku budući da može izomorfno zameniti nikl [11] ne narušavajući homogenost strukture BNK (jonski radijus Ni: 0,69 Å; jonski radijus Mg: 0,66 Å).

U suspenzijama, rastvorljiva nikl so - nosač katalizatora, precipitacija nikl soli alkalnim natrijum karbonatom u zavisnosti od primenjenih uslova (koncentracija aktivne faze, odnos tečno/čvrsto, pH i temperatura rastvora, vreme kontakta matičnog rastvora i obrazovanih čvrstih jedinjenja i dr.) dovodi do stvaranja nikl hidrosilikata promenljivog hemijskog sastava $Ni(OH)_x(CO_3)_ySiO_2 \cdot xzH_2O$ [14]. Nikl hidrosilikati stvoreni u uslovima relativno niskih temperatura (ispod $100^\circ C$) su slabog stepena kristalizacije (Tabela 6.7) i obično se pripisuju nesređenim strukturama Ni hidrosilikata antigorit - $Ni_3(OH)_4Si_2O_5$ ili Ni montmorilonit tipa - $Ni_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$ (Poglavlje 2.2.3.3).

Tabela 6.7. Osnovna međuravanska rastojanja d (Å) antigorita i montmorilonita [15]

| Antigorit | | | | Montmorilonit | | |
|-------------------|----------------------|-------------------|---------------|--------------------|----------------------|---------------|
| d (Å) | I (%) ^a | I (%) | 2θ (°) | d (Å) | I (%) ^a | 2θ (°) |
| - | - | - | - | 15,00 ^c | 100 ^c | 5,9 |
| - | - | - | - | 9,32 | 100 | 9,5 |
| 7,43 | 100 | - | 11,9 | - | - | - |
| 7,27 ^b | 80 | 220 ^b | 12,2 | - | - | - |
| 7,14 ^b | - | 120 ^b | 12,4 | - | - | - |
| 7,10 ^b | - | 110 ^b | 12,5 | - | - | - |
| - | - | - | - | 5,01 ^c | 60 ^c | 17,7 |
| - | - | - | - | 4,50 ^c | 80 ^c | 19,7 |
| - | - | - | - | 3,77 ^c | 20 ^c | 23,6 |
| 3,61 ^b | - | 520 ^b | 24,7 | - | - | - |
| - | - | - | - | 3,02 ^c | 60 ^c | 29,6 |
| - | - | - | - | 2,63 | 85 | 34,1 |
| 2,62 | 60 | - | 34,2 | - | - | - |
| 2,53 ^b | - | 1000 ^b | 35,5 | - | - | - |
| - | - | - | - | 2,51 | 85 | 35,8 |
| 2,44 | 50 | - | 36,8 | - | - | - |
| 2,42 ^b | - | 46 ^b | 37,2 | - | - | - |
| - | - | - | - | 1,70 ^c | 30 ^c | 53,9 |
| 1,53 | 80 | - | 60,5 | - | - | - |
| - | - | - | - | 1,52 | 30 | 60,9 |
| - | - | - | - | 1,50 ^c | 50 ^c | 61,9 |

^a Normalizovani intenziteti; ^b JCPDS 51-1573; ^c JCPDS 13-0135.

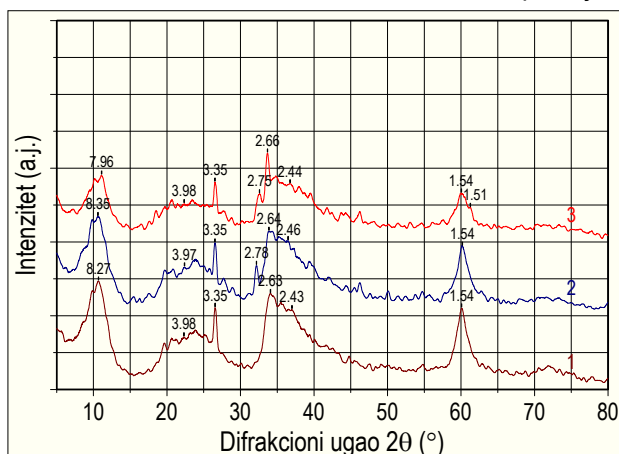
Literaturni podaci [15] ukazuju da se metal - nosač interakcijom u Ni/SiO₂ sistemima mogu obrazovati i druge strukture, kao što su paligorskit, krizotil, serpentin, ortosilikati, čak i amorfni spineli nikla. U slučaju primarnog prekursora, superponirani pikovi koji se pojavljuju u oblastima difrakcionih uglova $7^\circ < 2\theta < 14^\circ$, $33^\circ < 2\theta < 47^\circ$ i $58^\circ < 2\theta < 64^\circ$ mogu se pripisati signalima koji se dobijaju od smeše Ni hidrosilikata tipova Ni antigorita i Ni montmorilonita. Pojava jakog signala na $d = 1,54$ Å ($2\theta = 60,1^\circ$; karakteristična za sve strukture hidrosilikata: JCPDS 22-0754) i prisustvo jakog i širokog signala u oblasti 2,66-2,44 Å (odgovara refleksijama oba hidrosilikata: antigorit 2,62 i 2,44 Å; montmorilonit: 2,63 i 2,51 Å) potvrđuju prisustvo hidrosilikatnih jedinjenja nikla u uzorcima primarnog prekursora. Razlike u položajima maksimuma traka karakterističnih za hidrosilikatne strukture između literaturnih podataka (JCPDS) i prikazanih vrednosti za međuravanska rastojanja na difraktogramima uzoraka primarnog prekursora vrlo verovatno su posledica deformacija na tetraedarskim i oktaedarskim pozicijama nikla u strukturi hidrosilikata.

Difraktogrami prekursora sa Ag-modifikatorom (A-Ag-Mg-Ni/D n.red.) prikazani su na slici 6.14. Uzorci prekursora 1-Ag-Mg-Ni/D n.red. i 2-Ag-Mg-Ni/D n.red. imaju difraktograme u kojima izostaju refleksije koje karakterišu Ag⁺ fazu. Razloge za odsustvo ovih refleksija treba tražiti u maskiranju slabih refleksija Ag⁺ faze usled male koncentracije srebra (1-Ag-Mg-Ni/D n.red.) ili fino dispergovanoj rendgeno-nedetektibilnoj Ag⁺ fazi (2-Ag-Mg-Ni/D n.red.). Kod uzorka sa najvećim sadržajem srebra, 3-Ag-Mg-Ni/D n.red., karakteristične difrakcione trake na 2,66, 2,75, 4,79 i 2,28 Å ukazuju na pojavu nove faze koja pripada karbonatu srebra (Ag₂CO₃: JCPDS 26-0339). Pojava faza Ag₂CO₃ ima za posledicu izraženiju kristaličnost uzorka prekursora sa većim sadržajem srebra (slika 6.14).

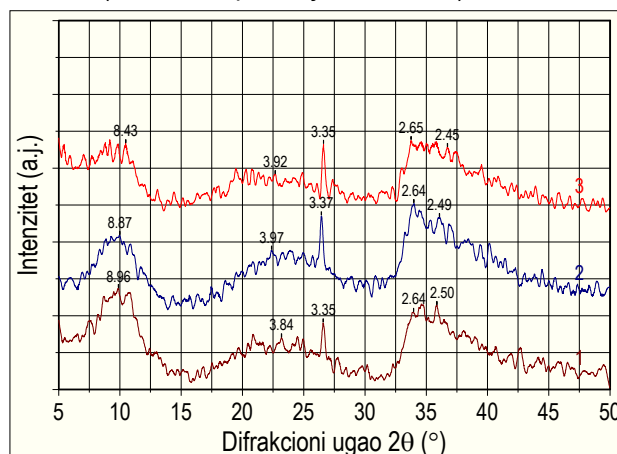
Na slici 6.15 prikazani su rezultati rendgenske difrakcije X-zraka za uzorke prekursora sa Cu-modifikatorom (B-Cu-Mg-Ni/D n.red.). Izostajanje karakterističnih difrakcionih traka baznih bakar karbonata⁵ i smanjenje intenziteta široke trake na ≈ 4 Å koja pripada amorfnom SiO₂ indikativni su za reakciju baznih jedinjenja Cu sa nosačem.

⁵ Cu₂(CO₃)(OH)₂ - *syn. malachite*: 3,69, 5,04 i 2,86 Å (JCPDS 41-1390); Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ - *azurite*: 3,52, 2,22, 5,15 i 3,67 Å (JCPDS 11-0682).

Na ovom stepenu kristaličnosti nije moguća identifikacija Cu^{2+} faze, mada u područjima koja karakterišu trake hidratiziranih Cu^{2+} i baznih Cu^{2+} silikata postoje naznake⁶ (slika 6.15, položaji: 2,6 i 4,5 Å).

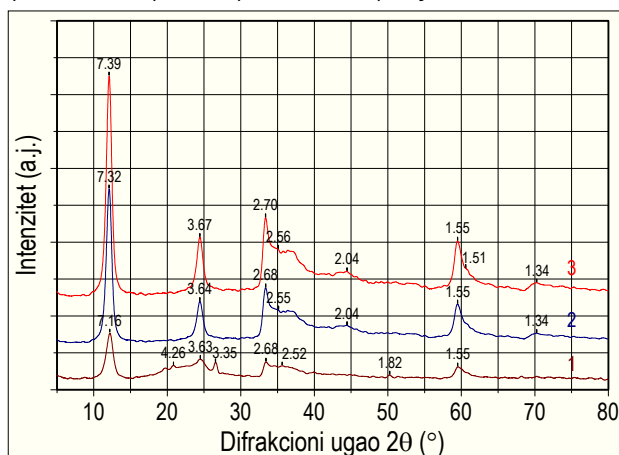


Slika 6.14. XRD difraktogrami: 1: 1-Ag-Mg-Ni/D n.red.;
2: 2-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 3: 3-Ag-Mg-Ni/D n.red.

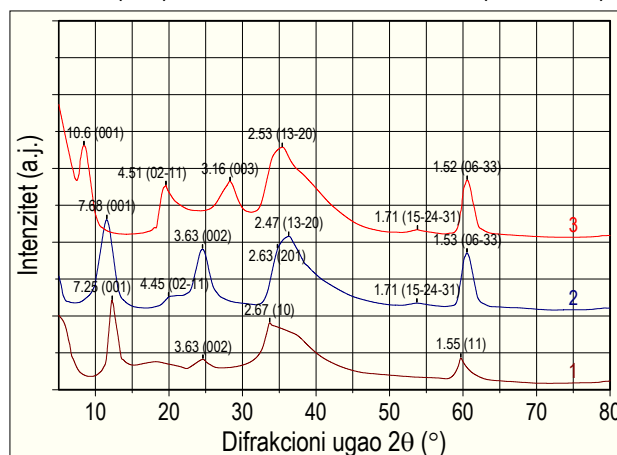


Slika 6.15. XRD difraktogrami: 1: 1-Cu-Mg-Ni/D n.red.;
2: 2-Cu-Mg-Ni/D n.red.; 3: 3-Cu-Mg-Ni/D n.red.

XRD difraktogrami uzoraka C-U-Ni/D n.red. (C = 1-3) prekursora sintetizovanih za različita DP vremena (urea metoda) prikazani su na slici 6.16. Difrakciona slika prekursora podseća na dvodimenzionalne strukture turbostratičnog Ni hidroksida i Ni hidrosilikata sa signalima koji mogu pripadati i jednoj i drugoj strukturi [16]. Opšta difrakciona slika uzoraka C-U-Ni/D n.red. prekursora sadrži anti-simetrične trake koje odgovaraju 10 (2,68-2,70 Å) i 11 (1,55 Å) refleksijama $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [16], kao i trake sa refleksijama na 001 (7,16-7,39 Å) i 002 (3,63-3,67 Å) koje karakterišu strukture $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ i 1:1 i 2:1 Ni hidrosilikata (slika 6.17).



Slika 6.16. XRD difraktogrami: 1: 1-U-Ni/D n.red.;
2: 2-U-Ni/D n.red.; 3: 3-U-Ni/D n.red.



Slika 6.17. XRD difraktogrami: 1: $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ - turbostratični nikel hidroksid; 2: 1:1 Ni hidrosilikat - antigorit; 3: 2:1 Ni hidrosilikat - montmorilonit [16]

Porast DP vremena (5→12→20 h) menja profil difraktograma izazivajući: (a) povećanje intenziteta 001 refleksije sa istovremenim povećanjem međuslojnog rastojanja (7,16→7,39 Å); (b) povećanje intenziteta traka koje pripadaju 002 (3,63-3,67 Å), 201 (2,68-2,70 Å), 13-20 (2,52-2,56 Å) refleksijama 1:1 Ni hidrosilikata [16] i (c) iščeznuće široke trake amornog SiO_2 na ≈ 4 Å (slika 6.16). Registrovane promene a-c imaju za posledicu bolju rezoluciju difraktograma izazvanu izraženijom kristaličnošću Ni^{2+} faze.

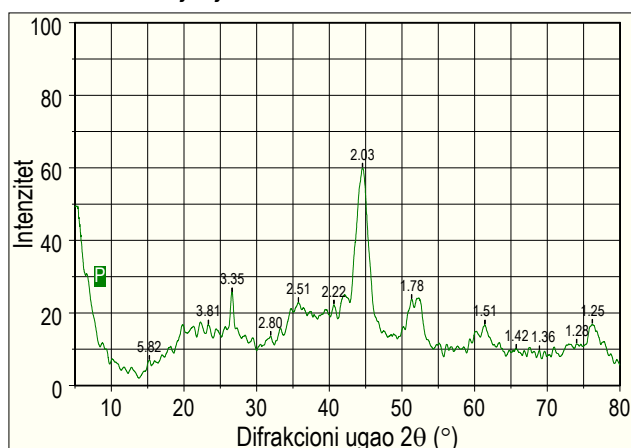
Rezultati XRD analize pokazuju da porast DP vremena dovodi do postepene transformacije faznog sastava prekursora uzrokovane prelazom Ni^{2+} faze turbostratičnog nikla u 1:1 nikel hidrosilikat, pri čemu ne treba isključiti mogućnost (ko)egzistencije smeše Ni^{2+} faza sa najzastupljenijom fazom 1:1 Ni hidrosilikata i manjim udelima faza $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ i 2:1 Ni hidrosilikata⁷.

⁶ $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - diopside: 2,60, 2,44, i 7,29 Å (JCPDS 33-0487); $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - chrysocolla: 4,35, 1,48 i 3,36 Å (JCPDS 03-0219); $\text{Cu}_5(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2$ - shattuckite: 4,42, 4,96, 3,30, 2,74, 2,40 i 2,94 Å (JCPDS 20-0356); $\text{Cu}_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - plancheite: 10,10, 4,06, 6,94, 9,56, 3,04, 2,97 i 2,55 Å (JCPDS 29-0576).

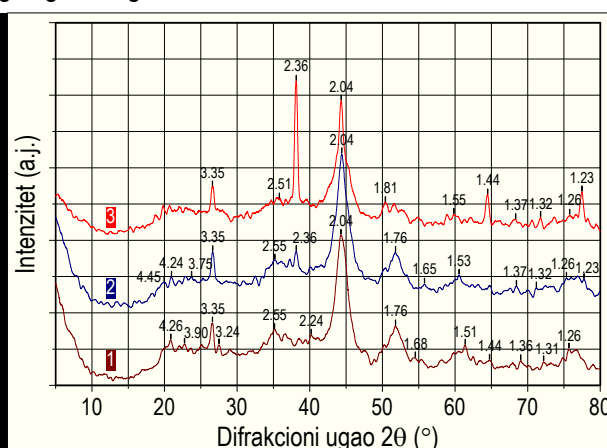
⁷ XRD difraktogrami dvodimenzionalnih struktura turbostratičnog nikla hidroksida, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ i nikel hidrosilikata sadrže karakteristične hk i 001 refleksije. Razlika u XRD spektrima $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ i nikel hidrosilikata je u pojavi još jedne refleksije u difraktogramima nikel hidrosilikata (02-11 refleksija: $\approx 4,5$ Å) i u drugačijem ponašanju bazne 001 refleksije u odnosu na ispoljenu kristaličnost. Za razliku od turbostratičnog nikla hidroksida kod kojeg pozicija i širina 001 refleksije ne zavise od kristaličnosti kod nikel hidrosilikata takva zavisnost postoji. Širina osnovne 001 refleksije i rastojanje d(001) između susednih brucitnih slojeva se smanjuje sa porastom kristaličnosti (postoji funkcionalna zavisnost od temperature na kojoj se vrši sinteza; d(001) zavisi i od prirode nikel hidrosilikata i može da varira u granicama 11-7 Å za 1:1 nikel hidrosilikate, i 16-11 Å za 2:1 nikel hidrosilikate u temperaturnom intervalu: 25-150°C).

Bliža identifikacija neredukovanih prekursora Ni/D katalizatora bez ili sa dodatkom modifikatora na ovom stepenu kristaličnosti (prekursori termički tretirani sušenjem na temperaturi 120°C) nije moguća. Termička obrada na temperaturama većim od temperature sušenja, kao što su temperature redukcije koje se koriste za ovakve sisteme ($T > 400^\circ\text{C}$) svakako će uticati na bolje sređivanje postojećih faznih sistema i doprineti realnijoj predstavi faznog sastava u prekursorima Ni/D katalizatora.

Na slikama 6.18 i 6.19 prikazani su difraktogrami redukovano-pasiviziranih uzoraka primarnog prekursora (red.p. P-Mg-Ni/D) i prekursora sa Ag-modifikatorom (red.p. A-Ag-Mg-Ni/D), dok su u tabeli 6.8 data međuravanska rastojanja kristala Ni, NiO, Ni-hidrosilikata, Ag, Ag₂O i AgO⁸.



Slika 6.18. XRD difraktogram redukovano-pasiviziranog primarnog prekursora: P; red.p. P-Mg-Ni/D.



Slika 6.19. XRD difraktogrami redukovano-pasiviziranih uzoraka prekursora: 1; red.p. 1-Ag-Mg-Ni/D; 2; red.p. 2-Ag-Mg-Ni/D; 3; red.p. 3-Ag-Mg-Ni/D.

Tabela 6.8. Međuravanska rastojanja d (Å) u redukovano-pasiviziranim uzorcima prekursora

| Oznaka prekursora | Ni | 2θ (°) | NiO | Ni-hidrosilikati | Ag | 2θ (°) | Ag ₂ O |
|---------------------|--|----------------------|---|--|--|------------------------------|-------------------|
| red.p. P-Mg-Ni/D | 2,03 (111) 1,78 (200) 1,25 (220) | 44,6 51,3 76,2 | n.o. ^a XRD trake nisu vidljive ^b | n.o. ^a intenziteti XRD traka su manji u odnosu na difraktogram uzorka: P-Mg-Ni/D n.red. | - | - | - |
| red.p. 1-Ag-Mg-Ni/D | 2,04 (111) 1,76 (200) 1,26 (220) | 44,4 52,0 75,4 | n.o. ^a | n.o. ^a intenziteti XRD traka su manji u odnosu na difraktogram uzorka: 1-Ag-Mg-Ni/D n.red. | n.o. ^a | - | n.o. ^a |
| red.p. 2-Ag-Mg-Ni/D | 2,04 (111) 1,76 (200) 1,26 (220) | 44,4 52,0 75,4 | n.o. ^a | n.o. ^a intenziteti XRD traka su manji u odnosu na difraktogram uzorka: 2-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 2,36 (111) 2,04 (200) 1,23 (311) | 38,1 44,4 77,6 | n.o. ^a |
| red.p. 3-Ag-Mg-Ni/D | 2,04 (111) 1,81 (200) 1,26 (220) | 44,4 50,4 75,4 | n.o. ^a | n.o. ^a intenziteti XRD traka su manji u odnosu na difraktogram uzorka: 3-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 2,36 (111) 2,04 (200) 1,44 (220) 1,23 (311) | 38,1 44,4 64,7 77,6 | n.o. ^a |

^a Ne mogu se odrediti; ^b Ne treba isključiti mogućnost postojanja traka NiO koje se ne mogu videti usled preopkrivanja jačim trakama metalnog Ni.

Radi lakše interpretacije rezultata u tabeli 6.9 prikazani su literaturni podaci za međuravanska rastojanja kristala fcc Ni (površinski centrirana kubna rešetka nikla) i hcp Ni (heksagonalna prostorna rešetka kristala nikla oblika šestostrane prizme), fcc Ag (površinski centrirana kubna rešetka srebra), kao i okside Ni i Ag.

Na difraktogramu uzorka red.p. P-Mg-Ni/D jasno se vidi da dominantnu fazu predstavlja metalni nikel (Ni⁰) sa difrakcionim pikovima na pozicijama 2,03 Å ($2\theta = 44,6^\circ$), 1,78 Å ($2\theta = 51,3^\circ$) i 1,25 Å ($2\theta = 76,2^\circ$).

Pojava difrakcionih pikova metalnog Ni na položajima koji odgovaraju kubnoj rešetki Ni kristala (2,03 [111], 1,76 [200], 1,25 [220] i 1,06 Å; JCPDS 4-850) pokazuje da kod izabranih uslova odigravanja redukcije (Poglavlje 5.2.5.2) dolazi do stvaranja Ni_{fcc} kristala⁹.

Oštar pik slabog intenziteta na 3,35 Å ($2\theta = 26,6^\circ$) pripada kristalnoj strukturi kvarca (JCPDS 46-1045). Široki pikovi slabog intenziteta i izraženi *background* na malim uglovima ($2\theta < 10^\circ$) mogu se objasniti nedetektabilnim, fino dispergovanim ili rendgeno-amornim vrstama koje su prisutne u uzorku primarnog prekursora (red.p. P-Mg-Ni/D).

⁸ Oksidi nikla i srebra mogu biti prisutni u redukovano-pasiviziranim uzorcima, što je posledica delimične oksidacije u procesu pasivizacije.

⁹ Odsustvo linija na položajima 2,16, 1,90 i 1,15 Å navodi na zaključak da metalni nikel nije prisutan u heksagonalnom kristalnom obliku.

Tabela 6.9. Međuravanska rastojanja d (Å) za Ni_{fcc} , Ni_{hcp} , NiO , Ag_{fcc} , Ag_2O i AgO_{mono}

| $\text{Ni}_{\text{fcc}}^{\text{a}}$ | | | $\text{Ni}_{\text{hcp}}^{\text{a}}$ | | NiO^{a} | | 2θ | $\text{Ag}_{\text{mono}}^{\text{b}}$ | | $\text{Ag}_2\text{O}^{\text{c}}$ | | AgO^{d} | | 2θ |
|-------------------------------------|---------|----------------------|-------------------------------------|---------|-------------------------|---------|-----------|--------------------------------------|----------------------|----------------------------------|---------|-------------------------|----------------------|-----------|
| (hkl) | d (Å) | I (%) ^e | (hkl) | d (Å) | (hkl) | d (Å) | (°) | d (Å) | I (%) ^e | d (Å) | I (%) | d (Å) | I (%) ^e | (°) |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,37 | 17 | - | - | 26,4 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,79 | 50 | 32,1 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,77 | 100 | 32,3 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,75 | 1000 | - | - | 32,6 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,66 | 35 | 33,7 |
| - | - | - | - | - | (111) | 2,41 | 37,3 | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,42 | 86 | 37,2 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,38 | 407 | - | - | 37,8 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | 2,36 | 100 | - | - | - | - | 38,1 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 2,29 | 36 | 39,3 |
| - | - | - | (100) | 2,16 | - | - | 41,9 | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | (200) | 2,09 | 43,3 | - | - | - | - | - | - | - |
| (111) | 2,03 | 100 | (002) | 2,04 | - | - | 44,5 | 2,04 | 45 | - | - | - | - | 44,4 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,94 | 4 | - | - | 46,8 |
| - | - | - | (101) | 1,90 | - | - | 47,9 | - | - | - | - | - | - | - |
| (200) | 1,76 | 42 | - | - | - | - | 51,9 | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,70 | 23 | 53,9 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,68 | 296 | - | - | 54,6 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,62 | 19 | 56,8 |
| - | - | - | (102) | 1,48 | (220) | 1,48 | 62,9 | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | 1,45 | 22 | - | - | 1,45 | 12 | 64,2 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,44 | 266 | - | - | 64,7 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,37 | 66 | - | - | 68,5 |
| - | - | - | - | - | (311) | 1,26 | 76,0 | - | - | - | - | - | - | - |
| (220) | 1,25 | 21 | (110) | 1,25 | - | - | 76,2 | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | 1,23 | 21 | - | - | - | - | 77,6 |
| - | - | - | - | - | (222) | 1,21 | 79,4 | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1,19 | 32 | - | - | 80,8 |
| - | - | - | - | - | - | - | - | 1,18 | 6 | - | - | - | - | 81,6 |
| - | - | - | (103) | 1,15 | - | - | 84,2 | - | - | - | - | - | - | - |
| (311) | 1,06 | 20 | (112) | 1,06 | - | - | 93,1 | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | (201) | 1,04 | (400) | 1,04 | 95,5 | - | - | - | - | - | - | - |

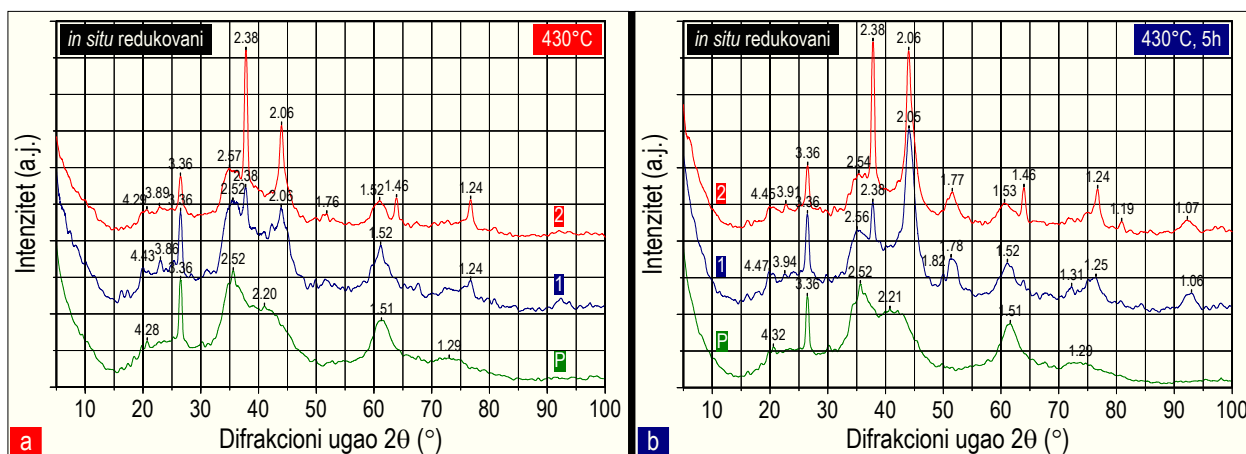
^a Ref. [17]; ^b JCPDS 89-3722; ^c JCPDS 76-1393; ^d JCPDS 13-1038; ^e Normalizovani intenziteti.

Difraktogrami redukovano-pasiviziranih prekursora sa Ag-modifikatorom (red.p. A-Ag-Mg-Ni/D) prikazani su na slici 6.19. Difrakciona slika uzorka sa najmanjim sadržajem srebra (red.p. 1-Ag-Mg-Ni/D) se ne razlikuje bitno od redukovano-pasiviziranog uzorka primarnog prekursora katalizatora. Difraktogram uzorka sa najmanjim sadržajem srebra karakteriše odsustvo difrakcionog pika metalnog srebra: Ag° (2,36 [111], 2,04¹⁰ [200], 1,45 [220] i 1,23 Å [311]; JCPDS 89-3722), vrlo verovatno usled fine distribucije srebra ili njegove male koncentracije u prekursoru [18]. Opravdanost druge pretpostavke potvrđena je obrazovanjem faze metalnog srebra (Ag°) u prekursorima red.p. 2-Ag-Mg-Ni/D i red.p. 3-Ag-Mg-Ni/D. Difraktogrami ovih uzoraka pokazuju izražene Ag pikove čiji intenziteti rastu sa porastom koncentracije srebra (slika 6.19). Pasivizacija nije dovela do stvaranja značajnijih količina oksida nikla i srebra s obzirom da pored jasno definisanih Ag i Ni pikova nema drugih izraženijih pikova u XRD difraktogramima redukovano-pasiviziranih prekursora katalizatora.

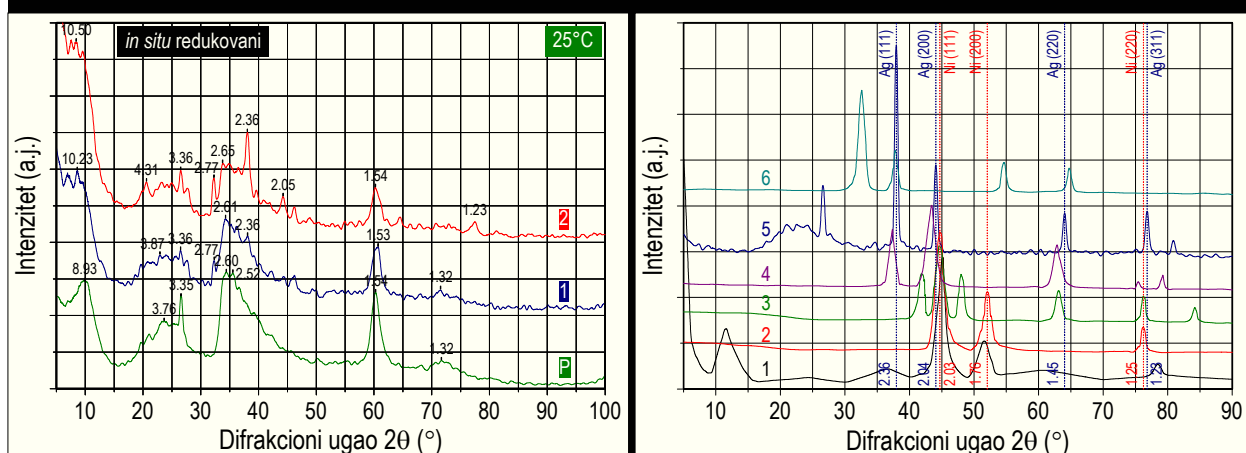
In situ XRD- H_2 ispitivanja (slike 6.20 i 6.21) su vršena u cilju dobijanja potpunije informacije o prisutnim fazama i disperznom stanju aktivnog metala (Ni) i modifikatora (Ag). Iako je XRD metoda među prvima upotrebljena za verifikaciju stanja aktivnog metala u DP Ni/SiO₂ katalizatorima¹¹ [13] i danas predstavlja metodu koja se često koristi za određivanje disperznosti metala u ovim sistemima.

¹⁰ Difrakciona traka metalnog srebra na $d = 2,04$ Å maskirana je najjačim signalom za Ni ($d = 2,03$ Å; $2\theta = 44,6^\circ$).

¹¹ XRD analiza redukovanih nikl hidrosilikata suočena je sa tri moguća slučaja: (1) obrazovanje normalne rešetke nikla - XRD spektar sadrži oštre refleksije nikla; (2) prisutan nikl je veoma fino dispergovan - za ovakvo stanje aktivnog metala XRD spektar ne daje oštre refleksije nikla već samo pojačava *background*; (3) nikl ostaje na pozicijama zauzetim nikl jonima u silikatnoj strukturi pre redukcije.



Slika 6.20. XRD-H₂ difraktogrami *in situ* redukovanih prekursora (temperatura: 430°C): a (vreme: 0 h); b (vreme: 5 h); P: is red. P-Mg-Ni/D; 1: is red. 2-Ag-Mg-Ni/D; 2: is red. 3-Ag-Mg-Ni/D.



Slika 6.21. XRD-H₂ difraktogrami *in situ* redukovanih prekursora: P: is red. P-Mg-Ni/D; 1: is red. 2-Ag-Mg-Ni/D; 2: is red. 3-Ag-Mg-Ni/D; (temperatura: 25°C)

Slika 6.22. XRD difraktogrami referentnih uzoraka: 1: red.p. Ni/SiO₂ katalizator [7]; 2: Ni_{fcc}; 3: Ni_{hcp}; 4: NiO; 5: red. Ag/D; 6: Ag₂O.

Mora se naglasiti da su *in situ* XRD-H₂ difrakcije slike različite od XRD dijagrama redukovano-pasiviziranih uzoraka. Razloge za drugačiji izgled *in situ* XRD-H₂ dijagrama treba tražiti u različitim uslovima postupka redukcije (eksperimenti bez pasivizacije: brzina zagrevanja 10°C min⁻¹; eksperimenti sa pasivizacijom: brzina zagrevanja 1,5°C min⁻¹) i različitim uslovima snimanja (Poglavlje 5.3). Očigledno je da veća brzina zagrevanja za vreme redukcije ima uticaja i na stepen redukcije, što se može sagledati poređenjem difraktograma redukovano-pasiviziranih (XRD) i redukovanih (*in situ* XRD-H₂) uzoraka. Veća brzina zagrevanja¹² ne dovodi do rušenja strukture hidrosilikata (slike 6.20 i 6.21, široki pikovi srednjeg intenziteta na pozicijama ≈2,5 i ≈ 1,5 Å) u onoj meri u kojoj se to postiže manjom brzinom zagrevanja (slike 6.18 i 6.19, značajno slabljenje difrakcionih traka na položajima koji odgovaraju nikl hidrosilikatima na difraktogramima redukovano-pasiviziranih uzoraka). Zbog toga vizuelni događaj o boljoj disperznosti nikla u redukovanim uzorcima bez pasivizacije može biti rezultat slabijeg stepena redukcije uzoraka i zadržavanja redukovano Ni na pozicijama koje pripadaju Ni²⁺ jonima u silikatnoj strukturi pre redukcije, a ne rezultat prisustva visoko dispergovane rendgeno-nedetektibilne Ni⁰ faze. S druge strane, u svim XRD spektrima redukovanih uzoraka, bez obzira na primenjeni postupak redukcije, jasno se vide oštri difrakcioni pikovi metalnog srebra (znatno lakša redukcija srebra u poređenju sa niklom) čiji intenziteti rastu sa porastom količine srebra, što ima za posledicu veću kristaličnost uzoraka. Pored toga, čini se da je u redukovanim uzorcima sa većim sadržajem srebra naglašeniji intenzitet refleksija i na pozicijama koje odgovaraju metalnom niklu (2,03, 1,76, 1,25 Å), što navodi na zaključak o lakšoj redukciji nikl jedinjenja u prisustvu srebra. Proveru promotorujućeg efekta Ag na sposobnost redukcije Ni jedinjenja trebalo bi verifikovati drugim pogodnim metodama, u prvom redu temperaturno-programiranom redukcijom (TPR).

¹² Brzina zagrevanja predstavlja važan parametar redukcije koji zajedno sa završnom temperaturom redukcije (temperatura reduktivne aktivacije), protočnom brzinom vodonika i uslovima temperaturno-programirane redukcije (TPR) igra glavnu ulogu u pravilnom razumevanju redukcionog mehanizma [19].

Rezultati određivanja veličine Ni- i Ag-kristalita XRD metodom prikazani su u tabeli 6.10. Podaci dati u ovoj tabeli pokazuju da su kristaliti metala (Ni, Ag) veličine nano čestica, pri čemu su kristaliti nikla značajno manji i predstavljaju bolje dispergovanu fazu u sintetizovanim uzorcima.

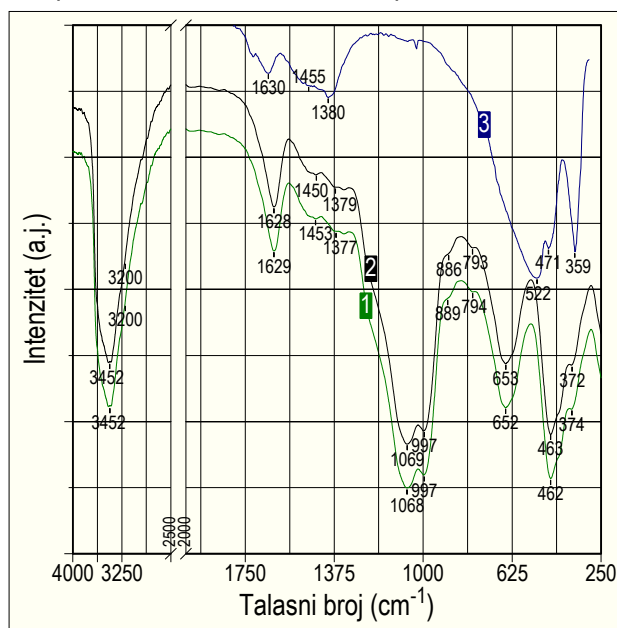
| Redukcija sa pasivizacijom | | | In situ redukcija | | | | | | |
|----------------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Oznaka prekursora | Veličina kristalita - d (nm) | | Oznaka prekursora | Veličina kristalita - d (nm) | | | | | |
| | Ni ⁰ (111) | Ag ⁰ (111) | | 25°C | 430°C | 430°C (5h) | 25°C | 430°C | 430°C (5h) |
| | | | Ni ⁰ (111) | | | Ag ⁰ (111) | | | |
| red.p. P-Mg-Ni/D | 7,1 | - | is red. P-Mg-Ni/D | n.o. ^c | n.o. ^c | n.o. ^c | - | - | - |
| red.p. 1-Ag-Mg-Ni/D | 8,3 | n.o. ^a | is red. 1-Ag-Mg-Ni/D | n.r. ^d | n.r. ^d | n.r. ^d | n.r. ^d | n.r. ^d | n.r. ^d |
| red.p. 2-Ag-Mg-Ni/D | 11,7 | 24,0 | is red. 2-Ag-Mg-Ni/D | n.o. ^c | n.o. ^c | n.o. ^c | n.o. ^c | 15,8 | 22,3 |
| red.p. 3-Ag-Mg-Ni/D | 13,6 | 30,0 | is red. 3-Ag-Mg-Ni/D | n.o. ^c | n.o. ^c | n.o. ^c | 18,9 | 14,8 | 29,1 |

^a Veličina Ni- kristalita određena je merenjem širine na poluisini pika na $2\theta = 44,5^\circ$ (2,03 Å) - Scherrerova metoda (Poglavlje 5.3); ^b Veličina Ag- kristalita određena je merenjem širine na poluisini pika na $2\theta = 38,1^\circ$ (2,36 Å); ^c Ne može se odrediti; ^d Nije rađen *in situ* eksperiment ovog uzorka.

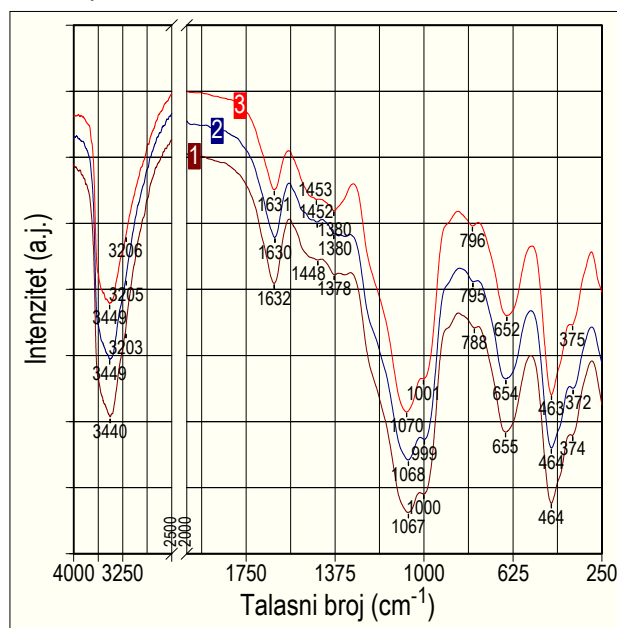
6.2.2. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora infracrvenom spektroskopijom (IR)

Za karakterizaciju hemijskih struktura u sintetizovanim uzorcima prekursora korišćena je osnovna infracrvena oblast (2,5-40 μm). Utvrđivanje određenih vrsta jedinjenja ili njihovih struktura, što je podrazumevalo nalaženje karakterističnih apsorpcionih traka u IR spektru koje pripadaju određenim tipovima hemijskih veza, obavljeno je metodama kvalitativne i kvantitativne IR analize. Konačna identifikacija prisutnih vrsta postignuta je poređenjem sa spektrima prekursora soli metala korišćenih u postupku sinteze, odgovarajućih baznih soli i dostupnim literaturnim podacima.

IR spektri sintetizovanih uzoraka prekursora PDI katalizatora prikazani su na slikama 6.23-6.25¹³.



Slika 6.23. IR spektri: **1**: P-Mg-Ni/D n.red.; **2**: P-Mg-Ni/D n.red.-PO; **3**: BNK (Carlo Erba).



Slika 6.24. IR spektri: **1**: 1-Ag-Mg-Ni/D n.red.; **2**: 2-Ag-Mg-Ni/D n.red.; **3**: 3-Ag-Mg-Ni/D n.red.

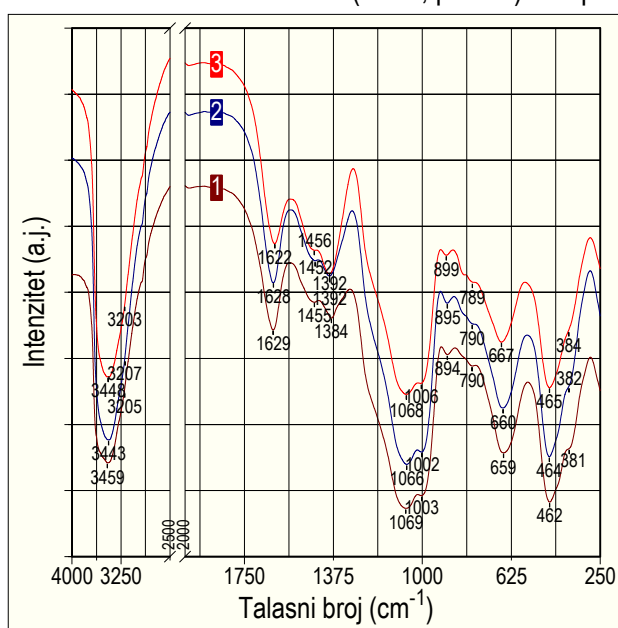
Položaji, intenziteti i oblici traka ne razlikuju se bitno u IR oblasti iznad 1500 cm⁻¹. Apsorpcione trake na ≈ 3450 cm⁻¹ mogu pripadati hidroksilnim grupama koje su vezane vodoničnom vezom i molekulima vode; odgovarajuće deformacione vibracije molekula vode ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) pojavljuju se na ≈ 1630 cm⁻¹.

Prisustvo jedva vidljivog "kolena" na ≈ 3200 cm⁻¹, koje izaziva dodatno širenje trake može se pripisati OH istežućim vibracijama molekula vode vezanih vodoničnom vezom sa interkaliranim CO₃²⁻ jonima¹⁴ između dva susedna brucitna sloja [20, 21].

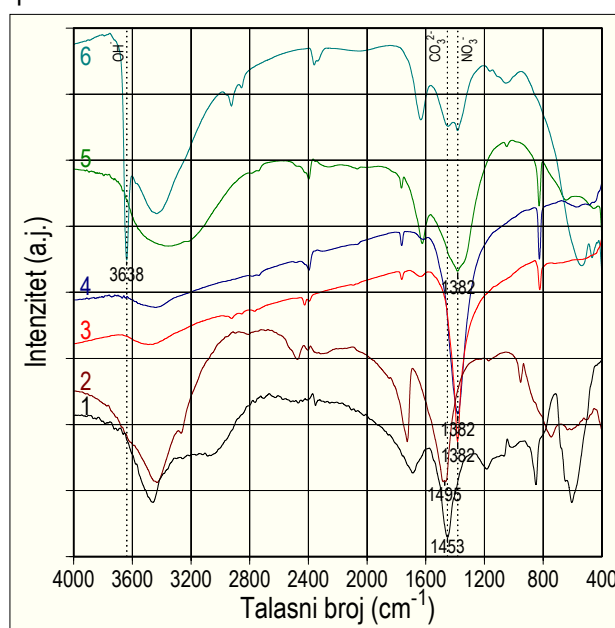
¹³ Deo IR spektra (oblast: 2000-2500 cm⁻¹) nije prikazan na slikama s obzirom da u ovom delu spektra izuzev sorbovanog CO₂ nije bilo drugih traka.

¹⁴ Apsorpcione IR trake istežućih vibracija različitog stepena simetrije se mogu javiti na talasnim brojevima koji odgovaraju položajima: (ν_3) 1380, (ν_2) 823 i (ν_4) 662 cm⁻¹.

U oblasti frekvencija 400-1500 cm^{-1} odigrale su se najveće promene. U literaturi se promene apsorpcionih IR profila Ni/SiO₂ sistema koje su nastale u ovoj oblasti objašnjavaju interakcijom između metala i nosača [11, 14-16, 22-25]. Interpretacija IR spektra u ovoj oblasti je komplikovana usled preklapanja apsorpcionih traka prisutnih vrsta u višekomponentnim uzorcima prekursorima. Pored efekta maskiranja koji doprinosi manjoj vidljivosti traka slabijeg intenziteta, a za slučaj potpunog preklapanja čini trake nevidljivim, javlja se i efekat superponiranja apsorpcionih traka koji analizu IR spektra čini još složenijom. I pored toga, jasno su vidljive promene kod uzoraka PDI prekursora (slike 6.23-6.25) u odnosu na diatomitni nosač (Poglavlje 6.1.2.2, slika 6.2). Apсорpcione trake nosača sa najjačim intenzitetima na 1098 cm^{-1} , (Si-O-anti-simetrične istežuće vibracije), 800 cm^{-1} (Si-O-simetrične istežuće vibracije) i 470 cm^{-1} (-O-Si-O-deformacione vibracije) značajno su smanjene u uzorcima prekursora, a dolazi do formiranja novih traka na pozicijama ≈ 1070 i ≈ 1000 cm^{-1} (dublet) i 650-670 cm^{-1} . Apсорpcione trake prekursora koje pripadaju $\nu_{\text{Si-O}}$ i $\delta_{\text{OH}+\nu_{\text{Si-O}}}$ oblastima mogle su nastati u reakciji koja se odigrala u početnom koraku sinteze prekursora (korak A) koja je dovela do stvaranja baznih karbonata metala (60°C, pH > 9), ali isto tako i u reakciji obrazovanih baznih karbonata metala i nosača u koraku B¹⁵ (90°C, pH > 9) PDI postupka sinteze.



Slika 6.25. IR spektri: **1**: 1-Cu-Mg-Ni/D n.red.; **2**: 2-Cu-Mg-Ni/D n.red.; **3**: 3-Cu-Mg-Ni/D n.red.



Slika 6.26. IR spektri referentnih uzoraka:
1: Na₂CO₃ · 10H₂O; 2: Mg(NO₃)₂ · 6H₂O; 3: AgNO₃;
4: Cu(NO₃)₂ · 3H₂O; 5: Ni(NO₃)₂ · 6H₂O; 6: Ni(OH)₂.

Poređenje IR spektra sintetizovanih prekursora sa IR spektrima referentnog uzorka BNK i prekursora polaznih soli metala i literaturni podaci koji se odnose na položaje apsorpcionih traka nikel hidrosilikata [11, 16, 22], ukazuju da je distribucija obrazovane Ni²⁺ faze u uzorcima prekursora više usmerena prema nikel hidrosilikatima - 1066-1070, 997-1006 i 652-667 cm^{-1} , a manje prema baznom nikel karbonatu¹⁶ 1630, 1455, 1380, 522, 471 i 359 cm^{-1} (slike 6.23-6.26). Raniji radovi [11, 23] u kojima je proučavan uticaj parametara sinteze (temperatura: 25-150°C; SiO₂/Ni molski odnos: 0,2-2,0) na obrazovanu Ni²⁺ fazu su pokazali da porast temperature [16] i molskog odnosa [23] favorizuje stvaranje nikel hidrosilikatnih jedinjenja. Zbog toga, usmeravanje distribucije Ni²⁺ faze prema nikel hidrosilikatima može biti posledica eksperimentalnih uslova u kojima je vršena sinteza prekursora Ni/D katalizatora (90°C, SiO₂/Ni=1,07) (Poglavlje 5.2.1).

IR spektri uzoraka prekursora A-Ag-Mg-Ni/D n.red. i B-Cu-Mg-Ni/D n.red. pokazuju sličnost sa IR spektrima P-Mg-Ni/D n.red. i P-Mg-Ni/D n.red.-PO, uz određene razlike izazvane uvođenjem modifikator komponente (Ag i Cu).

¹⁵ Kada se suspenzija baznog nikel karbonata i SiO₂ u destilovanoj vodi zagreje na 90° i održava na toj temperaturi tokom 24 h dolazi do obrazovanja 1:1 nikel hidrosilikata [16].

¹⁶ Dodatak Mg Ni/SiO₂ prekursorima ne menja izgled IR spektra s obzirom da se apсорpcione trake za Ni/SiO₂ i Mg-Ni/SiO₂ prekursora javljaju na identičnim frekvencijama, što je posledica izomorfne supstitucije nikla magnezijumom u umreženoj strukturi baznog nikel karbonata usled male razlike jonskih radijusa: Ni jonski radijus: 0,69 Å; Mg jonski radijus: 0,66 Å.

Uvođenje Cu-modifikatora izaziva pomeranje trake nastale superpozicijom strukturalnih δ_{OH} i tetraedarskih ν_{Si-O} vibracija, $\delta_{OH} + \nu_{Si-O}$, (slika 6.23, 652 cm^{-1}) za +7 do +15 cm^{-1} (slika 6.25, 659-667 cm^{-1}) u zavisnosti od sadržaja bakra u uzorku, dok se kod uzoraka prekursora sa srebrom ne zapaža značajnije pomeranje ove trake (slika 6.24, -1 do +2 cm^{-1}). U oblasti frekvencija valentnih Si-O vibracija srebro i bakar pokazuju slične efekte izazivajući pomeranje nisko-frekventne trake dubleta (slika 6.23, ν_{Si-O} u ravni, tip e_1 , 997 cm^{-1}) [26] prema većim talasnim dužinama (slike 6.24 i 6.25, 999-1006 cm^{-1}). Uticaj Ag- i Cu-modifikatora se znatno manje ispoljava na promenu pozicije visoko-frekventne trake dubleta perpendikularnih vibracija - tip a_1 (slike 6.24 i 6.25, -1 do +2). S druge strane, zapažene promene u IR spektrima¹⁷ mogu biti indikativne za različitu raspodelu Ni^{2+} faza u uzorcima prekursora koji su sintetizovani injekcionom metodom. Realno je pretpostaviti da se prilikom sinteze stvara smeša baznih karbonata, hidroksida i hidrosilikata metala, što potvrđuju i dobijene vrednosti za odnose intenziteta traka koje karakterišu $\delta_{OH} + \nu_{Si-O}$ vibracije strukturalnih hidrosilnih grupa (IR oblast: 650-670 cm^{-1}) i Si-O vibracija (ν_{Si-O} , IR oblast: 1000-1100 cm^{-1}) (tabela 6.11) koje odstupaju od odnosa intenziteta specifičnih IR traka referentnih jedinjenja: $\alpha-Ni(OH)_2$ - turbostratični nikel, $Si_2Ni_3O_5(OH)_4$ - 1:1 nikel hidrosilikat i $Si_4Ni_3O_{10}(OH)_2$ - 2:1 nikel hidrosilikat [16, 28].

Tabela 6.11. $I_{\delta_{OH} + \nu_{Si-O}} / I_{\nu_{Si-O}}$ vrednosti prekursora PDI katalizatora

| Mg-Ni/D n.red. | | A-Ag-Mg-Ni/D n.red. | | B-Cu-Mg-Ni/D n.red. | |
|---------------------|---|---------------------|---|---------------------|---|
| Oznaka prekursora | $I_{\delta_{OH} + \nu_{Si-O}} / I_{\nu_{Si-O}}$ | Oznaka prekursora | $I_{\delta_{OH} + \nu_{Si-O}} / I_{\nu_{Si-O}}$ | Oznaka prekursora | $I_{\delta_{OH} + \nu_{Si-O}} / I_{\nu_{Si-O}}$ |
| P-Mg-Ni/D n.red. | 0,49 | 1-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 0,48 | 1-Cu-Mg-Ni/D n.red. | 0,47 |
| P-Mg-Ni/D n.red.-PO | 0,49 | 2-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 0,47 | 2-Cu-Mg-Ni/D n.red. | 0,44 |
| - | - | 3-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 0,45 | 3-Cu-Mg-Ni/D n.red. | 0,39 |

^a IR oblast: 600-1100 cm^{-1} ($\delta_{OH} + \nu_{Si-O}$, 650-670 cm^{-1} ; ν_{Si-O} , 1000-1100 cm^{-1}).

Rezultati kvantitativne analize prikazani u tabeli 6.11 pokazuju da dominantne Ni^{2+} vrste u prekursorima predstavljaju 1:1 nikel hidrosilikati. Međutim, slabljenje intenziteta IR traka u delu spektra karakterističnom za vibracije anjona¹⁸ (slika 6.26, nitrati i karbonati, 1375-1460 cm^{-1}), sa smanjenjem sadržaja srebra i bakra u A-Ag-Mg-Ni/D n.red. i B-Cu-Mg-Ni/D n.red. prekursorima (slike 6.24 i 6.25), sugerise da veći sadržaj srebra a naročito bakra favorizuje nastajanje Ni^{2+} faza sa anjonskim karbonatnim i nitratnim vrstama, a to mogu biti turbostratični nikel hidroksid (sa interkaliranim molekulima vode, karbonatima i nitratima koji obezbeđuju električnu neutralnost nestehiometrijskih slojeva $Ni(OH)_{2-x}$ strukturne formule¹⁹ $Ni(OH)_{2-x}(NO_3)_a \cdot yH_2O$) ili nestehiometrijski bazni Ni karbonat (sa interkaliranim hidrosilnim i karbonatnim grupama između susednih brucitnih slojeva opšte strukturne formule $Ni(OH)_b(CO_3)_c \cdot zH_2O$).

IR spektri uzoraka DPU prekursora sintetizovanih urea metodom prikazani su na slici 6.27. Najvažnije promene izazvane porastom DP vremena bile su: (a) smanjenje intenziteta traka istežućih simetričnih (800 cm^{-1}) i anti-simetričnih vibracija (≈ 1100 cm^{-1}) Si-O veze; (b) pojava veoma intenzivne dublet ν_{Si-O} trake (maksimumi na položajima ≈ 1000 i ≈ 1050 cm^{-1}); (c) povećanje intenziteta $\delta_{OH} + \nu_{Si-O}$ superpozicione trake (IR oblast: 640-670 cm^{-1}); (d) povećanje trake deformacionih vibracija molekula vode (≈ 1630 cm^{-1}); i (e) povećanje intenziteta apsorpcione trake nitratnih jona²⁰ (≈ 1385 cm^{-1}).

Zapažene promene a-c ukazuju da je prilikom sinteze DPU prekursora došlo do interakcije između diatomitnog nosača i aktivnog metala. Slabljenje ν_{Si-O} vibracija (simetričnih i anti-simetričnih) može se objasniti reakcijom površinskih silanol grupa nosača uključenih u mehanizam interakcije između Ni^{2+} i nosača, koja dovodi do destrukcije i postepenog iščezavanja traka na 800 i 1100 cm^{-1} sa porastom DP vremena [16]. Pojava dubleta sa nisko- i visoko-frekventnom trakom (karakterise 1:1 Ni-hidrosilikate²¹), upućuje na obrazovanje jedinjenja nikla u prekursorima koja odgovaraju tipu 1:1 Ni-hidrosilikata.

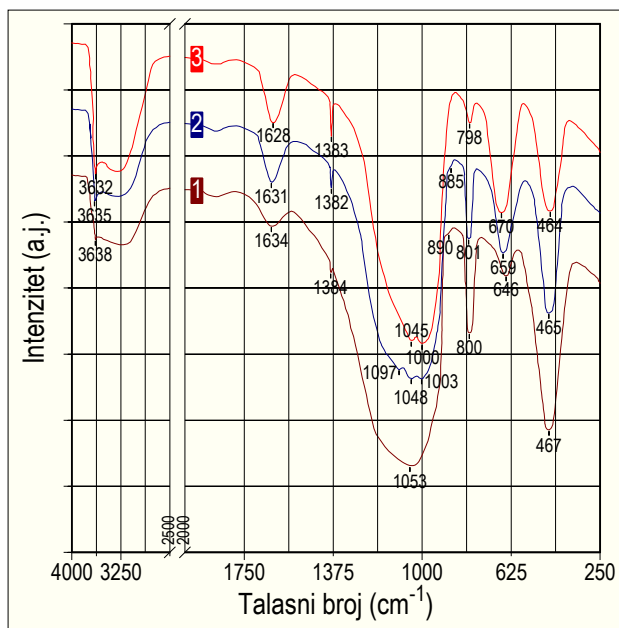
¹⁷ IR tehnika se kod Ni/SiO_2 sistema primenjuje za identifikaciju tipa hidrosilikata (1:1 ili 2:1) na osnovu apsorpcionih traka koje karakterišu konstitucionalne hidrosilne grupe [16, 27, 28]. Odnos $I_{\delta_{OH} + \nu_{Si-O}} / I_{\nu_{Si-O}}$ predstavlja kvantitativnu meru za određivanje tipa obrazovanog Ni-hidrosilikata. Za temperaturni interval 25-150°C odnos intenziteta traka za 2:1 Ni-hidrosilikate iznosi 0,23-0,34, dok je za 1:1 Ni-hidrosilikate između 0,52 i 0,58 [16].

¹⁸ Trake slabog intenziteta na oko 1300 i 1400 cm^{-1} mogu se asignirati i vibracijama Ag-O veze [29].

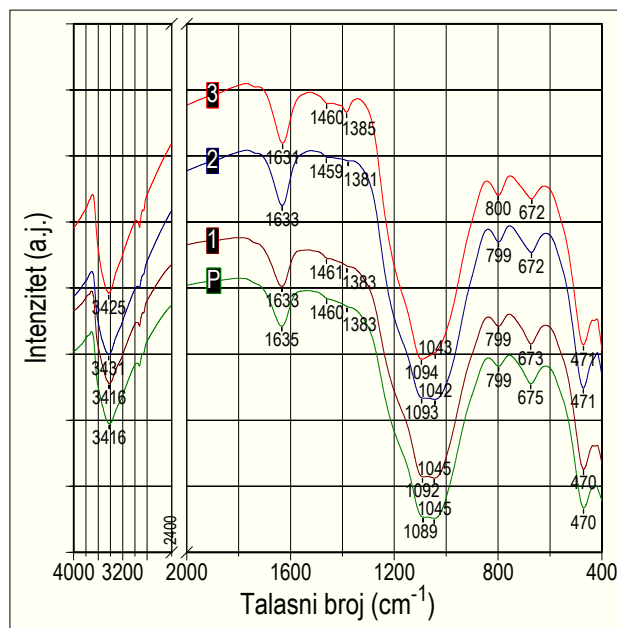
¹⁹ Turbostratični nikel hidroksid se vrlo često obeležava formulom $\alpha-Ni(OH)_2$. Opšta strukturna formula ima zapis: $Ni^{2+}(OH)_{2-x}(CO_3)_a(NO_3)_b(NCO)_c \cdot yH_2O$. Vrednosti a, b, c i x određuju se hemijskom analizom. Turbostratični nikel hidroksid nanosen na nosač ne sadrži interkalirane karbonate već samo nitratne i izocijanatne anjone [16].

²⁰ Trake nitratnih vibracija slabijeg intenziteta se redovno pojavljuju u IR spektrima uzoraka u kojima dolazi do stvaranja 1:1 nikel hidrosilikata. S obzirom da nikel hidrosilikati predstavljaju neutralne vrste i nemaju sposobnost izmene katjona, prisustvo anjonskih vrsta interkaliranih između njihovih slojeva mora biti odbačeno. Međutim, prema Mondésir i sar. [30] za vreme hidrotermalne sinteze nikel hidrosilikata anjonske vrste (nitrati, hloridi) koje potiču od prekursora upotrebljenih soli nikla - $Ni(NO_3)_2$, $NiCl_2$ - mogu biti zarobljeni (trapovani) u strukturi 1:1 nikel hidrosilikata u postupku njihove sinteze i ne mogu se odstraniti čak ni dugotrajnim ispiranjem.

²¹ Pojava traka na 1050 i 1005 cm^{-1} svojstvena je za ν_{Si-O} vibracije 1:1 nikel hidrosilikata [16]; 2:1 nikel hidrosilikati pokazuju jednu traku i to na poziciji 1030 cm^{-1} .



Slika 6.27. IR spektri: **1**: 1-U-Ni/D n.red.; **2**: 2-U-Ni/D n.red.; **3**: 3-U-Ni/D n.red.



Slika 6.28. IR spektri: **P**: red. P-Mg-Ni/D; **1**: red. 1-Ag-Mg-Ni/D; **2**: red. 2-Ag-Mg-Ni/D; **3**: red. 3-Ag-Mg-Ni/D.

Međutim, priroda DP Ni²⁺ faze prema uočenim promenama na IR spektrima zavisi od DP vremena. Iako se IR analizom kvantitativni doprinos različitih Ni²⁺ faza ne može proceniti²², hipsohromno pomeranje superpozicione trake $\delta_{\text{OH}+\text{V}_{\text{Si-O}}}$ 646 (5 h) → 659 (12 h) → 670 (20 h) cm⁻¹, uz istovremeni rast njenog intenziteta, ukazuje na transformaciju turbostratičnog nikel hidroksida (slika 6.27, položaj superpozicione trake i izostajanje dubleta u uzorku prekursora 1-U-Ni/D n.red. (DP_{vreme} = 5 h) sugerišu veći udeo α -Ni(OH)₂ u smeši) u 1:1 nikel hidrosilikat sa porastom DP vremena. Kvalitativna ocena o povećanju udela Ni²⁺ faze nikel hidrosilikata sa DP vremenom (Poglavlje 5.2, tabela 5.9, sadržaj Ni se povećava sa DP vremenom) potvrđena je pojavom dublet trake u uzorcima prekursora pripremljenim sa većim DP vremenima 12 i 20 h (slika 6.27, 2-U-Ni/D n.red. i 3-U-Ni/D n.red.).

Razlika u oblasti vibracija Si-OH veze, $\text{V}_{\text{Si-OH}}$, (≈ 900 cm⁻¹, [28]) koja se može primetiti na IR spektrima nestajanjem "ramena" na 910 cm⁻¹ može biti rezultat različite kristaličnosti uzoraka prekursora, što je potvrđeno rendgenostrukturalnim ispitivanjima difrakcijom X-zraka (Poglavlje 6.2.1).

Posle redukcije na 430°C i pasivizacije nestaju sorbovane vrste (CO₂, H₂O), što izaziva nestajanje trake na 2250 cm⁻¹ (nije prikazan deo IR spektra), smanjenje intenziteta trake na ≈ 3450 cm⁻¹ i hipsohromno pomeranje superpozicione trake $\delta_{\text{OH}+\text{V}_{\text{Si-O}}}$ na poziciju koja pripada 1:1 nikel hidrosilikatima (slika 6.28, 672-675 cm⁻¹). Apsorpciona traka koja pripada vibracijama Ni-O veze, $\text{V}_{\text{Ni-O}}$, na 460 cm⁻¹ [26], a javlja se kod slabo redukovanih uzoraka, ali i kod redukovano-pasiviziranih gde je slabijeg intenziteta, nevidljiva je u IR spektrima redukovano-pasiviziranih uzoraka usled maskiranja $\delta_{\text{Si-O}}$ trakom (470-471 cm⁻¹) koja pripada opalskoj komponenti dijamitnog nosača.

6.2.3. Rezultati ispitivanja teksturalnih svojstava prekursora Ni/D katalizatora

Među različitim metodama proučavanja porozne strukture katalitičkih materijala²³ najrasprostranjenije su metode zasnovane na intruziji - utiskivanju žive pod pritiskom u pore poroznih materijala i adsorpcione koje proučavaju fenomene kapilarne kondenzacije u porama. U Poglavlju 6.1.3 je pokazano da su podaci dobijeni metodom utiskivanja žive u pore dijamitnog nosača u sasvim zadovoljavajućoj saglasnosti sa rezultatima adsorpcionih merenja. Uzimajući u obzir ovu činjenicu, kao i prirodu sintetizovanih prekursora za karakterizaciju teksture prekursora upotrebljene su obe metode²⁴ - porozimetrijska i adsorpciona.

²² EXAFS tehnikom koja se najviše koristi u DP Ni/SiO₂ sistemima za određivanje faznog sastava Ni²⁺ vrsta utvrđeno je da sastav obrazovane Ni²⁺ faze zavisi od uslova sinteze (temperatura, vreme, teksturalne osobine nosača i dr.). Principijelno, kada se primenjuje urea metoda dobija se smeša Ni²⁺ faza sastavljena od nikel hidroksida turbostratične strukture i 1:1 nikel hidrosilikata. Kraća vremena (nekoliko sati) proizvode smešu sa proporcionalno većim udelom nikel hidroksida turbostratične strukture, dok vremena od nekoliko desetina sati stvaraju znatno veće količine 1:1 nikel hidrosilikata u odnosu na α -Ni(OH)₂.

²³ Porozni materijali se sastoje od skeleta čvrstog materijala i iz šupljina povezanih međusobno. Šupljine mogu biti najrazličitijeg oblika, kao što su npr. cilindri, mehurovi, boce, rupe i dr. Različiti tipovi šupljina se mernom tehnikom vrlo teško mogu razlikovati, tako da se pojam "pore" koji bi se strogo uzevši mogao primeniti samo na cilindrične šupljine proširuje na sve šupljine obuhvaćene merenjem.

²⁴ Obe fizičko-hemijske metode su indirektno i omogućavaju određivanje raspodele zapremine pora u funkciji njihovog prečnika.

6.2.3.1. Hg-porozimetrija

Osnovni parametri teksture²⁵ neredukovanih i redukovanih prekursora Ni/D katalizatora (uzorci primarnog i modifikovanih A-Ag-Mg-Ni/D PD prekursora) dobijeni Hg-porozimetrijom²⁶ dati su u tabelama 6.12 i 6.13. Raspodele zapremina pora^{27,28} u oblasti makro- i dela mezopora koje se mogu meriti Hg-porozimetrijom prikazane su na slikama 6.29 i 6.30.

Tabela 6.12. Parametri teksture uzoraka neredukovanih prekursora (Hg-porozimetrija)

| Oznaka prekursora | OPP ^a (nm) | V _{int.kum.} (cm ³ g ⁻¹) | V _{makro} (cm ³ g ⁻¹) | V _{mezo} (cm ³ g ⁻¹) | P (%) | OPPP ^b (nm) | V _{int.kum.} OPPP ^c (cm ³ g ⁻¹) | S _{int.kum.} OPPP ^d (m ² g ⁻¹) | \bar{d}_{pora} OPPP ^e (nm) | |
|------------------------------|--------------------------|---|--|---|---------------------|---------------------------|---|--|--|--|
| Primarni prekursor n.red. | | | | | P-Mg-Ni/D n.red. | | | | | |
| P-Mg-Ni/D n.red. | 7,5-330 | 0,067 | 0,014 | 0,053 | 17,45 | 7,5-130 | 0,065 | 13,45 | 19,33 | |
| P-Mg-Ni/D n.red.-PO | 7,5-330 | 0,064 | 0,013 | 0,051 | 16,67 | 7,5-130 | 0,062 | 13,40 | 18,51 | |
| Prekursori sa srebrom n.red. | | | | | A-Ag-Mg-Ni/D n.red. | | | | | |
| 1-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 7,5-330 | 0,092 | 0,021 | 0,071 | 20,86 | 7,5-120 | 0,087 | 15,46 | 22,51 | |
| 2-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 7,5-330 | 0,098 | 0,042 | 0,056 | 25,77 | 7,5-190 | 0,097 | 12,89 | 30,10 | |
| 3-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 7,5-330 | 0,111 | 0,084 | 0,027 | 26,56 | 7,5-210 | 0,109 | 9,61 | 45,37 | |

^a Oblast Prečnika Pora; ^b Oblast Prevladajućeg Prečnika Pora; ^c Intruziona kumulativna zapremina pora (OPPP); ^d Specifična površina (OPPP); ^e Srednji prečnik pora u OPPP obračunat za model cilindričnih pora: $\bar{d}_{pora} OPPP = 4V_{int.kum. OPPP} / S_{int.kum. OPPP}$

Ukupna intruziona zapremina pora (V_{int.kum.}), zapremina makropora (V_{makro}), srednji prečnik pora ($\bar{d}_{pora(OPPP)}$) i ukupna poroznost (P) (tabela 6.12) uzoraka primarnog prekursora su manji u odnosu na iste parametre teksture diatomitnog nosača (Poglavlje 6.1.3, tabela 6.2), dok je raspodela zapremine pora pomerena prema manjim prečnicima pora (slika 6.29a). Promene porozne strukture uzoraka primarnog prekursora posle precipitacije baznih soli Ni i Mg izražene smanjenjem ukupne poroznosti i širenjem RZP prema manjim prečnicima mogu biti rezultat odigravanja procesa deponovanja soli Ni i Mg u porama nosača.

Promene teksturalnih svojstava A-Ag-Mg-Ni/D n.red. prekursora slične su promenama uočenim kod uzoraka primarnog prekursora. Razlika se javlja u manje izraženom smanjenju poroznosti A-Ag-Mg-Ni/D n.red. prekursora. Upoređivanjem porozimetrijskih podataka uzoraka A-Ag-Mg-Ni/D n.red. prekursora može se primetiti da sa porastom sadržaja Ag dolazi do smanjenja specifične površine i porasta srednjeg prečnika pora, ali isto tako i do povećanja ukupne intruzione zapremine pora i poroznosti (tabela 6.12, slika 6.29b). Porast srednjeg prečnika pora i istovremeno smanjenje specifične površine može se objasniti blokiranjem pora malih dimenzija precipitovanim jedinjenjima korišćenih metala (Ni, Mg, Ag). Međutim, povećanje ukupne poroznosti uzrokovano porastom zapremine makropora vrlo verovatno je posledica obrazovanja sekundarne porozne strukture Ag-agregatima ili Ag-klasterima²⁹.

Mora se naglasiti da je uobičajena pojava u Ni/SiO₂ sistemima da porast sadržaja aktivnog metala dovodi do progresivnog smanjenja intruzione zapremine pora u skladu sa činjenicom da se pri visokom sadržaju aktivnog metala popunjavaju male pore što uzrokuje kako manju ukupnu zapreminu pora, tako i manju specifičnu površinu s obzirom na nestajanje malih pora koje predstavljaju glavne nosioce velike specifične površine.

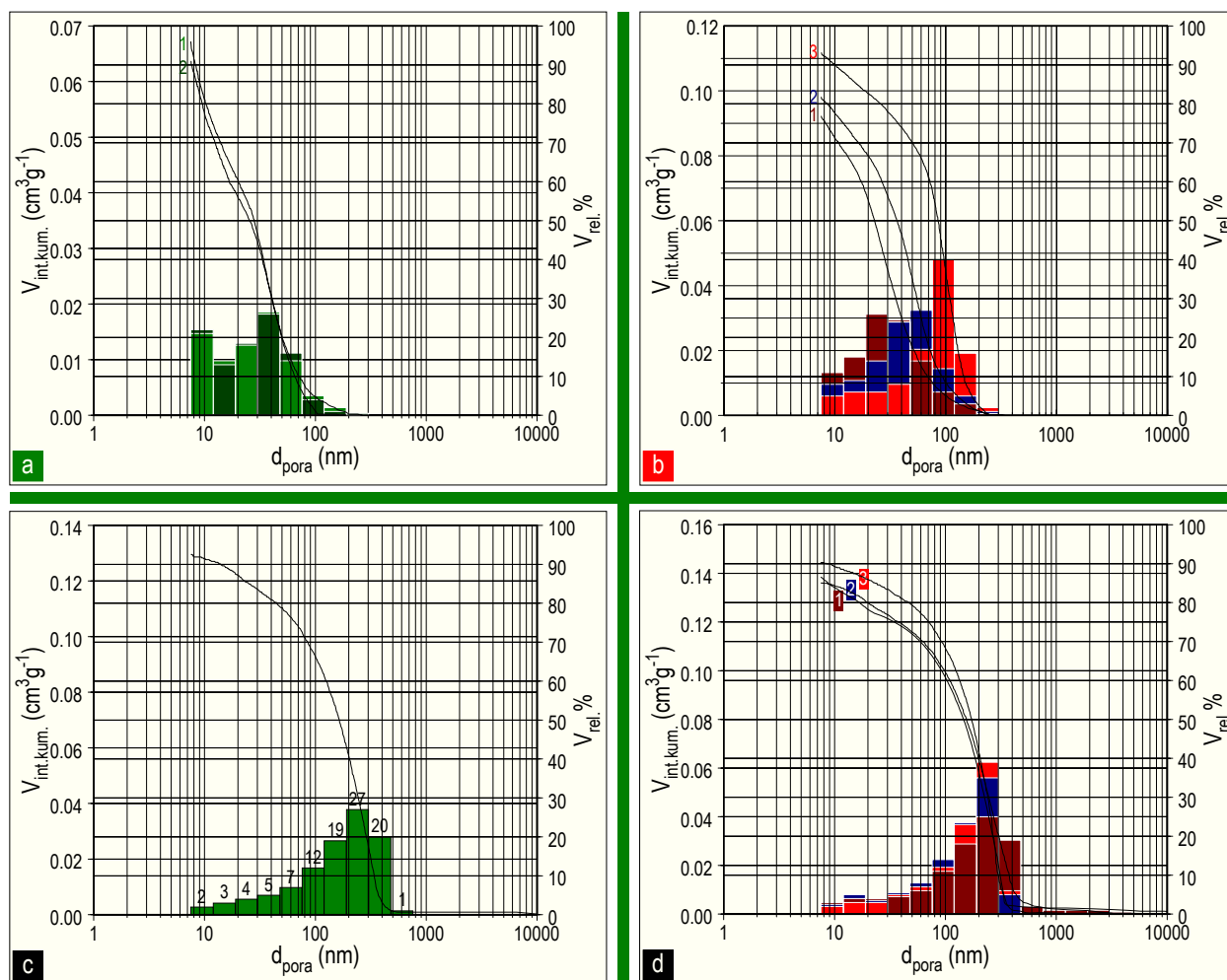
²⁵ Većina istraživača smatra da su najvažniji parametri porozne strukture katalizatora, nezavisno od karaktera njihove poroznosti, specifična površina i raspodela zapremine pora i površine po prečniku pora [31]. Ovi parametri se dobijaju ukoliko se izvrše porozimetrijska i sorpciona merenja često ne uzimajući u obzir granice njihove važnosti. Dobijenim rezultatima pripisuje se uvek realno fizičko značenje. U pojedinim slučajevima je ova pretpostavka opravdana, u drugim može biti pogrešna.

²⁶ Poznato je da se živina porozimetrija obično koristi za merenje raspodele veličine pora. U ovim merenjima se obično pretpostavlja da su pore cilindričnog oblika. U principu, specifične površine se mogu direktno izračunavati iz standardnih porozimetrijskih krivih (pritisak vs zapremina pora) bez pretpostavljene posebne geometrije pora [32], ali da bi se živina porozimetrija mogla koristiti kao pouzdano sredstvo za merenje specifične površine koje bi imale dobro slaganje sa površinama dobijenim iz BET merenja moraju biti ispunjeni preduuslovi da živa ne kvasi mereni uzorak i da su pritisci u porozimetru dovoljno visoki da utiskuju živu u najmanje pore koje ne smeju imati velika suženja na ulazu pora (pore oblika boce sa grlicem - engl. ink bottle). Kada su prisutna znatna suženja na ulazu pora i Hg-porozimetrija i metode N₂-desorpcionih izoterma pripisuju zapreminu pora manjim prečnicima od onih koji stvarno postoje, što dovodi do znatno većih vrednosti za površinu kada se izračunavanje vrši na osnovu odnosa zapremine pore i njenog prečnika. Ovo se ne događa sa BET površinom i zbog toga je obavezna provera rezultata merenjem površine BET metodom.

²⁷ Poznavanje raspodele pora je neophodno za proučavanje heterogenih katalitičkih reakcija, naročito kada proces prenosa mase određuje tok katalitičke reakcije. Takav slučaj može biti i sa katalitičkim reakcijama hidrogenizacije biljnih ulja, što zavisi od porozne strukture korišćenog katalizatora. Podesnost poroznog katalizatora za određenu primenu okarakterisana je apsolutnom veličinom i raspodelom zapremine njegovih pora (šupljina). Zbog toga je potrebno ove parametre porozne strukture meriti što preciznije koliko je to moguće.

²⁸ Za Ni/SiO₂ sisteme je opšte poznato da mali sadržaj nikla u katalizatoru uzrokuje veliku ukupnu intruzionu zapreminu i veliki srednji prečnik pora. Visok sadržaj nikla dovodi do veće ukupne površine pora. Ova konstatacija potvrđena je u mnogim radovima u kojima je pokazano da se pri niskim sadržajima nikla interakcija metala sa nosačem ograničava na površinske slojeve nosača.

²⁹ Za potvrdu ovakve pretpostavke neophodna je detaljnija karakterizacija mikrostrukture A-Ag-Mg-Ni/D prekursora drugim metodama.



Slika 6.29. Raspodela zapremine pora neredukovanih i redukovanih prekursora vs prečnik pora:

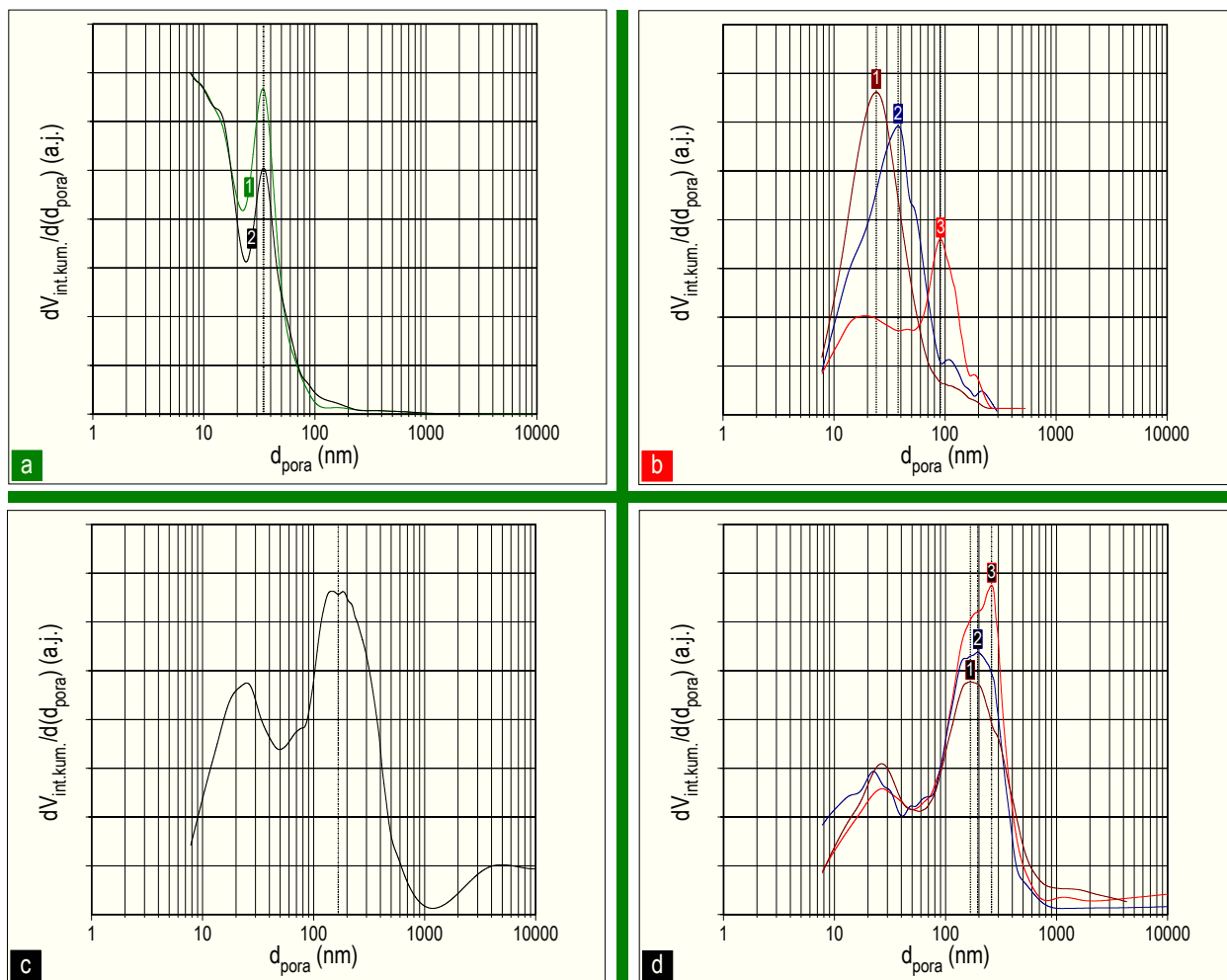
a 1: P-Mg-Ni/D n.red.; 2: P-Mg-Ni/D n.red.-PO; **b** 1: 1-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 2: 2-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 3: 3-Ag-Mg-Ni/D n.red.;
c red. P-Mg-Ni/D; **d** 1: red. 1-Ag-Mg-Ni/D; 2: red. 2-Ag-Mg-Ni/D; 3: red. 3-Ag-Mg-Ni/D.

Promene na diferencijalnim krivama raspodele zapremina pora neredukovanih prekursora (P-Mg-Ni-D n.red. i A-Ag-Mg-Ni-D n.red.) u odnosu na dijametritni nosač (Poglavlje 6.1.3.1, slika 6.5) ogledaju se u opadanju intenziteta maksimuma i širenju raspodele na oblast pora manjih prečnika (slika 6.30a i b).

Na osnovu podataka sadržanih u tabeli 6.13 može se direktno sagledati uticaj redukcije na teksturu sintetizovanih prekursora. Uočljivo je povećanje ukupne intruzione zapremine i ukupne poroznosti kod svih redukovanih uzoraka prekursora usled eliminacije H₂O i CO₂ za vreme redukcionog tretmana. Monotoni porast makropora sa povećanjem sadržaja srebra zapažen kod A-Ag-Mg-Ni-D n.red. prekursora zadržan je i kod redukovanih analogija (tabela 6.13, red. A-Ag-Mg-Ni-D) što ukazuje da za vreme redukcije nije došlo do kolapsa porozne strukture. Srednji prečnik pora u uzorcima prekursora varira između 130 i 150 nm i veći je u odnosu na neredukovane uzorke prekursora (tabele 6.12 i 6.13).

Tabela 6.13. Parametri teksture redukovanih prekursora (Hg-porozimetrija)

| Oznaka prekursora | OPP (nm) | V _{int.kum.} (cm ³ g ⁻¹) | V _{makro} (cm ³ g ⁻¹) | V _{mezo} (cm ³ g ⁻¹) | P (%) | OPPP (nm) | V _{int.kum.} OPPP (cm ³ g ⁻¹) | S _{int.kum.} OPPP (m ² g ⁻¹) | \bar{d}_{pora} OPPP (nm) |
|----------------------------|----------|--|---|--|-------------------|-----------|---|--|----------------------------|
| red. Primarni prekursor | | | | | red. P-Mg-Ni/D | | | | |
| red. P-Mg-Ni/D | 7,5-530 | 0,130 | 0,110 | 0,020 | 38,01 | 50-460 | 0,113 | 3,48 | 129,89 |
| red. Prekursori sa srebrom | | | | | red. A-Ag-Mg-Ni/D | | | | |
| red. 1-Ag-Mg-Ni/D | 7,5-530 | 0,135 | 0,115 | 0,020 | 41,60 | 50-460 | 0,114 | 3,45 | 132,17 |
| red. 2-Ag-Mg-Ni/D | 7,5-530 | 0,138 | 0,116 | 0,022 | 45,79 | 50-460 | 0,116 | 3,34 | 138,92 |
| red. 3-Ag-Mg-Ni/D | 7,5-530 | 0,144 | 0,127 | 0,017 | 49,26 | 50-460 | 0,120 | 3,17 | 151,42 |



Slika 6.30. RZP neredukovanih i redukovanih prekursora vs prečnik pora - diferencijalne krive:

a 1: P-Mg-Ni/D n.red.; 2: P-Mg-Ni/D n.red.-PO; **b** 1: 1-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 2: 2-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 3: 3-Ag-Mg-Ni/D n.red.;
c red. P-Mg-Ni/D; **d** 1: red. 1-Ag-Mg-Ni/D; 2: red. 2-Ag-Mg-Ni/D; 3: red. 3-Ag-Mg-Ni/D.

Promene na diferencijalnim krivama RZP redukovanih uzoraka ukazuju na transformaciju monodisperzne strukture pora, svojstvene uzorcima neredukovanih prekursora u bidisperznu³⁰ (slika 6.30c i d), što sa aspekta brzina difuzije može da bude optimalna porozna struktura u hetero-katalitičkim sistemima koji imaju veliku specifičnu aktivnost [33].

6.2.3.2. N₂-fizisorpcija

Rezultati ispitivanja teksture sintetizovanih prekursora Ni/D katalizatora snimanjem N₂-adsorpciono³¹-desorpcionih izoterma (-196°C) dati su u tabelama 6.14 i 6.15. Eksperimentalni podaci za određivanje S_{BET}, N₂-adsorpciono-desorpcionih izoterma i raspodele zapremine pora u oblasti mezopora prikazani su na slikama 6.31-6.34.

BET površine prekursora koji su sintetizovani PDI metodom (A-Ag-Mg-Ni/D n.red. i B-Cu-Mg-Ni/D n.red.) pod strožijim uslovima (pH > 9) su veće od DPU prekursora pripremljenih urea metodom (C-U-Ni/D n.red.). Razlika u veličini BET površine postoji i između grupa prekursora kod kojih je korišćen isti postupak sinteze (PDI - prekursori).

³⁰ Ukupna poroznost bidisperznih struktura je veća od poroznosti monodisperznih struktura i zbog toga je njihova specifična površina manja.

³¹ Adsorpcija gasova na temperaturama bliskim njihovim tačkama kondenzacije pokazuje dve oblasti za najveći broj katalizatora: za niske pritiske izoterme su konkavne, a za visoke pritiske konveksne prema osi pritiska. Konveksni deo je jače izražen ukoliko je pritisak viši. Neki to pripisuju kondenzaciji u kapilarama katalizatora uz pretpostavku da se u kapilarama molekularnih dimenzija kondenzacija može da odigra na pritiscima koji su znatno niži od napona pare tečnosti. Drugi, ukazuju na stvaranje polimolekularnog adsorpcionog sloja. Uzimanjem u obzir nekoliko uprošćenih pretpostavki, kao i činjenicu da su sile koje dovode do kondenzacije odgovorne za energiju veza u polimolekularnim slojevima Brunauer, Emmett i Teller [5] su dali tzv. BET jednačinu za adsorpciju gasova u polimolekularnim slojevima koja predstavlja uopštavanje Langmuirove jednačine za određivanje monomolekularnog sloja. BET jednačina predstavlja opšti oblik stvarne izoterme koja istovremeno omogućava dobijanje razumnih vrednosti za srednju toplotu adsorpcije u prvom sloju i zapremine adsorbata koja je potrebna da se izgradi monomolekularni sloj na površini katalizatora.

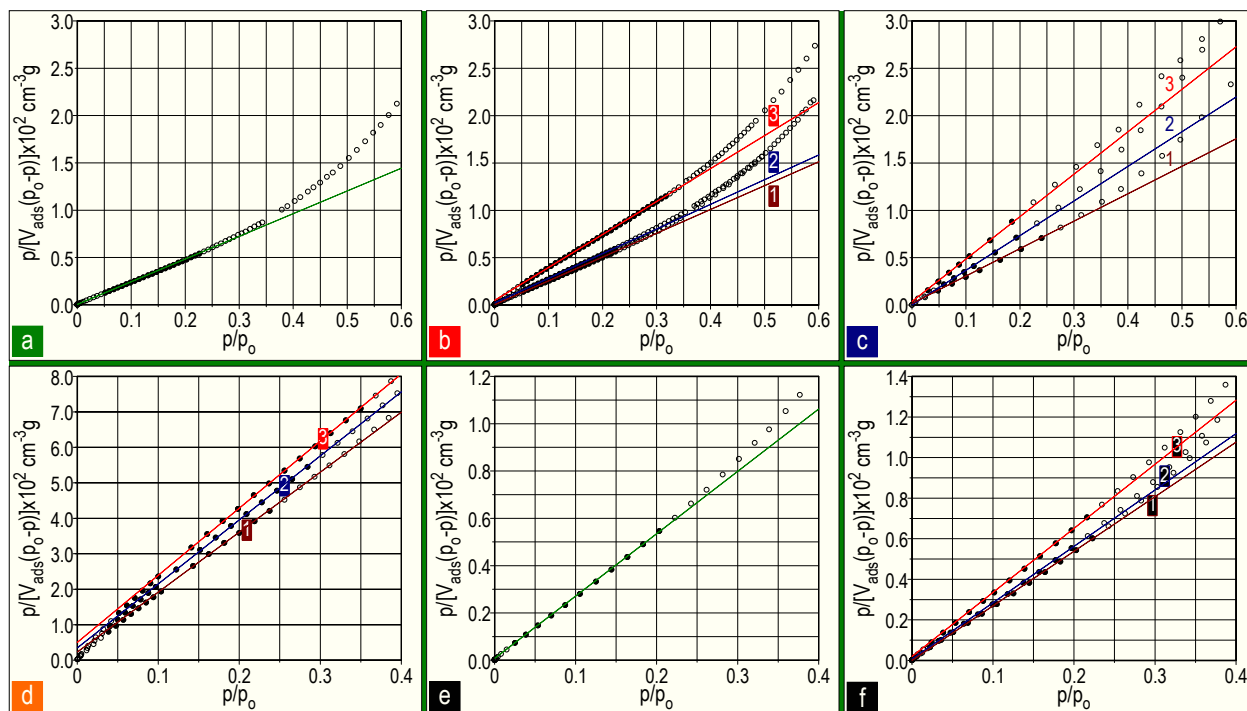
Tabela 6.14. Parametri teksture neredukovanih prekursora (N₂-fizisorpcija)

| Oznaka prekursora | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _p ^a (cm ³ g ⁻¹) | V _{mikro} ^b (cm ³ g ⁻¹) | V _{mezo} (cm ³ g ⁻¹) | S _{mezo} (m ² g ⁻¹) | \bar{d}_{mezo} ^c (nm) | d _{pora max} ^d (nm) | d _{pora 1/2V_p} ^e (nm) | \bar{d}_{pora} ^f (nm) | |
|------------------------------|---|---|---|---|--|---------------------------------------|--|---|---------------------------------------|--|
| Primarni prekursor n.red. | P-Mg-Ni/D n.red. | | | | | | | | | |
| P-Mg-Ni/D n.red. | 184,99 | 0,162 | 0,076 | 0,086 | 93,82 | 3,67 | 3,66 | 3,43 | 3,50 | |
| P-Mg-Ni/D n.red.-PO | 182,55 | 0,159 | 0,073 | 0,088 | 94,47 | 3,73 | 3,58 | 3,49 | 3,48 | |
| Prekursori sa srebrom n.red. | A-Ag-Mg-Ni/D n.red. | | | | | | | | | |
| 1-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 175,25 | 0,162 | 0,075 | 0,087 | 94,16 | 3,71 | 3,65 | 3,55 | 3,69 | |
| 2-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 166,93 | 0,172 | 0,067 | 0,105 | 109,35 | 3,84 | 3,46 | 3,48 | 4,12 | |
| 3-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 123,81 | 0,149 | 0,046 | 0,103 | 100,54 | 4,08 | 3,67 | 3,66 | 4,81 | |
| Prekursori sa bakrom n.red. | B-Cu-Mg-Ni/D n.red. | | | | | | | | | |
| 1-Cu-Mg-Ni/D n.red. | 151,14 | 0,191 | 0,057 | 0,133 | 110,47 | 4,82 | 3,58 | 3,94 | 5,05 | |
| 2-Cu-Mg-Ni/D n.red. | 120,77 | 0,184 | 0,048 | 0,136 | 66,70 | 8,16 | 3,59 | 9,77 | 6,09 | |
| 3-Cu-Mg-Ni/D n.red. | 93,94 | 0,279 | 0,038 | 0,242 | 81,69 | 11,85 | 3,94 | 11,71 | 11,91 | |
| Prekursori sa ureom n.red. | C-U-Ni/D n.red. | | | | | | | | | |
| 1-U-Ni/D n.red. | 25,04 | 0,220 | 0,010 | 0,210 | 21,33 | 39,38 | 3,87 | 38,69 | 35,16 | |
| 2-U-Ni/D n.red. | 23,81 | 0,183 | 0,009 | 0,174 | 19,71 | 35,31 | 4,21 | 33,82 | 30,74 | |
| 3-U-Ni/D n.red. | 22,18 | 0,114 | 0,008 | 0,106 | 15,46 | 27,43 | 4,48 | 27,03 | 20,56 | |

^a Zapremina pora < 50 nm određena na relativnom pritisku azota p/p₀ < 0,99; ^b Zapremina mikropora izračunata iz jednačine Dubinin-Radushkevich [34];
^c Za obračun srednjeg prečnika mezopora, \bar{d}_{mezo} , upotrebljena je BJH metoda; ^d Maksimum na krivoj zavisnosti dV_{fiz.kum.} vs d_{pora}; ^e Prečnik pora koji odgovara 50% V_p na krivoj zavisnosti V_{fiz.kum.} vs d_{pora}; ^f Srednji prečnik pora određen iz N₂-adsorpcije na osnovu jednačine: $\bar{d}_{pora} = 4V_p / S_{BET}$.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 6.14 može se direktno sagledati uticaj sadržaja metala modifikatora na veličinu BET specifične površine. Upoređivanjem S_{BET} podataka za svaku grupu prekursora može se konstatovati da povećanje sadržaja metala modifikatora (A-Ag-Mg-Ni/D n.red. i B-Cu-Mg-Ni/D n.red.), kao i povećanje sadržaja nikla (C-U-Ni/D n.red.) dovode do smanjenja BET specifičnih površina.

Uzimajući u obzir ovu činjenicu, veće smanjenje BET specifične površine B-Cu-Mg-Ni/D n.red. u odnosu na A-Ag-Mg-Ni/D n.red. prekursora može se objasniti većim sadržajem bakra od sadržaja srebra u uzorcima modifikovanih prekursora koji nose iste numeričke oznake (Poglavlje 5.2, tabela 5.9).



Slika 6.31. BET prave linije: **a** P-Mg-Ni/D n.red.; **b** 1: 1-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 2: 2-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 3: 3-Ag-Mg-Ni/D n.red.; **c** 1: 1-Cu-Mg-Ni/D n.red.; 2: 2-Cu-Mg-Ni/D n.red.; 3: 3-Cu-Mg-Ni/D n.red.; **d** 1: 1-U-Ni/D n.red.; 2: 2-U-Ni/D n.red.; 3: 3-U-Ni/D n.red.; **e** red. P-Mg-Ni/D; **f** 1: red. 1-Ag-Mg-Ni/D; 2: red. 2-Ag-Mg-Ni/D; 3: red. 3-Ag-Mg-Ni/D.

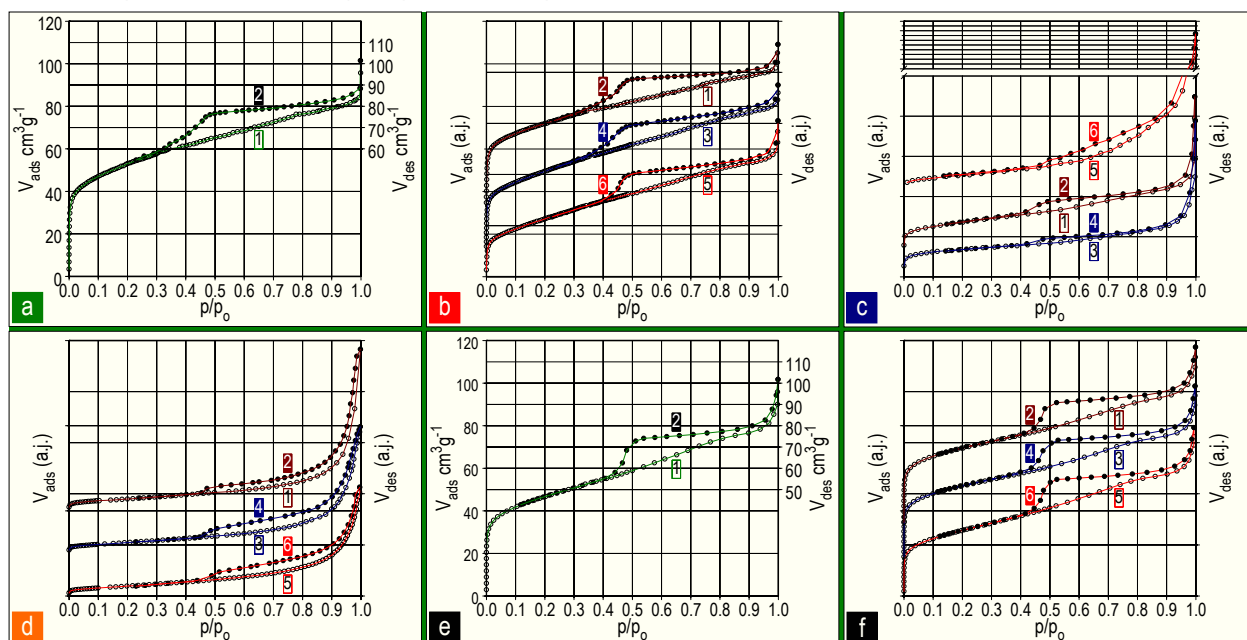
Mali porast BET površine C-U-Ni/D n.red. prekursora u odnosu na diatomitni nosač posledica je slabo razvijene mikroporoznosti (tabela 6.14) s obzirom da mikropore predstavljaju glavne nosioce specifične površine, kao i veće kristaličnosti ovih prekursora na koju su ukazali rezultati rendgenostrukturalnih (XRD) ispitivanja (Poglavlje 6.2.1, slika 6.16).

Najvažniji parametri teksture redukovanih prekursora nisu pretrpeli značajnije promene pod uslovima u kojima je vršena redukcija. Zbog delimičnog gubitka mikropora izazvanog sređivanjem strukture pora posle eliminacije H₂O i CO₂ došlo je do smanjenja BET specifične površine (tabela 6.15). Izuzetak predstavlja prekursor Ni/D katalizatora sa najvećim sadržajem srebra Ag kod koga je razvijenija mikroporoznost u odnosu na neredukovanu formu dovela do porasta BET površine (tabele 6.14 i 6.15). Vrednosti za $d_{\text{pora max}}$ i $d_{\text{pora } 1/2V_p}$ međusobno malo odstupaju kod istog prekursora, što ukazuje na homogenost strukture pora.

Tabela 6.15. Parametri teksture redukovanih prekursora (N₂-fizisorpcija)

| Oznaka prekursora | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _p (cm ³ g ⁻¹) | V _{mikro} (cm ³ g ⁻¹) | V _{mezo} (cm ³ g ⁻¹) | S _{mezo} (m ² g ⁻¹) | \bar{d}_{mezo} (nm) | d _{pora max} (nm) | d _{pora 1/2V_p} (nm) | \bar{d}_{pora} (nm) |
|----------------------------|---|--|--|---|--|---------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------|
| red. Primarni prekursor | | | | | | | | | |
| red. P-Mg-Ni/D | 164,40 | 0,158 | 0,065 | 0,093 | 94,43 | 3,94 | 3,80 | 3,79 | 3,84 |
| red. Prekursori sa srebrom | | | | | | | | | |
| red. 1-Ag-Mg-Ni/D | 163,70 | 0,159 | 0,066 | 0,093 | 92,74 | 4,01 | 3,71 | 3,69 | 3,89 |
| red. 2-Ag-Mg-Ni/D | 157,18 | 0,157 | 0,063 | 0,094 | 92,02 | 4,09 | 3,76 | 3,78 | 4,00 |
| red. 3-Ag-Mg-Ni/D | 136,11 | 0,157 | 0,053 | 0,104 | 102,46 | 4,06 | 3,81 | 3,80 | 4,61 |

Interpretacija adsorpcionih izoterma prikazanih na slici 6.32 nije jednostavna s obzirom da ne pripadaju standardnim tipovima koje je klasifikovao IUPAC. Osnovni problem pri interpretaciji stvara činjenica da se u zavisnosti od para N₂ - prekursor kriva izotermske adsorpcije ne menja samo u kvantitativnom smislu već i u kvalitativnom. Ipak, može se konstatovati da krive adsorpcije sadrže delove koji odgovaraju tipovima II (makroporozni materijali-monoslojna adsorpcija na niskim relativnim pritiscima) i IV (mezoporozni materijali-višeslojna adsorpcija na visokim relativnim pritiscima) zbog čega je najrealnija predstava za prekursor kombinacija tipova II i IV u kojima je preovlađujući tip IV.



Slika 6.32. N₂-adsorpciono-desorpcione izoterme (1,3 i 5 adsorpcija; 2, 4 i 6 desorpcija):

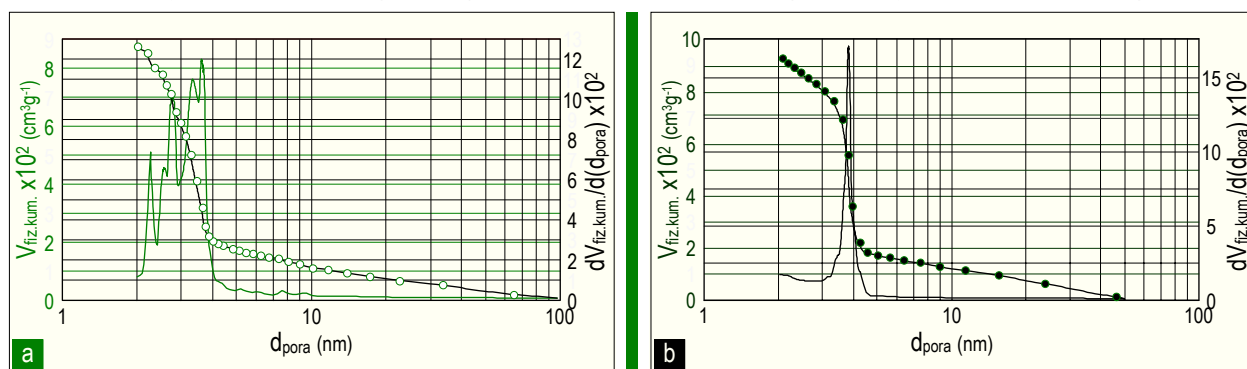
- a 1,2 P-Mg-Ni/D n.red.; b 1,2 1-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 3,4 2-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 5,6 3-Ag-Mg-Ni/D n.red.; c 1,2 1-Cu-Mg-Ni/D n.red.;
3,4 2-Cu-Mg-Ni/D n.red.; 5,6 3-Cu-Mg-Ni/D n.red.; d 1,2 1-U-Ni/D n.red.; 3,4 2-U-Ni/D n.red.; 5,6 3-U-Ni/D n.red.;
e 1,2 red. P-Mg-Ni/D; f 1,2 red. 1-Ag-Mg-Ni/D; 3,4 red. 2-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 5,6 red. 3-Ag-Mg-Ni/D.

Izgled adsorpciono-desorpcionih izoterma nedvosmisleno ukazuje da se kod svih sintetizovanih prekursora pored adsorpcije odigrava i kapilarna kondenzacija³² na šta upućuju histerezisne petlje³³ različitog oblika, karakterističnog za svaku grupu prekursora (slika 6.32). Poznato je da metoda adsorpcije gasova i para na temperaturi kondenzacije adsorbata³⁴ dozvoljava da se na osnovu oblika histerezisne petlje mogu izvoditi zaključci o obliku pora³⁵. Dugačka histerezisna petlja³⁶ prisutna je kod svih prekursora i karakteristična je za histerezise tipova H2 i H3.

Oblik histerezisne petlje P-Mg-Ni/D n.red. i A-Ag-Mg-Ni/D n.red. prekursora podseća na histerezis tipa H2 (oblik pora: grlo i telo pore imaju različite dimenzije - tzv. *ink-bottle* pore koje su tipične za najveći broj mezoporoznih katalizatora [35, 39]), što je posebno izraženo u oblasti nižih relativnih pritisaka. Međutim, u oblasti visokih relativnih pritisaka javlja se razlika u izgledu histerezisa ovih prekursora u poređenju sa standardnim tipom H2. Histerezisne petlje P-Mg-Ni/D n.red. i A-Ag-Mg-Ni/D n.red. prekursora u oblasti visokih relativnih pritisaka postaju slične histerezisu tipa H3 (*slit* pore - kapilarni prostor između plan-paralelnih pločica) čineći da kombinacija histerezisa H2 (preovlađujući) i H3 najviše odgovara realnom opisu histerezisnih petlji ovih prekursora. Prekursori B-Cu-Mg-Ni/D n.red. i C-U-Ni/D n.red. imaju histerezise koji po izgledu najviše odgovaraju standardnom tipu H3.

Histerezisne petlje redukovanih uzoraka (slika 6.32e i f) slične su njihovim neredukovanim analogijama i mogu se pripisati H2 i H3 tipovima, što ukazuje da redukcioni tretman nije promenio mezoporozni karakter sintetizovanih prekursora.

Na slikama 6.33 i 6.34 dat je prikaz raspodela zapremine pora po veličini njihovih prečnika obračunate³⁷ iz desorpcionih grana N₂ izoterma (-196°C) za interval veličine pora koje se mogu meriti N₂-fizisorpcijom.



Slika 6.33. N₂-fizisorpcija (primarni prekursor): kumulativna i diferecijalna kriva raspodele zapremine pora vs prečnik pora; a) P-Mg-Ni/D n.red.; b) red. P-Mg-Ni/D.

³² Pri porastu relativnog pritiska N₂ (adsorbat) u poroznom materijalu dostiže se vrednost pritiska određena dimenzijama pora pri kojoj adsorbat kondenzuje u njima. Ova vrednost pritiska je uvek manja od napona pare adsorbata na datoj temperaturi i u direktnoj je zavisnosti od dimenzija pora.

³³ Porozni materijali kod kojih se javlja kapilarna kondenzacija imaju desorpcioni histerezis tzv. histerezisnu petlju, a to znači da se desorpciona i adsorpciona izoterma ne poklapaju u intervalu relativnih pritisaka u kojima se javlja kapilarna kondenzacija. Postoje mnoga teorijska proučavanja od strane različitih autora za objašnjenje fenomena kapilarnе kondenzacije u poroznim materijalima. Najrealnijim čini se objašnjenje da pri povećanju relativnog pritiska dolazi do višeslojne adsorpcije na zidovima pora koja se odvija do momenta kada debljina adsorbovanog sloja postaje uporediva - merljiva sa prečnikom pora. U tom trenutku pora se kompletno popunjava adsorbatom. Pri desorpciji, međutim, isparavanje počinje sa grla pore napredujući prema dnu sa meniskom koji ima drugačiji oblik (za slučaj cilindričnih pora menisk ima oblik hemisfere za vreme isparavanja) i površinu nego pri adsorpciji (za slučaj cilindričnih pora menisk ima oblik cilindra za vreme kondenzacije). Zbog toga veliki broj autora koristi skoro isključivo desorpcionu izotermu za određivanje distribucije pora u poroznim materijalima smatrajući da ona bolje reprezentuje fizičku realnost.

³⁴ Ova metoda je relativno najviše rasprostranjena jer postoji zdrava teorijska podloga za interpretaciju dobijenih rezultata i proverena je optičkim merenjem površine neporoznih čestica prahova pravilnog geometrijskog oblika.

³⁵ De Boer [35] je klasifikovao histerezise u pet grupa od kojih tri najinteresantnija pripadaju tipovima: A - cilindrične pore otvorene na oba kraja; B - kapilarni prostor između plan-paralelnih pločica; i C - cilindrične pore koje imaju suženja ili zatvorene pore sa suženjem na ulazu. Prema IUPAC klasifikaciji postoji 6 različitih tipova adsorpcionih izoterma od kojih se 4 histerezisna oblika N₂-adsorpcionih izoterma H1, H2, H3 i H4 koriste za karakterizaciju katalizatora [36-38]. Histerezisi H1 i H2 karakteristika su čvrstih poroznih materijala koji sadrže čestice sa unakrsnim cilindričnim kanalima ili su sastavljene od agregata (spojenih) ili aglomerata (rastavljenih) čestica sfernog oblika; u oba slučaja pore mogu imati jednaku veličinu i oblik (H1) ili različitu veličinu i oblik (H2). Histerezis se obično pripisuje različitim dimenzijama grla pore i tela pore (engl. *ink-bottle* pore) ili različitom ponašanju otvorenih pora cilindričnog oblika za vreme adsorpcije i desorpcije. Histerezisi H3 i H4 se javljaju kod čvrstih poroznih materijala izgrađenih od agregata i aglomerata čestica koje obrazuju tzv. slit pore (kapilarni prostor između pločica ili ivica čestica nalik na kocku) sa jednakim (H4) ili različitim (H3) dimenzijama i oblikom pora. Histerezis tipa H3 ili H4 se javlja usled različitog ponašanja pora za vreme adsorpcije i desorpcije. Kod pora obrazovanih od paralelnih pločica menisk je ravan (prečnik = ∞) za vreme adsorpcije i cilindričan (prečnik - rastojanje između pločica) za vreme desorpcije.

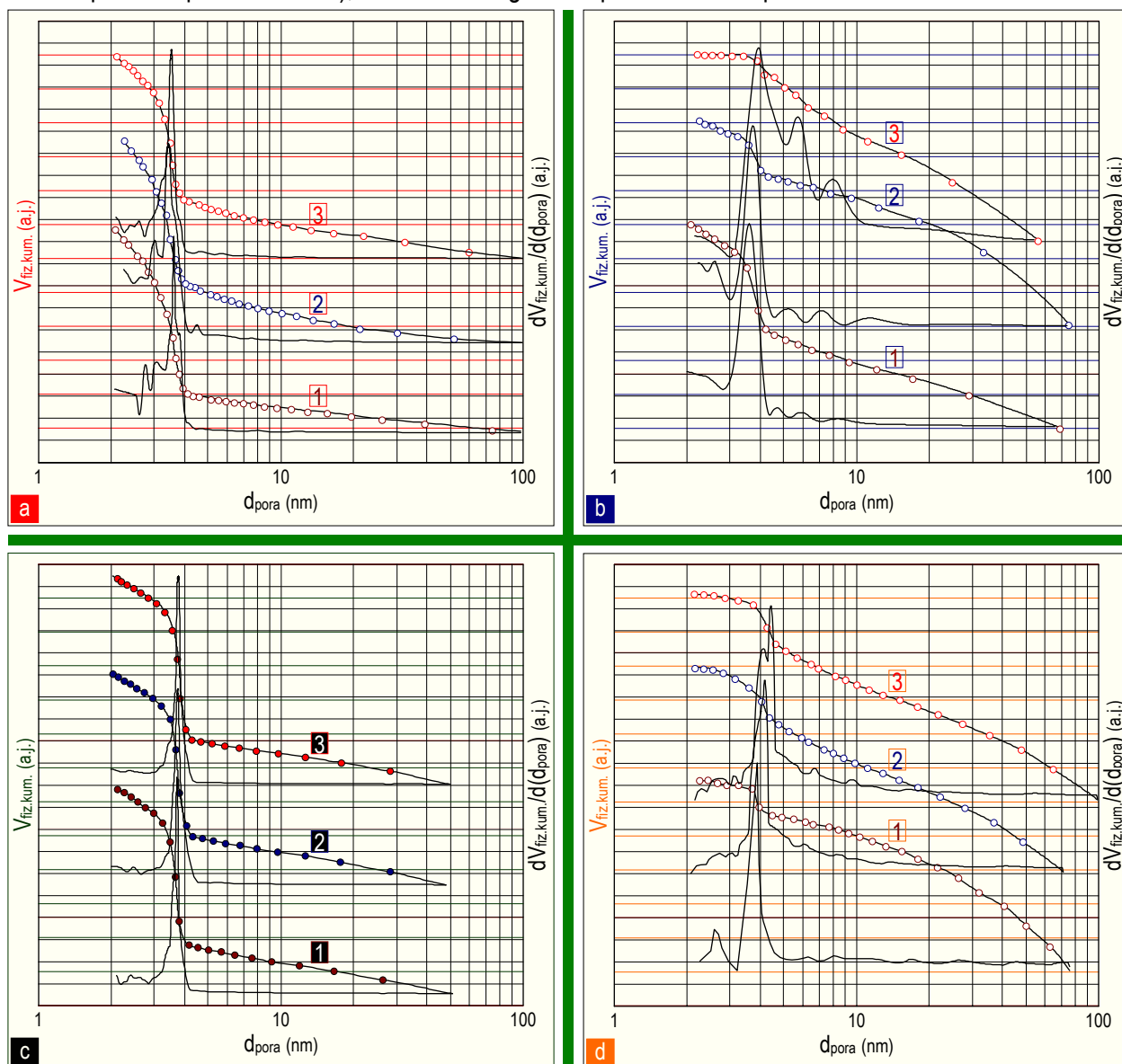
³⁶ Zatvaranje histerezisne petlje odigrava se na relativnom pritisku 0,42 kada se kao adsorbat koristi N₂ i ne zavisi od vrste materijala i raspodele veličina pora.

³⁷ Osnovna jednačina na kojoj se zasnivaju adsorpcione metode za određivanje raspodele pora je Kelvinova jednačina: $\ln(p_i/p_0) = -(4V_m/d_iRT)\cos\phi$ gde su: p₀ - napon pare tečnosti iznad slobodne ravne površine; p_i - napon pare tečnosti iznad zakrivljenog meniska u kapilari prečnika d_i; V_m - molarna zapremina tečnosti; φ - ugao kontakta između tečnosti i zida kapilare; d_i - prečnik kapilare; R - univerzalna gasna konstanta; T - apsolutna temperatura. Primenom ove jednačine moguće je iz adsorpcione izoterme, koja predstavlja relaciju između adsorbovane zapremine i relativnog ravnotežnog pritiska adsorbata, dobiti relaciju koja povezuje adsorbovanu zapreminu sa prečnikom pora. Ovakve krive su integralnog tipa jer se adsorbovana zapremina dobija kao kumulativna vrednost. Uobičajeno je da se vrednosti preračunavaju i rezultati prikazuju u diferencijalnom obliku [40].

Treba napomenuti da je raspodela zapremine pora u oblasti prelaznih pora kojima pripadaju mezopore važna karakteristika heterogenih katalitičkih sistema, koja je u vezi sa razvijenošću unutrašnje površine i od posebnog je značaja za fenomene prenosa mase kroz poroznu česticu katalizatora. Ova raspodela za konkretne katalitičke procese ima svoje optimalne vrednosti, i otuda i dolazi važnost njenog ispitivanja.

Za razliku od nosača koji je imao široku polidisperznu raspodelu zapremine pora u celoj oblasti mezopora (Poglavlje 6.1.3.2, slika 6.8, N₂-RZP), kod primarnog prekursora se javlja polidisperzna N₂-RZP pomerena prema porama manjih dimenzija (slika 6.33a). U osnovi polidisperzna N₂-RZP svojstvena je gotovo za sve grupe neredukovanih prekursora sa većim ili manjim stepenom uoštavanja i pomeranjem maksimuma prema manjim porama, ukazujući na promene strukture pora u dijamitnom nosaču (nosilac porozne strukture) koje se odigravaju za vreme sinteze prekursora.

Posmatrajući N₂-RZP redukovanih uzoraka jasno se uočava da svi redukovani uzorci imaju monodisperznu N₂-RZP ($3,71 < d_{\text{pora max}} \text{ (nm)} < 3,81$; $3,94 < \bar{d}_{\text{mezo}} \text{ (nm)} < 4,06$; $3,84 < \bar{d}_{\text{pora}} \text{ (nm)} < 4,61$) (tabela 6.15) u uskom intervalu prečnika mezopora 3-5 nm (slike 6.33b, 6.34c). Uska N₂-RZP i bliske vrednosti prečnika pora $d_{\text{pora max}}$, \bar{d}_{mezo} i \bar{d}_{pora} ukazuju na veliki udeo pora dimenzija od 3 do 5 nm u ukupnoj raspodeli (merni interval prečnika pora < 100 nm), kao i na homogenu raspodelu veličina pora u navedenom intervalu.



Slika 6.34. N₂-fizisorpcija: kumulativna i diferencijalna kriva raspodele zapremine pora vs prečnik pora;

PDI prekursori: **a** 1: 1-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 2: 2-Ag-Mg-Ni/D n.red.; 3: 3-Ag-Mg-Ni/D n.red.;

b 1: 1-Cu-Mg-Ni/D n.red.; 2: 2-Cu-Mg-Ni/D n.red.; 3: 3-Cu-Mg-Ni/D n.red.;

c 1: red. 1-Ag-Mg-Ni/D; 2: red. 2-Ag-Mg-Ni/D; 3: red. 3-Ag-Mg-Ni/D.

DPU prekursori: **d** 1: 1-U-Ni/D n.red.; 2: 2-U-Ni/D n.red.; 3: 3-U-Ni/D n.red.

Treba naglasiti da se najvažniji parametri teksture često koriste kao osnova za koreliranje teksturalnih i katalitičkih osobina katalizatora (Poglavlje 6.2.9.1) i zbog toga njihovo određivanje ima posebnu važnost. Rezultati ispitivanja teksturalnih karakteristika su pokazali da bez obzira na primenjeni postupak sinteze svaki uzorak prekursora, bez izuzetka, ima veću BET površinu u odnosu na površinu dijamitnog nosača. Velika BET površina u hetero-katalitičkim reakcijama hidrogenizacije ulja, u kojima se katalitički akt odigrava na granici faza, može povoljno uticati na aktivnost katalizatora [41], s obzirom da omogućava bolju disperznost metalnog nikla dovodeći do povećanja aktivne površine, tj. površine metalnog nikla.

Za PDI prekursora na dijamitnom nosaču velika BET površina je indikativna za jak hemijski napad metala na dijamitni nosač, s obzirom da je poznato da metalni katalizatori na nosaču imaju velike BET površine kada je interakcija metala i nosača jaka. Zbog toga se i u ovom slučaju povećanje BET površine prekursora može pripisati obrazovanju površinskih jedinjenja sa razvijenom strukturom pora nastalih u metal-nosač interakciji. Ovoj grupi jedinjenja mogu pripadati hidrosilikati i silikati nikla čije je prisustvo u prekursorima potvrđeno rezultatima XRD i IR ispitivanja (Poglavlja 6.2.1 i 6.2.2).

Rezultati ispitivanja teksturalnih karakteristika sintetizovanih prekursora u skladu su sa ranije objavljenim rezultatima u literaturi. Poznato je da u baznoj sredini u prisustvu natrijum karbonata nikl precipituje kao polimerni kompleks BNK sa stepenom polimerizacije koji zavisi od temperature i pH. Ghuge i sar. [23] su konstatovali da je promena teksturalnih svojstava DP Ni/SiO₂ prekursora u odnosu na nosač izražena kroz porast BET specifične površine prekursora (S_{BET} neredukovanih i redukovanih prekursora 127-355 m² g⁻¹; S_{BET} nosača 43 m² g⁻¹) rezultat hemijske reakcije između HO-Ni- veze baznog karbonatnog kompleksa i -Si-OH veze polimerizovane silicijumove kiseline defektne strukture nastale delimičnim rastvaranjem SiO₂ nosača. Reakcija je favorizovana visokom temperaturom (> 90°C) i visokim pH (> 9) i dovodi do formiranja



Echeverria i Andres [15] objašnjavajući povećanje specifične površine dijamita sa 21 m² g⁻¹ na 90 m² g⁻¹ u dobijenom prekursoru reakcijom između Ni²⁺ i Si(OH)₄ ili Si(OH)₅⁻ vrsta. Coenen i Linsen [17] smatraju da hidrosilikatni slojevi sa defektnom strukturom i nedefinisanim međuslojnim rastojanjem predstavljaju glavni razlog za višestruko povećanje BET specifične površine SiO₂ nosača sa 20 m² g⁻¹ na preko 400 m² g⁻¹ u dobijenim prekursorima. Proučavajući površinske karakteristike Ni/SiO₂ sistema transformacijom N₂-RZP u zavisnosti od sadržaja nikla (0,50 - 50,7 mas. %), Pilar Gonzáles-Marcos i sar. [42] su pokazali da porast sadržaja nikla dovodi do postupnog zatvaranja pora na njihovom ulazu, što dovodi do menjanja njihovog oblika (pore: cilindrične → *ink-bottle* → *slit*).

Na kraju razmatranja o teksturi posmatrajući rezultate ispitivanja najvažnijih teksturalnih svojstava može se zaključiti da prekursori sintetizovani PDI postupkom prema ukupnim karakteristikama (tabele 6.12-6.15 i slike 6.31-6.34) a pre svega BET specifičnom površinom, makro- i mezoporoznošću, uskom i homogenom N₂-RZP aktivnih redukovanih oblika u intervalu prečnika pora koji obezbeđuje bržu difuziju glomaznih molekula TAG, obećavaju bolju aktivnost u procesu hidrogenizacije biljnih ulja, što naravno treba da bude potvrđeno katalitičkim testom ispitivanjem njihovih katalitičkih svojstava.

6.2.4. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora temperaturno-programiranom redukcijom (TPR)

TPR³⁸ predstavlja eksperimentalnu tehniku za dobijanje veoma korisnih informacija na osnovu kojih se može vršiti optimizacija temperaturno-programiranih redukcionih postupaka koji se primenjuju u složenim sintezama metalnih katalizatora na nosačima. Metodu su prvi primenili Robertson i sar. [43] a značajan doprinos teoriji i primeni TPR u katalizi dali su Hurst i sar. [44], Jones i Mc Nicol [45], Lemaitre [46], Bhatia i sar. [47] i Knözinger [48]. Jednostavnost u izvođenju eksperimenta i jeftinija cena aparativne tehnike u poređenju sa spektroskopskim metodama učinili su da TPR postane među najzastupljenijim tehnikama koje se upotrebljavaju za karakterizaciju katalizatora [49].

³⁸ Za vreme TPR eksperimenta katalizator se smešta u reaktor (stacionarni sloj katalizatora u reaktoru) i izlaže redukcionoj smeši koja neprekidno prolazi kroz sloj katalizatora, dok temperatura raste prema linearnom temperaturnom programu. Razlika u ulaznoj i izlaznoj koncentraciji gasne smeše u zavisnosti od vremena se meri detektorom sa toplinom provodljivošću (TCD - engl. Thermal Conductivity Detector). Dobijeni TPR profili sadrže kvalitativnu informaciju o oksidacionom stanju prisutnih vrsta koje se redukuju i predstavljaju u pravom smislu reči otisak (engl. fingerprint) redukovanog materijala. U suštini, tehnika je kvantitativna a dobijene informacije su kinetičke prirode i kao takve u direktnoj korelaciji sa katalitičkim ponašanjem. S druge strane, informacije koje se mogu dobiti o strukturi prisutnih vrsta su od manjeg značaja od istih koje se dobijaju spektroskopskim metodama. Temperaturno-programirana redukcija predstavlja komplementarnu metodu spektroskopskim metodama i zbog toga se često koriste zajedno za karakterizaciju čvrstih katalitičkih materijala.

U višekomponentnim složenim katalitičkim sistemima na nosačima TPR se često koristi za proučavanje uticaja nosača, postupaka predtretmana i dodatka modifikatora na sposobnost redukcije katalizatora³⁹. Kod metalnih katalizatora težnja je da se korak aktivirane redukcije u postupku sinteze vrši u što je moguće blažim uslovima redukcije, kako bi se obezbedila visoka aktivnost formiranog katalizatora. To znači da se aktiviranje katalizatora redukcijom vrši na nižim temperaturama u cilju sprečavanja agregacije čestica nikla sinterovanjem i očuvanja visoke disperznosti aktivnog metala koja je odgovorna za aktivnost katalizatora (Poglavlje 6.2.5). Blaži uslovi redukcije metalnih katalizatora na nosačima mogu se postići na sledeća dva načina: (1) dodatkom drugih metala⁴⁰ koji mogu doprineti efikasnijoj redukciji oksidne faze aktivnog metala [43, 50-53]; i (2) primenom nosača koji se mogu lako redukovati [12, 54], što ima inicijalni efekat na redukciju aktivnog metala. Kod Ni/D katalizatora dolazi u obzir jedino slučaj (1), ako se ima u vidu da se dijamitni nosač ne može redukovati, kao i da interakcija dijamitnog nosača i nikla vodi stvaranju nikl hidrosilikatnih jedinjenja koja se teško redukuju. Zbog toga je dodatak izabranih metala (Mg, Ag i Cu) imao za cilj da se postignu bolja disperziona svojstva aktivnog metalnog nikla, ali isto tako i da se izazove aktivacija vodonika disocijacijom njegovih molekula na površini metala modifikatora.

Rezultati ispitivanja redukcionih karakteristika PDI prekursora prikazani su na slici 6.35a. Tipični TPR profili referentnih uzoraka (Ag/D, NiO [55], BNK, EuroNi-1 [56]) i modelnih jedinjenja 7Å garnierite [56] (1:1 nikl hidrosilikat - antigorit struktura) i 10Å garnierite [56] (2:1 nikl hidrosilikat - montmorilonit struktura) koji mogu poslužiti za identifikaciju⁴¹ faza prisutnih u uzorcima PDI prekursora dati su na slici 6.35b.

Redukcioni profili referentnih uzoraka NiO⁴² i BNK su predstavljeni prostim-singl pikovima sa izraženom simetrijom (slika 6.35b, krive 2 i 3). Jednostavni TPR profili NiO i BNK sa maksimumima u TPR području nižih temperatura ($\text{Ni}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Ni}^0$; $T_{\text{max}} = 274^\circ\text{C}$ - NiO, $T_{\text{max}} = 339^\circ\text{C}$ - BNK) upućuju na laku redukciju jedinjenja nikla u odsustvu nosača. TPR profil referentnog uzorka Ag/D⁴³ (kriva 1) je anti-simetričan sa maksimumom u oblasti nižih temperatura ($\text{Ag}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{-\text{CO}_2} \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Ag}^0$; $T_{\text{max}}=219^\circ\text{C}$). Anti-simetričan oblik redukcionog pika ukazuje na multimodalnu raspodelu čestica srebra na dijamitu [46], što može biti posledica različitih dimenzija čestica srebra nastalih za vreme sinteze prekursora.

PDI prekursori imaju TPR profile sa multiplnim pikovima (slika 6.35a) koji sugerišu postojanje hemijske interakcije između metala i dijamitnog nosača i podsećaju na TPR profile Euro Ni-1 i modelnih jedinjenja 7 i 10 Å garnierite (slika 6.35a, krive 1, 2, 3 i 4; slika 6.35b, krive 4, 5 i 6). TPR profili PDI prekursora se grubo mogu podeliti na dva dela sa linijom razdvajanja koja odgovara temperaturi od 430°C. Redukcioni pikovi u delovima TPR krivih koji pripadaju oblasti nižih temperatura ($T < 430^\circ\text{C}$) mogu biti pripisani metalnim vrstama koje nisu interaktivne sa dijamitnim nosačem, dok se pikovi u delovima TPR krivih u oblasti viših temperatura ($> 430^\circ\text{C}$) mogu dodeliti metalnim vrstama interaktivnim sa nosačem⁴⁴. Može se primetiti da je interaktivnih metalnih vrsta kod ispitivanih PDI prekursora više ako se uzme u obzir podatak da se 50% redukcija prekursora postiže na temperaturama karakterističnim za *fingerprint*⁴⁵ delove TPR profila (slika 6.35a, $475^\circ\text{C} < T_{50} < 513^\circ\text{C}$).

³⁹ TPR tehnika se najčešće koristi za proučavanje redukcije oksida metala: $\text{MO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O}$ ali se može primeniti i na reakcije redukcije drugih reakcionih vrsta kao što su sulfidi metala ($\text{MS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{S}$) i depoziti koksa na katalizatorima ($\text{Koks} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ugljovodonici} + \text{H}_2\text{O}$) [49]. Pogodnost TPR metode je što su mnoge reakcije redukcije oksida metala (V_2O_5 , ZnO, Fe_2O_3 i dr.) sa pozitivnom entalpijom reakcije: $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$ još uvek termodinamički

izvodljive s obzirom da odnos parcijalnih pritisaka $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ postaje dovoljno mali na povišenim temperaturama, kao i činjenice da se nastala voda konstantno uklanja iz sistema ako su protoci redukcionog gasa dovoljno veliki.

⁴⁰ Plemeniti metali koji imaju veliki kapacitet adsorpcije vodonika ili prelazni metali koji elektron donor efektom mogu poboljšati redukciju aktivnog metala.

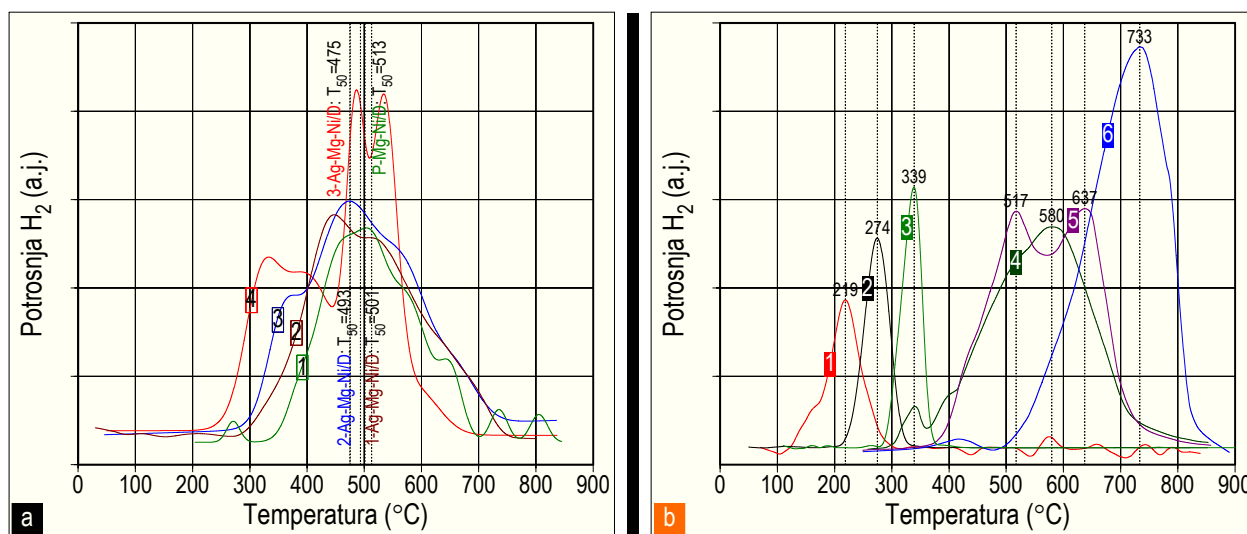
⁴¹ Poređenje rezultata objavljenih u literaturi vrlo je teško zbog osetljivosti redukcionih profila na primenjene eksperimentalne uslove. Zbog toga se uvek javlja problem identifikacije redukcionih pikova i njihovo pripisivanje određenim hemijskim vrstama. Uprkos postojećim problemima TPR predstavlja veoma često upotrebljavanu metodu, naročito korisnu u dijagnostičke svrhe.

⁴² NiO sa veoma malom veličinom čestica (visoka disperznost) bez SiO_2 nosača u TPR profilima ima dva redukciona pika sa maksimumima na temperaturama 225 i 263°C, pri čemu se prvi pik pojavljuje ukoliko je NiO sintetizovan na temperaturi $< 400^\circ\text{C}$. Mile i sar. [57] pripisuju ovu pojavu faznoj transformaciji $\text{Ni}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiO}$. Proces Ni^{2+} transformacije u Ni^0 započinje oko 240°C i potpuno završava u uskom intervalu temperature (255°C). Uprkos niskoj temperaturi redukcije srednja veličina Ni kristalita se povećava za red veličine (veličina čestica polaznog NiO $\approx 3\text{-}4\text{ nm}$; veličina čestica redukovanih Ni kristalita $\approx 44\text{ nm}$).

⁴³ Sinteza Ag/D uzorka je vršena na istom dijamitnom nosaču koji je korišćen i u postupcima sinteze PDI prekursora.

⁴⁴ Poznato je da metal-nosač interakcija ima presudan uticaj na nukleaciju i krajnju dimenziju čestica metala formiranih za vreme redukcije [58, 59] pri čemu se priroda i stepen interakcije mogu proceniti primenom TPR tehnike na osnovu pozicije TPR profila; što je metal-nosač interakcija jača, to je jače pomeranje TPR profila prema višim temperaturama [23, 60].

⁴⁵ Izgled TPR profila u oblasti viših temperatura u direktnoj je zavisnosti od stepena metal-nosač interakcije i predstavlja specifičnost svakog prekursora. Zbog toga se u literaturi redukcionim pikovima koji pripadaju oblasti viših temperatura dodeljuje naziv - otisak prstiju - (engl. fingerprint) kako bi se naglasila njihova specifičnost i povezanost sa stepenom metal-nosač interakcije.



Slika 6.35. TPR profili prekursora PDI katalizatora **a)** i referentnih uzoraka **b)**:

a) 1: P-Mg-Ni/D; 2: 1-Ag-Mg-Ni/D; 3: 2-Ag-Mg-Ni/D; 4: 3-Ag-Mg-Ni/D;

b) 1: Ag/D; 2: NiO; 3: NBK (NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O, Carlo Erba); 4: EuroNi-1; 5: 7 Å garnierite; 6: 10 Å garnierite.

S obzirom na komplikovani oblik TPR profila, za dobijanje jasnije predstave o prisustvu određenih Ni²⁺ faza⁴⁶ urađena je analiza TPR profila PDI prekursora primenom metode dekonvolucije, kako bi se otkrili diskretni intervali u kojima se dešava redukcija faza prisutnih u PDI prekursorima. Rezultati analize TPR profila dekonvolucionom metodom prikazani su na slici 6.36 i u tabeli 6.16.

Redukcioni pikovi uzorka primarnog prekursora P-Mg-Ni/D (slika 6.36a) mogu se pripisati sledećim fazama:

A. Neinteraktivne Ni²⁺ faze:

- Faza I (271°C) - TPR pik koji se može pripisati nisko-temperaturnoj redukciji oksida nikla: NiO (NiO + H₂ → Ni + H₂O), Ni₂O₃ (Ni₂O₃ → NiO) i nestehiometrijskih nikl oksida, 1,05%;
- Faza II (384°C): dekonvolucioni pik koji se može dodeliti visoko-temperaturnoj redukciji oksida nikla nastalog dekompozicijom baznog nikl karbonata (BNK): NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O → 3NiO + CO₂↑ + 6H₂O↑ → NiO + H₂ → Ni + H₂O, 3,66%.

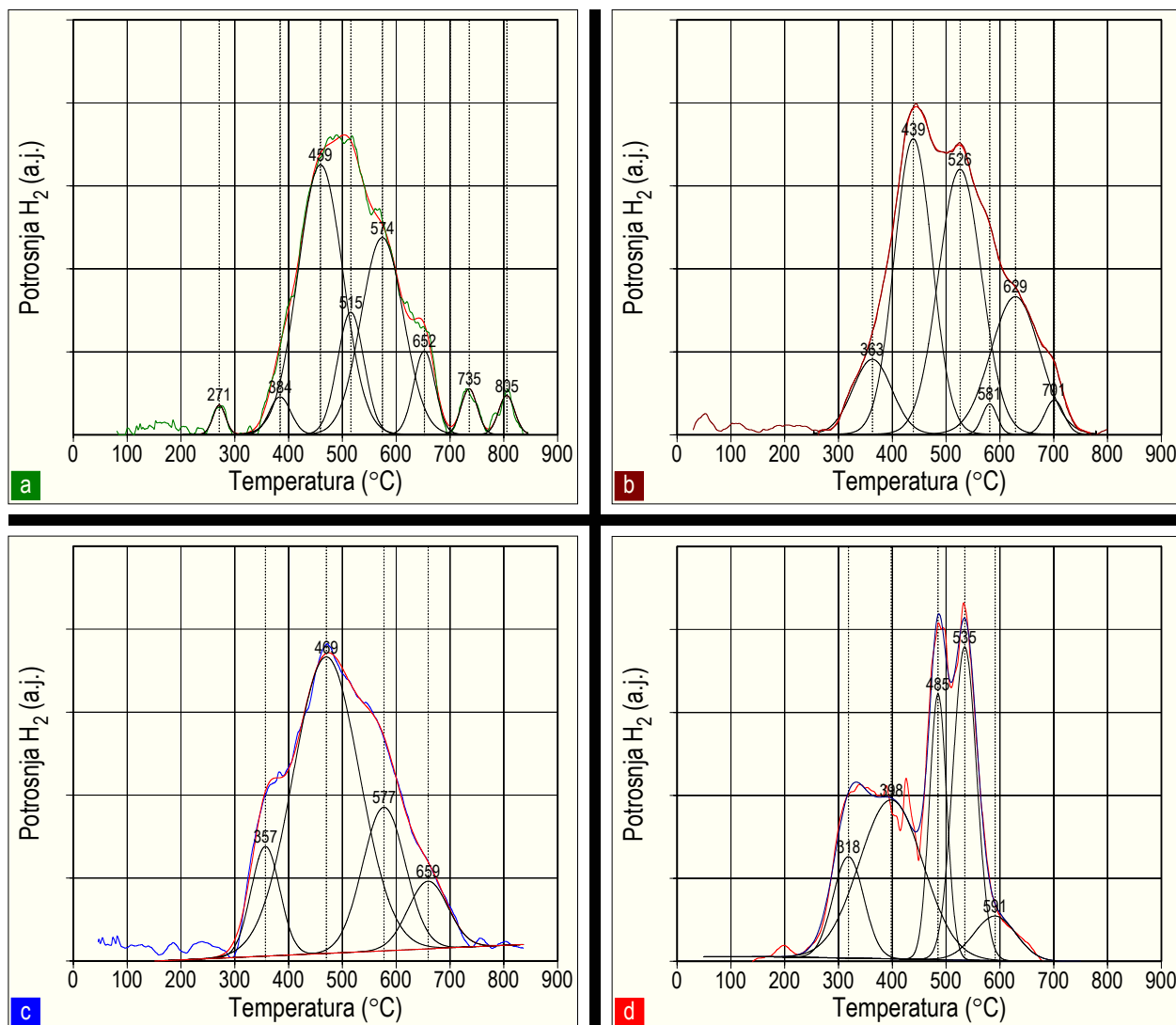
B. Interaktivne Ni²⁺ faze:

- Faza III (459°C), 33,95%;
 - Faza IV (515°C), 23,83%;
 - Faza V (574°C), 27,03%;
 - Faza VI (652°C), 6,26%;
 - Faza VII (735°C), 2,34%;
 - Faza VIII (805°C), 1,88%.
- dekonvolucioni pikovi koji se mogu dodeliti redukciji 1:1 Ni hidrosilikata, opšta jedn.: Ni₃(OH)₃(Si₂O₅)(OH) + 2H₂ → 2Ni + NiSi₂O₅ + 4H₂O, 91,07%;
- dekonvolucioni pikovi koji se mogu dodeliti redukciji 2:1 Ni hidrosilikata, opšta jedn.: Ni₃(OH)₂(Si₂O₅)₂ + H₂ → Ni + 2NiSi₂O₅ + 2H₂O, 4,22%.

Prikazani rezultati pokazuju da je distribucija 1:1 (TO) i 2:1 (TOT) nikl hidrosilikata jako pomerena prema 1:1 (TO) nikl hidrosilikatima⁴⁷, što predstavlja rezultat koji se mogao očekivati ako se uzmu u obzir uslovi pod kojima je vršena sinteza prekursora. Rezultati TPR ispitivanja potvrdili su rezultate dobijene metodama spektroskopije koji su ukazivali na veću zastupljenost 1:1 (TO) nikl hidrosilikatnih struktura u sintetizovanim uzorcima prekursora (Poglavlje 6.2.1, XRD; Poglavlje 6.2.2, IR, tabela 6.11).

⁴⁶ Identifikacija obrazovane silikatne faze nikla samo primenom TPR tehnike nije pouzdana. Upotreba nekoliko komplementarnih tehnika NEXAFS/EXAFS (near-edge/extended x-ray adsorption fine structure), DRIFT (diffuse reflectance infrared Fourier-transform spectroscopy), FTIR (Fourier-transform infrared), TEM (Transmission Electron Microscopy) i dr., neophodna je za dobijanje preciznih podataka koji nedvosmisleno potvrđuju prisustvo određene nikl hidrosilikatne strukture.

⁴⁷ U slojevitim strukturama 1:1 (TO) i 2:1 (TOT) hidrosilikata preferencijalne puteve za vodonik predstavljaju prostori između slojnih ravni u pravcu c ose. Pristupačnost vodonika oktaedarskim Ni²⁺ jonima obezbeđena je destrukcijom OH grupa (konstitucionalnih OH grupa normalnih na slojne ravni, kao i ivičastih OH grupa na krajevima čestice). Iako udeo ovih OH grupa strogo zavisi od kristalnog stanja (slabo kristalisane čestice imaju veći broj OH grupa na ivicama), transport vodonika u pravcu c ose i posle rušenja konstitucionalnih OH grupa je i dalje veoma otežan budući da vodonik mora savladati barijeru koju sačinjavaju SiO₄ tetraedri pre nego što dostigne sledeći oktaedarski sloj. Zbog toga redukcija Ni²⁺ jona zahteva kolaps silikatne strukture (dehidrosilicacija konstitucionalnih OH grupa → rušenje silikatne strukture → amorfni SiO₂ i NiO) koji zavisi od stepena kristalisanosti. Bolja redukciona svojstva 1:1 (TO) nikl hidrosilikata u odnosu na 2:1 (TOT) objašnjavaju se lakšim pristupom vodonika oktaedarskoj ravni 1:1 (TO) sloja. S druge strane, blizina strukturalnih OH grupa u oktaedarskom sloju 1:1 tipa čini dehidrosilicaciju lakšom u odnosu na 2:1 (TOT) sloj u kome su OH grupe razdvojene SiO₄ tetraedrima.



Slika 6.36. Dekonvolucija TPR profila prekursora PDI katalizatora: **a** P-Mg-Ni/D; **b** 1-Ag-Mg-Ni/D; **c** 2-Ag-Mg-Ni/D; **d** 3-Ag-Mg-Ni/D.

TPR profili uzoraka sa Ag modifikatorom (A-Ag-Mg-Ni/D) su složeni za identifikaciju redukovanih faza budući da je u postojeći višekomponentni sistem dodata još jedna metalna komponenta. Ipak, lako se može uočiti da se redukcione osobine A-Ag-Mg-Ni/D prekursora razlikuju od primarnog prekursora (slika 6.36a), referentnog uzorka Ag/D (slika 6.35b), i među sobom (slika 4.36b-d, tabela 6.16).

Na prvi pogled može se primetiti da su TPR profili A-Ag-Mg-Ni/D prekursora jako pomereni prema oblasti viših temperatura u odnosu na referentni uzorak Ag/D, što je pokazatelj njihove teže redukcije. Ukoliko se kao mera redukcione sposobnosti usvoji parametar T_{50} efikasnost redukcije PDI prekursora na osnovu podataka dobijenih iz TPR eksperimenata može se prikazati sledećom nejednakosti:

$$T_{50, 3\text{-Ag-Mg-Ni/D}} (475^{\circ}\text{C}) < T_{50, 2\text{-Ag-Mg-Ni/D}} (493^{\circ}\text{C}) < T_{50, 1\text{-Ag-Mg-Ni/D}} (501^{\circ}\text{C}) < T_{50, \text{P-Mg-Ni/D}} (513^{\circ}\text{C}) \quad (6.1)$$

Redosled efikasnosti prikazan izrazom 6.1 ukazuje: (a) da se redukcija modifikovanih PDI prekursora odigrava lakše ($T_{50, \text{A-Ag-Mg-Ni/D}} < T_{50, \text{P-Mg-Ni/D}}$), i (b) da sadržaj srebra ima uticaja na lakoću odigravanja redukcije ($T_{50, 3\text{-Ag-Mg-Ni/D}} < T_{50, 2\text{-Ag-Mg-Ni/D}} < T_{50, 1\text{-Ag-Mg-Ni/D}}$). S obzirom da efikasnost redukcije PDI prekursora ispoljena sniženjem temperature za postizanje istog stepena redukcije⁴⁸ raste sa povećanjem sadržaja srebra⁴⁹, može se zaključiti da srebro ima ulogu promotora efikasnosti redukcije.

⁴⁸ Stepenn redukcije ispitivanih PDI prekursora nije bilo moguće izračunati bez obzira na merenu količinu utrošenog vodonika i kvantitativno izračunavanje površine TPR pikova s obzirom da tokom TPR eksperimenata nije merena količina trapovane vode, što je bio preduslov za egzaktna izračunavanja [60].

⁴⁹ Wei-Lin Dai i sar. [61] su kvantitativnim izračunavanjem površine pikova TPR profila u eksperimentima sa kompozitnim Ag-SiO₂-Al₂O₃ materijalima pokazali da između količine utrošenog vodonika i količine srebra u analiziranim uzorcima (sadržaj srebra ≤ 20 mas.%) postoji gotovo idealna linearna zavisnost.

Tabela 6.16. Dekonvolucija TPR profila PDI prekursora (interval temperature TPR merjenja: 100-900°C)

| Oznaka prekursora | Dekonvolucionni pik Gaus-ovog tipa | | | | | | |
|-------------------|---|---|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|
| | Centar (T°C) | Visina (a.j.) | FWHM ^a | A/g _P (a.j.) ^b | A/g _{Ni} (a.j.) ^c | A/g _{Ag} (a.j.) ^d | A (%) |
| P-Mg-Ni/D | 271,100 | 3,7966 | 23,760 | 961,497 | 2698,559 | - | 1,05 |
| | 384,027 | 6,8107 | 46,234 | 3351,503 | 9406,407 | - | 3,66 |
| | 459,192 | 35,1699 | 83,041 | 31088,392 | 87253,416 | - | 33,98 |
| | 515,021 | 29,4690 | 69,553 | 21821,396 | 61244,445 | - | 23,83 |
| | 574,130 | 26,7783 | 86,846 | 24751,671 | 69468,626 | - | 27,03 |
| | 652,240 | 11,9787 | 44,975 | 5732,351 | 16088,553 | - | 6,26 |
| | 735,496 | 6,1407 | 32,835 | 2142,764 | 6013,932 | - | 2,34 |
| | 805,264 | 5,3057 | 30,392 | 1721,537 | 4831,706 | - | 1,88 |
| | Ukupna površina osnovnog pika: A (a.j.) | | | 91571,111 | 257005,644 | - | 100,00 |
| 1-Ag-Mg-Ni/D | 402,758 | 10,7913 | 85,011 | 9766,190 | 26983,958 | 19280,885 | 8,75 |
| | 478,884 | 42,6956 | 82,174 | 37345,909 | 103186,656 | 73730,103 | 33,46 |
| | 565,826 | 38,2970 | 93,932 | 38294,624 | 105807,955 | 75603,103 | 34,31 |
| | 620,847 | 4,3726 | 32,016 | 1495,622 | 4132,400 | 2952,730 | 1,34 |
| | 668,679 | 19,8764 | 106,645 | 22557,108 | 62325,233 | 44533,335 | 20,21 |
| | 740,970 | 4,9203 | 41,167 | 2154,142 | 5951,890 | 4252,812 | 1,93 |
| | | Ukupna površina osnovnog pika: A (a.j.) | | | 111613,595 | 308388,092 | 220352,968 |
| 2-Ag-Mg-Ni/D | 356,875 | 16,7889 | 62,725 | 11134,031 | 30802,275 | 22009,462 | 9,95 |
| | 468,813 | 45,3848 | 145,129 | 69542,224 | 192491,000 | 137542,549 | 62,18 |
| | 577,077 | 21,9922 | 93,180 | 21648,804 | 59932,868 | 42824,441 | 19,36 |
| | 659,149 | 10,3492 | 87,034 | 9519,665 | 26344,458 | 18824,173 | 8,51 |
| | Ukupna površina osnovnog pika: A (a.j.) | | | 111844,724 | 309570,601 | 221200,625 | 100,00 |
| 3-Ag-Mg-Ni/D | 318,424 | 20,5690 | 66,789 | 14287,952 | 37887,613 | 27071,644 | 11,45 |
| | 397,789 | 32,1867 | 139,211 | 46545,030 | 123424,275 | 88189,722 | 37,30 |
| | 485,009 | 53,9337 | 37,631 | 21151,160 | 56086,903 | 40075,490 | 16,95 |
| | 534,621 | 63,5277 | 51,703 | 34191,255 | 90665,553 | 64782,799 | 27,40 |
| | 591,012 | 9,0158 | 91,874 | 8610,207 | 22831,836 | 16313,916 | 6,90 |
| | | Ukupna površina osnovnog pika: A (a.j.) | | | 124785,604 | 330896,180 | 236433,571 |

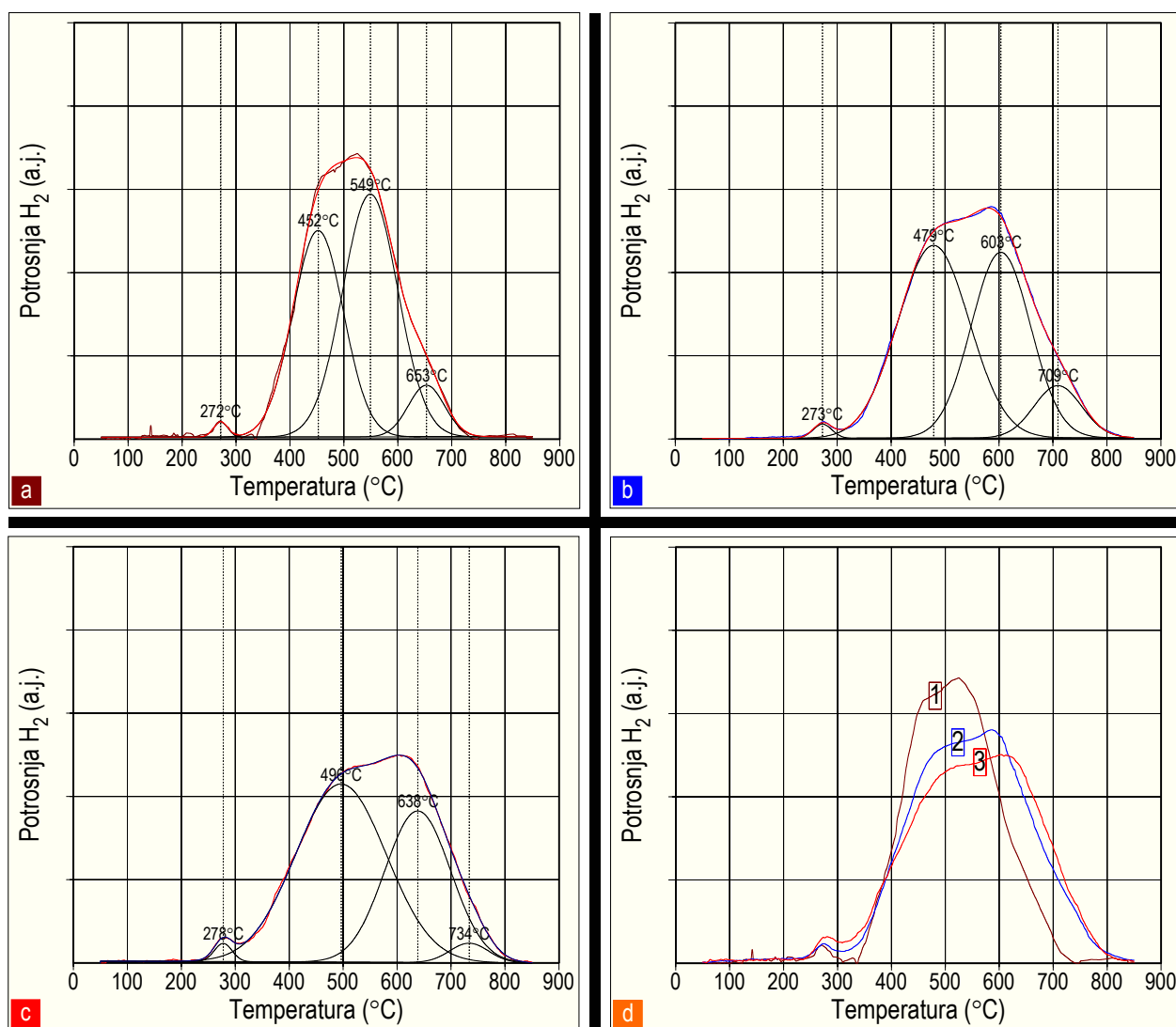
^a FWHM (the full width at half maximum) - širina dekonvolucionog pika na poluvisini; ^b A/g_P - površina dekonvolucionog pika po gramu prekursora; ^c A/g_{Ni} - površina dekonvolucionog pika po gramu nikla; ^d A/g_{Ag} - površina dekonvolucionog pika po gramu srebra.

U literaturi se efekat srebra kao promotora redukcije oksida prelaznih metala nije mnogo proučavao, ali postoje objavljeni radovi u kojima se ističe pozitivna uloga srebra u termoredukcionim postupcima [52, 53]. Efikasnija redukcija oksida nikla (NiO) u prisustvu oksida srebra (Ag₂O) objašnjava se lakšom nukleacijom klastera nikla (inicijalni korak za redukciju NiO) ili prevođenjem u viša oksidaciona stanja (Co²⁺ → Co³⁺ → niža temperatura redukcije) redukcijom Ag₂O za vreme termičkih tretmana koji prethode redukciji [53]. Dodatak modifikatora ispoljen promotivnim dejstvom na redukciju osnovnog metala često se u literaturi komentariše *spillover* efektom vodonika⁵⁰ [62-64]. *Spillover* hemisorbovanog vodonika na d-metalima je posebno efikasan za snižavanje energije aktivacije redukcije [63]. S obzirom da vodonik na visokim temperaturama može biti hemisorbovan i na metalima koji ne pripadaju d-metalima [64] (Poglavlje 2.1) ne treba isključiti mogućnost *spillover* vodonika sa srebra (Ag₂O se lako redukuje na T > 200°C) na neinteraktivnu Ni²⁺ fazu (T < 430°C) u PDI prekursorima, koji može dovesti do njihove poboljšane redukcije. Pretpostavka o mogućem *spilloveru* vodonika može biti realna jer postoje informacije da oksid srebra (Ag₂O) ima nižu temperaturu redukcije od temperature disocijacije vodonika na prethodno redukovanom srebru [65]. Ove tvrdnje, kao i hipoteza o postojanju dva tipa NiO (nisko- i visoko-temperaturni) smeštenih u malim i velikim porama koji se redukuju na različitim temperaturama [57] mogu biti spekulativne i zbog toga se moraju prihvatiti sa rezervom, s obzirom da tačan mehanizam redukcije prelaznih metala (VIII grupa periodnog sistema) i metala koji pripadaju IB grupi još uvek nije poznat. Mnogo je bliža stvarnosti hipoteza o promeni redukcionih osobina nikla u prisustvu srebra, verovatno izazvanih uspostavljanjem intermetalnih veza između dva metala, što zahteva verifikaciju primenom drugih eksperimentalnih tehnika.

Na kraju razmatranja TPR ponašanja PDI prekursora mora se naglasiti da bolja redukcija modifikovanih prekursora ne mora da znači i njihovu veću aktivnost u procesu hidrogenizacije, budući da se povećanje redukcionih sposobnosti ne može jednostrano pridružiti povećanju kapaciteta hemisorbovanog vodonika [66], što će detaljno biti razmatrano u Poglavlju 6.2.5 (H₂-hemisorpcija).

Rezultati temperaturno-programirane redukcije prekursora DPU katalizatora koji su sintetizovani urea metodom prikazani su na slici 6.37 i u tabeli 6.17. Izgled TPR profila C-U-Ni/D prekursora je sličan ali je primetno pomeranje TPR krivih uzoraka pripremljenih sa većim DP vremenima (2 i 3-U-Ni/D) prema višim temperaturama (slika 6.37).

⁵⁰ U principu, redukciona sposobnost kobaltnih katalizatora se povećava sa porastom sadržaja aktivnog metala. Utvrđeno je da dodatak modifikatora (La, Pt, Zr) povećava redukciju Co/SiO₂ katalizatora [62] pri čemu se poboljšana redukciona sposobnost objašnjava *spillover* efektom vodonika.



Slika 6.37. TPR profili prekursora DPU katalizatora: **a** 1-U-Ni/D; **b** 2-U-Ni/D; **c** 3-U-Ni/D; **d** 1: 1-U-Ni/D, 2: 2-U-Ni/D, 3: 3-U-Ni/D.

Kvantitativan proračun površina dekonvolucionih pikova (slika 6.37) pokazuje da je najveća površina ispod TPR krivih ili najveća potrošnja vodonika registrovana kod uzorka 1-U-Ni/D (tabela 6.17). Precizna dekonvolucija TPR profila predstavlja težak zadatak i često može biti rezultat slučajnog izbora. Zbog toga se analize simplifikuju razmatranjem osnovnih dekonvolucionih pikova. Sledeći ovakav pristup može se konstatovati da se redukcija C-U-Ni/D prekursora sa najvećom efikasnošću odigrava na temperaturama: 452 i 549°C (1-U-Ni/D), 479 i 603°C (2-U-Ni/D) i 496 i 638°C (3-U-Ni/D). Progresivno pomeranje maksimuma temperature redukcije prema većim vrednostima sa porastom DP vremena (5 → 12 → 20 h) može se objasniti većim udelom niki hidrosilikata (slika 6.35b, krive 5 i 6) kod prekursora sa većim DP vremenom u odnosu na turbostratični niki hidroksid (Poglavlje 6.2.1, XRD; Poglavlje 6.2.2, IR).

Tabela 6.17. Dekonvolucija TPR profila DPU prekursora (interval temperature TPR merenja: 100-900°C)

| Oznaka prekursora | Dekonvolucionni pik Gaus-ovog tipa | | | | | |
|-------------------|---|---------------|---------|-------------------------|--------------------------|--------|
| | Centar (T°C) | Visina (a.j.) | FWHM | A/g _p (a.j.) | A/g _{Ni} (a.j.) | A (%) |
| 1-U-Ni/D | 271,682 | 2,3317 | 30,634 | 763,587 | 1874,754 | 0,83 |
| | 452,296 | 31,6026 | 110,346 | 37121,382 | 91140,148 | 40,35 |
| | 548,979 | 37,1643 | 120,067 | 47498,810 | 116618,732 | 51,63 |
| | 652,902 | 7,8977 | 78,733 | 6614,690 | 16240,338 | 7,19 |
| | Ukupna površina osnovnog pika: A (a.j.) | | | 91998,469 | 225873,972 | 100,00 |
| 2-U-Ni/D | 272,786 | 2,1404 | 40,726 | 925,253 | 2055,661 | 0,95 |
| | 478,732 | 29,6679 | 156,884 | 49544,856 | 110075,219 | 50,87 |
| | 603,411 | 27,7767 | 126,267 | 37331,519 | 82940,499 | 38,33 |
| | 708,964 | 8,4501 | 106,598 | 9593,411 | 21313,955 | 9,85 |
| | Ukupna površina osnovnog pika: A (a.j.) | | | 97395,039 | 216385,334 | 100,00 |
| 3-U-Ni/D | 277,654 | 2,7896 | 38,751 | 1147,983 | 2292,299 | 1,19 |
| | 496,088 | 27,2066 | 197,452 | 57186,931 | 114191,155 | 59,28 |
| | 638,272 | 23,1555 | 143,850 | 35452,424 | 70791,582 | 36,75 |
| | 733,541 | 2,9840 | 84,324 | 2681,843 | 5355,118 | 2,78 |
| | Ukupna površina osnovnog pika: A (a.j.) | | | 96469,181 | 192630,154 | 100,00 |

6.2.5. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora H₂-hemisorpcijom

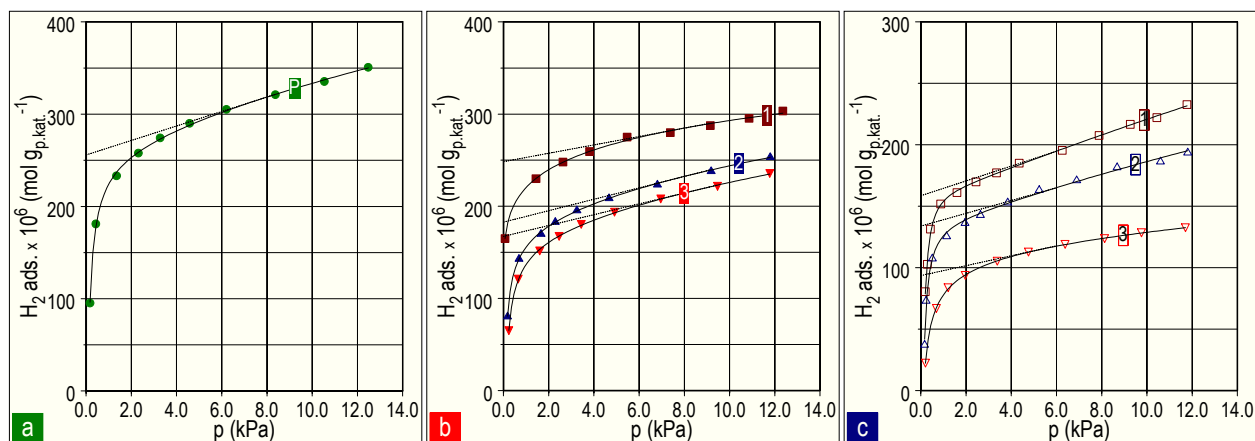
U procesima katalitičkih hidrogenizacija veličina površine aktivnog metala ima veliku važnost za aktivnost⁵¹ katalizatora. Kod Ni katalizatora za hidrogenizaciju najčešća indirektna metoda⁵² za određivanje površine aktivnog metala (površina Ni) je H₂-hemisorpcija⁵³. Pri hemisorpcionim merenjima moraju da budu poznate informacije koje se odnose na interakciju između adsorbata i površine metala, kako bi se rezultati dobijeni hemisorpcionim ispitivanjima mogli prihvatiti sa pouzdanom sigurnošću. Za niki katalizatore na nosačima [73, 74] i neke metale (tabela 6.18) takve informacije postoje u literaturi [75].

| Metali (X) ^b | Gasovi | | | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|-----|-------------------------------|-------------------------------|
| | N ₂ | H ₂ | O ₂ | CO | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₂ |
| W (9,97), Mo (9,86), Zr (-), Fe (8,18) | (+) | (+) | (+) | (+) | (+) | (+) |
| Ni (6,33) ^c , Pt (7,66), Rh (7,20), Pd (7,52) | (-) | (+) | (+) | (+) | (+) | (+) |
| Cu (6,51) Al (8,16) | (-) | (-) | (+) | (+) | (+) | (+) |
| Zn (6,12), Cd (-), Ag (8,31) Sn (-) | (-) | (-) | (+) | (-) | (-) | (-) |
| Au (8,29) | (-) | (-) | (-) | (+) | (+) | (+) |

^a (+) Hemisorbovan gas; (-) Gas nije hemisorbovan; ^b (X) Površina atoma metala (Å²) [76]; ^c Ref. 17.

Međutim, za složene višekomponentne katalitičke sisteme, kakav je slučaj sa prekursorima red. P-Mg-Ni/D, red. A-Ag-Mg-Ni/D i red. B-Cu-Mg-Ni/D, takve podatke praktično nije moguće pronaći. Zbog toga su uslovi za izvođenje hemisorpcionih merenja koji su uključivali temperaturu H₂-hemisorpcije⁵⁴, pritisak H₂, kao i vreme uspostavljanja ravnoteže⁵⁵ morali biti prilagođeni specifičnim osobinama sintetizovanih prekursora⁵⁶. Za hemisorpciona merenja izabrani su uzorci primarnog prekursora (red. P-Mg-Ni/D) i prekursora sa Ag- i Cu-modifikatorom, (red. A-Ag-Mg-Ni/D, red. B-Cu-Mg-Ni/D) čija tekstura (Poglavlje 6.2.3) više odgovara brzim reakcijama hidrogenizacije biljnih ulja. Imajući u vidu složen višekomponentni sistem i specifičnosti H₂-hemisorpcije na niklu, srebru i bakru za određivanje disperznih karakteristika aktivnog metalnog nikla izabrana je sobna temperatura (≈ 25°C). Uslovi pri kojima su vršeni eksperimenti H₂-hemisorpcije detaljno su opisani u Poglavlju 5.3.

Na slici 6.37 prikazane su izoterme H₂-hemisorpcije (sobna temperatura) za ispitivane uzorke prekursora.



Slika 6.37. H₂-hemisorpcija: a P; is red. P-Mg-Ni/D;

b is red. A-Ag-Mg-Ni/D; 1 is red. 1-Ag-Mg-Ni/D; 2 is red. 2-Ag-Mg-Ni/D; 3 is red. 3-Ag-Mg-Ni/D;

c is red. B-Cu-Mg-Ni/D; 1 is red. 1-Cu-Mg-Ni/D; 2 is red. 2-Cu-Mg-Ni/D; 3 is red. 3-Cu-Mg-Ni/D.

⁵¹ Metalni katalizator na nosaču (za dati metal, nosač i utvrđeni težinski sastav) ima promenljivu aktivnost u zavisnosti od načina pripreme i prethodnog tretmana.

⁵² Za određivanje veličine čestica metala na nosaču u katalizatorima koristi se nekoliko metoda: (1) hemisorpcija; (2) širenje rendgenskih linija (XRDBL - X-ray diffraction broadening line); (3) elektronska mikroskopija - skenirajuća elektronska (SEM - scanning electron microscopy) i tunelska (STM - scanning tunneling microscopy) mikroskopija, transmisiona elektronska (TEM - transmission electron microscopy) i transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HRTEM - high-resolution transmission electron microscopy); (4) skretanje R θ linija pod malim uglom (SAXS - small angle X-ray scattering); (5) magnetne metode; (6) apsorpcione metode (EXAFS - extended X-ray absorption fine structure), i dr. Ne postoji najpogodnija metoda i zbog toga je potrebno, u zavisnosti od hetero-katalitičkih sistema koji se ispituju, da se kombinuju dve ili više metoda. Zajednička opšta dimenzija d - dijаметar (prečnik) izračunava se u svim navedenim metodama ali ima različito značenje u zavisnosti od toga da li je to adsorbovana zapremina na površini - "površinska zapremina" ili srednja numerička - brojna vrednost i da li se odnosi na dimenzije čestice ili kristalita.

⁵³ Za primenu ove metode od suštinskog je značaja nalaženje adsorbovane količine gasa (adsorbata) koja odgovara monosloju i površine metala koja odgovara molekulu adsorbovanog gasa. U obimnoj literaturi koja razmatra adsorpciju gasova na metalima [67-71] za slučaj nikla i vodonika postoji mnogo dokaza da se hemisorpcija vodonika na niklu odigrava u atomskoj formi - jedan atom vodonika vezan je za jedan atom izloženog nikla na površini [54, 72].

⁵⁴ Temperaturu H₂-hemisorpcije kod višekomponentnih metalnih katalizatora na nosaču određuje priroda prisutnih metala. Kada se određivanje hemisorpcionih svojstava katalizatora vrši na sobnoj temperaturi neprikladna je pasivizirana forma katalizatora.

⁵⁵ U toku prvih 15 minuta postiže se efikasnost adsorpcije od 95% u odnosu na ukupno vreme uspostavljanja ravnoteže od 16 h [77].

Ekstrapolirane vrednosti lineranog dela izoterma do nulte vrednosti pritiska koje ukazuju na hemisorpcioni kapacitet prekursora prema vodoniku različite su, pri čemu je očigledno da se zasićenje vodonikom kod prekursora sa Cu modifikatorom postiže na nižim pritiscima (slika 6.37c) u poređenju sa primarnim i Ag-modifikovanim prekursorima (slika 6.37a i b).

Rezultati određivanja količine hemisorbovanog vodonika, aktivne specifične površine, veličine Ni kristalita⁵⁷ i disperznosti nikla u *is red.* P-Mg-Ni/D, *is red.* A-Ag-Mg-Ni/D, i *is red.* B-Cu-Mg-Ni/D prekursorima prikazani su u tabeli 6.19.

| Oznaka prekursora | Sadržaj metala (mas.%) ^a | | | H _{2 ads.} x 10 ⁶ (mol g ⁻¹ p.kat.) | H _{2 ads.} x 10 ⁶ (mol g ⁻¹ Ni) | Sp _{Ni} ^b (m ² Ni g ⁻¹ p.kat.) | Ssp _{Ni} ^c (m ² Ni g ⁻¹ Ni) | \bar{d}_{Ni} (nm) | D _{H₂} x 10 ² ^d |
|-----------------------------|-------------------------------------|------|------|---|---|---|--|------------------------|---|
| | Ni | Ag | Cu | | | | | | |
| red. Primarni prekursor | <i>is red.</i> P-Mg-Ni/D | | | | | | | | |
| <i>is red.</i> P-Mg-Ni/D | 39,89 | - | - | 264,968 | 743,665 | 20,73 | 58,18 | 9,7 | 8,6 |
| red. Prekursori sa srebrom | <i>is red.</i> A-Ag-Mg-Ni/D | | | | | | | | |
| <i>is red.</i> 1-Ag-Mg-Ni/D | 35,94 | 0,16 | - | 254,808 | 708,982 | 19,93 | 55,45 | 10,1 | 8,3 |
| <i>is red.</i> 2-Ag-Mg-Ni/D | 35,16 | 1,55 | - | 189,093 | 537,807 | 14,79 | 42,06 | 13,4 | 6,3 |
| <i>is red.</i> 3-Ag-Mg-Ni/D | 33,51 | 5,88 | - | 172,060 | 513,459 | 13,46 | 40,17 | 14,0 | 6,0 |
| red. Prekursori sa bakrom | <i>is red.</i> B-Cu-Mg-Ni/D | | | | | | | | |
| <i>is red.</i> 1-Cu-Mg-Ni/D | 33,15 | - | 1,50 | 158,477 | 478,060 | 12,40 | 37,41 | 15,0 | 5,6 |
| <i>is red.</i> 2-Cu-Mg-Ni/D | 31,40 | - | 3,38 | 133,673 | 425,710 | 10,46 | 33,31 | 16,9 | 5,0 |
| <i>is red.</i> 3-Cu-Mg-Ni/D | 29,63 | - | 6,73 | 86,264 | 291,137 | 6,75 | 22,78 | 24,7 | 3,4 |

^a Sadržaj metala u neredukovanim prekursorima; ^b Sp_{Ni} - površina metalnog nikla; ^c Ssp_{Ni} - specifična površina metalnog nikla; ^d D_{H₂} = Ni_s/Ni_t gde je Ni_s - broj atoma nikla izloženih na površini; Ni - ukupan broj atoma nikla.

H₂-hemisorpcija uzorka primarnog prekursora, *is red.* P-Mg-Ni/D, je pokazala da je uzorak aktivan prema vodoniku, na šta upućuje količina adsorbovanog vodonika. Ovaj rezultat potvrđuje poznatu činjenicu da metalni katalizatori sa aktivnim metalom koji pripada prelaznim metalima imaju sposobnost da adsorboju veliku količinu H₂ [73]. Vrednosti parametara dobijene za površinu metalnog Ni (Sp_{Ni}), srednju veličinu Ni kristalita (\bar{d}_{Ni}) i disperznost Ni⁵⁸ (D_{H₂}) odgovaraju katalizatorima koji se koriste u procesima hidrogenizacije jestivih ulja [72].

Na osnovu podataka datih u tabeli 6.19 može se primetiti da je količina hemisorbovanog vodonika kod modifikovanih prekursora manja u odnosu na primarni prekursor, što ukazuje na inhibirajući uticaj Ag- i Cu-modifikatora na H₂-hemisorpciju. Štaviše, podaci prikazani u tabeli 6.19 daju direktan uvid uticaja sadržaja srebra i bakra na disperzna svojstva nikla u *is red.* A-Ag-Mg-Ni/D i *is red.* B-Cu-Mg-Ni/D prekursorima. Kod obe grupe modifikovanih prekursora najveća površina metalnog nikla (Sp_{Ni}), odnosno najmanje čestice nikla (\bar{d}_{Ni}), dobijene su kod uzoraka prekursora sa najmanjim sadržajima metala modifikatora. Uzimajući u obzir vrednosti parametara prikazanih u tabeli 6.19 uticaj sadržaja Ag- i Cu-modifikatora posmatran u funkciji njihovog dispergujućeg dejstva može se predstaviti sledećim redovima efikasnosti:

$$\textit{is red. 1-Ag-Mg-Ni/D (10,1 nm)} > \textit{is red. 2-Ag-Mg-Ni/D (13,4 nm)} > \textit{is red. 3-Ag-Mg-Ni/D (14,0 nm)} \quad (6.2)$$

$$\textit{is red. 1-Cu-Mg-Ni/D (15,0 nm)} > \textit{is red. 2-Cu-Mg-Ni/D (16,9 nm)} > \textit{is red. 3-Cu-Mg-Ni/D (24,7 nm)} \quad (6.3)$$

Manji kapacitet H₂-adsorpcije modifikovanih prekursora u poređenju sa primarnim prekursorom upućuje na nekoliko mogućih pretpostavki: (1) blokiranje površine metalnog Ni atomima Ag i Cu; (2) promena kinetike H₂-adsorpcije na površini nikla usled strukturne osetljivosti adsorpcije vodonika na Ag- i Cu-modifikovanim prekursorima [79]; (3) uticaj geometrijskog faktora izražen *ensemble* (specifičan raspored atoma metala na površini) efektom koji menja prirodu adsorpcionih centara [80]; (4) elektronska interakcija između atoma aktivnog metala (Ni) i metala modifikatora (Ag, Cu) koja može uticati na vezivanje vodonika sa površinom metalnog katalizatora.

⁵⁶ Iako se u principu H₂-hemisorpciona merenja mogu vršiti pod različitim uslovima (temperatura, pritisak H₂, vreme uspostavljanja ravnoteže i dr.) ne postoji veliko odstupanje rezultata kada se merenja vrše na sistemima sličnih fizičko-hemijskih karakteristika [17].

⁵⁷ Podaci iz hemisorpcije gasne faze daju površinski srednji prečnik čestice.

⁵⁸ PDI sintezom se stvaraju Ni hidrosilikati ili *grafted* Ni²⁺ faza - niki u jakoj interakciji sa nosačem koja inhibira migraciju nikla i stvaranje velikih kristalita (čestica). Uslovi pod kojima je vršena PDI sinteza odgovorni su za disperznost nikla [59], pri čemu je definitivna veličina Ni kristalita određena uslovima aktivacije redukcijom [78].

Postoji mnogo primera u literaturi u kojima je pokazano da precipitacija metala koji pripadaju grupama VIII i IB periodnog sistema dovodi do stvaranja odvojenih metalnih faza⁵⁹. Uobičajeno je da metal koji pripada VIII grupi (prelazni metali) posle redukcije obrazuje manje čestice uzrokovane interakcijom metal-nosač, dok metali IB grupe (Cu, Ag, Au i dr.) stvaraju mnogo veće kristale u porama nosača [83-85]. S druge strane, mikrostruktura individualnih faza metala može uzrokovati međufaznu interakciju u zavisnosti od termodinamičkih osobina metala, što dovodi do obrazovanja homogenih legura⁶⁰ [64, 86] ili odvojenih jezgro-ljuska⁶¹ (core-shell) struktura [87].

Bez obzira na mogućnost postojanja različitih faza u redukovanim Ag- i Cu-modifikovanim prekursorima (mešavina Ag i Ni, Cu i Ni; Ag-Ni - jezgro-ljuska⁶², Cu-Ni - jezgro-ljuska; Ag-Ni legura, Cu-Ni legura) manji kapacitet adsorpcije vodonika može se objasniti uzimanjem u obzir sledećih činjenica:

1. PES⁶³ proračuni izvršeni na Ni₅, Ag₅ i Cu₅ klasterima [88] su pokazali da se molekul H₂ disocijativnim mehanizmom vezuje za klaster nikla, dok kod srebra i bakra ne dolazi do disocijacije molekula H₂ usled veoma slabe adsorpcije⁶⁴ (energije veza H₂-Ag₅ i H₂-Cu₅ su pozitivne i veće od zbira energija izolovanih molekula H₂ i klastera Ag₅ i Cu₅). Uzimajući u obzir ovu činjenicu može se konstatovati da dodatak Ag- i Cu-modifikatora smanjuje disocijaciju molekula vodonika, a time i H₂-hemisorpciju⁶⁵.
2. DFT-GGA⁶⁶ propačuni izvedeni na čistim metalima i tzv. *near-surface alloys* - NSAs legurama⁶⁷ [92] za proučavanje termohemijskih karakteristika površinskih i podpovršinskih atoma vodonika su pokazali zadovoljavajuću saglasnost sa dostupnim eksperimentalnim podacima. Veza površinskog vodonika i metala koji pripadaju podgrupi bakra (Cu, Ag i Au) je slaba, pri čemu Ag ima najslabiju vezu sa atomom H u poređenju sa svim ostalim poznatim metalima, i naravno visoko-aktiviranu H₂-disocijaciju. Iako je obrazovanje površinskog vodonika egzotermna reakcija u odnosu na gasoviti vodonik, H₂(g), kod čistih metala, ali isto tako i kod NSA legura, neobični efekat pojedinih NSA legura na H₂-hemisorpciju [93, 94] i kinetiku disocijacije [95] je slaba veza sa vodonikom ali u isto vreme i laka H₂-disocijacija. Stvaranje podpovršinskog vodonika je endotermni proces za sve metale (izuzetak Pd) i NSA legure. Ove legure, pored obrazovanja slabije veze sa vodonikom nego kod odgovarajućih čistih metala od kojih je sastavljena, karakteriše i mali otpor difuziji iz površinskog u podpovršinski sloj, što ima uticaja na veliku zauzetost podpovršinskih adsorpcionih centara vodonikom. Uloga podpovršinskog vodonika u nekim katalitičkim procesima kao što su reakcije hidrogenizacije na niki katalizatoru može biti veoma značajna [96].
3. Spektroskopska XRD ispitivanja *in situ* redukovanih uzoraka (Poglavlje 6.2.1, slika 6.20a i b) i ispitivanja temperaturno-programiranom redukcijom (TPR) (Poglavlje 6.2.4, slika 6.35a-e) su dala jasan uvid o različitoj kinetici redukcije nikla i srebra. S obzirom na utvrđenu bržu redukciju srebra i njegovu slabu interakciju sa većinom oksidnih nosača⁶⁸ a naročito SiO₂ [97] može se pretpostaviti da je za vreme sinteze prekursora u fazi aktiviranja (redukcija vodonikom na visokoj temperaturi: 430°C) došlo do migracije Ag-klastera i delimičnog pokrivanja površine metalnog Ni dovodeći do sprečavanja njegovog kontakta sa H₂. Fizičko blokiranje površine jednog metala drugim, kada se radi o bimetalnim katalizatorima na nosačima, poznato je iz literature [98].

⁵⁹ Ag-Ni kompozitni materijali predstavljaju praktično nemešljiv sistem (rastvorljivost Ni u Ag je < 0,1 at. % na 750°C [81]. Fazni dijagram mešavine Ni/Ag-klastera veličine 2-5 nm pokazuje da su Ni i Ag nemešljivi u celoj oblasti njihovog hemijskog sastava [82].

⁶⁰ Intiman kontakt između metalnih faza dovodi do stvaranja egzotermnih legura mnogo lakše nego endotermnih.

⁶¹ Jezgro-ljuska strukture mogu nastati transformacijom nano-klaster legura u redukcionoj atmosferi na visokim temperaturama.

⁶² Zbog manje površinske energije Ag u odnosu na Ni, jezgro-ljuska struktura Ni/Ag-klastera ima Ag atome na površini klastera-ljuska i Ni atome u masi-jezgro.

⁶³ PES - skraćena od engl. naziva Potential Energy Surface.

⁶⁴ Atomi vodonika se vezuju za površinu metala energijom adsorpcije $E_a \geq 2,5$ eV koja se povećava idući ulevo u periodnom sistemu u nizu elemenata koji pripadaju prelaznim metalima [89]. Oni nastoje da zauzmu adsorpcione centre visoke koordinacije, pri čemu moraju da savladaju energetska barijeru usled otpora difuziji koja iznosi: $E_{dir} \approx 0,15-0,25$ [90]. Kombinovana PES-topografska teorijska proučavanja potvrđena eksperimentom [91] ukazuju da je difuziono kretanje kvantnog karaktera. Zbog relativno male energije aktivacije, vodonik može sa lakoćom difundovati kroz površine po disharmonijskim PES putanjama. Molekulski vodonik približavajući se metalnoj površini biva izložen uticaju konkurentnih elektronskih sila sa krajnjim efektom koji dovodi do stvaranja atomski adsorbovanog proizvoda [91]. S obzirom da je energija veze H₂ u gasnoj fazi (4,51 eV) obezbeđena je egzotermnost reakcije gotovo sa svim metalnim površinama, tako da konkurentni elektronski efekat odlučuje da li će barijera za reakciju postojati ili neće postojati.

⁶⁵ Prisustvo Ag i Cu dovodi do povećanja energetske barijere za odigravanje disocijativnog procesa.

⁶⁶ DFT-GGA - skraćena od engl. naziva Density Functional Theory-General Gradient Approximation.

⁶⁷ Legure u kojima je rastvoreni metal u intimnom kontaktu sa osnovnim metalom na površini hemijskog sastava različitog od sastava u masi.

⁶⁸ Na oksidnim nosačima stvaraju se dvo- i trodimenzionalni klasteri srebra u zavisnosti od pokrivenosti površine nosača srebrom.

4. H₂-hemisorpcijom dobijena relativno mala srednja veličina Ni kristalita⁶⁹ (< 10 nm) upućuje na realnu pretpostavku da značajan deo površinskih Ni atoma zauzima položaje na ivicama i rogljevima (centri niže koordinacije). Ako se pri tome ima u vidu da brzina adsorpcije može biti mnogo veća na ivicama, rogljevima i defektnim centrima nego na adsorpcionim centrima osnovnih ravni kristala [80], tada će brzina H₂-adsorpcije zavisiti od gustine centara koji ne pripadaju osnovnim kristalografskim ravnima metala [100]. Strukturna osetljivost adsorpcije vodonika na Ag- i Cu-modifikovanim prekursorima može biti u direktnoj vezi sa različitim brzinama H₂-adsorpcije na atomima nikla u osnovnim ravnima kristala i atomima nikla na ivicama i rogljevima. Atomističko simuliranje koje je izvršeno na bimetalnim kristalima Ni-Ag [101], Ru-Ag [102], Cu-Ni [103] pokazalo je da atomi Ag i Cu prvo zauzimaju adsorpcione centre na ivicama i rogljevima kada su koncentracije Ag male, dok popunjavanje centara u osnovnim ravnima Ni kristala počinje pri većim koncentracijama srebra i bakra (H₂ ne hemisorbuje na Ag i Cu na sobnoj temperaturi [104]).

U tabeli 6.20 prikazane su obračunate vrednosti veličina Ni kristalita dobijene H₂-hemisorpcijom (kolona a) i XRDBL analizom (kolona b).

| Oznaka prekursora | Veličina Ni kristalita (nm) | | | |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------------------|---|
| | H ₂ -hemisorpcija (a) | XRDBL (b) | $\frac{(x)}{(y)}$ ^a | Odstupanje merenja ^b (nm) |
| red. Primarni prekursor | | red. P-Mg-Ni/D | | |
| is red. P-Mg-Ni/D | 9,7 | 7,1 | 1,4 | 1,3 |
| red. Prekursori sa srebrom | | red. A-Ag-Mg-Ni/D | | |
| is red. 1-Ag-Mg-Ni/D | 10,1 | 8,3 | 1,2 | 0,9 |
| is red. 2-Ag-Mg-Ni/D | 13,4 | 11,7 | 1,1 | 0,8 |
| is red. 3-Ag-Mg-Ni/D | 14,0 | 13,6 | 1,0 | 0,2 |

^a $\frac{(x)}{(y)}_{sr} = 1,2 \pm 0,2$; ^b Razlika između svakog pojedinačnog merenja H₂-hemisorpcijom i XRDBL i njihove srednje vrednosti.

Na osnovu podataka iz tabele 6.20 može se videti da su rezultati dobijeni različitim metodama međusobno zadovoljavajuće saglasni s obzirom na odstupanje merenja⁷⁰. Malo odstupanje u merenju veličine kristalita nikla ukazuje da su pretpostavke o strukturnom modelu kristalita (geometrijski oblik: kocka) i koeficijentu stehiometrije hemisorpcije ($X_{Ni} = 2$ atoma Ni/molekul H₂) bile opravdane.

Uticao veličine Ni kristalita na aktivnost i selektivnost katalizatora u reakciji hidrogenizacije biljnih ulja tumači se na različite načine. Za ovo postoji više razloga⁷¹ a među važnijim su različita hemisorpciona i katalitička svojstva katalizatora. Varijacije u adsorpcionom i katalitičkom ponašanju metalnih katalizatora na nosačima sa česticama metala nano veličine mogu biti rezultat: (a) heterogenosti metalne površine⁷²; (b) morfologije površine⁷³; (c) interakcije nosača i metala; (d) kiselo-baznih svojstava nosača⁷⁴ i (e) teksture katalizatora⁷⁵.

⁶⁹ Metalni katalizatori sa česticama aktivnog metala nano dimenzija predstavljaju nove generacije katalizatora koji nalaze sve širu primenu u različitim reakcijama kao što su hidrogenizacije, hidrogenolize, hidroformulacije, hidratacije i dr. Ovi katalizatori su u fokusu istraživanja mnogih istraživača u poslednjoj deceniji, pre svega zbog jedinstvenih karakteristika koje imaju metalne nano čestice kao što su: (i) velika specifična površina; (ii) velika reaktivnost; (iii) jača interakcija sa okruženjem; (iv) raznovrsnost valentnih elektronskih struktura i (v) samo-organizacija strukture za postizanje optimalnih svojstava u hemisorpciji i katalizi [99].

⁷⁰ Mora se naglasiti da verodostojnost rezultata određivanja dimenzija kristalita H₂-hemisorpcijom i XRDBL metodom zavisi od približavanja pretpostavljenog strukturnog modela kristalita (kocka ili hemisfera) stvarnom obliku kristalita (H₂-hemisorpcija), odnosno pravog vrednosti konstante K u Scherrerovoj jednačini koja zavisi od oblika kristalita (XRDBL), kao i od stvarne raspodele veličine kristalita (H₂-hemisorpcija, XRDBL).

⁷¹ Najvažnija sporna pitanja su: (i) tačan vid ispoljavanja zavisnosti specifične aktivnosti od veličine kristalita; (ii) neophodnost detaljnih kinetičkih proučavanja kako bi se sa sigurnošću utvrdilo postojanje zavisnosti između veličine kristalita i aktivnosti; i (iii) mogućnosti za povezivanje kinetičkih i adsorpcionih podataka dobijenih iz nezavisnih merenja. Opšte mišljenje je da se većina katalitičkih reakcija odigrava na način koji ne zavisi od veličine kristalita zbog čega su ove reakcije nazvane "lake reakcije". U nekim sistemima tzv. "otežane reakcije" može da postoji određena zavisnost katalitičke aktivnosti od veličine čestica (kristalita) a to bi mogli biti sistemi u kojima dolazi do formiranja složenijih čestica sastavljenih od višestruko vezanih metalnih vrsta, i u reakcijama koje mogu da imaju alternativne puteve.

⁷² Efekat heterogenosti metalne površine i njegov značaj za aktivnost čvrstih katalitičkih materijala, na koji je ukazao Taylor (1925 god.) [105, 106], rasvetljen je sa aspekta geometrijske i energetske heterogenosti ali je uloga heterogenosti, površine na katalitičku aktivnost još uvek sporna. Heterogenost metalne površine može nastati od različitih kristalografskih ravni, njihovih linija preseka i presečnih tačaka ali isto tako i od defekata metalne rešetke.

⁷³ Poznato je da morfologija površine ima direktan uticaj na aktivnost metalnih katalizatora na nosačima [107]. Međutim, morfologija ne mora uvek imati izražen uticaj na aktivnost, što je slučaj kada se reakcija hidrogenizacije odigrava u uslovima difuzionih ograničenja [108].

⁷⁴ Katalitička aktivnost u reakcijama hidrogenizacije biljnih ulja ne može se strogo vezati za veličinu metalne površine kod primene kiseli nosača (alumina) usled spillover efekta [109].

⁷⁵ Optimalna teksturalna svojstva metalnih katalizatora na nosačima čine dostupnom celokupnu metalnu površinu poroznih katalitičkih materijala, obezbeđujući nesmetan pristup reagujućih vrsta aktivnim centrima na kojima se odigrava reakcija hidrogenizacije.

Rezultati ispitivanja hemisorpcionih svojstava prekursora u skladu su sa rezultatima teksturalnih ispitivanja, što se može sagledati iz podataka dobijenih za površine metalnog nikla (tabela 6.19) i ukupne BET površine (Poglavlje 6.2.3, tabele 6.14 i 6.15). Paralelno ponašanje koje se ogleda u smanjenju kako površine metalnog nikla, tako i BET površine sa porastom sadržaja metala modifikatora konzistentno je činjenici da su ispitivanja hemisorpcionih i teksturalnih osobina vršena na uzorcima prekursora koji su pripremljeni istim postupkom (PDI metoda sinteze).

Reaktivnost katalitičke površine, kao što je već naglašeno, određena je ne samo ukupnim brojem aktivnih centara (atomi nikla), već i reaktivnošću samih centara, kao i njihovoj dostupnosti velikim molekulima TAG. Zbog toga u predviđanju katalitičkih osobina sintetizovanih prekursora u reakciji hidrogenizacije biljnih ulja koja se odvija po uzastopno-uporednoj shemi (hidrogenizacija praćena izomerizacijom) treba biti obazriv. Ipak, može se pretpostaviti da bi prema pokazanim hemisorpcionim svojstvima primarni prekursor trebao da pokaže bolju aktivnost, dok je predviđanje selektivnosti krajnje nezahvalno imajući u vidu složeni reakcioni sistem koji čine višekomponentni katalizator i višestruko nezasićeni TAG molekuli sojinog ulja.

6.2.6. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora SEM/EDS tehnikom

Iako je poznato da mnogi industrijski i laboratorijski katalizatori koji su sintetizovani mokrim postupcima (depoziciona-precipitacija, (ko)precipitacija, impregnacija i jonska izmena) na praškastim nosačima velike specifične površine, visoke termičke stabilnosti i dobre otpornosti na koroziju (SiO_2 , alumina, ugljenični materijali) imaju kompleksnu strukturu i morfologiju SEM predstavlja podesnu metodu za karakterizaciju ovakvih sistema. Poslednjih godina kombinacija SEM i EDS tehnike (SEM/EDS) ima široku primenu za karakterizaciju katalitičkih materijala zbog dobijanja brojnih korisnih analitičkih informacija [110]. Analitičke informacije koje se mogu dobiti kombinovanom SEM/EDS⁷⁶ metodom mogu biti kvalitativne i kvantitativne. U ovom radu su korišćena oba pristupa za karakterizaciju izabranih uzoraka prekursora Ni/D katalizatora. Kvalitativnom SEM/EDS analizom dobijeni su linijski profili⁷⁷ i kartografije - mape relativnih koncentracija elemenata. Određivanje kvantitativnog elementarnog sastava vršeno je EDS metodom⁷⁸. Mikroanalizom X-zracima dobijene su informacije o kvantitativnom hemijskom sastavu na osnovu relativnih vrednosti brojača emitovanih X-zraka za karakteristične energetske nivoe konstituenata u analiziranom uzorku⁷⁹.

Uzorci prekursora nisu zahtevali posebnu pripremu za analizu⁸⁰, s obzirom na dobru provodljivost koja je obezbeđivala visoku rezoluciju SEM mikrografija i X-zraka.

6.2.6.1. SEM mikrografije

SEM mikrografije izabranih uzoraka prekursora Ni/D katalizatora prikazane su na slici 6.38. Morfološka slika prekursora je drugačija u odnosu na sliku diatomitnog nosača (Poglavlje 6.1.4, slike 6.9 i 6.10). Pokrivenost površine nosača je zadovoljavajuća s obzirom da su na površini prekursora jedva vidljivi fragmenti nosača prepoznatljivog oblika. Mikrografije P, B, C i A pokazuju različite kontraste⁸¹ precipitovane faze što upućuje na prisustvo različitih metalnih vrsta. Rezultati prikazani na mikrografijama sa manjim uvećanjima ($\times 2.000$ i $\times 4.000$, slika 6.38P1-P2) ukazuju na heterogenu mikrostrukturu površine prekursora. Iako mikrografije sa većim uvećanjima nemaju dovoljnu oštrinu, vidljiva je porozna struktura precipitovanog materijala (slika 6.38P4-P6).

SEM mikrografija otkriva da su čestice precipitovane faze različitog oblika i veličine. Veće čestice nastale agregacijom manjih dostižu veličinu i do 7 nm (slika 6.38P1, površina I) a njihov najveći deo ima veličinu između 3 i 7 μm (slika 6.38P2, površina II). Jedan deo površine velikih čestica zauzet je velikim brojem malih fragmenata veličine od 0,5 do 3 μm (slika 6.38P3, površina III).

⁷⁶ EDS se često sreće u literaturi pod nazivom EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) kako bi se naglasilo da se radi o tehnici hemijske mikroanalize zasnovanoj na X-zracima. Ova tehnika detektuje X-zrake koje emituje uzorak za vreme bombardovanja snopom elektrona. EDS metoda omogućava analizu elemenata sa atomskim brojevima rangiranim od berilijuma (Be, redni broj 4) do urana (U, redni broj 92). Granica detekcije varira od 0,1 do nekoliko atomskih procenata u zavisnosti od elementa i matrice uzorka. Karakterizacija elementarnog sastava može se izvršiti na delu uzorka koji je manji od 1 μm .

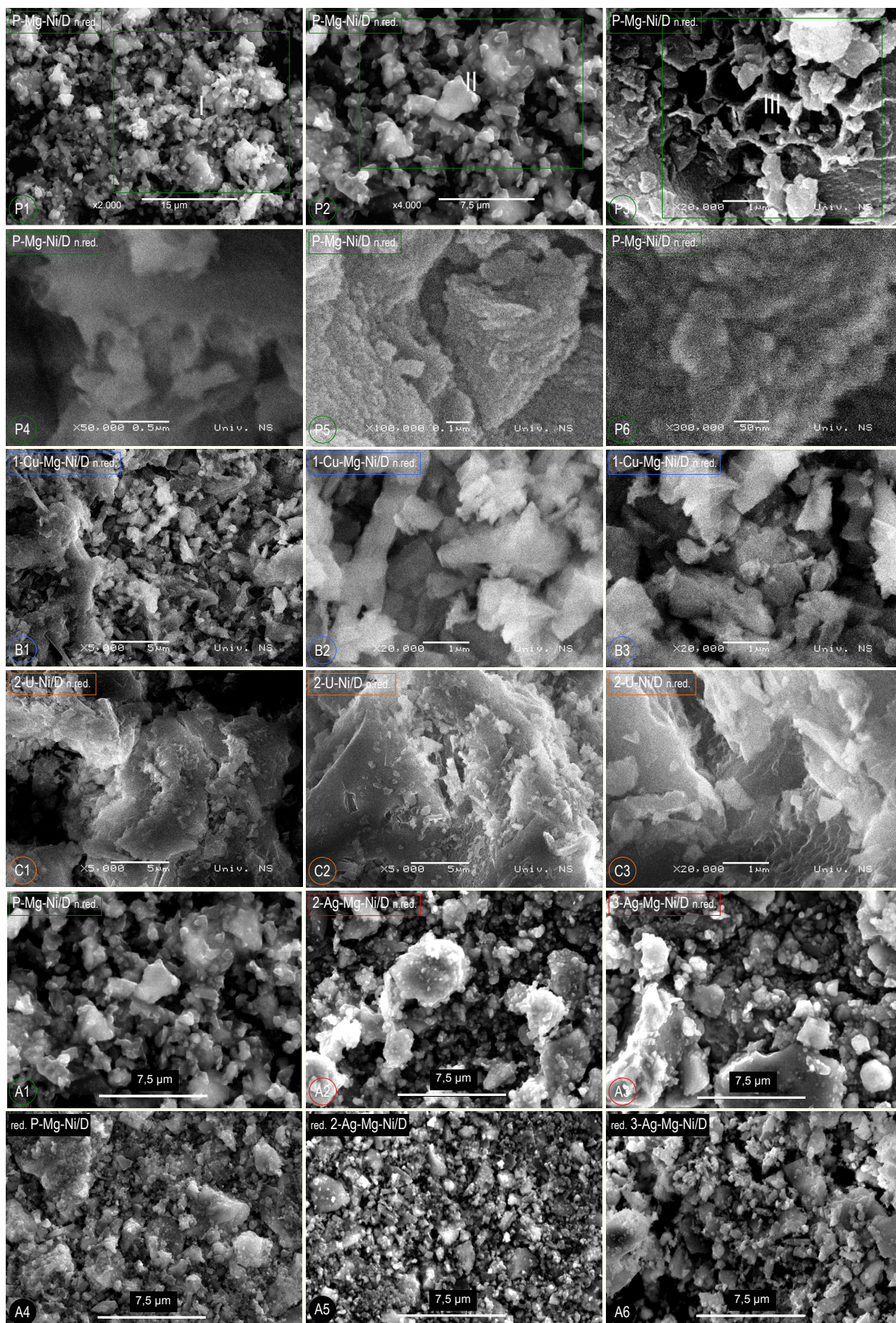
⁷⁷ Linijski profili relativnih koncentracija elemenata prisutnih u prekursorima dobijeni su skeniranjem duž izabrane linije emitovanjem karakterističnih X-zraka na diskretnim pozicijama izabrane linije.

⁷⁸ U kvantitativnoj EDS analizi se kao mera za količinu prisutnih elemenata upotrebljava brzina detekcije karakterističnih X-zraka. Karakteristični X-zraci se odnose na deo zračenja koji pripada delu spektra X-zraka koje se emituje pri elektronskim prelazima sa različitih energetskih nivoa a predstavljaju specifičnost hemijskog elementa. Za određivanje kvantitativnog hemijskog sastava EDS metodom korišćen je softverski paket Link Isis series 300 program.

⁷⁹ Semi-kvantitativni rezultati se mogu dobiti bez upotrebe standarda matematičkim korekcijama. Preciznost ovakvih analiza zavisi od sastava uzorka. Veća preciznost se postiže primenom poznatih standarda sa sličnom strukturom i sastavom kao i analizirani uzorak.

⁸⁰ Naparavanje zlatom ili oblaganje provodljivim ugljeničnim filmom su uobičajeni postupci u pripremi uzoraka za analizu materijala slabe provodljivosti.

⁸¹ Z-kontrast TEM mikrografije nano-kompozita Ag i SiO_2 u kojoj je kontrast u skladu sa atomskom masom (teži elementi imaju svetliju boju) je pokazao da se nukleacija Ag ne odigrava na svim nano-česticama SiO_2 već samo na pojedinim [111], i da nukleusi imaju sferni oblik, što može biti posledica visokog međupovršinskog napona između srebra i silicijum dioksida. Merenja su pokazala da kontaktni ugao između Ag i SiO_2 ima vrednost oko 125° [112].



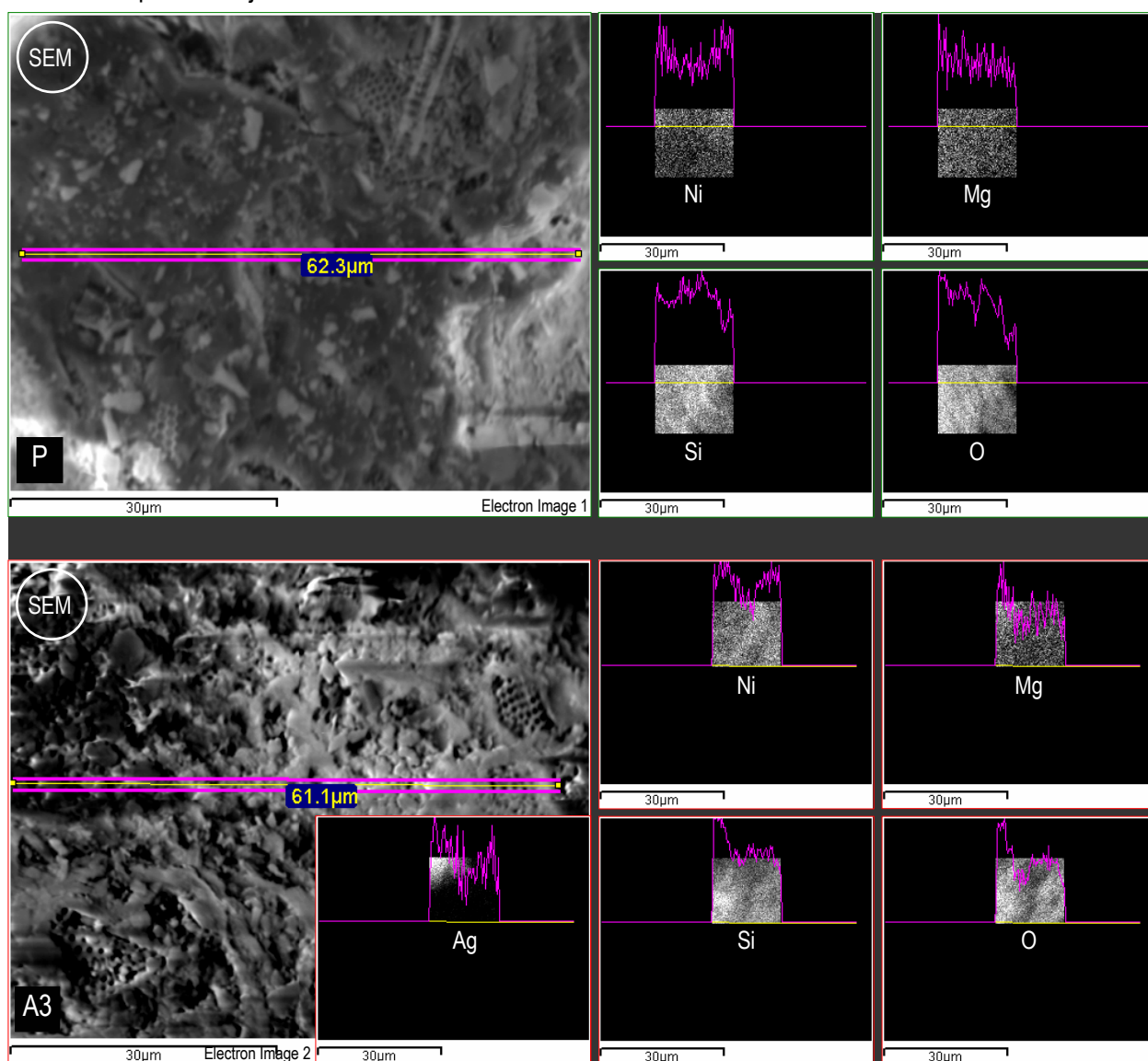
Slika 6.38. SEM mikrografije prekursora Ni/D katalizatora (A1-A6 uvećanje x4.000).

Morfologiju modificiranih neredukovanih prekursora karakteriše jače izražena nehomogenost strukture površine, sa krupnijim česticama koje predstavljaju nezavisne fragmente ili agregate klastera nastalih njihovim spajanjem u postupku sinteze prekursora (slika 6.38A2-A3). Na mikrografijama koje nose oznaku A može se primetiti da se na površini prekursora sa najvećim sadržajem modifikatora 3-Ag-Mg-Ni/D n.red. nalaze najveće čestice, što je u skladu sa rezultatima rendgenostrukturnih ispitivanja koji su ukazali na veću kristaličnost uzoraka sa većim sadržajem modifikator komponente. SEM ispitivanja su pokazala da precipitati nastali PDI postupkom sinteze imaju neuporedivo manje čestice nego što su čestice dijamitnog nosača.

Procesi redukcije i pasivizacije prekursora imaju uticaj na njihov morfološki izgled. Na slici 6.38A4-A6 može se primetiti da redukovani uzorci prekursora raspolažu finijom mikrostrukturom sa manjom zastupljenošću krupnijih čestica u poređenju sa neredukovanim uzorcima. Deo sitnijih čestica je sačuvan, krupnije čestice su se transformisale u čestice manjih dimenzija, a stvoreni su i aglomerati čestica različitih varijeteta.

6.2.6.2. SEM/EDS linijski profili i SEM/EDS kartografija

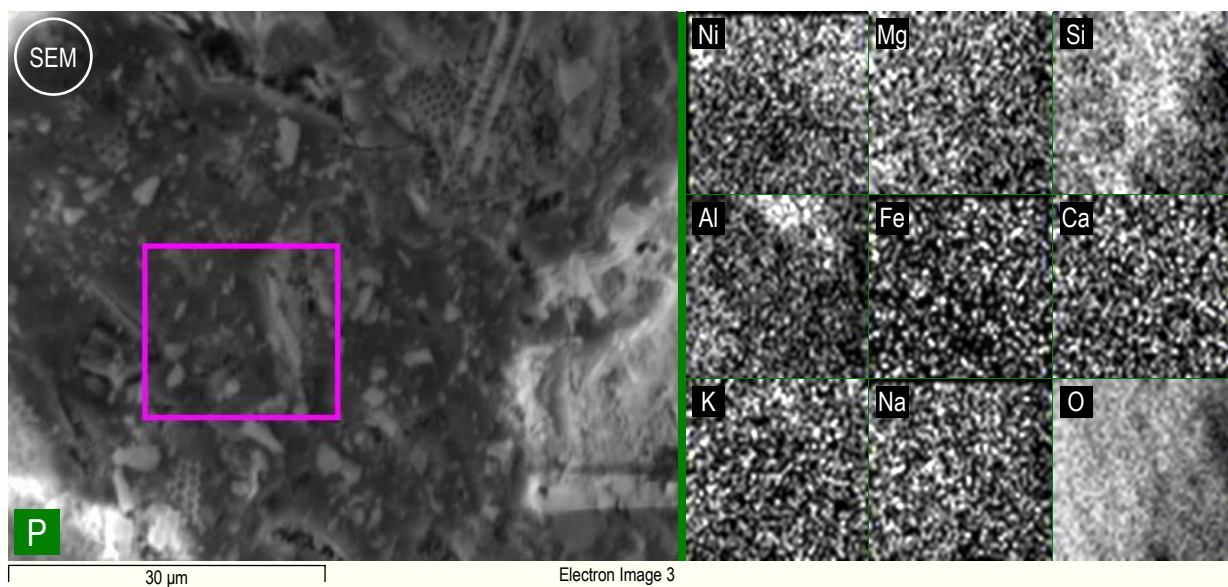
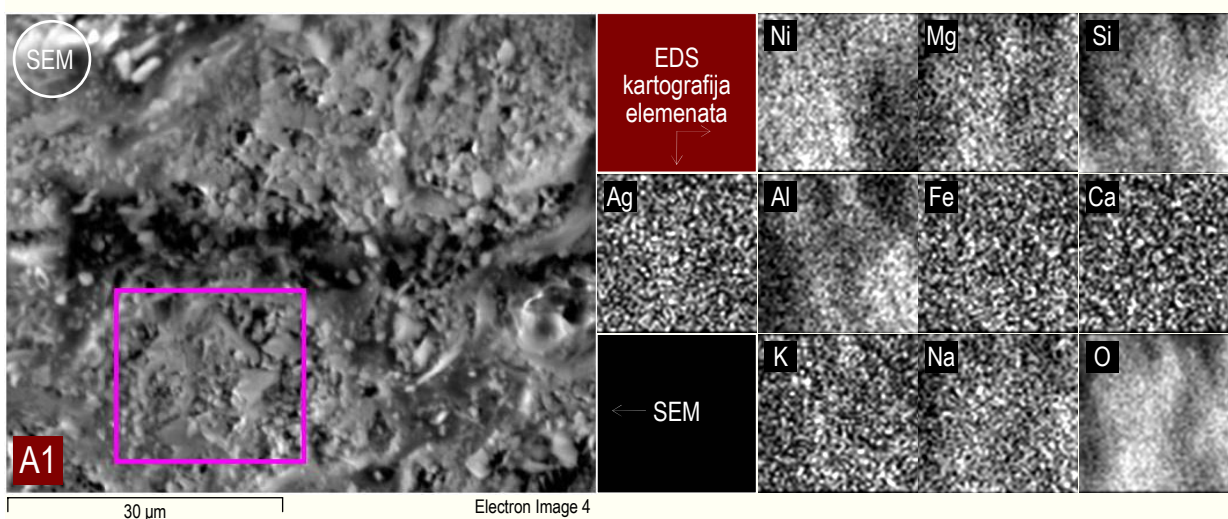
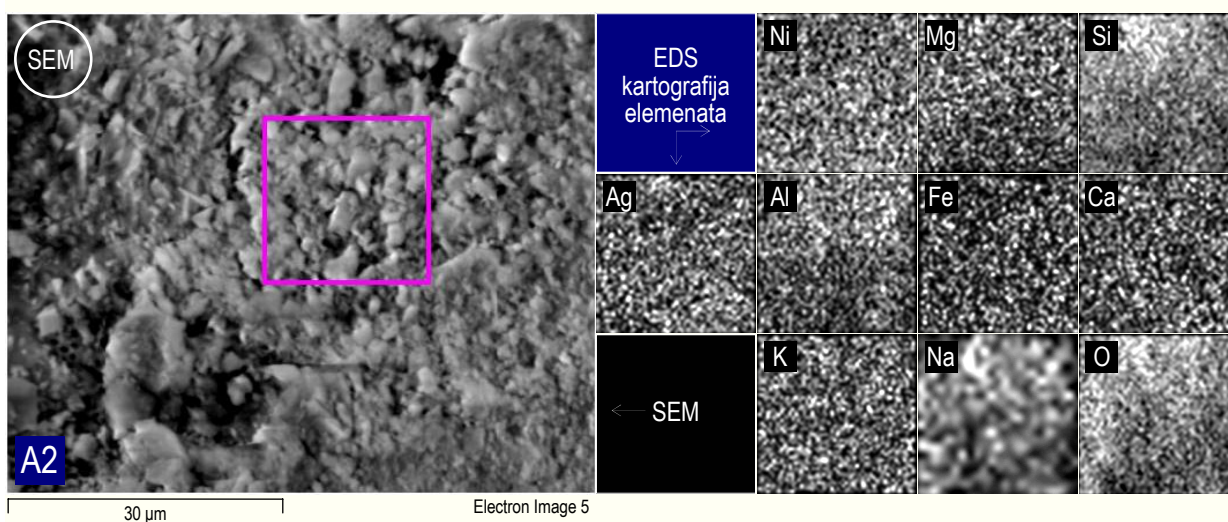
SEM/EDS linijski profili i SEM/EDS kartografija⁸² uzoraka prekursora P-Mg-Ni/D n.red. i A-Ag-Mg-Ni/D n.red. katalizatora prikazana je na slikama 6.39-6.43.

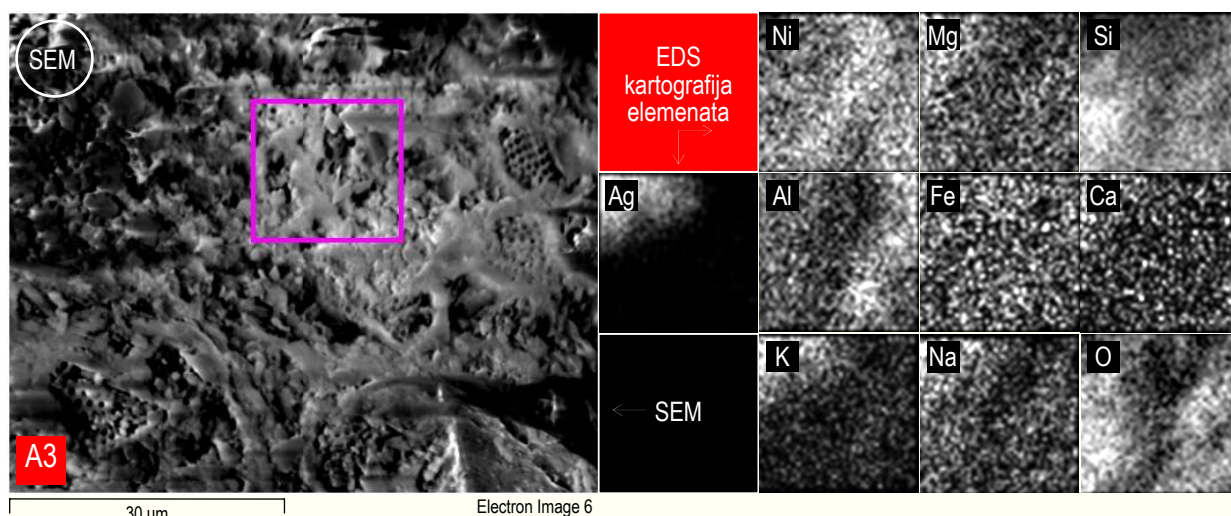


Slika 6.39. SEM/EDS linijski profili relativnih koncentracija elemenata:

P: prekursor P-Mg-M-Ni/D n.red. katalizatora; **A3**: prekursor 3-Ag-Mg-Ni/D n.red. katalizatora.

⁸² Svetli domeni na EDS kartama predstavljaju raspodelu datog elementa.

Slika 6.40. SEM/EDS **P**: prekursor P-Mg-Ni/D n.red. katalizatora - kartografija elemenata.Slika 6.41. SEM/EDS **A1**: prekursor 1-Ag-Mg-Ni/D n.red. katalizatora - kartografija elemenata.Slika 6.42. SEM/EDS **A2**: prekursor 2-Ag-Mg-Ni/D n.red. katalizatora - kartografija elemenata.

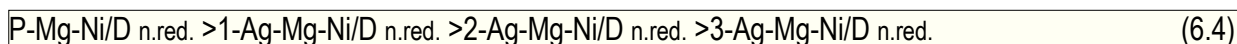


Slika 6.43. SEM/EDS **A3**: prekursor 3-Ag-Mg-Ni/D n.red. katalizatora - kartografija elemenata.

Relativne koncentracije metalnih i nemetalnih osnovnih konstituenata prekursora variraju duž izabrane linije, pri čemu su varijacije koncentracija osnovnih metalnih vrsta u prekursoru P-Mg-Ni/D n.red. manje u odnosu na varijacije metalnih vrsta u uzorku Ag-modifikovanog prekursora 3-Ag-Mg-Ni/D n.red. (slika 6.39). EDS kartografija prisutnih elemenata (Ni, Mg, Si, Ag, Al, Fe, Ca, K, Na i O) pokazuje različitu raspodelu koja je verovatno uzrokovana razlikama u hemijskom sastavu uzoraka. Ravnomernija raspodela aktivnog metala nikla, kao i ostalih metala i nemetala, karakteriše uzorak primarnog prekursora katalizatora koji ne sadrži modifikator komponentu (slika 6.40).

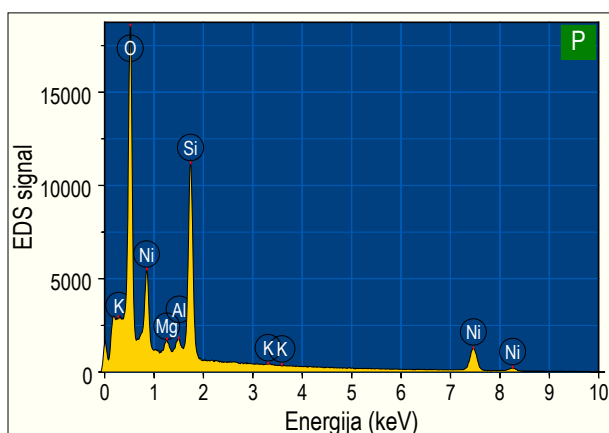
Uvođenje Ag-modifikatora izaziva redistribuciju koja vodi smanjenju homogenosti raspodele elemenata (slike 6.41-6.43). Štaviše, kod uzorka sa najvećim sadržajem srebra pored agregacije nekih metala (Ni i u manjem stepenu Al i K) došlo je i do segregacije srebra (slika 6.43, EDS kartografija elemenata).

Rezultati SEM/EDS ispitivanja su pokazali da stepen homogenosti raspodele elemenata prekursora Ni/D prekursora raste u nizu:

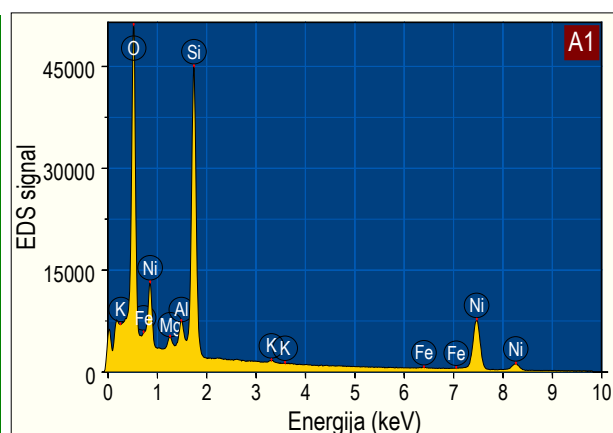


6.2.6.3. EDS spektri

Kvantitativna informacija elementarnog sastava prekursora Ni/D katalizatora dobijena je iz EDS spektara⁸³ koji su prikazani na slikama 6.44-47).

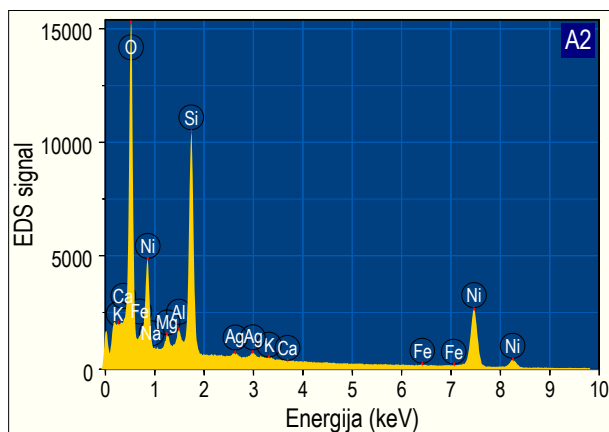
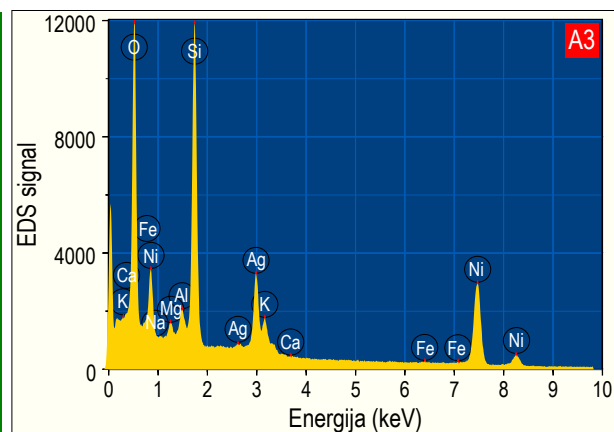


Slika 6.44. EDS spektar **P**: prim. prekursor P-Mg-Ni/D n.red.



Slika 6.45. EDS spektar **A1**: prekursor 1-Ag-Mg-Ni/D n.red.

⁸³ Svaki element ima svoj *fingerprint* pik u EDS spektru na osnovu kojeg se dedukcijom može potvrditi prisustvo pretpostavljenog elementa.

Slika 6.46. EDS spektar **A2**: prekursor 2-Ag-Mg-Ni/D n.red.Slika 6.47. EDS spektar **A3**: prekursor 1-Ag-Mg-Ni/D n.red.

U tabeli 6.21 dat je hemijski sastav PDI prekursora u neredukovanoj formi obračunat EDS metodom. Mora se naglasiti da hemijski sastav dobijen EDS metodom ne odgovara stvarnom sastavu usled utvrđene nehomogenosti uzoraka prekursora i slabe osetljivosti metode na lake elemente (Poglavlje 5.3). Zbog toga dobijanje tačnog rezultata nije moguće, i ovaj rezultat se mora prihvatiti samo informativno.

Tabela 6.21. EDS rezultati PDI prekursora Ni/D katalizatora (P-Mg-Ni/D n.red. i A-Ag-Mg-Ni/D n.red.)

| Oznaka prekursora | Koncentracije elemenata-at.% (mas.%) ^a | | | | | | | | | |
|----------------------------|---|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| | O | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | Fe | Ni | Ag |
| P-Mg-Ni/D n.red. | 83,85 (72,19) | - (<0,01) | 1,28 (1,67) | 0,88 (1,27) | 11,75 (17,75) | - (<0,01) | - (<0,01) | - (<0,01) | 2,25 (7,11) | - (-) |
| 1-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 79,18 (64,26) | 0,04 (0,07) | 1,02 (1,26) | 1,38 (1,89) | 14,22 (20,25) | 0,09 (0,18) | 0,02 (0,04) | 0,04 (0,12) | 4,01 (11,93) | - (<0,01) |
| 2-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 81,01 (65,32) | - (<0,01) | 1,28 (1,57) | 0,94 (1,28) | 11,64 (16,48) | 0,05 (0,10) | 0,16 (0,28) | 0,03 (0,09) | 4,71 (13,93) | 0,17 (0,94) |
| 3-Ag-Mg-Ni/D n.red. | 78,85 (58,43) | - (<0,01) | 0,99 (1,12) | 1,02 (1,27) | 12,31 (16,02) | - (<0,01) | 0,06 (0,70) | 0,04 (0,11) | 4,92 (13,37) | 1,80 (8,97) |

^a Normalizovane vrednosti; broj iteracija 4; Sigma < 2 (koncentracije elemenata < 0,01 mas.%) - algoritam programa ne detektuje elemente.

6.2.7. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora difuziono-refleksionom spektroskopijom ultravioletne i vidljive oblasti (DR UV-Vis)

Za određivanje konfiguracije koordinacionih sfera Ni²⁺ vrsta u sintetizovanim uzorcima prekursora različitih bojenih varijeteta (Poglavlje 5.2.1) korišćena je tehnika elektronske spektroskopije DR UV-Vis. Rezultati difuziono-refleksionih UV-Vis merenja prikazani su na slici 6.48⁸⁴.

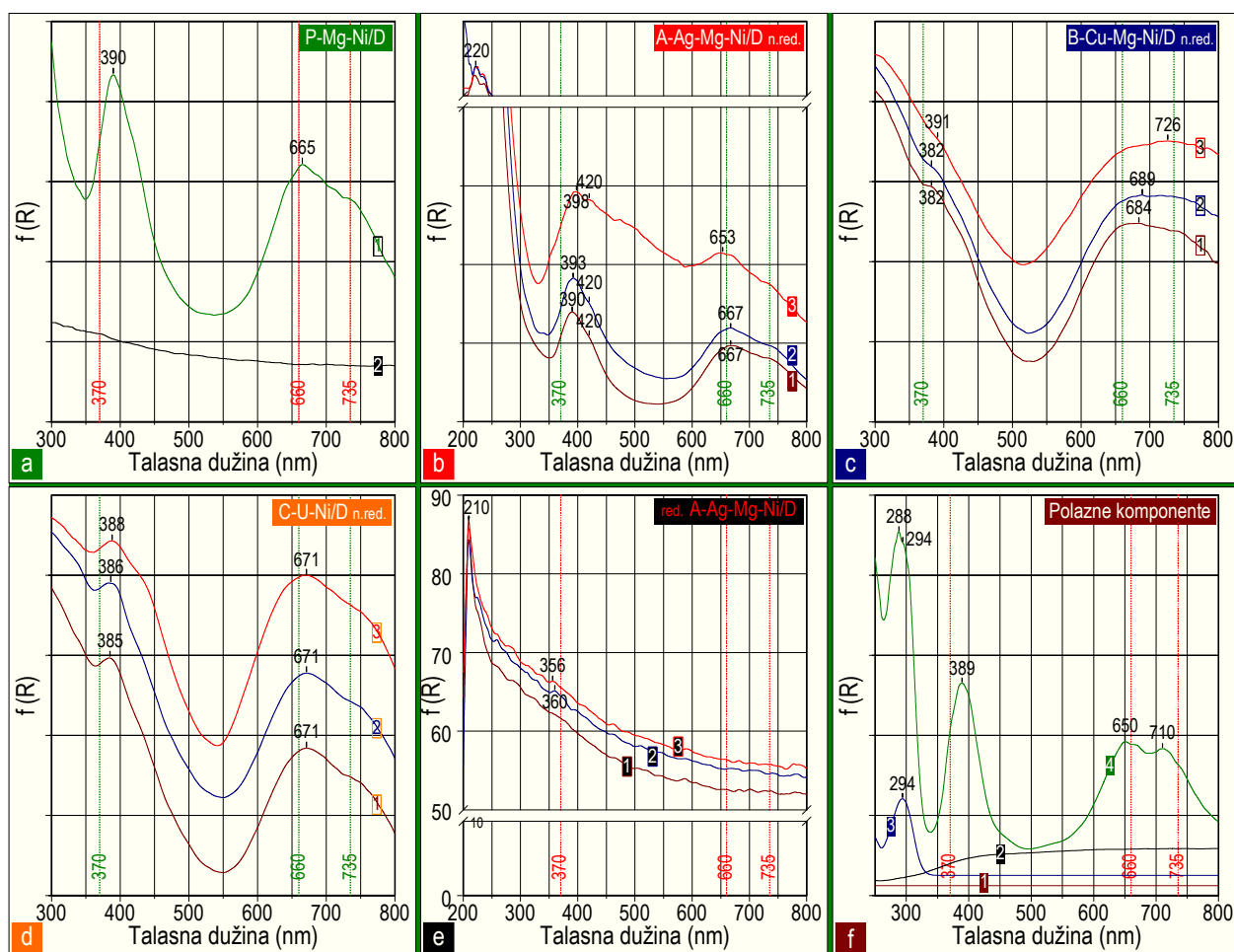
U oblasti spektra 200-800 nm javljaju se dve⁸⁵ anti-simetrične trake (390 nm i 660 nm - široka traka sa "ramenom" na ≈735 nm). U uzorcima neredukovanih prekursora (slika 6.48a-d) nikl je zadržao oktaedarsku konfiguraciju polazne nitratske soli (slika 6.48f). Međutim, produženi "rep" trake na 390 nm i batohromno pomeranje traka ukazuju na modifikaciju koordinacionih sfera na nikl centrima. Spin-orbitalna interakcija između Ni²⁺ jona može biti razlog za modifikovanu oktaedarsku koordinaciju. Oštra traka u Vis-području⁸⁶ (390 nm) pripada dozvoljenim spin-elektronskim prelazima ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, dok se široka traka slabijeg intenziteta na većim talasnim dužinama Vis-područja (> 600 nm) može pripisati drugom dozvoljenom spin-elektronskom prelazu ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ koji karakteriše oktaedarsku strukturu Ni²⁺ jona.

DR UV-Vis spektri neredukovanih uzoraka prekursora pored apsorpcionih traka sa dozvoljenim prelazima sadrže i slabije apsorpcione trake koje se se mogu pripisati spin-zabranjenim prelazima (triplet \rightarrow singlet) [116]. Njihovo prisustvo ispoljava se cepanjem trake koja odgovara prelazima ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ (695 nm) na dve trake (maksimumi na 660 i 735 nm). Prisustvo ovih traka upućuje na postojanje interakcije između Ni²⁺ jona pri čemu intenzitet trake na poziciji koja odgovara manjoj talasnoj dužini (660 nm) može biti korišćen i kao pokazatelj za postignutu disperznost Ni²⁺ faze (intenzitet jači \rightarrow disperznost veća) [115].

⁸⁴ $f(R) = (1-R)^2/2R$ Kubelka-Munk funkcija predstavlja odnos koeficijenta apsorpcije i rasejanja. Vrednosti ovih koeficijenta zavise od talasne dužine upadnog zračenja, dimenzija čestica ispitivanog materijala i odnosa indeksa prelamanja okružujuće i merene supstance.

⁸⁵ U stvari, ove trake se pripisuju d-d prelazima Ni²⁺ u pseudo-oktaedarskoj simetriji. Pozicije trake koje odgovaraju spin-dozvoljenim prelazima koji karakterišu Ni²⁺ (d⁸) u oktaedarskom polju različito su interpretirane u literaturi: 355 i 600 nm [113], 370 i 650 nm [114], 400, 660 i 735 nm [115].

⁸⁶ Vis-područje - opseg talasnih dužina (t.d.): 380-780 nm; vazdušno UV-područje - opseg t.d.: 200-380 nm; vakuumsko UV-područje - opseg t.d.: 100-200 nm.



Slika 6.48. Difuziono-refleksioni UV-Vis spektri sintetizovanih neredukovanih i redukovanih prekursora Ni/D katalizatora:

a 1: P-Mg-Ni/D n.red., 2: red. P-Mg-Ni/D; **b** 1: 1-Ag-Mg-Ni/D n.red., 2: 2-Ag-Mg-Ni/D n.red., 3: 3-Ag-Mg-Ni/D n.red.;
c 1: 1-Cu-Mg-Ni/D n.red., 2: 2-Cu-Mg-Ni/D n.red., 3: 3-Cu-Mg-Ni/D n.red.; **d** 1: 1-U-Ni/D n.red., 2: 2-U-Ni/D n.red.,
 3: 3-U-Ni/D n.red.; **e** 1: red. 1-Ag-Mg-Ni/D, 2: red. 2-Ag-Mg-Ni/D, 3: red. 3-Ag-Mg-Ni/D;
 DR UV-Vis spektri polaznih komponenti: **f** 1: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2: Dijatomit, 3: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Poznato je da u Ni/SiO₂ sistemima može doći do modifikacije koordinacionih sfera na Ni²⁺(d⁸) centrima zamenom molekula vode silanolnom grupom preko koje se nikel veže sa silikatnom matricom [117]. Realno je pretpostaviti da se i kod sintetizovanih prekursora Ni/D katalizatora odigrala ovakva zamena liganada u oktaedarskom okruženju nikla.

Difuziono-refleksioni spektri redukovanih uzoraka⁸⁷ imaju niže intenzitete signala bez izraženih maksimuma (slike 6.48a i e)⁸⁸. Kod redukovanih uzoraka sa srebrom uticaj obrade vodonikom na visokoj temperaturi (završna temperatura redukcije 430°C) ispoljava se u postepenom smanjenju apsorpcione trake na 220 nm (slika 6.48b)⁸⁹ praćeno malim hipsokromnim efektom (slika 6.48e, 210 nm), kao i pojavom novih traka slabog intenziteta na pozicijama 360 nm (red. 2-Ag-Mg-Ni/D) i 356 nm (red. 3-Ag-Mg-Ni/D) koje se mogu pripisati metalnom srebru [118]. Na osnovu dobijenih rezultata DR UV-Vis spektroskopskih ispitivanja redukovanih prekursora može se zaključiti da je redukcija vodonikom (430°C) dovela do smanjenja količine Ag⁺ katjona i povećanja količine metalnog srebra, što je i bio očekivani rezultat postupka redukcije.

Iako je svrha ovih ispitivanja bila određivanje konfiguracije koordinacionih sfera Ni²⁺ vrsta istovremeno je tražena i potvrda identiteta Ni²⁺ vrsta u hidrosilikatnoj formi. Na žalost, rezultati DR UV-Vis spektroskopije pored potvrde oktaedarske koordinacije Ni²⁺ vrsta nisu dali konkretnu informaciju koja bi ukazivala na prisustvo određenih nikel jedinjenja (Ni-hidrosilikati, NBK ili NiOH) u uzorcima prekursora Ni/D katalizatora.

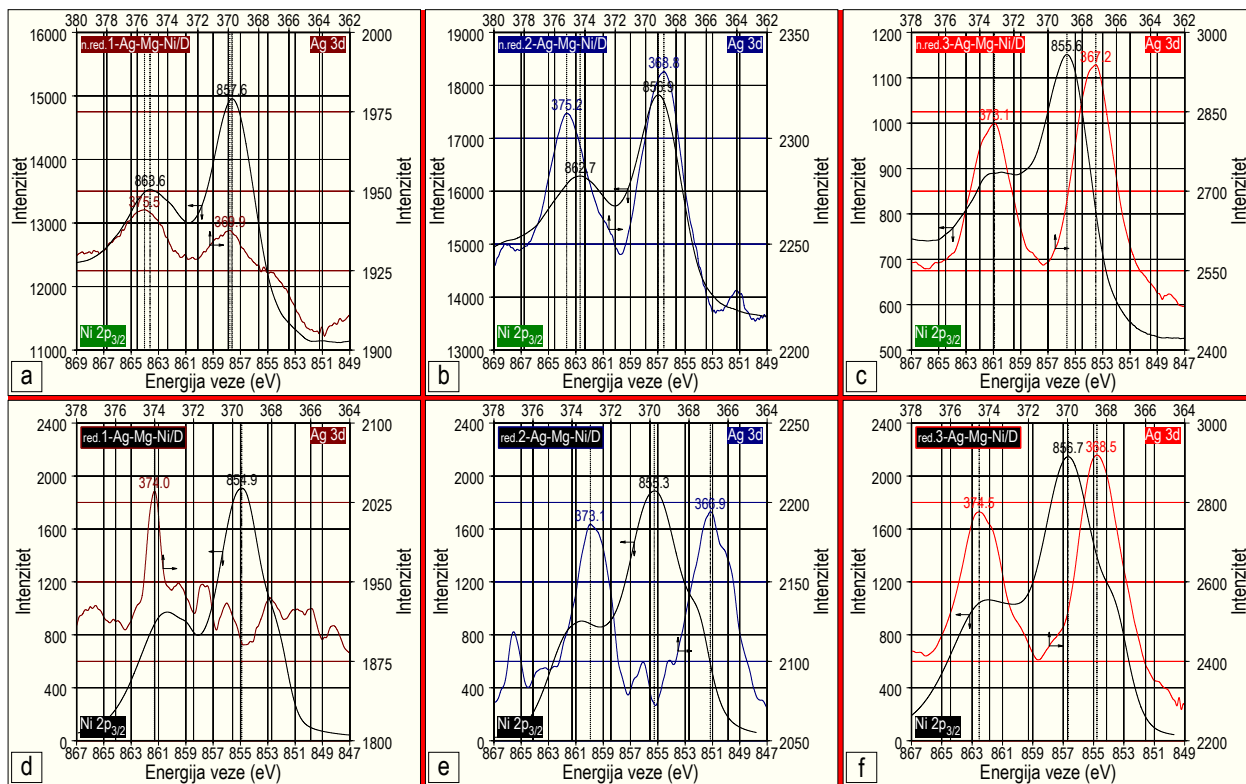
⁸⁷ Redukovani uzorci su izrazito crne boje i zbog toga su pripremani miksovanjem sa MgCO₃; odnos mase uzorka prema masi Mg-karbonata iznosio je 1:10.

⁸⁸ Razlog može biti prisustvo Ni³⁺ jona [115] usled formiranja slabo dispergovanog NiO (pasivizirani oblik) koji u strukturi ima višak kiseonika u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu.

⁸⁹ Traka na 220 nm pripisuje se intra-jonskim elektronskim prelazima izolovanih Ag⁺ jona, $[\text{Kr}] 4d^{10} \rightarrow [\text{Kr}] 4d^9 5s^1$. Štaviše, pokazano je da intenzitet trake jača sa porastom sadržaja Ag [118]. Istovremeno prisustvo više apsorpcionih traka u oblastima talasnih dužina > 250 nm pripisuju se Ag⁰ atomima, kao i Agⁿ i Ag^{m+}-klasterima čija se pojava povezuje sa porastom sadržaja srebra. Kada sadržaj srebra dostigne 10 mas.% pojavljuje se apsorpciona traka metalnog srebra na oko 405 nm [119]. Ranija DR UV-Vis istraživanja na sistemima Ag-ZSM-5 su pokazala da se pri sadržajima srebra od 2 do 5 mas.% uvek javljaju Ag⁺ joni, dok se pri većim sadržajima srebra (10-15 mas.%) Ag⁺ jonima pridružuju Ag^{m+} klasteri i metalno srebro.

6.2.8. Rezultati ispitivanja prekursora Ni/D katalizatora fotoelektronskom spektroskopijom X-zraka (XPS)

Rezultati XPS ispitivanja^{90,91} dati su na slikama 6.49 (Ni 2p_{3/2} i Ag 3d XPS spektri) i 6.50 (XPS spektri fitovanih Ni 2p_{3/2} pikova) i u tabeli 6.22.



Slika 6.49. Ni 2p_{3/2} i Ag 3d spektri neredukovanih i redukovanih prekursora A-Ag-Mg-Ni/D katalizatora.

XPS spektri Ni 2p_{3/2} ukazuju da u svim ispitivanim uzorcima prekursora postoje dva oksidaciona stanja nikla. Vrednosti energija veza koje odgovaraju pikovima Ni 2p_{3/2} nalaze se u intervalu 854,9-857,6 eV. Ove vrednosti karakterišu nikel elektronske strukture u oksidacionom stanju Ni²⁺. Anti-simetričnost osnovnog pika Ni 2p_{3/2} u XPS spektrima i njegovo pomeranje prema vrednostima nižih energija, svojstveno spektrima redukovanih uzoraka, upućuju na prisustvo nikla u oksidacionom stanju Ni⁰ (slike 6.49d-f i 6.50a-d, metalni nikel⁹², BE = 852,6 eV).

Na osnovu podataka dobijenih iz Ni 2p_{3/2} XPS spektara obračunat je odnos površinskih koncentracija Ni⁰/Ni²⁺ i prikazan u tabeli 6.22.

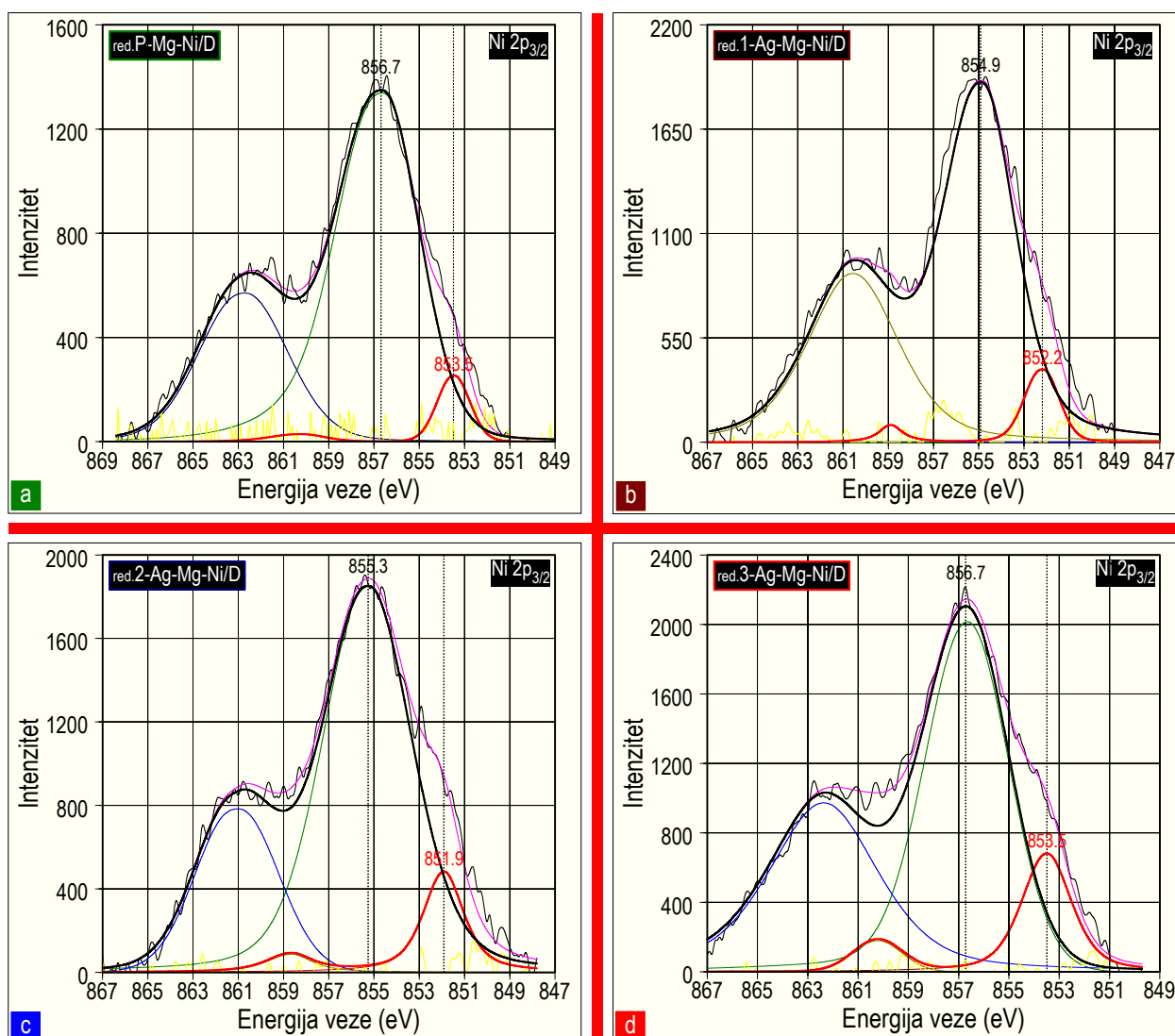
| Oznaka prekursora | Ni 2p _{3/2} BE (eV) | | Oksidaciono stanje nikla (%) | | Odnos površinskih koncentracija Ni ⁰ /Ni ²⁺ |
|-------------------|------------------------------|------------------|------------------------------|------------------|---|
| | Ni ⁰ | Ni ²⁺ | Ni ⁰ | Ni ²⁺ | |
| red. P-Mg-Ni/D | 853,5 | 856,7 | 5,6 | 94,4 | 0,059 |
| red. 1-Ag-Mg-Ni/D | 852,2 | 854,9 | 6,5 | 93,5 | 0,070 |
| red. 2-Ag-Mg-Ni/D | 851,9 | 855,3 | 11,0 | 89,0 | 0,124 |
| red. 3-Ag-Mg-Ni/D | 853,5 | 856,7 | 13,9 | 86,1 | 0,161 |

Rezultati prikazani u tabeli 6.22 pokazuju da odnos koncentracija metalnog nikla (Ni⁰) i prisutnih Ni²⁺ vrsta na površini prekursora varira između 0,059 i 0,161, pri čemu se uočava da odnos raste sa povećanjem sadržaja srebra.

⁹⁰ XPS je eksperimentalna metoda koja ima veliku primenu u fizičko-hemijskoj karakterizaciji površine katalitičkih materijala [61, 120-123]. Kod nikel katalizatora na nosačima ovom metodom se može odrediti disperznost metalnog nikla na osnovu intenziteta pika koji odgovara elektronskoj strukturi Ni 2p_{3/2}, dok se na osnovu položaja pika u XPS spektru može se odrediti oksidaciono stanje nikla. U literaturi o elektronskoj strukturi i teorijskim modelima metalnog nikla (Ni⁰), kao i nikel jedinjenja sa oksidacionim stanjima Ni²⁺ (oksid, hidroksid i dr.) i Ni³⁺: (oksihidroksid i dr.) mogu se naći različite vrednosti za energije veza (engl. binding energy - BE) koje se pripisuju elektronskim strukturama nikla ali se najčešće koriste sledeće vrednosti BE (eV): 852,6 (Ni⁰), 854,6 (Ni²⁺) i 856,1 (Ni³⁺) [124].

⁹¹ Za kalibraciju BE skale XPS spektra korišćen je referentni pik C 1s (BE 284,6 eV).

⁹² Ispitivanja magnetnih osobina koja su vršena na istim uzorcima potvrdila su prisustvo nikla u oksidacionom stanju Ni⁰ [125].



Slika 6.50. XPS redukovanih uzoraka primarnog i A-Ag-Mg-Ni/D prekursora - fitovani Ni 2p_{3/2} pikovi

Vrednosti energije veza koje odgovaraju Ag 3d pikovima u XPS spektrima neredukovanih A-Ag-Mg-Ni/D prekursora variraju u širokom intervalu 367,2-375,5 eV (slika 6.49a-c) u kome se mogu pojaviti sva tri oksidaciona stanja srebra (Ag⁰, Ag⁺ i Ag²⁺). Kod redukovanih uzoraka vrednosti energija veza nalaze se u užem intervalu (slika 6.49d-f, 366,9-374,5 eV) koji je nedovoljno uzak da bi isključio mogućnost pojave bilo kog od tri moguća oksidaciona stanja srebra. Precizna interpretacija Ag 3d spektara, koja bi razlikovala oksidaciona stanja srebra na površini uzoraka, nije moguća usled preklapanja intervala energija veza koje karakterišu različita oksidaciona stanja srebra [126, 127], ali se može pretpostaviti da je u redukovanim prekursorima (red. A-Ag-Mg-Ni/D) preovlađujuća Ag-vrsta metalno srebro, što je potvrđeno i rezultatima analitičkih metoda za karakterizaciju kako površine (Poglavlje 6.2.6.3, slike 6.46 i 6.47, EDS spektri), tako i celokupne zapremine (mase) ispitivanih uzoraka prekursora (Poglavlje 6.2.1, slika 6.19, XRD).

6.3. Rezultati ispitivanja katalitičkih osobina sintetizovanih uzoraka Ni/D katalizatora

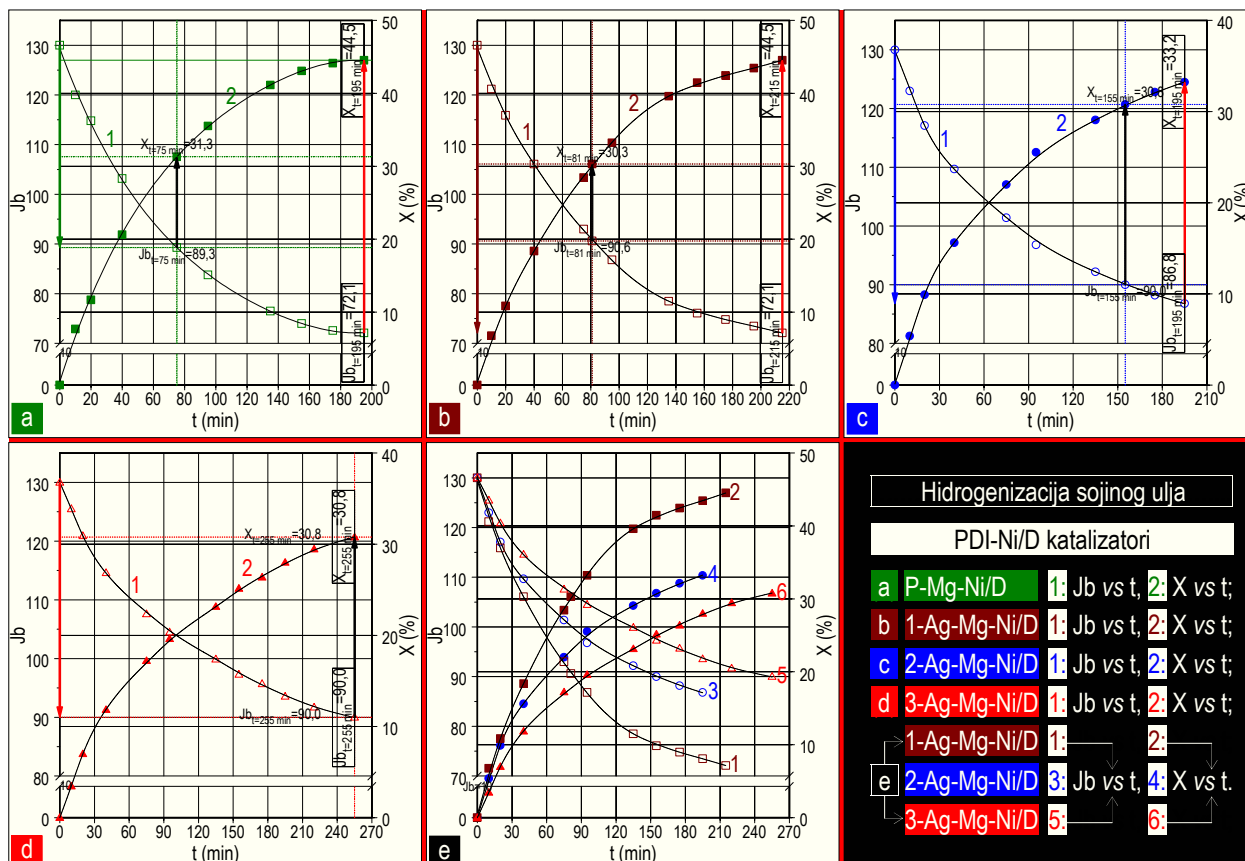
Katalitička aktivnost (A) i selektivnost (S) sintetizovanih uzoraka Ni/D katalizatora ispitivana je u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja na temperaturi 160°C i pritisku vodonika 0,16 MPa⁹³. Ispitivanja katalitičkih osobina su vršena u šaržnim integralnim trofaznim reaktorima u pilot i industrijskom postrojenju Fabrike ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbas. Shematski prikazi pilot i industrijskog postrojenja, kao i uslovi u kojima su vršeni katalitički eksperimenti detaljno su opisani u Poglavlju 5.4.

⁹³ U literaturi se uslovi odigravanja procesa parcijalne hidrogenizacije biljnih ulja na visokim temperaturama (≥ 160°C) i niskim pritisima (≤ 0,2 MPa) nazivaju neoptimalnim, s obzirom da pružaju mogućnost odigravanja brojnih sporednih reakcija među kojima su najzastupljenije reakcije izomerizacije (*cis-trans* - geometrijske i premeštanja dvostruke veze u ugljovodoničnom lancu nezasićenih m.k. - pozicione). Razlog primene ovakvih uslova u kojima se odigravao proces parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja na uzorcima sintetizovanih PDI i DPU-Ni/D katalizatora leži u boljem sagledavanju katalitičkih osobina (aktivnost i selektivnost) ovih uzoraka i njihovom sveukupnom ponašanju u uslovima rada koji su bliski uobičajeno primenjenim uslovima u industriji.

6.3.1. Rezultati ispitivanja aktivnosti sintetizovanih uzoraka Ni/D katalizatora

6.3.1.1. Aktivnost sintetizovanih uzoraka PDI-Ni/D katalizatora

Rezultati ispitivanja aktivnosti uzoraka PDI-Ni/D katalizatora u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja, koja je izvedena u šaržnom reaktoru pilot postrojenja, prikazani su na slikama 6.51 i 6.52.



Slika 6.51. Krive zavisnosti jodnog broja (Jb) i konverzije (X) vs Vreme reakcije (t): parcijalna hidrogenizacija sojinog ulja sa PDI katalizatorima (P-Mg-Ni/D; A-Ag-Mg-Ni/D; šaržni reaktor - pilot postrojenje Fabrike ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbas).

Za ocenu aktivnosti upotrebljen je kriterijum vremena reakcije potrebnog za dostizanje vrednosti jodnog broja (Jb) od 90 jedinica, što odgovara smanjenju jodnog broja (ΔJb) od 40 jedinica ($\Delta Jb = 130 - 90 = 40$) i konverziji (X) od 30,8%.

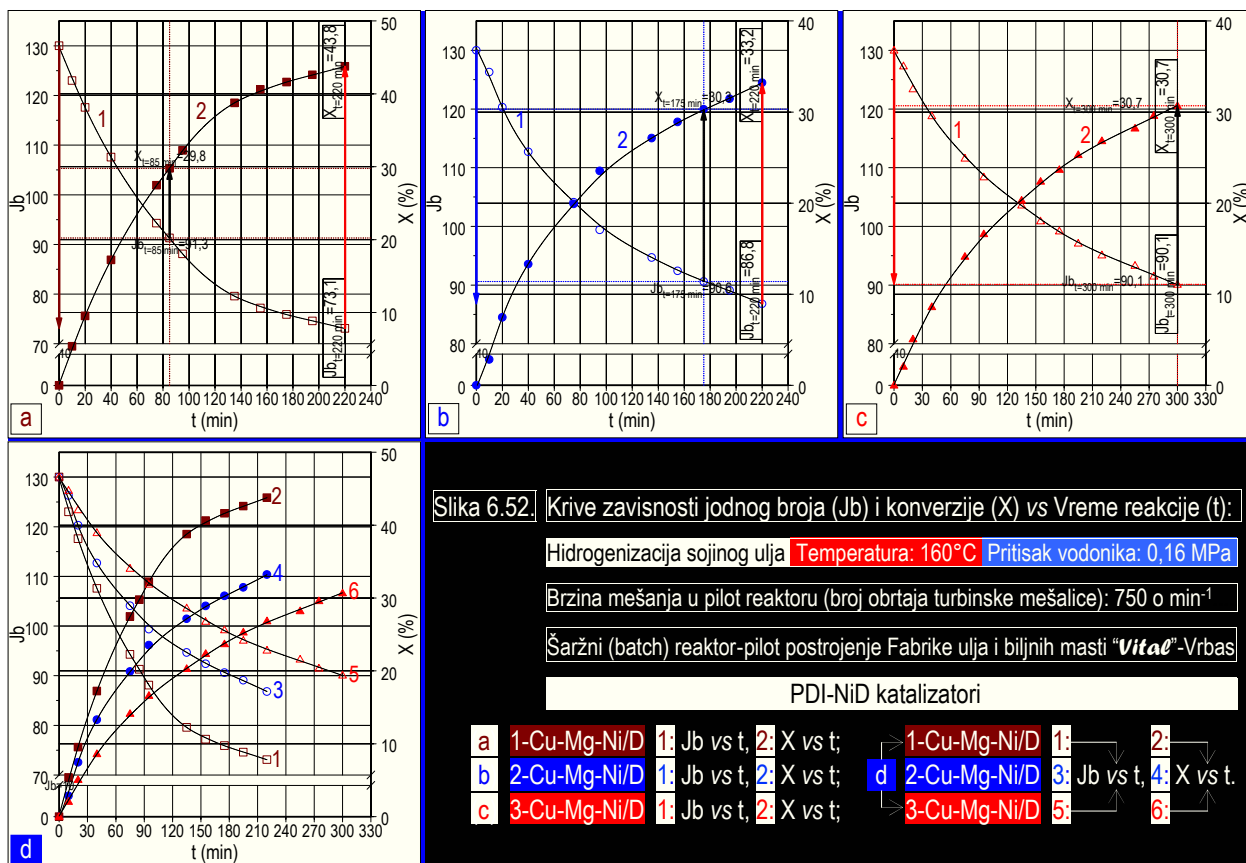
Rezultati prikazani na slici 6.51a pokazuju da se u izabranim uslovima odigravanja procesa hidrogenizacije sojinog ulja (temperatura: 165°C; pritisak H₂: 0,16 MPa; brzina mešanja: 750 o min⁻¹; količina katalizatora: 0,1 mas.% ≈ 0,02 mas.% Ni) kada se koristi uzorak primarnog katalizatora P-Mg-Ni/D postiže smanjenje jodnog broja hidrogenizovanog sojinog ulja od ≈ 40 jedinica za reakciono vreme od 75 min.

Krive zavisnosti $Jb = f(t)$ dobijene hidrogenizacijom sojinog ulja u prisustvu katalizatora modifikovanih srebrom (slika 6.51b-e) i bakrom (slika 6.52a-d) imaju manje smanjenje jodnog broja sa vremenom reakcije, usled čega se proces hidrogenizacije produžava kako bi se dostigao zahtevani završni jodni broj ($Jb \approx 90$ jedinica). Sporije opadanje jodnog broja hidrogenizovanog sojinog ulja kada se proces izvodi u prisustvu modifikovanih katalizatora ukazuje na manju saturaciju nezasićenih masnih kiselina u TAG molekulima, što je posledica njihove slabije katalitičke aktivnosti^{94,95,96} - efikasnosti u procesu.

⁹⁴ American Oil Chemists' Society (AOCS) je izdao Recommended Practice za ocenu aktivnosti hidrogenizacionih katalizatora. Aktivnost određenog katalizatora se upoređuje sa aktivnošću AOCS standardnog katalizatora u reakciji parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja u egzaktno definisanim uslovima koji uključuju: (i) temperaturu, (ii) pritisak vodonika, (iii) koncentraciju katalizatora, i (iv) brzinu mešanja za šaržu ulja od 1 dm³ i trofazni reaktor zapremine 2 dm³.

⁹⁵ Ispitivanjem aktivnosti i selektivnosti nekoliko komercijalnih katalizatora (G95E, Resan 22, Nysosel 222 i 325, DM3 i G95H) koji su imali različite energije aktivacije pokazano je da katalizatori sa manjom energijom aktivacije (G95E, Resan 22, Nysosel 222 i 325) imaju bolju aktivnost u procesu hidrogenizacije sojinog ulja od katalizatora sa većom energijom aktivacije (DM3 i G95H) [128, 129]. Štaviše, manje aktivni katalizatori imali su veću linolnu selektivnost.

⁹⁶ Allen je prvi predložio [130] definiciju aktivnosti smanjenjem jodnog broja u jedinici vremena (pod specifičnim uslovima hidrogenizacije) koja je kasnije postala jedna od najčešće korišćenih metoda za kinetička ispitivanja procesa hidrogenizacije biljnih ulja [131-133], s obzirom na poznatu činjenicu da se saturacija dvostrukih veza u nezasićenim biljnim supstratima odigrava prema prostoj kinetici prvog reda u odnosu na smanjenje jodnog broja: $r = d(Jb)/dt = k_{Jb}(Jb)$. Jednostavan prikaz brzine hidrogenizacije funkcijom $\Delta Jb = f(t)$ ima veliki značaj za projektovanje industrijskih reaktora.



Najveće smanjenje jodnog broja (konverzija) hidrogenizovanog ulja soje na A-Ag-Mg-Ni/D i B-Cu-Mg-Ni/D katalizatorima postignuto je kada se proces odigravao na katalizatorima sa najmanjim sadržajima srebra i bakra.

Uzimajući u obzir zavisnosti $J_b = f(t)$ prikazane na slikama 6.51 i 6.52 efikasnost PDI-Ni/D katalizatora u procesu hidrogenizacije sojinog ulja može se predstaviti sledećim redovima:

$$X_{P-Mg-Ni/D} > X_{A-Ag-Mg-Ni/D} > X_{B-Cu-Mg-Ni/D} \quad (6.5)$$

$$X_{1-Ag-Mg-Ni/D} > X_{2-Ag-Mg-Ni/D} > X_{3-Ag-Mg-Ni/D} \quad (6.6)$$

$$X_{1-Cu-Mg-Ni/D} > X_{2-Cu-Mg-Ni/D} > X_{3-Cu-Mg-Ni/D} \quad (6.7)$$

Rezultati obračunatih brzina hidrogenizacije (r) i specifičnih aktivnosti, $A_{S/Ni}$, PDI-Ni/D katalizatora u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja prikazani su u tabeli 6.23.

Tabela 6.23. Brzina hidrogenizacije i specifična aktivnost PDI-Ni/D katalizatora

| Oznaka katalizatora | Sadržaj Ni (g) | $J_b _{t=t_r}$ (g J ₂ /100g ulja) | ΔJ_b (g J ₂ /100g ulja) | $\Delta t_{J_b=90}$ (min) | $r \times 10^{2a}$ (mol H ₂ min ⁻¹) | $A_{S/Ni} \times 10^{2b}$ [(mol H ₂ min ⁻¹)/g ⁻¹ Ni] |
|---------------------|----------------|--|--|---------------------------|--|--|
| P-Mg-Ni/D | 0,9972 | 89,3 | 40,7 | 75 | 10,69 | 10,72 |
| 1-Ag-Mg-Ni/D | 0,8985 | 90,6 | 39,4 | 81 | 9,58 | 10,66 |
| 2-Ag-Mg-Ni/D | 0,8790 | 90,0 | 40,0 | 155 | 5,08 | 5,78 |
| 3-Ag-Mg-Ni/D | 0,8377 | 90,0 | 40,0 | 255 | 3,09 | 3,69 |
| 1-Cu-Mg-Ni/D | 0,8287 | 91,3 | 38,7 | 115 | 6,63 | 8,00 |
| 2-Cu-Mg-Ni/D | 0,7850 | 90,6 | 39,4 | 235 | 3,30 | 4,21 |
| 3-Cu-Mg-Ni/D | 0,7407 | 90,1 | 39,9 | 400 | 1,96 | 2,65 |

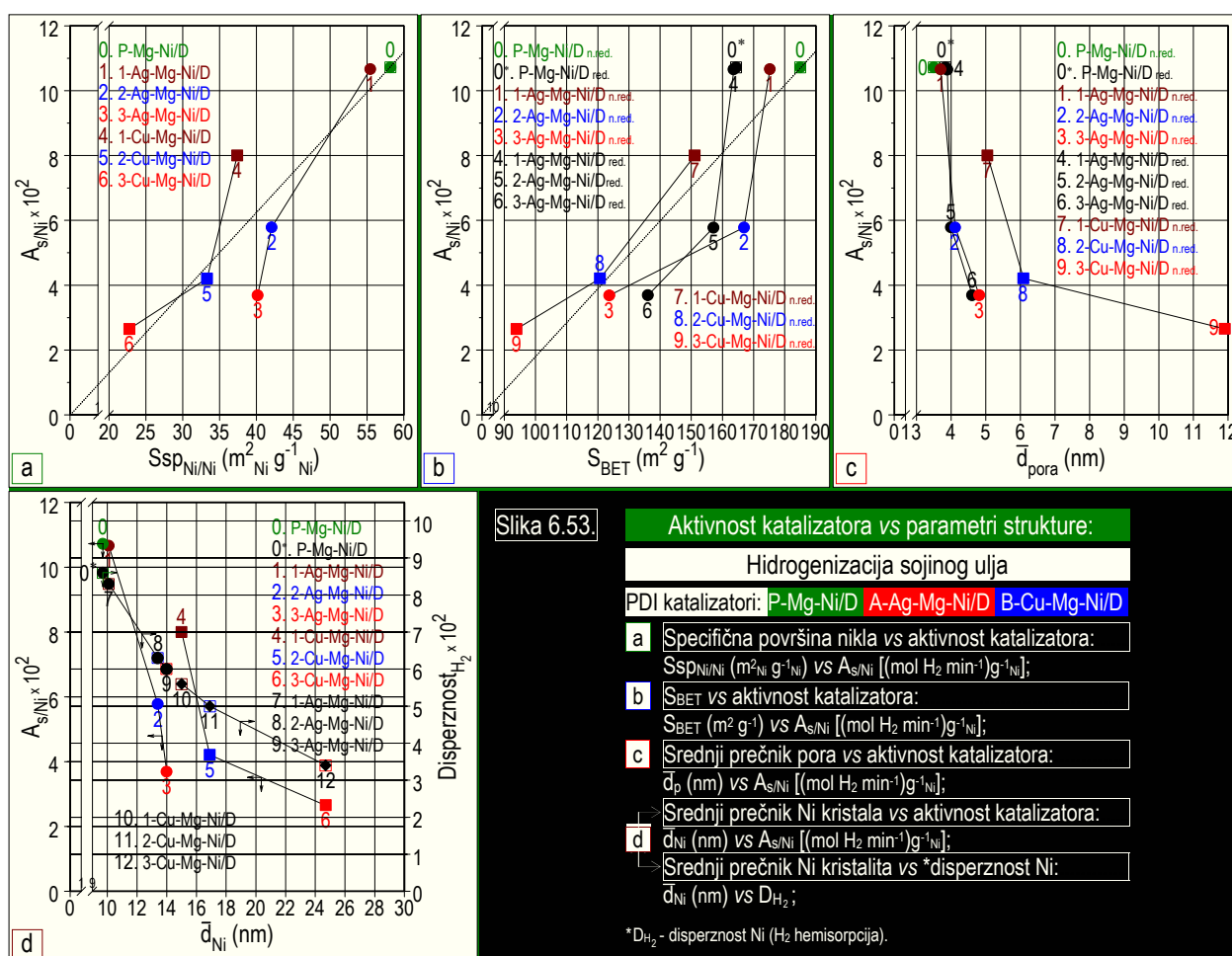
^a r - brzina hidrogenizacije izračunata je na osnovu izraza: $r = (\Delta J_b / \Delta t_{J_b=90}) \times 5000 \times 3,94 \times 10^{-5}$ gde 5000 predstavlja polaznu količinu nehidrogenizovanog ulja soje (šarža) u gramima, dok $3,94 \times 10^{-5}$ predstavlja potrošnju vodonika u molovima koja je potrebna za smanjenje jodnog broja za jedinicu po gramu šarže ulja;

^b $A_{S/Ni}$ - specifična aktivnost katalizatora po gramu nikla.

Poznato je da aktivnost metalnih katalizatora na nosačima koji se primenjuju u procesima hidrogenizacije u velikoj meri zavisi od interakcije između metala i nosača [14, 23, 58, 72, 134]. U zavisnosti od primenjenih uslova sinteze precipitacionih Ni/SiO₂ katalizatora interakcija između metala i nosača može se odigrati u koracima sinteze koji prethode redukciji (Poglavlje 5.2.1) ili u toku redukcije (Poglavlje 5.2.5).

Parametri redukcije primenjeni u završnoj fazi sinteze koji dovode do stvaranja aktivne forme katalizatora (Poglavlje 5.2.5.2, izotermna redukcija) imaju prioritarni značaj na sveukupne karakteristike formiranog katalizatora, uključujući i njegovu aktivnost, s obzirom da određuju veličinu površine aktivnog metala koja je direktno odgovorna za aktivnost metalnih katalizatora. U složenim hidrogenizacionim katalitičkim sistemima u kojima pored aktivnog metala ima i modifikatora identičan postupak sinteze ne dovodi do formiranja modifikovanih katalizatora istih aktivnosti i u slučajevima kada su površine aktivnog metala iste, budući da uvođenje nove metalne vrste, u manjoj ili većoj meri, menja katalitičke osobine aktivnog metala [135-141]. Fizičko-hemijska karakterizacija primarnog i modifikovanih uzoraka PDI katalizatora ukazala je na različite hemisorpcione (Poglavlje 6.2.5) i redukcione osobine (Poglavlje 6.2.4) sintetizovanih katalizatora. Ispitivanja teksture PDI katalizatora (Poglavlje 6.2.3) su pokazala da teksturalna svojstva katalizatora ne predstavljaju veliku smetnju difuziji TAG reaktanata kroz pore, s obzirom da je veći deo pora u oblasti makro- i mezopora (srednji prečnik pora: $3,84 < \bar{d}_p$ (nm) $< 4,61$) koje su prohodne za TAG molekule, što dozvoljava korelisanje aktivne površine metalnog nikla (S_{pNi}) i katalitičke aktivnosti bez uvođenja dopunskih ograničenja⁹⁷.

Ukoliko se specifična površina metalnog nikla ($S_{pNi/Ni}$) i strukturni parametri koji pokazuju uticaj na njenu veličinu (srednji prečnik kristalita nikla - \bar{d}_{Ni} , ukupna specifična površina - S_{BET} , srednji prečnik pora - \bar{d}_p) korelišu sa aktivnošću katalizatora, može se dobiti predstava o njihovoj uzajamnoj vezi. Na slici 6.53 prikazana je zavisnost aktivnosti katalizatora ($A_{S/Ni}$) u funkciji parametara strukture koji karakterišu sintetizovane PDI katalizatore ($S_{pNi/Ni}$, S_{BET} , \bar{d}_p , \bar{d}_{Ni} i D_{H_2}).



⁹⁷ Coenen i Linsen [17] razmatraju vezu između metalne površine nikla i aktivnosti katalizatora uvođenjem korigovane površine nikla ($S_{Ni} > 2,5$ nm)/ \bar{L} koja pored srednje dimenzije otvora pora (usta pore, $> 2,5$ nm) obuhvata i njihovu srednju dužinu \bar{L} .

Poznato je da najvažnije beneficalne faktore za visoku aktivnost metalnih nikl katalizatora na nosačima koji se upotrebljavaju u reakcijama hidrogenizacije predstavljaju površina metalnog nikla⁹⁸ i adsorbovana količina vodonika. Velika metalna površina se obrazuje ukoliko su čestice metala male, odnosno kada je disperznost aktivnog metala velika. Uzorak primarnog katalizatora, P-Mg-Ni/D, sa najvećom površinom metalnog nikla, najvećom disperznošću nikla (Poglavlje 6.2.5, tabela 6.19) (slika 6.53a i slika 6.53d), kao i najmanjim Ni kristalitima (Poglavlje 6.2.1, tabela 6.10, XRD; Poglavlje 6.2.5, tabela 6.19, H₂-hemisorpcija) pokazao je najveću aktivnost u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja. Rezultati XRD (Poglavlje 6.2.1) i SEM/EDS (Poglavlje 6.2.6) analiza, kao i H₂-hemisorpcije (Poglavlje 6.2.5) modifikovanih katalizatora (A-Ag-Mg-Ni/D i B-Cu-Mg-Ni/D) su ukazali na porast veličine čestica metala modifikatora i aktivnog metala sa porastom sadržaja metala modifikatora u uzorcima katalizatora. Korelacijom rezultata katalitičke aktivnosti i H₂-hemisorpcije (slika 6.53a i slika 6.53d), kao i aktivnosti sa rezultatima dobijenim XRD (Poglavlje 6.2.1) i SEM/EDS (Poglavlje 6.2.6) ispitivanjima može se zaključiti da aktivnost katalizatora modifikovanih srebrom i bakrom opada sa porastom sadržaja metala modifikatora koji smanjujući disperznost nikla (u Ag- i Cu-modifikovanim katalizatorima nikl, bez obzira na povećanje srednje dimenzije čestica, ostaje bolje dispergovana faza u poređenju sa česticama metala modifikatora), doprinose manjoj aktivnosti katalizatora.

Kada se u svojstvu nosača koriste porozni materijali na bazi SiO₂, što je slučaj sa aktiviranim diatomitnim nosačem mora se u razmatranje uključiti i uticaj teksturalnih svojstava formiranih katalizatora na njihovu aktivnost (slika 6.53b i c). Ukupna specifična površina katalizatora (S_{BET}) i fizičke karakteristike njegovih pora ($d_{pora} < 2,5$ nm ne dozvoljava pristup TAG molekulima i ne doprinosi napredovanju reakcije) mogu imati veliki uticaj na brzinu reakcije, jer su u direktnoj vezi sa difuzijom reaktanata i njihovom dostupnošću aktivnim centrima na katalitičkoj površini [17, 41, 143, 144]. Na prvi pogled, upoređivanjem krivih zavisnosti koje su prikazane na slikama 6.53a i 6.53b može se grubo zaključiti da aktivna površina metalnog nikla ($S_{spNi/Ni}$) i ukupna površina katalizatora (S_{BET}) pokazuju paralelno ponašanje kako među sobom ($\uparrow S_{BET} \leftrightarrow S_{spNi/Ni} \uparrow$), tako i na aktivnost uzoraka PDI katalizatora (slika 6.53a, $\uparrow S_{spNi/Ni} \rightarrow A_{sNi} \uparrow$; slika 6.53b, $\uparrow S_{BET} \rightarrow A_{sNi} \uparrow$), što se očekuje za katalizatore pripremljene istom tehnikom kod kojih je izvršeno ravnomerno nanošenje aktivne faze na nosaču [17, 145]. Imajući u vidu rezultate SEM/EDS kartografije elemenata koji su ukazali na različiti stepen homogenosti raspodele elemenata kod uzoraka PDI prekursora (Poglavlje 6.2.6.2, slike 6.42-6.44), pri čemu je konstatovana veća heterogenost kod uzoraka sa većim sadržajem metala modifikatora, kao i različitu disperznost nikla u njima (Poglavlje 6.2.5, tabela 6.19) formiran je različiti broj aktivnih centara nikla na redukovanim površinama aktivnog metala. Različiti broj aktivnih centara na površini metalnog nikla ($\uparrow S_{BET} \rightarrow S_{spNi/Ni} \uparrow$ doprinosi većem broju formiranih aktivnih centara; $\downarrow S_{BET} \rightarrow S_{spNi/Ni} \downarrow$ dovodi do manjeg broja nastalih aktivnih centara nikla) i odsustvo difuzionih ograničenja (slika 6.53c, $\bar{d}_p > 3,5$ nm kod svih sintetizovanih uzoraka PDI-Ni/D katalizatora i čini pore dostupnim molekulima reaktanata) ima za posledicu različitu aktivnost katalizatora (A_{sNi}). Nejednako odstupanje tačaka 1-6 (1-3: Ag-, 4-6: Cu-modifikovani katalizatori) od linearne zavisnosti $A_{r/Ni} = f(S_{spNi/Ni})$ (slika 6.53a) pokazuje da se aktivnosti modifikovanih katalizatora ne smanjuju srazmerno aktivnoj površini nikla, navodeći na zaključak da se inhibirajući efekat metala modifikatora na katalitičku aktivnost ne može objasniti manjom izloženošću atoma nikla na površini fizičkim blokiranjem njegovih atoma pokrivanjem atomima srebra [146-148] ili bakra.

Inhibirajući efekat bakra⁹⁹ na aktivnost bimetalnih katalizatora za hidrogenizaciju poznat je u literaturi [136, 150-153]. Za Ag-modifikovane katalizatore postoji veoma malo informacija u literaturi [86, 154] budući da se katalizatori sa srebrom češće primenjuju u reakcijama parcijalne oksidacije, a znatno ređe u reakcijama parcijalne hidrogenizacije.

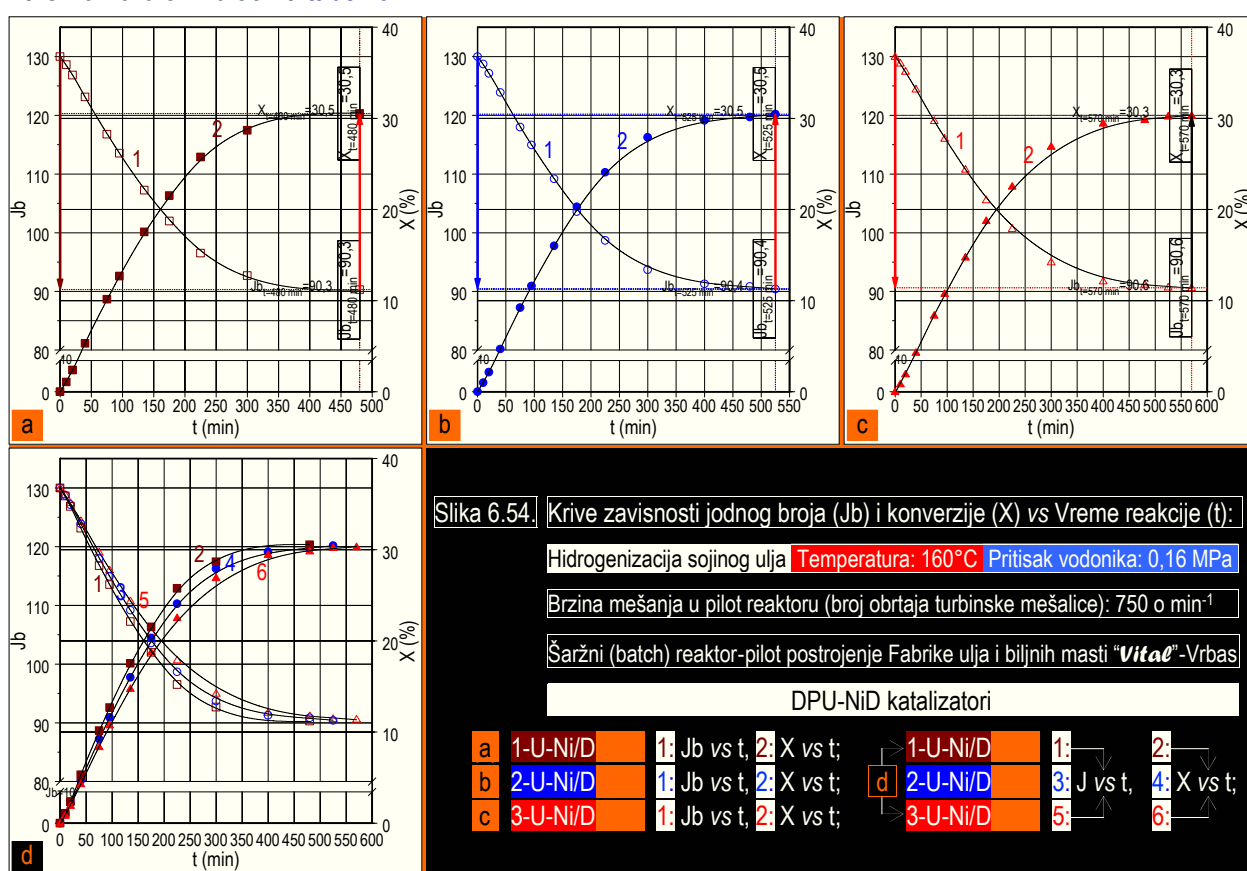
⁹⁸ U principu, aktivnost po jedinici mase nikla proporcionalna je specifičnoj površini nikla, tako da se reakcija hidrogenizacije može razmatrati sa aspekta strukturno-neosetljive reakcije [142] iako se u literaturi mogu pronaći radovi u kojima se različita aktivnost katalizatora objašnjava razlikama u veličini čestica aktivnog metalnog nikla [15]. Postoje slučajevi kada se ne može uspostaviti proporcionalnost između aktivnosti katalizatora i veličine čestica nikla. Ovakvi slučajevi se objašnjavaju nedovoljnom dostupnošću delova metalne površine glomaznim molekulima TAG u porama malih dimenzija.

⁹⁹ Iako Cu katalizatori za hidrogenizaciju biljnih ulja imaju manju aktivnost u poređenju sa niklom katalizatori sa Cu aktivnim metalom imaju prioritet u odnosu na nikl kada se vrši selektivna hidrogenizacija linolenske kiseline [149]. Hidrogenizovano sojino ulje u prisustvu Cu katalizatora je tečnije od sojinog ulja hidrogenizovanog niklom usled veće S_L - i S_O - vrednosti Cu katalizatora. Na primer, posle vinterizacije na 5°C u trajanju od 18 h prinos tečne faze sojinog ulja hidrogenizovanog sa Cu katalizatorom je bio 86%, dok je sa Ni katalizatorom ostvaren prinos od 50% [150].

Za dobijanje kompletnije slike o uticaju Ag- i Cu- metala na osobine modifikovanih katalizatora moraju se u razmatranje uključiti i drugi faktori kao što su: (a) promena kinetike H₂-adsorpcije na površini nikla usled strukturne osetljivosti H₂-adsorpcije na Ag-modifikovanim katalizatorima; (b) elektronska interakcija¹⁰⁰ između atoma aktivnog metalnog nikla i atoma metala modifikatora (Ag), koja može imati uticaj na različitu distribuciju i vezivanje vodonika za aktivne centre na metalnoj površini; i (c) uticaj geometrijskog faktora ispoljen *ensemble* (specifičan raspored atoma metala na površini) efektom, koji menja prirodu višestrukih adsorpcionih centara. Na žalost, iz objektivnih razloga (nedostatak skupe instrumentalne tehnike) ova vrsta ispitivanja nije urađena.

6.3.1.2. Aktivnost sintetizovanih uzoraka DPU-Ni/D katalizatora

Rezultati ispitivanja aktivnosti C-U-Ni/D katalizatora u eksperimentima parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja koji su vršeni u šaržnom reaktoru pilot uređaja Fabrike ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbas prikazani su na slikama 6.54 i 6.55 i u tabeli 6.24.



Upoređivanjem krivih zavisnosti $J_b = f(t)$ (slika 4.54a-d) efikasnost uzoraka C-U-Ni/D katalizatora izražena proteklom vremenom reakcije za dostizanje zadatog jodnog broja ($J_b \approx 90$) može se predstaviti sledećom nejednakošću:

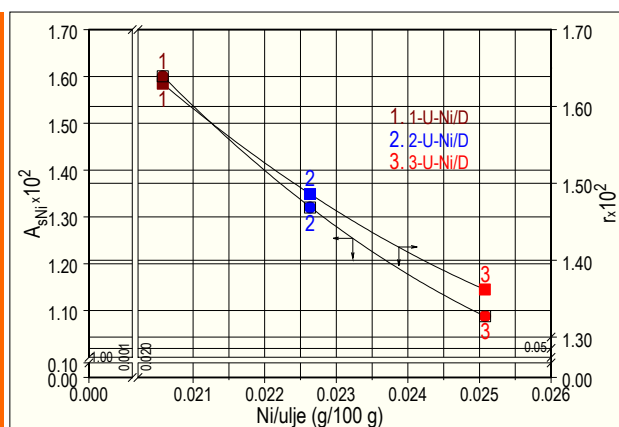
$$1\text{-U-Ni/D}_{t=480, J_b=90,3} > 2\text{-U-Ni/D}_{t=525, J_b=90,4} > 3\text{-U-Ni/D}_{t=570, J_b=90,6} \quad (6.8)$$

Kinetičke krive $\Delta J_b / \Delta t$ ukazuju na manju efikasnost saturacije uzoraka C-U-Ni/D katalizatora koji su imali veća DP vremena (DP_{vreme} : 5 h \rightarrow 12 h \rightarrow 20 h) tokom postupka sinteze. Različito katalitičko ponašanje ispoljeno različitim brzinama hidrogenizacije (r) i različitom aktivnošću (tabela 6.24, slika 6.55) može se objasniti razlikama u fizičko-hemijskim osobinama uzoraka nastalim kao posledica nejednakog vremena starenja ($5 \text{ h} < DP_{\text{vreme}} < 20 \text{ h}$), koje je doprinelo različitom intenzitetu interakcije aktivne faze i dijamitnog nosača (Poglavlje 5.2.3.2, zavisnost pH vs Vreme).

¹⁰⁰Proučavanje elektronske interakcije između različitih metala podrazumeva pored XPS (Poglavlje 6.2.8) i upotrebu drugih sofisticiranih spektroskopskih tehnika XAFS (X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) i dr.

Tabela 6.24. Brzina hidrogenizacije i specifična aktivnost DPU-Ni/D hidrogenizacionih katalizatora - C-U-Ni/D: 1-U-Ni/D, 2-U-Ni/D, 3-U-Ni/D.

| Oznaka katalizatora | 1-U-Ni/D | 2-U-Ni/D | 3-U-Ni/D |
|---|----------|----------|----------|
| Sadržaj Ni (g) | 1,0182 | 1,1252 | 1,2520 |
| $J_{b, t=t_f}$ (g J ₂ /100g ulja) | 90,3 | 90,4 | 90,6 |
| ΔJ_b (g J ₂ /100g ulja) | 39,7 | 39,6 | 39,4 |
| $\Delta t_{J_b=90}$ (min) | 480 | 525 | 570 |
| $r \times 10^2$ (mol H ₂ min ⁻¹) | 1,63 | 1,49 | 1,36 |
| $A_{S/Ni} \times 10^2$ [(mol H ₂ min ⁻¹)/g ⁻¹ Ni] | 1,60 | 1,32 | 1,09 |



Slika 6.55. Uticaj sadržaja Ni na aktivnost C-U-Ni/D katalizatora.

Veća aktivnost uzoraka sa većim sadržajem aktivnog metala koja se mogla očekivati u uslovima hemijske kontrole procesa hidrogenizacije sojinog ulja nije zabeležena, što može biti rezultat: (a) veće kristaličnosti (Poglavlje 6.2.1, slika 6.16, XRD), (b) slabijih teksturalnih svojstava izraženih manje razvijenom BET površinom¹⁰¹ i poroznošću (Poglavlje 6.2.3, tabela 6.14, tekstura), i (c) pogoršanih redukcionih osobina (Poglavlje 5.2.5.1.2, TG analiza; Poglavlje 6.2.4.2, TPR) u odnosu na uzorak koji je imao najmanji sadržaj nikla.

Na kraju razmatranja rezultata aktivnosti PDI- i DPU-Ni/D katalizatora u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja može se zaključiti da je aktivnost sintetizovanih katalizatora strogo određena njihovim fizičko-hemijskim karakteristikama. Utvrđeno je da dodatak metala modifikatora (Ag i Cu) ima inhibirajući efekat na aktivnost, što ne isključuje mogućnost njihove primene u procesima hidrogenizacije biljnih ulja, s obzirom da mogu imati drugačija selektivna svojstva, a poznato je da selektivnost katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja predstavlja njihovu najvažniju karakteristiku u svakom pogledu, a naročito ako se proces posmatra sa stanovišta proizvodnje zdrave hrane.

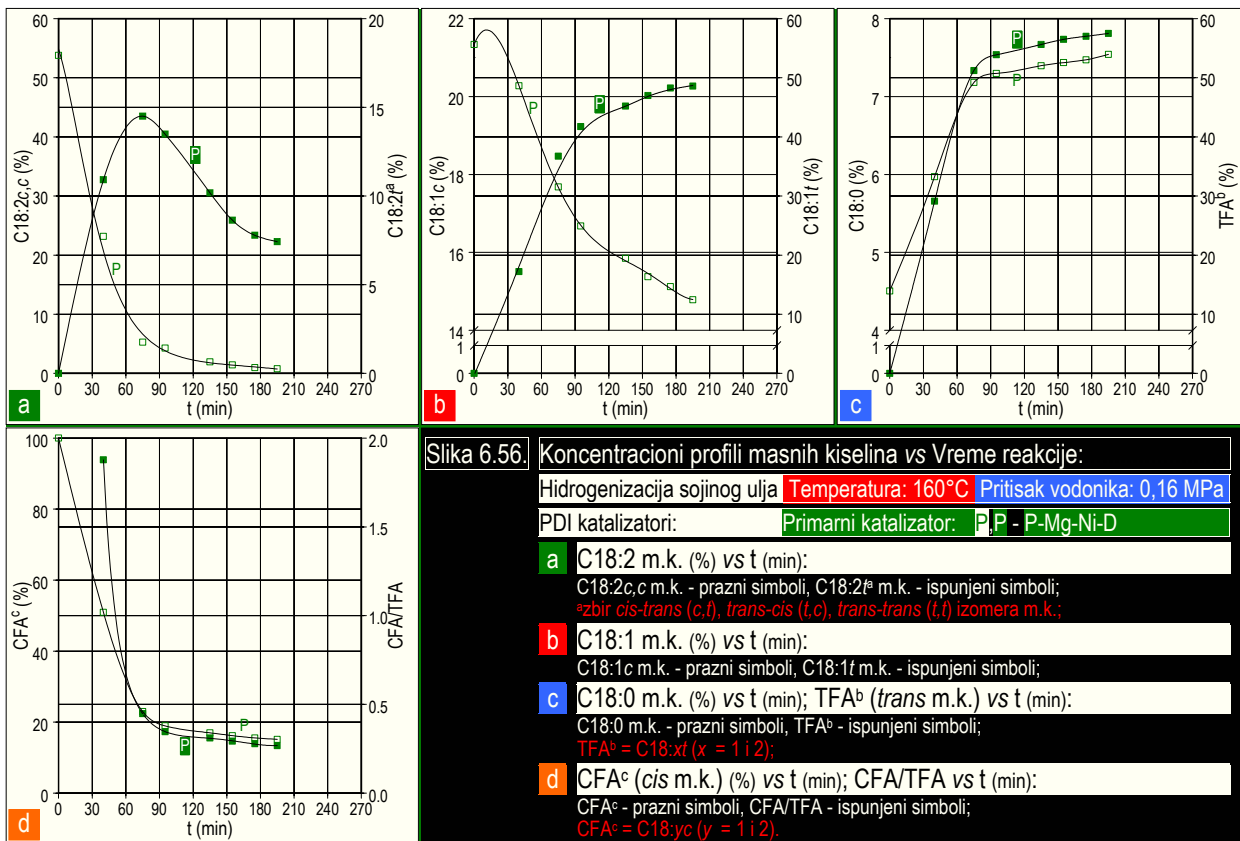
6.3.2. Rezultati ispitivanja selektivnosti sintetizovanih uzoraka PDI-Ni/D katalizatora

Selektivnost katalizatora u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja ispitivana je na uzorcima PDI-Ni/D katalizatora (P-Mg-Ni/D i A-Ag-Mg-Ni/D,) s obzirom da su ispitivanja fizičko-hemijskih i katalitičkih svojstava (aktivnost) ukazivala da bi ovi katalizatori mogli najviše odgovarati brzim reakcijama koje se odigravaju za vreme hidrogenizacije biljnih ulja. Difuziona ograničenja prenosa mase reaktanata do površine katalizatora, koja se normalno javljaju u višefaznim sistemima i koja mogu uticati na selektivnost procesa, isključena su iz ovih razmatranja jer nisu predmet ovoga rada. Mora se naglasiti da se pri izboru uslova pod kojima je vršena hidrogenizacija (temperatura, pritisak, brzina mešanja) vodilo računa da se difuziona ograničenja svedu na minimum.

6.3.2.1. Rezultati ispitivanja *trans* selektivnosti (*cis-trans* izomerizacija)

Na slikama 6.56 i 6.57 i u tabelama 6.25 i 6.26 prikazani su rezultati ispitivanja selektivnosti katalizatora u katalitičkom testu izvedenom u šaržnom reaktoru pilot postrojenja Fabrike ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbas. Iako izgled profila m.k. zavisi od primenjenog katalizatora u procesu, može se primetiti da sa porastom vremena reakcije dolazi do smanjenja koncentracije linolne kiseline (C18:2c,c) i porasta stearinske kiseline (C18:0) kod svih korišćenih katalizatora (slike 6.56 i 6.57). Linolenska kiselina, C18:3c,c,c, (nije prikazana) je potpuno izreagovala u toku prvih 40 min reakcije, što se moglo pretpostaviti s obzirom na pokazanu aktivnost P-Mg-Ni/D katalizatora (Poglavlje 6.2.9.1) i svojstvo nikl katalizatora sa srebrom da ubzava hidrogenizaciju linolenske kiseline [154].

¹⁰¹Slabije razvijena teksturalna svojstva uzoraka katalizatora pripremljenih urea metodom u odnosu na PDI katalizatore rezultat su različite bazifikacije sredine (sinteza uzoraka DPU katalizatora je vršena u pH sredini slabijeg baziciteta (pH > 6), dok je sinteza uzoraka PDI katalizatora vršena u reakcionoj sredini većeg baziciteta (pH > 9)).



Trans izomeri linolne kiseline m.k. kada se proces odigrava na P-Mg-Ni/D katalizatoru formiraju se brzo, dostižući maksimum posle ≈ 75 min, a kasnije sa napredovanjem procesa opadaju (slika 6.56a). S druge strane, kada se proces vrši na modifikovanim katalizatorima, obrazovanje *trans* izomera linolne m.k. se odigrava sporije, što se posebno može primetiti kod katalizatora sa većim sadržajima srebra (slika 6.57a). Istovremeno sa *trans* izomerima linolne kiseline nastaje i *trans* izomer oleinske m.k. (elaidinska m.k.) u značajno većoj količini na završetku procesa kod P-Mg-Ni/D katalizatora ($\approx 48\%$) (slika 6.56b, C18:1t). Stvaranje elaidinske m.k. kod upotrebe modifikovanih katalizatora je sporije i zavisi od sadržaja srebra (slika 6.57b, C18:1t).

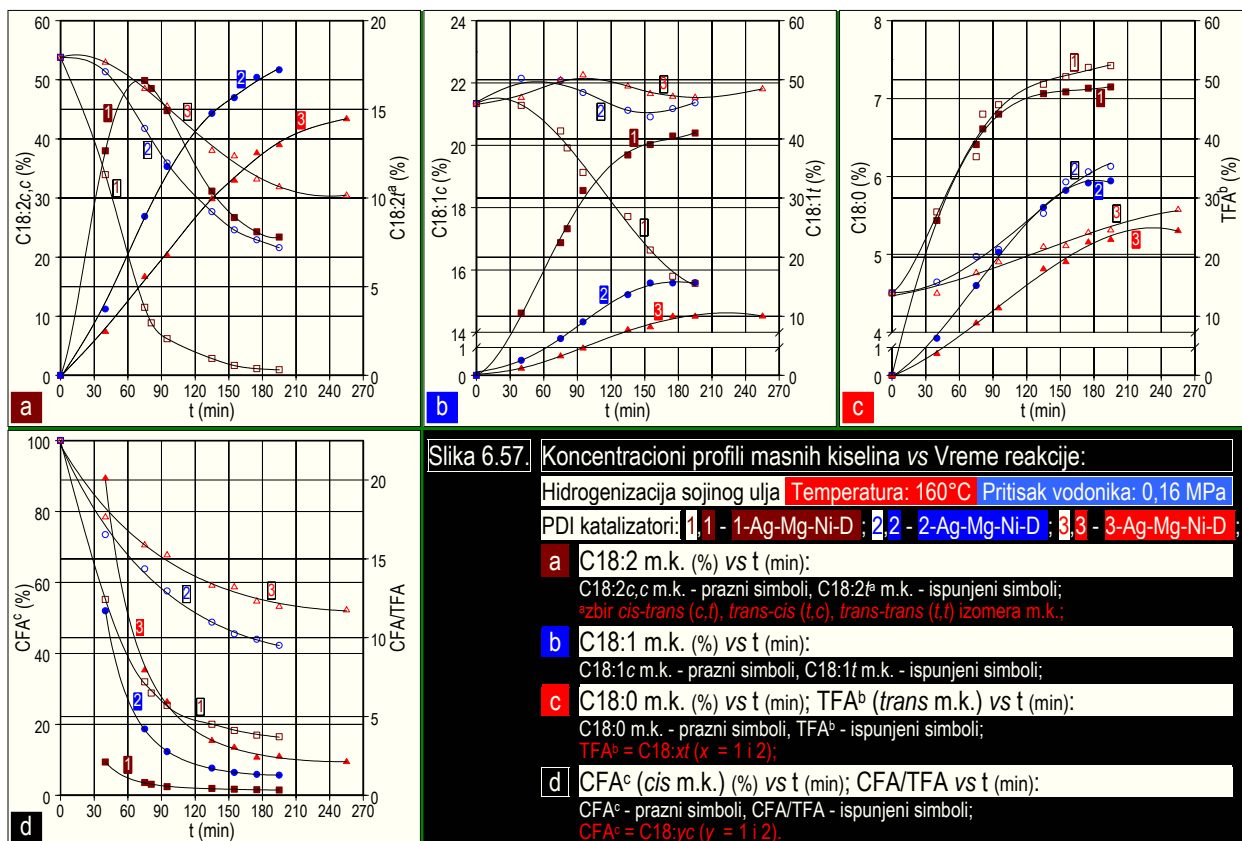
CFA/TFA odnos (slike 6.56d, indikator *trans* selektivnosti u procesima hidrogenizacije) je najmanji kada je korišćen P-Mg-Ni/D katalizator i rezultat je većeg sadržaja ukupnih *trans* izomera m.k. u hidrogenizovanom sojinom ulju. Značajno veći CFA/TFA odnosi u hidrogenizovanom ulju postignuti su kada su korišćeni modifikovani katalizatori, što je verovatno rezultat manjeg broja *cis-trans* prelaza adsorbovanih nezasićenih m.k. na površini katalizatora. Različiti CFA/TFA odnosi postignuti na modifikovanim katalizatorima sugerišu njihovu različitu *trans* selektivnost (slika 6.57d).

Da bi se stekao jasniji uvid različitog sastava m.k. u hidrogenizovanom sojinom ulju uzrokovan različitom selektivnošću katalizatora u tabeli 6.25 prikazan je sastav m.k. za izabrano vreme ($t = 195$ min).

Tabela 6.25. Sastav masnih kiselina u parcijalno hidrogenizovanom sojinom ulju^a [147]

| Masna kiselina (mas.%) | Oznaka katalizatora | | | |
|------------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| | P-Mg-Ni/D | 1-Ag-Mg-Ni/D | 2-Ag-Mg-Ni/D | 3-Ag-Mg-Ni/D |
| C18:0 | 7,5 | 7,4 | 6,1 | 5,3 |
| C18:1t | 48,6 | 41,0 | 15,7 | 10,0 |
| C18:1c | 14,8 | 15,6 | 21,4 | 21,5 |
| C18:2 ^t | 7,4 | 7,8 | 17,2 | 13,0 |
| C18:2c,c | 0,8 | 0,9 | 21,6 | 31,9 |
| Ostatak | 20,9 | 27,3 | 18,0 | 18,3 |

^a Eksperimentalni uslovi: T = 160°C; P = 0,16 MPa; t = 195 min; ^b Zbir *cis-trans* (c,t), *trans-cis* (t,c) i *trans-trans* (t,t).



Ako se ima u vidu činjenica da u procesima parcijalnih hidrogenizacija koji se odigravaju sa pratećim reakcijama izomerizacije ukupna izomerizacijska i hidrogenizacijska selektivnost zavise od postignutog stepena hidrogenizacije - konverzija¹⁰² [155], da bi se selektivna svojstva različitih katalizatora mogla korektno upoređivati neophodan je isti stepen hidrogenizacije (konverzija), što u procesima hidrogenizacije biljnih ulja znači zasićivanje dvostrukih veza do postignutog istog jednog broja (Poglavlje 6.2.9.1).

U tabeli 6.26 dati su podaci za osnovne parametre koji definišu selektivnost procesa u kome se odigravaju reakcije *cis-trans* izomerizacije koji se odnose na smanjenje jednog broja od ≈ 40 jedinica, što odgovara konverziji (X) od $\approx 30\%$. Izabrana vrednost za konverziju odgovara završnom jednog broju koji je postignut na kraju procesa hidrogenizacije sojinog ulja na katalizatoru sa najvećim sadržajem srebra.

Tabela 6.26. Sastav C18:y m.k., specifična izomerizacija i sadržaj čvrstih masti u hidrogenizovanom ulju^a

| C18:y masne kiseline (mas.%) ^b | Oznaka katalizatora | | | | | | | | | | | |
|---|---------------------|------|------|-----------------|------|------|------------------|------|------|------------------|------|------|
| | P-Mg-Ni/D 75 | | | 1-Ag-Mg-Ni/D 81 | | | 2-Ag-Mg-Ni/D 155 | | | 3-Ag-Mg-Ni/D 255 | | |
| C18:0 | 7,2 | | | 6,8 | | | 5,9 | | | 5,6 | | |
| C18:1t | 36,7 | | | 24,8 | | | 15,6 | | | 10,0 | | |
| C18:1c | 17,7 | | | 19,9 | | | 20,9 | | | 21,8 | | |
| C18:2t,t | 3,2 | | | 2,3 | | | 2,1 | | | 1,9 | | |
| C18:2c,t | 5,4 | | | 6,7 | | | 6,5 | | | 6,4 | | |
| C18:2t,c | 5,9 | | | 7,2 | | | 7,0 | | | 6,3 | | |
| C18:2c,c | 5,3 | | | 8,9 | | | 24,6 | | | 30,5 | | |
| CFA/TFA | 0,4 | | | 0,7 | | | 1,5 | | | 2,1 | | |
| C18:0/TFA | 0,14 | | | 0,17 | | | 0,19 | | | 0,23 | | |
| S ^c | 125,8 | | | 104,1 | | | 78,0 | | | 61,5 | | |
| R _{trans} (%) ^e | - | | | 17,2 | | | 38,0 | | | 51,1 | | |
| X (%) | 31,3 | | | 30,3 | | | 30,8 | | | 30,8 | | |
| J _b | 89,3 | | | 90,6 | | | 90,0 | | | 90,0 | | |
| SFC | 20°C | 30°C | 35°C | 20°C | 30°C | 35°C | 20°C | 30°C | 35°C | 20°C | 30°C | 35°C |
| | 14,98 | 7,13 | 3,08 | 13,81 | 6,69 | 2,93 | 4,41 | 2,03 | 1,04 | 3,06 | 1,41 | 0,72 |

^a Eksperimentalni uslovi: T = 160°C; P = 0,16 MPa; ^b y = 0, 1 i 2; ^c Specifična izomerizacija: S_i = -100(ΔC18:y^t/ΔJ_b), y = 1 i 2 [156];

^e *cis-trans* (c,t) + *trans-cis* (t,c) + *trans-trans* (t,t); ^e Redukovana *trans* selektivnost (Poglavlje 5.4.3).

Dobijeni rezultati za sastav m.k., specifičnu izomerizaciju (S_i) i sadržaj čvrstih masti (SFC) (tabela 4.26) ukazuju da dodatak srebra i njegov sadržaj u A-Ag-Mg-Ni/D katalizatorima imaju značajan uticaj na reakcije *cis-trans* izomerizacije. Uticaj srebra je naročito ispoljen na suzbijanju reakcija obrazovanja *trans* izomera oleinske m.k. (C18:1*t*) s obzirom da sadržaj *trans* izomera linolne m.k. (C18:2*t,t*; C18:2*c,t*; C18:2*t,c*) u hidrogenizovanom ulju ne varira značajnije (tabela 4.26, 14,6-16,2%). Ovo navodi na zaključak da srebro pokazuje jak benefician efekat na reakcije *cis-trans* izomerizacije koje dovode do nastajanja *trans* izomera oleinske m.k. Specifična izomerizacija¹⁰³ (S_i) varira u intervalu 61,5-125,8 i opada sa porastom sadržaja srebra. Na osnovu dobijenih rezultata u katalitičkom testu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja i analize osnovnih parametara koji definišu *trans* selektivnost, može se zaključiti da dodatak srebra niklu dovodi do redukovane *trans* selektivnosti sa stepenom redukcije koji zavisi od sadržaja srebra (tabela 4.26, R_{trans}).

Istovremeno sa reakcijama *cis-trans* izomerizacije odigravaju se i reakcije potpunog zasićivanja dvostrukih veza, što rezultuje porastom sadržaja zasićene stearinske kiseline u hidrogenizovanom ulju (tabela 4.26, C18:0). Veći sadržaj stearinske kiseline kod P-Mg-Ni/D katalizatora može biti uzrokovan nepovoljnijom teksturom (Poglavlje 6.2.3) s obzirom da pore manjih prečnika favorizuju saturaciju m.k. usled slabije pokretljivosti TAG molekula u manjim porama [41].

Rezultati određivanja sadržaja čvrstih masti (SFC)¹⁰⁴ u skladu su sa rezultatima katalitičkog testa. Merenja izvršena na tri temperature (20, 30 i 35°C) su pokazala najveći sadržaj čvrstih masti kod hidrogenizovanog ulja na P-Mg-Ni/D katalizatoru. Imajući u vidu različite fizičke karakteristike geometrijskih izomera m.k., a posebno njihove tačke topljenja (Poglavlje 1.3, tabela 1.6), može se zaključiti da je veći udeo čvrstih masti u hidrogenizovanom sojinom ulju na P-Mg-Ni/D katalizatoru posledica većeg sadržaja izomera m.k. *trans* konfiguracije, ali isto tako i većeg sadržaja zasićene stearinske kiseline.

U literaturi koja se odnosi na uticaj modifikatora na *cis-trans* selektivnost interpretacija rezultata je različita, a zavisi od ispoljenog efekta. Najčešće se efekat modifikatora objašnjava promenom elektronske gustine aktivnog metala koja se povezuje sa jačinom adsorpcije reaktanata, intermedijera i vodonika ili blokiranjem dela površine modifikatorom. Najviše se razmatraju modifikovani Pd katalizatori¹⁰⁵ [137-140] u kojima se između ostalog ističe i visoka aktivnost paladijuma, što dozvoljava izvođenje procesa na nižim radnim temperaturama sa beneficianim efektom na smanjeno nastajanje *trans* izomera m.k. [161, 162].

Za nikel katalizatore modifikovane srebrom postoji veoma malo objavljenih radova. Interesantno je da su proučavanja ovakvih sistema [86, 154] dovela do suprotnih zaključaka. Veća hidrogenizaciona aktivnost i selektivnost Ni-Ag legura katalizatora na SiO₂ nosaču u procesima hidrogenizacije triacilglicerola [86] objašnjava se manjom veličinom čestica aktivnog metala i deficitom vodonika usled otežane hemisorpcije vodonika na malim česticama nikla (1-5 nm) blokiranim TAG molekulima, što favorizuje reakcije *cis-trans* izomerizacije. Lefèbvre i Baltes [154], proučavajući efekat dodatka srebra na ponašanje Ni-Ag katalizatora u procesu hidrogenizacije ulja soje, zaključuju da srebro smanjuje brzinu izomerizacije, povećava linolensku selektivnost i produžava vek katalizatora, ističući da hidrogenizacione karakteristike katalizatora zavise od sastava i načina njegove pripreme.

U drugim sistemima u kojima se koristi srebro kao hidrogenizacioni katalizator ističu se neobične osobine Ag katalizatora u odnosu na hidrogenizacione katalizatore njemu srodnih elemenata (Ru i Rh) i Pt katalizatore. Ksibi i sar. [135], proučavajući efekat veličine dopanata srebra i bakra na katalitičke osobine Rh/SiO₂ katalizatora, ukazuju na značajnu razliku efekata srebra i bakra na osobine rodijuma. Bakar formira leguru sa rodijumom i pogoršava aktivnost plemenitog metala (Rh), dok srebro ispoljava samo maskirajući efekat bez formiranja legure sa rodijumom. Iako se naglašava da je interakcija vodonika sa česticama srebra za vreme hidrogenizacije još uvek nerešiv problem [163], različito ponašanje srebra dovodi se u vezu sa reverzibilnom H₂-adsorpcijom na srebrou (slabija adsorpcija), što može uticati na hidrogenizacionu i izomerizacionu aktivnost [164]. Bron i sar. [165], proučavajući aktiviranu adsorpciju vodonika na srebrou, (400°C) zaključuju da je mehanizam adsorpcije disocijativan¹⁰⁶.

¹⁰²Po pravilu, ukupna izomerizaciona selektivnost raste, dok ukupna hidrogenizaciona aktivnost opada sa konverzijom.

¹⁰³Prvi pokušaj korelacije *trans* izomera sa parametrima procesa napravili su Stingley i Wrobel [157] definišući indeks hidrogenizacije koji su kasnije Albright, Allen i Moore [158] transformisali u izomerizacioni indeks, a Coenen u specifičnu izomerizaciju [159].

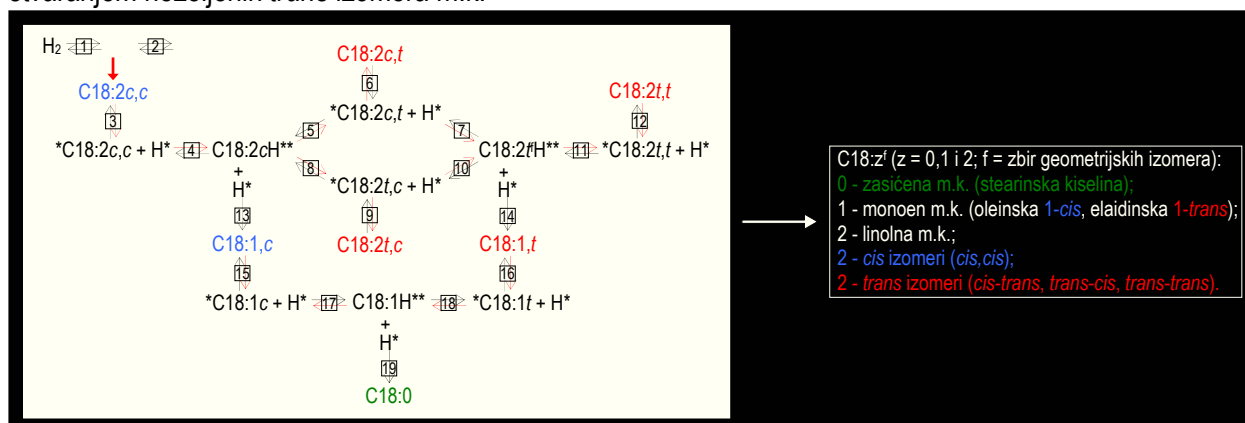
¹⁰⁴Delimično hidrogenizovana ulja daju masti koje se tope kao amorfne materije tako što prvo omekšaju a zatim brže ili sporije prelaze u tečnost povećavajući zapreminu (Prilog II). Hidrogenizovano ulje ima specifična svojstva koja se odnose na konzistenciju. Za ocenu konzistencije hidrogenizovanih ulja razvijeno je više metoda a poslednjih godina najviše se upotrebljava metoda određivanja sadržaja čvrstih masti (SFC) pulsnom NMR spektroskopijom (Poglavlje 5.3).

¹⁰⁵Pd katalizator je veoma aktivan i *cis*-selektivan na visokim pritiscima vodonika [160]. Ovaj katalizator sprečava stvaranje *trans* izomera a karakteriše ga dobra brzina hidrogenizacije na 70°C i 5,2 MPa.

¹⁰⁶Kada se radi sa elektrolitički čistim srebrou nije potrebna aktivacija vodonika [165].

U drugim radovima iznose se hipoteze da selektivnost zavisi od adsorpcione geometrije, pokrivenosti površine i strukture katalizatora, naglašava se značaj orijentacija reakcionih intermedijera na površini srebra, razmatraju se različiti modeli za adsorpciju vodonika na nano-česticama srebra različite strukture i veličine i dr.

Za konverziju linolne kiseline u prisustvu H₂ opšte je prihvaćen adiciono-eliminacioni mehanizam Horiuti-Polanyi (slika 6.58), tipičan za izomerizaciju C=C - dvostruke veze alkena i alkadiena [166]. Prema Horiuti-Polanyi mehanizmu, selektivnost reakcije određena je tipom reakcije polu-hidrogenizovanog intermedijera: (a) adicija drugog hemisorbovanog atoma vodonika što rezultuje saturacijom C=C - dvostruke veze (slučaj sa katalizatorima sa velikim afinitetom hemisorbovanog vodonika), ili (b) eliminacija vodonikovog atoma sa stvaranjem neželjenih *trans* izomera m.k.



Slika 6.58. Horiuti-Polanyi mehanizam hidrogenizacije/izomerizacije linolne kiseline: *adsorbovane vrste na površini katalizatora; **polu-hidrogenizovani intermedijer.

Različita *trans* selektivnost ispitivanih katalizatora može se objasniti uzimanjem u obzir sledećih činjenica:

1. Različite teksturalne karakteristike katalizatora (Poglavlje 6.2.3.2) mogu biti uzrok ispoljene različite *cis-trans* izomerizacije. Veća S_{BET} površina favorizuje reakcije izomerizacije usled veće pristupačnosti aktivnim centrima [167]. Korelisanjem rezultata ispitivanja teksture sa rezultatima *cis-trans* izomerizacije može se konstatovati samo delimična saglasnost, budući da se redukovana *trans* selektivnost uzoraka katalizatora sa srebrom ne može objasniti samo manjom S_{BET} površinom. Štaviše, dobijeni rezultati su protivrečni informaciji [77] da TAG molekuli imaju mnogo veće šanse da izomerizuju pre nego što se dogodi saturacija dvostruke veze usled lakše pokretljivosti TAG molekula u većim porama.
2. Stvaranje legura¹⁰⁷ tipa NSAs (Poglavlje 6.2.5) sa specifičnim svojstvima (velika zauzetost pod-površinskih adsorpcionih centara vodonikom), što može imati vrlo veliki uticaj na hidrogenizacionu i izomerizacionu aktivnost.
3. Mehanizam Horiuti-Polanyi predviđa iste aktivne centre za hidrogenizaciju i izomerizaciju. Broj aktivnih centara nikla u katalizatorima sa srebrom je smanjen blokiranjem površine nikla srebrom, što sprečava hemisorpciju vodonika (Poglavlje 6.2.5), smanjujući istovremeno hidrogenizacionu i izomerizacionu aktivnost katalizatora.
4. Moguća elektronska interakcija između nikla i srebra koja rezultuje u promeni elektronske gustine nikla, što se odražava na jačinu adsorpcije TAG molekula, intermedijera i vodonika na površini katalizatora.

6.3.2.2. Konstante brzina reakcija i selektivnost

Hidrogenizacija biljnih ulja ima kompleksnu reakcionu shemu jer uključuje veliki broj hemijskih reakcija sa različitim reaktantima koji jednako konkurišu raspoloživim aktivnim centrima katalizatora. Potpuni kinetički opis ovakvih sistema je praktično nemoguć, zbog čega se reakcione sheme (Poglavlje 3.6.5) uprošćuju kako bi se mogli dobiti kinetički parametri za pretpostavljenu reakcionu shemu. Proces hidrogenizacije sojinog ulja uključuje uzastopne reakcije zasićivanja: (a) C18:3c,c,c u C18:2c,c; C18:2c,c u C18:1c; C18:1c u C18:0, i (b) paralelne reverzibilne reakcije izomerizacije: C18:3c,c,c u C18:3t; C18:2c,c u C18:2t; C18:1c u C18:1t. Reakcioni put može uključiti i zasićivanje C18:2t u C18:1c i C18:1t, kao i reakcije C18:1t u C18:0 i C18:2t u C18:1c. Poslednji korak je malo verovatan jer predviđa sumultanu izomerizaciju i hidrogenizaciju.

¹⁰⁷Iako srebro i nikl u ravnotežnim uslovima ne formiraju čvrste rastvore pri bilo kojim koncentracijama metala [168a], u specifičnom okruženju mogu se stvoriti metastabilne NiAg legure koje se lako reformišu u individualne čestice nikla i srebra nano-veličina [168b].

Za ispitivanje kinetike reakcija pretpostavljena je uprošćena reakciona shema¹⁰⁸ prikazana na slici 6.59.



Konstante brzina reakcija određene su iterativnom tehnikom inkorporiranom numeričkom simulacijom za svaki korak pretpostavljene reakcione sheme. Numeričkom metodom primenom algoritma ODE45 rešavan je sistem diferencijalnih jednačina koji je odgovarao pretpostavljenoj reakcionoj shemi. Vrednosti konstanti brzina reakcija dobijene su na osnovu eksperimentalnih merenja minimiziranjem sume kvadrata odstupanja između obračunatih i eksperimentalnih vrednosti koncentracija masnih kiselina i njihovih *trans* izomera.

Obračunate vrednosti konstanti brzina reakcija prikazane su u tabeli 6.27.

| Konstanta brzine reakcije ^a | Oznaka katalizatora | | | |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | P-Mg-Ni/D | 1-Ag-Mg-Ni/D | 2-Ag-Mg-Ni/D | 3-Ag-Mg-Ni/D |
| k ₁ | 8,69 × 10 ⁻³ | 7,43 × 10 ⁻³ | 4,21 × 10 ⁻³ | 1,05 × 10 ⁻³ |
| k ₂ | 6,29 × 10 ⁻⁴ | 5,59 × 10 ⁻⁴ | 3,62 × 10 ⁻⁴ | 9,63 × 10 ⁻⁵ |
| k ₃ | 1,17 × 10 ⁻² | 2,91 × 10 ⁻³ | 3,17 × 10 ⁻³ | 5,21 × 10 ⁻³ |
| k ₄ | 3,32 × 10 ⁻⁶ | 7,08 × 10 ⁻⁶ | 8,37 × 10 ⁻⁶ | 1,38 × 10 ⁻⁵ |
| k ₅ | 5,00 × 10 ⁻³ | 1,92 × 10 ⁻⁶ | 1,44 × 10 ⁻² | 6,35 × 10 ⁻⁹ |
| k ₆ | 9,14 × 10 ⁻⁵ | 1,46 × 10 ⁻⁴ | 1,47 × 10 ⁻⁴ | 1,45 × 10 ⁻⁴ |
| k ₇ | 1,92 × 10 ⁻² | 6,88 × 10 ⁻³ | 8,81 × 10 ⁻³ | 1,93 × 10 ⁻³ |
| k ₈ | 6,67 × 10 ⁻³ | 9,29 × 10 ⁻³ | 2,41 × 10 ⁻³ | 6,32 × 10 ⁻⁴ |
| ^a Konstante brzina reakcija imaju jedinice (min ⁻¹). | | | | |
| Selektivnost | P-Mg-Ni/D | 1-Ag-Mg-Ni/D | 2-Ag-Mg-Ni/D | 3-Ag-Mg-Ni/D |
| S _L ^a | 13,8 | 13,3 | 11,6 | 10,9 |
| ^a Linolna selektivnost: $S_L = \frac{k_1}{k_2}$. | | | | |

Na prvi pogled može se primetiti da su konstante brzina hidrogenizacije linolne m.k (C18:2c,c, k₁ i k₃) za red veličine veće od odgovarajućih konstanti brzina hidrogenizacije oleinske m.k. (C18:1c, k₂ i k₄), međutim postoje razlike u odigravanju pojedinih reakcija koje su rezultat različite selektivnosti katalizatora. Lako je uočljiva visoka vrednost konstanti brzina k₃ (hidrogenizacija *trans* linolne m.k) i k₇ (*cis-trans* izomerizacija linolne m.k.) kada je korišćen P-Mg-Ni/D katalizator, što objašnjava visok sadržaj C18:1t m.k. i ukupnih *trans* izomera m.k. u hidrogenizovanom sojinom ulju (tabela 4.26).

Vrednosti linolne selektivnosti (S_L) variraju između 10,9 i 13,8 ukazujući da se parcijalna hidrogenizacija sojinog ulja odigrava u selektivnim uslovima [169], što je rezultat dobrih selektivnih svojstava korišćenih katalizatora.

Literatura

- [1] F.H. Hambleton, J.A. Hockey, J.A.G. Taylor, "Investigation by infra-red spectroscopic methods of deuterium exchange properties of aerosilo silicas", Trans. Faraday Soc., 62, 801-807 (1966); doi: 10.1039/TF9666200801.
- [2] C. Okkerse, "Porous Silica", in: B.G. Linsen, J.M.H. Fortuin, C. Okkerse and J.J. Steggerda (Eds), Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Academic Press, London and New York, p. 250 (1970).
- [3] P.A. Webb, C. Orr, "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, p. 171 (1997).
- [4] R. Pospěch, P. Schneider, "Powder Particle Sizes from Mercury Porosimetry", Powder Technology, 59(3), 163-171 (1989).
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular layers", J. Am. Chem. Soc., 60(2), 309-319 (1938).
- [6] S. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapors, Oxford University Press, London (1945).
- [7] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", J. Am. Chem. Soc., 73(1), 373-380 (1951).
- [8] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, "Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation", J. Catal., 3(1), 32-37 (1964).

¹⁰⁸Linolenska kiselina nije uzeta u obzir zbog veoma brzog zasićavanja u linolnu m.k. na svim ispitivanim katalizatorima.

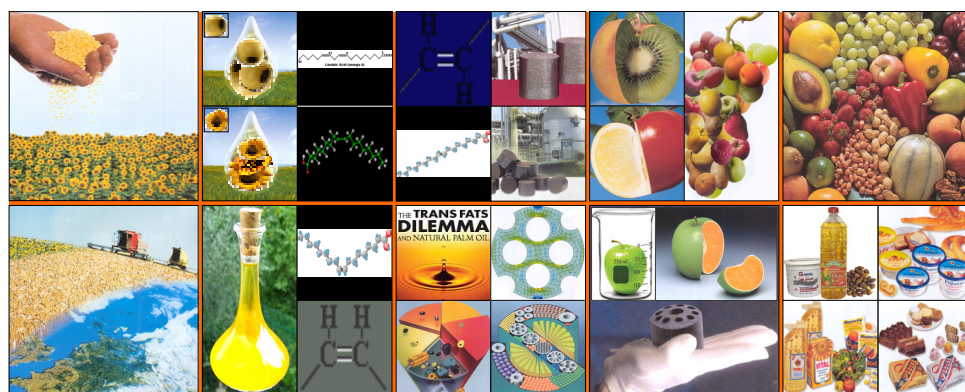
- [9] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts", *Catal. Today*, 41(1-3), 207-219 (1998).
- [10] D. Briggs, J. Brady, B. Newton, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Oxford Link ISIS 300, pp. 42 (2000).
- [11] G.P. Babu, K.D. Ghuge, S.V. Rammohan, V. Krishnan, A.N. Bhat, "Characterization of silica supported Ni and Mg basic carbonate catalyst precursors", *Catal. Lett.*, 15(1-2), 95-103 (1992).
- [12] J. van de Loosdrecht, A.M. van der Kraan, A.J. van Dillen, J.W. Geus, "Metal-Support Interaction: Titania-Supported and Silica-Supported Nickel Catalysts", *J. Catal.*, 170(2), 217-226 (1997).
- [13] J.J.B. van Eijk van Voorthuysen, P. Franzen, "Structure and properties of compounds formed during the preparation of nickel-on-silica catalysts", *Rec. Trav. Chim.*, 70, 793-812 (1951); A preliminary communication on this subject was given by the same authors in *Rec. Trav. Chim.*, 69, 666 (1950).
- [14] Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, "Preparation Chemistry of Precipitated Ni-SiO₂ Catalysts for Enantioselective Hydrogenation", *J. Catal.*, 96(2), 429-438 (1985).
- [15] S.M. Echeverria, V. M. Andres, "Effect of the method of preparation on the activity of nickel-Kieselguhr catalyst for vegetable oil hydrogenation", *Appl. Catal.*, 66(1), 73-90 (1990).
- [16] P. Burattin, M. Che, C. Louis, "Characterization of the Ni(II) Phase formed on Silica Upon Deposition-Precipitation", *J. Phys. Chem. B*, 101(36), 7060-7074, (1997); doi: 10.1021/jp970194d.
- [17] J.W.E. Coenen, B.G. Linsen, "Structure and Activity of Silica-Supported Nickel Catalysts", in: B.G. Linsen, J.M.H. Fortuin, C. Okkerse and J.J. Steggerda (Eds), *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press, London and New York, p. 483 (1970).
- [18] Y. Cao, W-L. Dai, J-F. Deng, "The oxidative dehydrogenation of methanol over a novel Ag/SiO₂", *Appl. Catal., A: General*, 158(1-2), L27-L34 (1997).
- [19] J.Y. Kim, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, P.L. Lee, J.A. Rodriguez, "Reaction of CuO with hydrogen studied by using synchrotron-based X-ray diffraction", *J. Phys.: Condens. Matter*, 16(33), S3479-S3484 (2004).
- [20] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays", *Catal. Today*, 11(2), 173-301 (1991).
- [21] S. Velu, N. Shah, T.M. Jyothi, S. Sivasanker, "Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg-Al layered double hydroxides", *Microporous and Mesoporous Mater.*, 33(1-3), 61-75 (1999).
- [22] K.D. Ghuge, G.P. Babu, "Infrared Investigations on Metal-Support Interactions in Ni-SiO₂ Catalyst Precursors: Role of Silica", *J. Catal.*, 151(2), 453-455 (1995).
- [23] K.D. Ghuge, A.N. Bhat, G.P. Babu, "Identification of nickel species and their interaction with the support in Ni-silica catalyst precursor", *Appl. Catal. A: General*, 103(2), 183-204 (1993).
- [24] M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov, S.V. Cherepanova, L.M. Plyasova, "Synthesis of Ultradispersed Nickel Particles by Reduction of High-Loaded NiO-SiO₂ Systems Prepared by Heterophase Sol-Gel Method", *J. Phys. Chem. B*, 106(46), 11922-11928 (2002).
- [25] V.A. Sviderskii, M.G. Voronkov, S.V. Klimenko, A.A. Khal'kova, V.S. Klimenko, "Hydrolytic copolycondensation of ethyl silicate with copper salts under heterogeneous conditions", *Russ. J. Appl. Chem. (Zhurnal prikladnoi khimii)*, 77(11), 1909-1911 (2004).
- [26] V.C. Farmer (Ed.), "The Infrared Spectra of Minerals", Mineralogical Society, London, p. 344 (1974).
- [27] J.R. Sohn, A. Ozaki, "Structure of NiO-SiO₂ catalyst for ethylene dimerization as observed by infrared absorption", *J. Catal.*, 59(2), 303-310 (1979).
- [28] M. Kermarec, J.Y. Carriat, P. Burattin, M. Che, A. Decarreau, "FTIR Identification of the Supported Phases Produced in the Preparation of Silica-Supported Nickel Catalysts", *J. Phys. Chem.*, 98(46), 12008-12017 (1994).
- [29] P. Gangopadhyay, R. Kesavamoorthy, K.G.M. Nair, R. Dhandapani, "Raman scattering studies on silver nanoclusters in a silica matrix formed by ion-beam mixing", *J. Appl. Phys.*, 88(9), 4975-4979 (2000).
- [30] H. Mondésir, A. Decarreau, "Synthèse entre 25 et 200 °C de lizardites Ni-Mg", *Bull. Minéral.*, 110, 409-426 (1987).
- [31] M. M. Dubinin, "Porenstruktur von Adsorbentien und Katalysatoren", *Sitzungsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* (1966).
- [32] H.M. Rootare, C.F. Prenzlow, "Surface areas from mercury porosimeter measurements", *J. Phys. Chem.*, 71(8), 2733-2736 (1967).
- [33] M.G. Slin'ko, O.A. Malinovskaya, V.S. Beskov, "Optimum porous structure of a catalyst", 43(9), 641-646 (1967); M.G. Slin'ko, "Optimum pore structure, shape and size of the catalyst pellets", in G.K. Boreskov (Ed.), *The Porous Structure of Catalysts and Transport Processes in Heterogeneous Catalysis*, Akademia Kiado, Budapest, pp. 43-57 (1972).
- [34] S.G. Chen, R.T. Yang, "Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations", *Langmuir*, 10(11), 4244-4249 (1994).
- [35] J.H. de Boer, "Adsorption hysteresis in porous materials", in: D.H. Everett, F.S. Stone (Eds), *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butterworths, London, p. 58 (1958).
- [36] K.K. Unger, J. Rouquerol, K.S.W. Sing (Eds), "Characterization of Porous Solids", *Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS I)*, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 39, Elsevier, Amsterdam (1988).
- [37] F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, J. Rouquerol, K.K. Unger (Eds), "Characterization of Porous Solids", *Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS II)*, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 62, Elsevier, Amsterdam (1991).
- [38] J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger (Eds), "Characterization of Porous Solids", *Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS III)*, Elsevier Science Ltd, Amsterdam (1994).
- [39] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1982).
- [40] W.T. Thomson (Lord Kelvin), "Phil. Mag.", 42, p. 448 (1871).
- [41] M.W. Balakos, E.E. Hernandez, "Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation", *Catal. Today*, 35(4), 415-425 (1997).
- [42] M.P. González-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, C. González-Ortiz de Elguea, J.A. Delgado, J.R. González-Velasco, "Nickel on silica systems. Surface features and their relationship with support, preparation procedure and nickel content", *Appl. Catal., A: General*, 162(1-2), 269-280 (1997).

- [43] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. de Baas, S.C. Kloet, J.W. Jenkins, "Determination of Reducibility and Identification of Alloying in Copper-Nickel-on-Silica Catalysts by Temperature-Programmed Reduction", *J. Catal.*, 37(3), 424-431 (1975).
- [44] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, "Temperature-programmed reduction", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 24(2), 233-309 (1982).
- [45] A. Jones, B.D. McNicol, "Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization", Marcel Dekker Inc., New York (1986).
- [46] J.L. Lemaître, "Temperature-programmed methods", in: F. Delannay (Ed.), *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, Marcel Dekker Inc., New York, pp. 29-70 (1984).
- [47] S. Bhatia, J. Beltramini, D.D. Do, "Temperature-programmed analysis and its applications in catalytic systems", *Catal. Today*, 7(3), 309-438 (1990).
- [48] H. Knözinger, "Temperature-programmed reduction", in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, (1997).
- [49] F. Kapteijn, J.A. Moulijn, A. Tarfaoui, "Catalyst Characterization and mimicking pretreatment procedures by temperature-programmed techniques", in: R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill, (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 123, Catalysis: An Integrated Approach*, Second, revised and enlarged edition, Elsevier, Amsterdam, pp. 525-541 (2000).
- [50] A. Roman, B. Delmon, "Promoter and Carrier Effects in the Reduction of NiO/SiO₂", *J. Catal.*, 30(3), 333-342 (1973).
- [51] H. Charcosset, R. Frety, A. Soldat, Y. Trambouze, "Increase of Reducibility of NiO by H₂, Due to Pretreatment with Salt Solutions", *J. Catal.*, 22(2), 204-212 (1971).
- [52] M. Simionato, E.M. Assaf, "Preparation and Characterization of Alumina-Supported Co and Ag/Co Catalysts", *Mater. Res.*, 6(4), 535-539 (2003).
- [53] J.T. Richardson, B. Turk, M. Lei, K. Forster, M.V. Twigg, "Effects of Promoter Oxides on the Reduction of Nickel Oxide", *Appl. Catal., A: General*, 83(1), 87-101 (1992).
- [54] C. Hoang-Van, Y. Kachaya, S.J. Teichner, Y. Arnaud, J.A. Dalmon, "Characterization of Nickel Catalysts by Chemisorption Techniques, X-Ray Diffraction and Magnetic Measurements. Effects of Support, Precursor and Hydrogen Pretreatment", *Appl. Catal.* 46(2), 281-296 (1989).
- [55] J.T. Richardson, M.V. Twigg, "Reduction of impregnated NiO/ α -Al₂O₃ Association of Al³⁺ ions with NiO", *Appl. Catal., A: General*, 167(1), 57-64 (1998).
- [56] J.W.E. Coenen, "Characterization of the Standard Nickel/Silica Catalyst EuroNi-1. II. Chemical Aspects: Precipitation, Reduction and Chemical Analysis", *Appl. Catal.*, 54(1), 65-78 (1989).
- [57] B. Mile, D. Stirling, M.A. Zammitt, A. Lovell, M. Webb, "The Location of Nickel Oxide and Nickel in Silica-Supported Catalysts: Two Forms of "NiO" and the Assignment of Temperature-Programmed Reduction Profiles", *J. Catal.*, 114(2), 217-229 (1988).
- [58] M. Montes, Ch. Penneman de Bosscheyde, B.K. Hodnett, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon, "Influence of metal-support interactions on the dispersion, distribution, reducibility and catalytic activity of Ni/SiO₂ catalysts", *Appl. Catal.*, 12(4), 309-330 (1984).
- [59] P. Burattin, M. Che, C. Louis, "Metal Particle Size in Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition-Precipitation: Influence of the Nature of the Ni(II) Phase and of Its Interaction with the Support", *J. Phys. Chem. B*, 103(30), 6171-6178 (1999).
- [60] J.Y. Carriat, M. Che, M. Kermarec, A. Decarreau, "Influence of order-disorder parameters on the reducibility of Ni- and Cu-containing silicates: application to talc and chrysocolla", *Catal. Lett.*, 25(1-2), 127-140 (1994).
- [61] W-L. Dai, Y. Cao, L-P. Ren, X-L. Yang, J-H. Xu, H-X. Li, H-Y. He, K-N. Fan, "Ag-SiO₂-Al₂O₃ composite as highly active catalysts for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol", *J. Catal.*, 228(1), 80-91 (2004).
- [62] L.B. Backman, A. Rautiainen, A.O.I. Krause, M. Lindblad, "A novel Co/SiO₂ catalyst for hydrogenation", *Catal. Today*, 43(1-2), 11-19 (1998).
- [63] P.A. Sermon, G.C. Bond, "Hydrogen Spillover", *Catal. Rev.*, 8(1), 211-239 (1974).
- [64] T. Takeuchi, O. Takayasu, S. Tanada, "The Reduction Mechanism of Powdered Copper-Nickel Oxides", *J. Catal.*, 54(2), 197-206 (1978).
- [65] M-fei Luo, X-xin Yuan, X-ming Zheng, "Catalyst characterization and activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds", *Appl. Catal. A: General*, 175(1-2), 121-129 (1998).
- [66] M.K. Niemelä, L. Backman, A.O.I. Krause, T. Vaara, "The activity of the Co/SiO₂ catalyst in relation to pretreatment", *Appl. Catal., A: General*, 156(2), 319-334 (1997).
- [67] R.P.H. Gasser, "An introduction to chemisorption and catalysis by metals", Clarendon Press, Oxford Science Publications (1985).
- [68] D.O. Hayward, B.M.W. Trapnell, "Chemisorption", 2nd Edition, Butterworths, London (1964).
- [69] D.G. Mustard, C.H. Bartholomew, "Determination of Metal Crystallite Size and Morphology in Supported Nickel Catalysts", *J. Catal.*, 67(1), 186-206 (1981).
- [70] J.R. Alvarez Collado, "On the theoretical description of the chemisorption of the hydrogen atom on the metallic surface. Calculation of energy interaction of H with hcp Co and Ni surface clusters", *Surf. Sci.*, 600(1), 133-142 (2006).
- [71] P.W.J.G. Wijnen, F.B.M. Van Zon, D.C. Koningsberger, "Determination of Metal Particle Size in Partly Reduced Ni Catalysts by Hydrogen/Oxygen Chemisorption and EXAFS", *J. Catal.*, 114(2), 463-468 (1988).
- [72] M.P. González-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, C. González-Ortiz de Elguea, J.R. González-Velasco, "Effect of thermal treatments on surface chemical distribution and catalyst activity in nickel on silica systems", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 120(1-3), 185-196 (1997).
- [73] A-G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja, M.M. Bettahar, "Nickel nanoparticles supported on silica of low surface area. Hydrogen chemisorption and TPD and catalytic properties", *Catal. Lett.*, 84(1-2), 115-122 (2002).
- [74] C.H. Bartholomew, R.B. Pannell, J.L. Butler, D.G. Mustard, "Nickel-Support Interaction: Their Effects on Particle Morphology, Adsorption, and Activity Selectivity Properties", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20(2), 296-300 (1981).
- [75] T.E. Whyte Jr., "Metal Particle Size Determination of Supported Metal Catalysts", *Catal. Rev.*, 8(1), 117-134 (1973).

- [76] R.W. Joyner, J.B. Pendry, "A method of estimating the minimum amount of material required to poison or promote a supported metal catalysts", *Catal. Lett.*, 1(1-3), 1-5 (1988).
- [77] B.G. Linsen, "The texture of nickel-silica catalysts", Ph.D. Thesis, Uitgeverij Waltman - Delft, Netherlands (1964).
- [78] P. Burattin, M. Che, C. Louis, "Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition-Precipitation: Influence of the Reduction Conditions and Mechanism of Formation of Metal Particles", *J. Phys. Chem. B*, 104(45), 10482-10489 (2000).
- [79] N. Kumar, T.S. King, R.D. Vigil, "A portal model for structure sensitive hydrogen adsorption on Ru-Ag/SiO₂ catalysts", *Chem. Eng. Sci.*, 55(21), 4973-4979 (2000).
- [80] B. Coq, F. Figueras, "Structure-activity relationships in catalysis by metals: some aspects of particle size, bimetallic and supports effects", *Coord. Chem. Rev.*, 178-180, Part 2, 1753-1783 (1998).
- [81] M. Singleton, P. Nash, "Bull. Alloy Phase Diagrams", *Diag.* 8, p. 119 (1987).
- [82] E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, J. Lermé, L. Arnaud, J.R. Huntzinger, J.L. Vialle, M. Treilleux, P. Mélinon, J.-L. Rousset, M. Broyer, "Optical properties of mixed clusters: comparative study of Ni/Ag and Pt/Ag clusters", *Eur. Phys. J. D*, 24(1-3), 111-114 (2003).
- [83] J.H. Anderson Jr., P.J. Conn, S.G. Brandenberger, "Hydrogen chemisorption and phase composition of silica-supported rhodium-silver alloys", *J. Catal.*, 16(3), 404-406 (1970).
- [84] Y. Soma-Noto, W.M.H. Sachtler, "Infrared Spectra of Carbon Monoxide Adsorbed on Supported Palladium and Palladium-Silver Alloys", *J. Catal.*, 32(2), 315-324 (1974).
- [85] A. O'Connell, F.G. Gault, "Reaction of hexanes, unlabeled and labeled with ¹³C, on alumina-supported palladium-gold and platinum-gold alloys", *J. Catal.*, 37(2), 311-323 (1975).
- [86] J.D. Parry, J.M. Winterbottom, "The Hydrogenation of triglycerides using supported alloy catalysts. I. Silica-supported Ni-Ag catalysts", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 50(1), 67-80 (1991).
- [87] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, R. Ferrando, "Magic Polyicosahedral Core-Shell Clusters", *Phys. Rev. Lett.*, 93(10), 105503-1 - 105503-4 (2004).
- [88] W.M. Bartczak, J. Stawowska, "Interaction of Dihydrogen With Transition Metal (Pd, Ni, Ag, Cu) Clusters", *Struct. Chem.*, 15(5), 447-459 (2004).
- [89] P. Nordlander, S. Holloway, J.K. Nørskov, "Hydrogen adsorption on metal surfaces", *Surf. Sci.*, 136(1), 59-81 (1984).
- [90] S. Holloway, "The active site for dissociative adsorption of H₂: Was Langmuir right?", *Surf. Sci.*, 540(1), 1-3 (2003).
- [91] A. Groß, "Reactions at surfaces studied by ab initio dynamics calculations", *Surf. Sci. Rep.*, 32(8), 291-340 (1998).
- [92] J. Greeley, M. Mavrikakis, "Surface and Subsurface Hydrogen: Adsorption Properties on Transition Metals and Near-Surface Alloys", *J. Phys. Chem. B*, 109(8), 3460-3471 (2005); J. Greeley, M. Mavrikakis, "A first-principles study of surface and subsurface H on and in Ni(111): diffusional properties and coverage-dependent behavior", *Surf. Sci.* 540(2-3), 215-229 (2003).
- [93] A. Atli, M. Abon, J.C. Bertolini, Y. Boudeville, M. Fallavier, M. Benmansour, J.P. Thomas, "Hydrogen Adsorption on a Pt₅₀Ni₅₀(111) Single-Crystal Alloy Studied by NRA, TDS, and Δφ", *J. Phys. Chem.*, 98(18), 4895-4898 (1994).
- [94] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, "Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals", *J. Chem. Phys.*, 120(21), 10240-10246 (2004).
- [95] R. Schennach, G. Krenn, B. Klötzer, K.D. Rendulic, "Adsorption, of hydrogen and carbon monoxide on Rh(111)/V surface alloys", *Surf. Sci.*, 540(2-3), 237-245 (2003).
- [96] A.D. Johnson, S.P. Daley, A.L. Utz, S.T. Ceyer, "The Chemistry of Bulk Hydrogen: Reaction of Hydrogen Embedded in Nickel with Adsorbed CH₃", *Science*, 257(5067), 223-225 (1992).
- [97] Y.D. Kim, T. Wei, S. Wendt, D.W. Goodman, "Ag Adsorption on Various Silica Thin Films", *Langmuir*, 19(19), 7929-7932 (2003).
- [98] G.M. Tonetto, D.E. Damiani, "Performance of Pd-Mo/γ-Al₂O₃ catalysts for the selective reduction of NO by methane", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 202(1-2), 289-303 (2003).
- [99] J.D. Aiken III, R.G. Finke, "A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 145(1-2), 1-44 (1999).
- [100] K.D. Rendulic, A. Winkler, H.P. Steinrück, "The role of surface defects in the adsorption and desorption of hydrogen on Ni[111]", *Surf. Sci.*, 185(3), 469-478 (1987).
- [101] R.T. Vang, K. Honkala, S. Dahl, E.K. Vestergaard, J. Schnadt, E. Lægsgaard, B.S. Clausen, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, "Ethylene dissociation on flat and stepped Ni(111): A combined STM and DFT study", *Surf. Sci.*, 600(1), 66-77 (2006).
- [102] M.W. Smale, T.S. King, "Ethane hydrogenolysis over well-defined Ru-Cu/SiO₂ catalysts", *J. Catal.*, 119(2), 441-450 (1989); M.W. Smale, T.S. King, "Kinetics of ethane hydrogenolysis over silica-supported Ruthenium-Group IB metal catalysts", *J. Catal.*, 125(2), 335-352 (1990).
- [103] J.P. Muscat, "Hydrogen adsorption on a CuNi(111) surface", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 16(18), 3641-3647 (1983).
- [104] J.R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, London, pp. 469 (1975).
- [105] H.S. Taylor, "A Theory of the Catalytic Surface", *Proc. R. Soc. Lond.*, A108, 105-111 (1925); H.S. Taylor, "The Mechanism of Activation at Catalytic Surfaces", *Proc. R. Soc. Lond.*, A113, 77-86 (1926).
- [106] H.S. Taylor, "Fourth Report of the Committee on Contact Catalysis", *J. Phys. Chem.*, 30(2), 145-171 (1926); doi: 10.1021/j150260a001; E.K. Rideal, H.S. Taylor, "Catalysis in theory and practice", Macmillan, London (1926).
- [107] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, "Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles", *Science*, 272(5270), 1924-1925 (1996).
- [108] C.M. Piqueras, M.B. Fernández, G.M. Tonetto, S. Bottini, D.E. Damiani, "Hydrogenation of sunflower oil on Pd catalysts in supercritical conditions: Effect of the particle size", *Catal. Commun.*, 7(6), 344-347 (2006).
- [109] J.H. Sinfelt, P.J. Lucchesi, "Kinetic Evidence for the Migration of Reactive Intermediates in Surface Catalysis", *J. Am. Chem. Soc.*, 85(21), 3365-3367 (1963).
- [110] J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, C.E. Lyman, D.C. Joy, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", 3rd edn, Springer, pp. 689 (2003).
- [111] T-G. Kim, Y.W. Kim, J.S. Kim, B. Park, "Silver-nanoparticle dispersion from the consolidation of Ag-attached silica colloid", *J. Mater. Res.*, 19(5), 1400-1407, (2004).

- [112] K.S. Gadre, T.L. Alford, "Contact angle measurements for adhesion energy evaluation of silver and copper films on parylene-n and SiO₂ substrates", *J. Appl. Phys.*, 93(2), 919-923 (2003).
- [113] F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd edn, Wiley (pp. xxii + 1145), London, p. 738 (1972).
- [114] V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Güemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, "Aromatics hydrogenation on silica-alumina supported palladium-nickel catalysts", *Appl. Catal., A: General*, 242(1), 17-30 (2003).
- [115] K. Hadjiivanov, M. Mihaylov, D. Klissurski, P. Stefanov, N. Abadjieva, E. Vassileva, L. Mintchev, "Characterization of Ni/SiO₂ Catalysts Prepared by Successive Deposition and Reduction of Ni²⁺ Ions", *J. Catal.*, 185(2), 314-323 (1999).
- [116] P. Kukula, L. Červený, "Characterization of chirally modified Raney nickel and compounds of tartaric acid and nickel", *Appl. Catal., A: General*, 223(1-2), 43-55 (2002).
- [117] G.R. Rossman, R.D. Shannon, R.K. Waring, "Origin of the yellow color of complex nickel oxides", *J. Solid State Chem.* 39(3), 277-287 (1981).
- [118] S. Miao, Y. Wang, D. Ma, Q. Zhu, S. Zhou, L. Su, D. Tan, X. Bao, "Effect of Ag⁺ Cations on Nonoxidative Activation of Methane to C₂-Hydrocarbons", *J. Phys. Chem. B*, 108(46), 17866-17871 (2004).
- [119] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, J-P. Boilot, "Silver nanoparticle growth in 3D-hexagonal mesoporous silica films", *Chem. Commun.*, 360-361 (2003); doi: 10.1039/b208357d.
- [120] M. Houala, "An assessment of the influence of the preparation method, the nature of the carrier and the use of additives on the state, dispersion and reducibility of a deposited "Nickel Oxide" phase", in: G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Eds), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 16, Preparation of Catalysts III, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Proc. 3rd Int. Symp., Louvain-la-Neuve, Elsevier Amsterdam, pp. 273-289 (1983).
- [121] A.D. McNaught, A. Wilkinson, "X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)", in: IUPAC - Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, A. Jenkins, <http://goldbook.iupac.org> (2006), ISBN 0-9678550-9-8; doi: 10.1351/goldbook.
- [122] J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, A. Fernández, G. Munuera, "Use of XPS and Ar⁺ depth profiling to determine the dispersion degree of Ni in Ni/TiO₂ and Ni/SiO₂ catalysts", *Surf. Interface Anal.*, 19(1-12), 508-512 (1992).
- [123] A.G. Sault, "Reduction Behavior of Metals Supported on Hydrrous Titanium Oxide Ion-Exchange Materials", *J. Catal.*, 156(1), 154-162 (1995).
- [124] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.St.C. Smart, N.S.McIntyre, "New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides", *Surf. Sci.*, 600(9), 1771-1779, (2006).
- [125] N. Stanica, R. Edreva-Kardjieva, G. Munteanu, M. Gabrovska, J. Krstić, M. Stanković, D. Jovanović, "Magnetic properties of (Ag)Ni/SiO₂ precursors of vegetable oil hydrogenation catalysts", *Romphyschem-13*, International Conference of Physical Chemistry, Bucharest - Romania, September 3-5 (2008).
- [126] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Eds), "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Minnesota", Perkin Elmer Corp. (1979).
- [127] M.C.N.A Carvalho, C.A. Perez, R.A. Simão, F.B. Passos, M. Schmal, "The promoting effect of cesium on structure and morphology of silver catalysts", *An. Acad. Bras. Cienc.*, 76(1), 19-27, (2004).
- [128] Y-H. Chu, L-H. Lin, "An evaluation of commercial nickel catalysts during hydrogenation of soybean oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68(9), 680-683 (1991).
- [129] E. Draguez de Hault, A. Demoulin, "Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty materials", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61(2), 195-200 (1984).
- [130] R.R. Allen, "Determination of unsaturation", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 32(11), 671-674 (1955); Lectures of the 1955 Short Course on Analytical Techniques Sponsored by The American Oil Chemists' Society and Conducted by the University of Illinois, Urbana, August 1-5, doi: 10.1007/BF02637564; Y. El-Shattory, L. de Man, J.M. de Man, "Evaluation of Hydrogenation Catalyst Activity", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 57(12), 402-404 (1980).
- [131] AOCS, "Iodine Value Standard Method", Cd 1C-95 (1994).
- [132] Animal and vegetable fats and oils: "Determination of iodine value". Standard method: ISO 3961 (1996).
- [133] K. Belkacemi, A. Boulmerka, S. Hamoudi, J. Arul, "Activity and Selectivity of Novel Structured Pd-Catalysts: Kinetics Modeling of Vegetable Oils Hydrogenation", *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 3, A50 1-25 (2005).
- [134] D.Yu. Murzin, "On the kinetic interpretation of metal-support interaction", *React. Kinet. Catal. Lett.*, 55(2), 275-281 (1995); A. Bernas, D.Yu. Murzin, "Influence of hydrogen preactivation on the linoleic acid isomerization properties of supported ruthenium catalyst", *React. Kinet. Catal. Lett.*, 78(1), 3-10 (2003); D.Yu. Murzin, "Three-step heterogeneous catalytic reaction mechanism with coverage dependent parameters", *Chem. Eng. Technol.*, 19(2), 113-116 (1996).
- [135] Z. Ksibi, A. Ghorbel, B. Bellamy, A. Masson, "Size particle effect and copper or silver addition effect on catalytic properties of rhodium supported onto amorphous silica", *Proceedings of the 12th International congress on Catalysis*, in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J.L.G Fierro (Eds), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 130, Elsevier Science, pp. 2045-2050 (2000).
- [136] B. Nohair, C. Especel, P. Marécot, C. Montassier, Lê Chiên Hoang, J. Barbier, "Selective hydrogenation of sunflower oil over supported precious metals", *C. R. Chimie*, 7(2), 113-118 (2004).
- [137] A.J. Wright, A.L. Mihele, L.L. Diosady, "Cis selectivity of mixed catalyst systems in canola oil hydrogenation", *Food Res. Int.*, 36(8), 797-804 (2003).
- [138] A.J. Wright, A. Wong, L.L. Diosady, "Ni catalyst promotion of a Cis-selective Pd catalyst for canola oil hydrogenation", *Food Res. Int.*, 36(9-10), 1069-1072 (2003).
- [139] M.B. Fernández, C.M. Piqueras, G.M. Tonetto, G. Crapiste, D.E. Damiani, "Hydrogenation of edible oil over Pd-Me/Al₂O₃ catalysts (Me = Mo, V and Pb)", *J. Mol. Catal., A: Chemical*, 233(1-2), 133-139 (2005).
- [140] Gabriela M. Tonetto, Jhon F. Sánchez M., María L. Ferreira, Daniel D. Damiani, "Partial hydrogenation of sunflower oil: Use of edible modifiers of the cis/trans selectivity", *J. Mol. Catal., A: Chemical*, doi: 10.1016/j.molcata.2008.10.030 (2008).
- [141] T. Mallat, A. Baiker, "Selectivity enhancement in heterogeneous catalysis induced by reaction modifiers", *Appl. Catal., A: General*, 200(1-2), 3-22 (2000).
- [142] J.W.E. Coenen, "Catalytic Hydrogenation of Fatty Oils", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25(1), 43-52 (1986).

- [143] M. Gabrovska, J. Krstić, R. Edreva-Kardjjeva, M. Stanković, D. Jovanović, "The influence of the support on the properties of nickel catalysts for edible oil hydrogenation", *Appl. Catal., A: General*, 299, 73-83 (2006).
- [144] Y. Nitta, O. Yamanishi, F. Sekine, T. Imanaka, S. Teranishi, "Effect of Supports on Enantioselectivity of Modified Ni Catalyst", *J. Catal. Notes*, 79(2), 475-480 (1983).
- [145] P. Mărginean, A. Olariu, "Influence of metal oxides on the catalytic activity of nickel", *Appl. Catal., A: General*, 165(1-2), 241-248 (1997).
- [146] M. Stanković, P. Banković, B. Marković, Z. Vuković, D. Jovanović, "Hydrogenation of Soybean Oil over Ag-Ni/Diatomite Catalysts. Effect of Silver Content on the Cis/Trans Isomerization Selectivity", *Mater. Sci. Forum*, 518, 295-300 (2006).
- [147] M. Stanković, M. Gabrovska, J. Krstić, P. Tzvetkov, M. Shopska, T. Tsacheva, P. Banković, R. Edreva-Kardjjeva, D. Jovanović, "Effect of silver modification on structure and catalytic performance of Ni-Mg/diatomite catalysts for edible oil hydrogenation", *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 297(1), 54-62 (2009).
- [148] R.T. Vang, K. Honkala, S. Dahl, E.K. Vestergaard, J. Schnadt, E. Lægsgaard, B.S. Clausen, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, "Controlling the catalytic bond-breaking selectivity of Ni surfaces by step blocking", *Nature Materials*, 4(2), 160-162 (2005).
- [149] C. Okkerse, A. de Jonge, J.W.E. Coenen, A. Rozendaal, "Selective Hydrogenation of Soybean Oil in the Presence of Copper Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 44(2), 152-156 (1967); doi: 10.1007/BF02558177.
- [150] K.J. Moulton, R.E. Beal, E.L. Griffin, "Hydrogenation of Soybean Oil with Copper Catalysts Containing Small Amounts of Nickel Catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 50(11), 450-454 (1973).
- [151] J.W.E. Coenen, "Hydrogenation of Edible Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 53(6), 382-389 (1976).
- [152] Y. Kitayama, M. Muraoka, M. Takahashi, T. Kodama, H. Itoh, E. Takahashi, M. Okamura, "Catalytic hydrogenation of linolenic acid on nickel, copper, and palladium", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73(10), 1311-1316 (1996).
- [153] E. Kirschner, E.R. Lowrey, "Positional and geometrical isomerization during partial hydrogenation of trilinolein: A comparison of copper and nickel catalysts", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47(7), 237-241 (1970).
- [154] J. Lefèbvre, J. Baltes, "Nickel/Silber-Hydrierkatalysatoren und ihre Verwendung zur selektiven Härtung von Fetten", *Fette Seifen Anstrichmittel*, 77(2), 125-131 (1975).
- [155] A. Bernas, N. Kumar, P. Laukkanen, J. Väyrynen, T. Salmi, D. Yu. Myrzin, "Influence of ruthenium precursor on catalytic activity of Ru/Al₂O₃ catalyst in selective isomerization of linoleic acid to cis-9, trans-11- and trans-10, cis-12-conjugated linoleic acid", *Appl. Catal., A: General*, 267(1-2), 121-133 (2004).
- [156] A. Santana, M.A. Larrayoz, E. Ramirez, J. Nistal, F. Recasens, "Sunflower oil hydrogenation on Pd in supercritical solvents: Kinetics and selectivities", *J. Supercrit. Fluids*, 41, 391-403 (2007).
- [157] D.V. Stingley, R.J. Wrobel, "The effect of trans-isomers on the physical properties of hydrogenated oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 38(4), 201-205 (1961); doi: 10.1007/BF02633232.
- [158] L.F. Albright, R.R. Allen, M.C. Moore, "Quantitative Measure of Geometrical Isomerization During the Partial Hydrogenation of Triglyceride Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 47(8), 295-298 (1970); doi: 10.1007/BF02609498.
- [159] J.W.E. Coenen, "Margarine Today - Technological and Nutritional Aspects", *Proceedings of a Seminar held at Dijon University, Leiden*, E.J. Brill, p. 143 (1970).
- [160] N. Hsu, L.L. Diosady, L.J. Rubin, "Catalytic Behaviour of Palladium in the Hydrogenation of Edible Oils. II. Geometrical and Positional Isomerization Characteristics", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 66(2), 232-236 (1989).
- [161] E. Santacesaria, P. Parrella, M. Di Serio, G. Borrelli, "Role of mass transfer and kinetics in the hydrogenation of rapeseed oil on a supported palladium catalyst", *Appl. Catal., A: General*, 116(1-2), 269-294 (1994).
- [162] K. Belkacemi, A. Boulmerka, J. Arul, S. Hamoudi, "Hydrogenation of Vegetable Oils with Minimum trans and Saturated Fatty Acid Formation Over a New Generation of Pd-catalyst", *Top. Catal.*, 37(2-4), 113-120 (2006).
- [163] M. Bron, E. Kondratenko, P. Claus, "Silver as an unusual hydrogenation catalyst: The interaction of hydrogen with silver nanoparticles", *EuropaCat-VI*, A2.113, Innsbruck, Austria (2003).
- [164] M. Kreich, P. Claus, "Direct Conversion of Linoleic Acid over Silver Catalysts in the Presence of H₂: An Unusual Way towards Conjugated Linoleic Acids", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(47), 7800-7804 (2005).
- [165] M. Bron, E. Kondratenko, A. Trunschke, P. Claus, "Hydrogenation of acrolein using silver catalysts", *Z. Phys. Chem.*, 218, 405-423 (2004).
- [166] I. Horiuti, M. Polanyi, "Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts", *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1164-1172 (1934); doi: 10.1039/TF9343001173.
- [167] M. Macher, "Supercritical Hydrogenation of vegetable oils", Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden (2001).
- [168] (a) T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak (Eds), "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd edn in: ASM International, Materials Park, Ohio, USA (1990). (b) A. Kumar, Ch. Damle, M. Sastry, "Low temperature crystalline Ag-Ni alloy formation from silver and nickel nanoparticles entrapped in a fatty acid composite film", *Appl. Phys. Lett.*, 79(20), 3314-3316 (2001).
- [169] L.F. Albright, J. Wisniak, "Selectivity and Isomerization During Partial Hydrogenation of Cottonseed Oil and Methyl Oleate: Effect of Operating Variables", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 39(1), 14-19 (1962).



DEO IV ZAKLJUČCI

ZAKLJUČCI

Cilj ovog rada bio je dobijanje selektivnih nikl katalizatora za procese parcijalne hidrogenizacije biljnih ulja, koji bi omogućili odigravanje procesa sa manje zastupljenim reakcijama *cis-trans* izomerizacije.

Obavljeni su obimni eksperimenti koji su obuhvatili ispitivanja uticaja uslova sinteze dijaminog nosača i prekursora nikl/dijatomit (Ni/D) katalizatora, ispitivanje uslova redukcije sintetizovanih prekursora, fizičko-hemijsku karakterizaciju nosača i prekursora i ispitivanje katalitička svojstava sintetizovanih katalizatora u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja.

Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvući sledeći najvažniji zaključci:

Modifikacijom svojstava sirovog dijaminog hemijskom i termičkom obradom dobijen je dijaminiti nosač sa visokim sadržajem silicijum dioksida (SiO_2). Ispitivanja teksturalnih svojstava i granulometrijskog sastava su pokazala da dijaminiti nosač ima makroporoznu strukturu i povoljan granulometrijski sastav koji odgovara za dobijanje nikl katalizatora koji se koriste u procesima parcijalne hidrogenizacije biljnih ulja.

Proučavanjem uticaja molskog odnosa SiO_2/Ni i brzine zagrevanja na stepen redukcije prekursora PDI-Ni/D katalizatora utvrđeno je da manji SiO_2/Ni m.o. i manja brzina zagrevanja povećavaju stepen redukcije. Ispitivanja uticaja DP vremena na stepen redukcije prekursora DPU-Ni/D katalizatora su pokazala da kraća DP vremena omogućavaju veći stepen redukcije.

Rezultati rendgenostrukturalnih (XRD) ispitivanja neredukovanih prekursora PDI- i DPU-Ni/D katalizatora su pokazali da prekursori sadrže Ni^{2+} fazu baznog nikl karbonata (PDI-Ni/D prekursori) i turbostratičnog nikl hidroksida (DPU-Ni/D prekursori), kao i Ni hidrosilikate koji su obrazovani interakcijom dijaminitnog nosača i aktivnog metala-nikla.

Analizom XRD difraktograma redukovano-pasiviziranih prekursora i XRD- H_2 difraktograma dobijenih u *in situ* eksperimentima redukcije određene su veličine kristalita aktivnog metala-nikla i metala modifikatora-srebra. Utvrđeno je da su veličine kristalita nikla manje od veličine kristalita srebra ($d_{\text{Ni}} < d_{\text{Ag}}$).

Rezultati ispitivanja neredukovanih prekursora Ni/D katalizatora infracrvenom spektroskopijom (IR) su potvrdili prisustvo kako Ni^{2+} faze baznog karbonata, tako i Ni^{2+} faze hidrosilikata i ukazali na značajan udeo Ni^{2+} faze hidrosilikata u ukupnoj raspodeli Ni^{2+} jedinjenja obrazovanih u postupcima pripreme i redukcije prekursora PDI-Ni/D katalizatora. Analizom IR spektara uzoraka neredukovanih DPU-Ni/D prekursora utvrđeno je da priroda obrazovane DP Ni^{2+} faze zavisi od DP vremena. Intenziteti apsorpcionih traka koje odgovaraju Ni hidrosilikatima znatno su slabiji u IR spektrima uzoraka redukovanih prekursora, u poređenju sa uzorcima neredukovanih prekursora Ni/D katalizatora.

Rezultati ispitivanja porozne strukture uzoraka neredukovanih prekursora Ni/D katalizatora metodom Hg-porozimetrije su pokazali da ukupna intruziona zapremina pora, zapremina makropora, srednji prečnik pora i ukupna poroznost prekursora imaju manje vrednosti u poređenju sa dijaminitim nosačem katalizatora, usled popunjavanja pora nosača precipitovanim jedinjenjima aktivnog metala-nikla i odgovarajućih metala upotrebljenih kao modifikator komponente za pripremu uzoraka modifikovanih Ni/D prekursora. Utvrđeno je da sa porastom sadržaja metala modifikatora (Ag) dolazi do povećanja zapremine makropora.

Hg-porozimetrijska ispitivanja uzoraka redukovanih Ni/D prekursora su pokazala da redukcija izaziva porast ukupne intruzione zapremine pora i poroznosti, kao i širenje raspodele zapremine pora na oblast pora većih prečnika i strukturalnu transformaciju pora (prelaz mono- u bidisperznu RZP).

Rezultati ispitivanja teksturalnih svojstava prekursora N_2 -fizijsorpcijom su pokazali da uzorci neredukovanih PDI-Ni/D prekursora imaju značajno veće BET specifične površine od dijamitnog nosača. Veće BET specifične površine ovih prekursora rezultat su obrazovanja površinskih jedinjenja 1:1 (TO) i 2:1 (TOT) niki hidrosilikata sa razvijenom strukturom pora. Povećanje sadržaja metala modifikatora (Ag, Cu) i aktivacija redukcijom dovode do umerenog smanjenja BET specifičnih površina. N_2 -RZP uzoraka neredukovanih prekursora pomerene su prema porama manjih prečnika u poređenju sa N_2 -RZP dijamitnog nosača. Uzorci redukovanih prekursora Ni/D katalizatora imaju homogenu monodisperznu poroznu strukturu u uskom intervalu prečnika mezopora.

Na osnovu podataka dobijenih iz eksperimenata temperaturno-programirane redukcije (TPR) ustanovljen je redosled efikasnosti redukcije prekursora PDI-Ni/D katalizatora. Utvrđeno je da se redukcija modifikovanih prekursora odigrava na nižim temperaturama i da sadržaj metala modifikatora ima uticaja na postignuti stepen redukcije. Analizom TPR profila prekursora DPU-Ni/D katalizatora pokazano je da postignuti stepen redukcije prekursora zavisi od DP vremena.

Rezultati ispitivanja hemisorpcionih karakteristika prekursora PDI-Ni/D katalizatora su pokazali da metali modifikatori (Ag, Cu) smanjuju kapacitet H_2 -hemisorpcije prekursora. Na osnovu dobijenih vrednosti za veličinu površine nikla i srednju veličinu Ni kristalita u modifikovanim prekursorima ustanovljen je redosled efikasnosti korišćenih metala modifikatora. Proučavanjem uticaja sadržaja srebra i bakra na disperznost nikla utvrđeno je da srednja veličina Ni kristalita sintetizovanih uzoraka raste sa povećanjem sadržaja Ag (1-Ag-Mg-Ni/D > 2-Ag-Mg-Ni/D > 3-Ag-Mg-Ni/D) i Cu (1-Cu-Mg-Ni/D > 2-Cu-Mg-Ni/D > 3-Cu-Mg-Ni/D). Vrednosti parametara koji karakterišu disperzna svojstva aktivnog metala, kao što su površina metalnog Ni (Sp_{Ni}), srednja veličina Ni kristalita (\bar{d}_{Ni}) i disperznost Ni (D_{H_2}), odgovaraju katalizatorima koji se koriste u procesima hidrogenizacije biljnih ulja.

Rezultati SEM/EDS ispitivanja neredukovanih prekursora Ni/D katalizatora su pokazali da je mikrostruktura površine heterogena usled pokrivenosti precipitovanim fazama koje imaju čestice različite veličine i oblika. EDS kartografija elemenata je pokazala da sadržaj metala modifikatora ima izraženi efekat na uniformnost raspodele elemenata na površini i da sa povećanjem sadržaja metala modifikatora dolazi do progresivnog smanjenja uniformne - homogene raspodele elemenata na površini.

Rezultati DR UV-Vis merenja uzoraka neredukovanih prekursora Ni/D katalizatora su pokazali da Ni ima oktaedarsku konfiguraciju i modifikovane koordinacione sfere na centrima. DR UV-Vis spektri redukovanih prekursora su difuznog karaktera i bez naglašenih maksimuma.

Rezultati XPS ispitivanja sintetizovanih uzoraka neredukovanih i redukovanih prekursora Ni/D katalizatora su ukazali na prisustvo elektronskih struktura nikla u oksidacionim stanjima Ni^{2+} i Ni^0 . Utvrđeno je da odnos koncentracija Ni^0 i prisutnih Ni^{2+} vrsta varira i da raste sa povećanjem sadržaja metala modifikatora.

Na osnovu izvršenih ispitivanja aktivnosti sintetizovanih uzoraka PDI- i DPU-Ni/D katalizatora u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja dobijeni su sledeći najvažniji rezultati:

- efikasnost zasićivanja (kriterijum: vreme hidrogenizacije za postizanje istog stepena zasićivanja u hidrogenizovanom sojinom ulju) dvostruko nezasićenih veza u ugljovodoničnim lancima ($-C=C-$) masnih kiselina zavisi od katalizatora korišćenog u procesu;
- najveća brzina hidrogenizacije (r) i specifična aktivnost ($A_{S/Ni}$) u procesu postignuta je na uzorku P-Mg-Ni/D katalizatora;
- obračun brzine hidrogenizacije i specifične aktivnosti je pokazao da se aktivnost sintetizovanih uzoraka Ni/D katalizatora može predstaviti sledećim redovima:
 - P-Mg-Ni/D > A-Ag-Mg-Ni/D > B-Cu-Mg-Ni/D > C-U-Ni/D;
 - 1-Ag-Mg-Ni/D > 2-Ag-Mg-Ni/D > 3-Ag-Mg-Ni/D;
 - 1-Cu-Mg-Ni/D > 2-Cu-Mg-Ni/D > 3-Cu-Mg-Ni/D;
 - 1-U-Ni/D > 2-U-Ni/D > 3-U-Ni/D.

Ispitivanjem selektivnosti sintetizovanih uzoraka PDI-Ni/D katalizatora u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja dobijeni su sledeći najvažniji rezultati:

- proces parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja na sintetizovanim uzorcima PDI-Ni/D katalizatora odigrava se u selektivnim uslovima;
- linolna selektivnost (S_L) u zavisnosti od primenjenog katalizatora u procesu menja se u uskom intervalu: $10,9 < S_L < 13,8$;
- zavisnost specifične izomerizacije (S_i) od katalizatora upotrebljenog u procesu je mnogo jače izražena i varira u intervalu: $61,5 < S_i < 125,8$;
- reakcije *cis-trans* izomerizacije kada se proces odigrava na uzorcima modifikovanih PDI-Ni/D katalizatora se smanjuju u poređenju sa reakcijama *cis-trans* izomerizacije koje se odigravaju na primarnom uzorku katalizatora (P-Mg-Ni/D); utvrđeno je da prevođenje *trans* u *cis* izomere masnih kiselina zavisi od sadržaja metala modifikatora; na osnovu izračunatih vrednosti za redukovanu *trans* selektivnost (R_{trans}) utvrđen je redosled smanjivanja odigravanja reakcija *cis-trans* izomerizacije na sintetizovanim uzorcima PDI-Ni/D katalizatora koji se može predstaviti sledećim redom:
 - 1-Ag-Mg-Ni/D < 2-Ag-Mg-Ni/D < 3-Ag-Mg-Ni/D < P-Mg-Ni/D.



DEO V PRILOZI

Prilog I Dijatomit

Dijatomit¹ je organogena sedimentna stena sastavljena od skeleta jednoćelijskih algi dijatomeja² mikroskopskih dimenzija, izgrađenih od opalske silikatne materije, fragmenata minerala i čestica glinovite materije.

I-1. Sastav i fizičko-hemijska svojstva

Sirovi dijatomit je onečišćen primesama koje mogu biti organske materije, rastvorne soli ili zagađivači sedimentnih formacija – čestice minerala koje su sastavni delovi stena, peskova, glina ili karbonata koji se mogu naći u prirodi. Kao prirodni materijal, dijatomit sadrži i promenljivu količinu nevezane, slobodne vode koja može varirati u širokim granicama (10-60 mas.%).

Čist dijatomit se sastoji od hidratisanog opalskog silicijum dioksida sa veoma malim količinama neorganskih materija, uglavnom aluminijuma, gvožđa, zemnoalkalnih i alkalnih metala i materija prisutnih u tragovima koje pripadaju opalskom kompleksu.

Dijatomit je mikroamorf³ materijal koji može menjati strukturu i pod određenim uslovima se može manjim delom transformisati u kristobalit i kvarc. Dijatomitni silicijum dioksid ima različite osobine od kristobalita i drugih kristalografskih modifikacija silicijum dioksida usled malih čestica kristala sa slabim stepenom uređenosti. Visoko-temperaturnom kalcinacijom dijatomitnog silicijum dioksida dolazi do inverzije opalskog silicijum dioksida u submikroskopske oblike kristobalita.

Dijatomit iz suvih ležišta ima malu specifičnu težinu i svetlu boju nalik na kredu. U ležištima sa vlagom bojeni varijeteti mogu biti bež, sivi, sivomrki, braon i crni. Tvrdća dijatomitnih čestica po Mohrovoj skali je između 4,5 i 6,0. Prividna tvrdća masivnih dijatomitnih stena je ≈ 1,5 usled niske prividne gustine i trošnosti porozne mase. Prividna gustina suvog materijala varira od 0,32 do 0,64 g cm⁻³. Dijatomit ima veliku hemijsku otpornost na uticaj kiselina, ali u dodiru sa jakim alkalijama dolazi do delimičnog rastvaranja silicijum dioksida.

U tabeli P-1.1 dat je prikaz hemijskog sastava dijatomita poznatih svetskih proizvođača.

| | LAMPOK Kalifornija (SAD) | CELITE 403 Lampok (SAD) | Ajdaho (SAD) | SKYE Škotska (UK) | NILGATA (Japan) | KAMYSHLOV Ural (Rusija) | GREEN Label (Nemačka) | JALISCO (Meksiko) | PRIMO Grade (Alžir) | Nevada (SAD) |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------|---------------------------|-----------------|
| SiO ₂ | 88,60 | 90,75 | 89,82 | 78,11 | 86,00 | 79,92 | 79,72 | 91,20 | 58,40 | 86,00 |
| Al ₂ O ₃ | 3,72 | 2,23 | 1,82 | 8,07 | 5,80 | 6,58 | 4,52 | 3,20 | 1,66 | 5,27 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,50 | 0,91 | 0,44 | 6,06 | 1,60 | 3,56 | 4,33 | 0,70 | 1,55 | 2,12 |
| TiO ₂ | 0,20 | 0,14 | 0,07 | 0,70 | 0,22 | 0,48 | 0,34 | 0,16 | 0,10 | 0,21 |
| P ₂ O ₅ | 0,10 | 0,14 | 0,13 | 0,22 | 0,03 | - | 0,63 | 0,05 | 0,20 | 0,06 |
| CaO | 0,60 | 0,22 | 1,26 | 2,57 | 0,70 | 1,43 | 4,17 | 0,19 | 13,80 | 0,34 |
| MgO | 0,60 | 0,50 | 0,54 | 2,85 | 0,29 | 0,98 | 0,98 | 0,42 | 4,57 | 0,39 |
| Na ₂ O | 0,50 | 0,29 | 1,03 | 0,26 | 0,48 | 0,65 | 0,38 | 0,13 | 0,96 | 0,24 |
| K ₂ O | 0,50 | 0,40 | 0,22 | 0,26 | 0,53 | 0,72 | 1,16 | 0,24 | 0,50 | 0,29 |
| ΔG ^a | 3,70 | 3,32 | 4,02 | 0,90 | 4,40 | 4,91 | 2,39 | 3,60 | 17,48 | 4,90 |

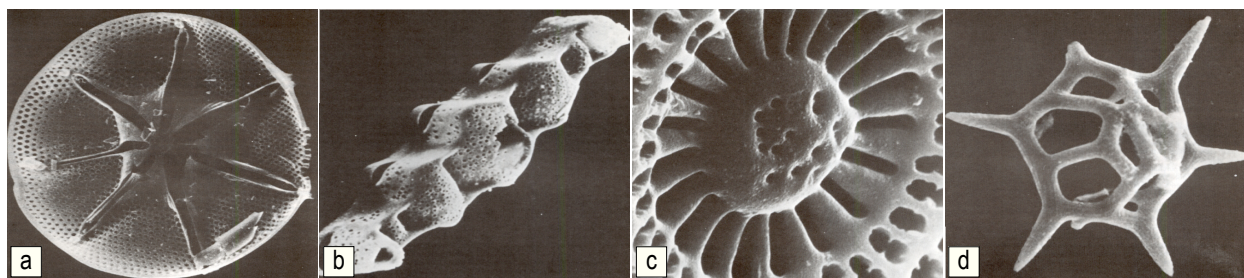
^a Gubitak žarenjem

Fizičke osobine odabranih komercijalnih proizvoda na dijatomitnoj osnovi su date u tabeli P-1.2.

| | Filter Cel | Standard Super Cel | Hyflo Super Cel | Celite 545 | Celite 379 | Snow Floss |
|----------------------------------|------------|--------------------|-----------------|------------|------------|------------|
| Sadržaj vlage (mas.%) | 4,0 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 3,0 | 4,0 |
| Ostatak na situ 150 mesh (mas.%) | 0,5 | 2,5 | 4,0 | 11,5 | 0,2 | 0 |
| Ostatak na situ 325 mesh (mas.%) | - | - | - | - | - | 0,2 |
| Gustina (g cm ⁻³) | 0,25 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,30 | 0,35 |
| Adsorpcija vode (vol.%) | 220 | 220 | 220 | 220 | 185 | 190 |
| Boja | siva | ružičasta | bela | bela | siva | siva |
| Belina | 62 | 52 | 87 | 86 | 60 | 69 |
| Dominatna veličina zrna (µm) | 15 - 0,5 | 18 - 3 | 25 - 4 | 40 - 10 | 10 - 0,5 | 4 - 0,5 |

I-2. Mikroskopski izgled

Mikroskopske i submikroskopske strukture silikatnih dijatomejskih školjki pojavljuju se u velikom broju najrazličitijih varijeteta. Struktura školjki ima izgled šupljikave rešetke izgrađene od silikatnih, nadograđenih pločica među sobom odvojenih rebrima. Fina struktura ćelijskog zida dijatomeje ima "šaru" - izgled šupljikave rešetke i služi za identifikaciju vrsta (slika P-1.1).



Slika P-1.1. Skeleti dijatomejskih fosila: **a** Actinoptychus Undulatus; **b** Biddulphia Tuomeyi; **c** Arachnoidiscus ornatus; **d** Silica flagellate (Manville, Filtration & Minerals) [2]

¹ Upotrebljavaju se i drugi nazivi za dijatomit i to: dijatomejska zemlja, infuzorijska zemlja, fosilno brašno, kiselgur i dr.

² Dijatomeje pripadaju algama reda *Bacillaria*.

Običnim mikroskopom vidljiva je struktura primarnih pora, dok se sekundarne i tercijarne strukture pora i membranske perforacije ili procepi mogu videti upotrebom optičkog ultra-miskoskopa ili elektronskog mikroskopa (SEM).

I-3. Ležište dijatomita - Baroševac (Kolubarski ugljeni basen)

Baroševac - Istočni deo Kolubarskog ugljenog basena (slika P-I.2a i b) predstavlja vrlo značajno ležište dijatomita u našoj zemlji.



Slika P-I.2. Ležište dijatomita Baroševac: **a** strukturalna karta prostornog položaja ležišta; **b** situaciona karta kopa "Polje B" sa oznakama uzimanja uzoraka

Literaturni podaci o ovom ležištu veoma su oskudni. Prvi detaljniji podaci o rasprostranjenju, kvalitetu, uslovima eksploatacije, geološkim rezervama i primeni dijatomita iz ležišta Baroševac objavljeni su u radu [3]. Prema svim dosadašnjim proučavanjima, stvaranje korisnih mineralnih sirovina u ovom delu basena vezano je za donji pliocen, odnosno za donji i gornji pont. Geološka služba RB "Kolubara" je utvrdila, na osnovu prikupljenih podataka za vreme istraživačkih radova u periodu 1964-1966., da se sloj dijatomita javlja na površini od oko 2 km², što je omogućilo da se izvrši procena geoloških rezervi na više od 5 x 10⁵ t. Ova istraživanja su pokazala da se sloj dijatomita ispod gornjeg - povlatnog sloja uglja javlja kao sivi, a na ostalom prostoru kao beli dijatomit⁴. Sloj dijatomita javlja se na različitim dubinama, od površine prema dubini od 52 do 62 m (ispod površine terena). Najveća dubina sloja sivog dijatomita je u sever-severozapadnom delu ležišta (sloj debljine 0,9 m na dubini 62,2 m). Beli dijatomit hipsometrijski leži znatno više. Sloj debljine 0,5 m nabušen je na 12,5 m, kota 170, dok se najveća debljina kreće od 1,5 do 1,6 m.

I-4. Petrografsko-mineraloška i fizičko-mehanička svojstva

Primarno čist dijatomit je bele boje (slika P-I.3a), dok su njegovi sekundarni varijeteti u drugim bojama. Ovaj varijetet je nastao pre taloženja gornjeg ugljenog sloja koji mu čini neposrednu povlatu. Porozni sloj dijatomita morao je primiti bojene sastojke upijanjem pigmentata (kasnija faza). Organska materija je unošena postepeno, tako da je njen sadržaj u gornjem delu u neposrednom kontaktu sa ugljenim slojem, dok sa dubinom prema podini opada.

Sivi dijatomit⁵ se nalazi ispod gornjeg - povlatnog sloja uglja (slika P-I.3b). Pored sivog varijeteta javljaju se ali znatno ređe sivocrni (slika P-I.3c) i crni varijeteti, u zavisnosti od sadržaja organskih i drugih primesa.

Dijatomit ima suv opip, pod prstima se lako troši u prah, slojevitost je slabo izražena, struktura mikro-organogena i tekstura šupljikava. Zapreminska težina varira od 0,53 do 0,45 g cm⁻³ u rasutom stanju, dok u prirodnom stanju sa ležišnom vlagom iznosi od 0,75 do 1,0 g cm⁻³. Specifična težina dijatomita iznosi od 2 do 2,19 g cm⁻³. Prečnik zrna varira od 0,002 do 0,8 mm (2-80 μm) zbog čega se dijatomit prema granulometrijskom sastavu uvršćuje u prašinstast pesak i prašinu. Poroznost ovih stenskih masa varira od 76 do 81 vol. %.

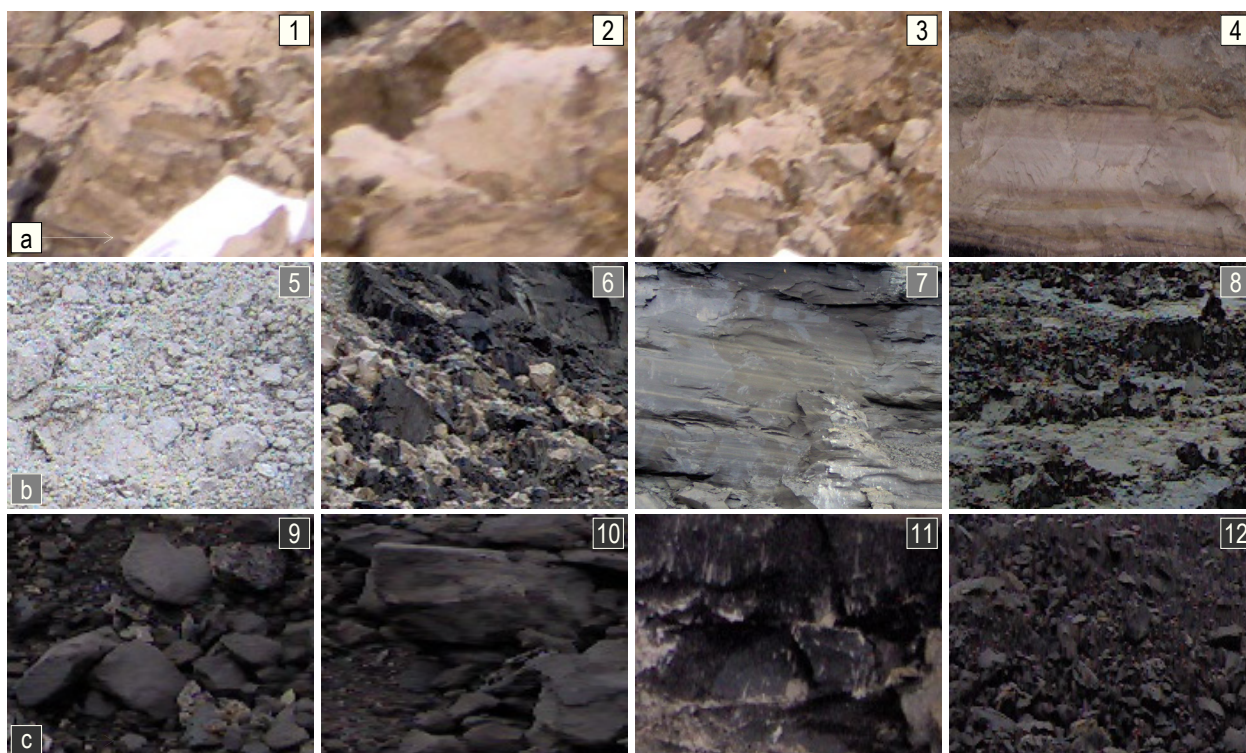
I-5. Hemijski sastav

Izvršene analize većeg broja uzoraka, uzetih iz bušotina i sa otvorenih etaža, ukazuju da postoje izvesne razlike u hemijskom sastavu belog i sivog dijatomita. Rezultati ispitivanja su pokazali da najvažnija komponenta SiO₂ varira od 76 do 85 mas. % (sivi i beli varijetet), dok ostatak čine razne primese: oksidi gvožđa, karbonati kalcijuma i magnezijuma, pesak i glina. Pored razlike u sadržaju osnovne komponente SiO₂, gvožđa i alumosilikata, velika je razlika i u sadržaju organskih - sagorljivih materija koje kod sivog dijatomita u proseku iznose 25 mas. %, dok kod belog dijatomita ne prelaze 6 mas. %.

³ Amorfni SiO₂ - skup slučajno orijentisanih kristala kristobalita sa veličinom neznatno većom od jedinične ćelije.

⁴ Genetski posmatrano prvo su nastale naslage belog dijatomita koji je u toku dalje geneze ležišta menjao svoj prvobitni izgled i sastav.

⁵ Sivi dijatomit može se smatrati u izvesnom smislu kao bojeni varijetet belog dijatomita. S obzirom da dijatomit leži u neposrednoj podini ugljenog sloja, razlivanja pigmentata vršena su odozgo; otuda nije isključeno da su pojedini delovi posle stvaranja sivog dijatomita bili svetlije bele boje i da su sivu boju dobili naknadnim procesima (cirkulacija podzemnih voda, laminatno strujanje kroz porozni sloj dijatomita i dr.).



Slika P-I.3. Različito obojeni varijeteti dijatomejske zemlje ležišta Baroševac: **a** bela, **b** siva, **c** sivocrna

Hemijske analize su pokazale da je sastav belog dijatomita po vertikali postojaniji zbog oštih facijalnih razlika kako prema povlati, tako i prema podini sloja. Međutim, po horizontali sadržaj alumosilikata raste, što je svakako posledica sekundarnih onečišćenja vezanih za isklinjene sloja i proces erozije. Kod sivog dijatomita je obrnut slučaj, s obzirom da je sadržaj organskih materija znatno veći u blizini povlate i podine usled čega se javlja postupan prelaz u oba pravca.

I-6. Mikrostruktura ležišta Baroševac

Ispitivanja mikrostrukture su pokazala da postoje tri vrste skeleta: sferni (preovlađujući), prutičasti i pločasti izgrađeni od opalske materije. Veličina prečnika varira: sferni 30 do 80 μm (najčešće 50 μm), prutičasti dužine od 30 do 90 μm (debljine 10-20 μm) i pločasti od 10 do 20 μm .

Dijatomit izgrađuju pretežno skeleti algi iz roda *Syclotella*. Osim skeleta dijatomeja koji čine preko 80 mas.% stenska masa sadrži zrnca kvarca, feldspata i liskuna koji se javljaju u nepravilnim ili ljuskastim oblicima veličine od 25 do 100 μm .

I-7. Geneza ležišta Baroševac

Superpozicioni red kojeg karakteriše smenjivanje raznih facijalnih članova: (a) uglj (glavni sloj) debljine preko 22 m; (b) glina (raznobojne gline, peskovite gline) debljine 5 - 40 m; (c) dijatomit, (d) uglj (gornji - povlatni sloj) debljine do 20 m, i (e) razne gline i peskovi ukazuje na česte promene uslova sedimentacije. Pri takvim genetskim uslovima stvarano je i ležište dijatomita i to najvećim delom u fazi opličavanja jednog dela jezera i njegovog pretvaranja u tresavu koja je dala materijal za stvaranje gornjeg povlatnog dela ugljenog sloja. Tamo gde se uglj javlja kao neposredna povlata dijatomit sadrži retke biljne ostatke i delove ugljenisanih ostataka biljnih korenova, što ukazuje na postepeni prelaz iz sloja dijatomita u ugljeni sloj. Međutim, ima slučajeva naglih promena uslova sedimentacije koje se očituju vrlo oštrm granicom slojeva dijatomita i uglja.

Stvaranje ležišta dijatomita u istočnom delu Kolubarskog basena na prostoru između Baroševca i Rudovaca vezano je za baznu sredinu. Naime, jezerska voda u kojoj su živlele dijatomeje i u kojoj je bilo dijatomejskih sedimenata morala je imati visoku pH vrednost. Takva sredina je ubrzavala rastvaranje silicijuma iz priobalnih dacito-andenzitskih stena usled čega je došlo do obogaćivanja sa SiO_2 , što je povoljno delovalo na razvoj i razmnožavanje dijatomeja. Na taj način su skeleti izumrlih algi dijatomeja dali materijal za stvaranje baroševačkog ležišta dijatomita. Prema rezultatima palinoloških ispitivanja [4] uzetih iz neposredne povlate i podine gornjeg ugljenog sloja, a to znači i podine dijatomita, starost ovog ležišta određena je kao gornje pontska.

Literatura

- [1] NU IHTM, Univerzitet u Beogradu, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Studija: "Eksploatabilnost dijatomejske zemlje u Kolubarskom ugljonom basenu sa aspekta istraživanja i razvoja tehnologija proizvodnje novih proizvoda", Investitor JP Elektroprivreda Srbije, Beograd str. 1-139 (2006).
- [2] A.B. Stiles, University of Delaware, "Catalyst Supports and Supported Catalysts, Theoretical and Applied Concept", Butterworth Publishers, Boston pp. 64-67 (1987).
- [3] V. Knežević, "Ležište dijatomejske zemlje kod Baroševca i njegov ekonomski značaj - Istočni deo Kolubarskog ugljenog basena", Rudarstvo i metalurgija, br. 9, str. 1509-1521 (1968).
- [4] N. Pantić, V. Pantić, "Prethodni rezultati palinoloških istraživanja kolubarskih lignita", Simpozijum o uglju 27. i 28. V 1960. Povremena izdanja Zavoda za geološka i geografska istraživanja, Beograd, str. 166-179 (1963).

Prilog II Tehnološki aspekt hidrogenizacije biljnih ulja

Proizvodnja hidrogenizovanih masti pripada najranijim procesima industrijske katalize. Dva odlučujuća faktora u industrijskoj hidrogenizaciji biljnih ulja su: (a) vreme hidrogenizacije - očvršćavanja (tabela P-II.1), i (b) osobine hidrogenizovanih proizvoda. Sa stanovišta prakse vreme hidrogenizacije treba da bude najkraće moguće i zbog toga mnogobrojna nova rešenja koja se uvode u industriji jestivih ulja imaju za cilj skraćivanje vremena¹, što dovodi do povećane produktivnosti².

Težnja proizvođača je uvek da se sa većom produktivnošću istovremeno poveća i selektivnost procesa, kako bi se podigao kvalitet dobijenih proizvoda i doveo na nivo koji zadovoljava stroge standarde kvaliteta propisane u proizvodnji zdrave hrane. Veća produktivnost ima višestruku korist za proizvođače hidrogenizovanih masti (smanjuje operativne troškove i investiciona ulaganja) i daje odlučujući doprinos u formiranju cene finalnog proizvoda [1]. Produktivnost procesa, kao i selektivnost zavisi od projektnog rešenja reaktorskog uređaja i procesnih uslova (pritisak, temperatura, mešanje, tip katalizatora i dr.) (tabela P-II.2).

| Operacija | Vreme (min) |
|------------------------------------|-------------|
| Punjenje reaktora zagrejanim uljem | 5-7 |
| Vreme očvršćavanja | 40-46 |
| Pražnjenje reaktora | 5-7 |
| Ukupno vreme | 50-60 |

| Parametar | Selektivnost | Produktivnost |
|--------------------|--------------|---------------|
| Visok pritisak | Niska | Visoka |
| Efikasno mešanje | Niska | Visoka |
| Visoka temperatura | Visoka | Visoka |
| Tip katalizatora | Visoka | Visoka |

Izbor parametara procesa prvenstveno zavisi od selektivnosti koja se želi postići u procesu, uzimajući u obzir toplotne efekte - egzotermnost reakcije³, kao i specifičnost trofaznog sistema u kome fenomeni transporta mase i toplote mogu igrati značajnu ulogu (Poglavlja 3.6.1 i 3.6.2).

Principijelno posmatrano, porast temperature, pritiska i koncentracije katalizatora favorizuje brzinu procesa očvršćavanja ulja i skraćuje vreme potrebno za završetak jednog ciklusa (tabela P-II.3). S obzirom da parametri procesa ne deluju u istom smeru

| Parametar | Vreme hidrogenizacije | Koncentracija vodonika na površini katalizatora |
|------------------------------|-----------------------|---|
| Pritisak ↑ | ↓ | ↑ |
| Temperatura ↑ | ↓ | ↓ |
| Koncentracija katalizatora ↑ | ↓ | ↓ |
| Aktivnost katalizatora ↑ | ↓ | ↓ |
| Re-fresh katalizatora ↑ | ↑ | ↓↓ |

^a Syntex

kada se proces odigrava selektivno nastoji se da se održi zahtevana selektivnost. Kako selektivnost može biti ista za različite brzine procesa, cilj proizvođača u industriji ulja je da selektivnost dostigne zahtevanu vrednost pri što je moguće većim brzinama procesa da bi se ostvarila najveća produktivnost procesa.

Porast temperature uzrokovan egzotermnim efektom hidrogenizacije⁴ (instalacija rashladnih uređaja čija bi površina bila veća od 4 - 5 m² t⁻¹ predstavlja problem u industriji, dekompozicija ulja koja se odigrava na

visokim radnim temperaturama), necelishodnost primene pritiska većih od 1 MPa i realna snaga turbinskih mešalica (2 kW t⁻¹) su glavni razlozi za vođenje procesa na umerenim temperaturama i pritiscima, i realno ostvarljivim brzinama mešanja.

II-1. Katalizator

U praktičnom smislu manipulisanje katalizatorom u industriji ulja i masti je važno kod starta procesa i na završetku procesa, u fazi odvajanja katalizatora od hidrogenizovanih proizvoda. Preporučljivo je da vremensko odlaganje između dodavanja katalizatora i starta hidrogenizacije bude minimalno, kako bi se sprečilo trovanje katalizatora zagađivačima s obzirom da se i kod najbolje rafiniranih biljnih ulja javljaju u tragovima u obliku jedinjenja sumpora i fosfora, slobodnih masnih kiselina (pogoršavaju filterabilnost zbog stvaranja niki sapuna), tragova vode (izazivaju hidrolizu i deaktivaciju katalizatora) i dr. (Prilog III). Vrsta i teksturalne karakteristike katalizatora imaju izražen uticaj u fazi odvajanja čvrstog katalizatora od proizvoda hidrogenizacije gde katalizatori na nosačima imaju odlučujuću prednost. Posle izdvajanja iz ulja, korišćeni katalizator se u zavisnosti od stanja ili ponovo vraća u proces ili šalje na preradu. Gubitak katalizatora po ciklusu iznosi 10 - 20 g/t_{ulja}.

II-2. Batch tehnologija

U industrijskoj hidrogenizaciji biljnih ulja primat u svetu ima *batch* tehnologija. Proces hidrogenizacije u industriji (Poglavlje 5.4, slika 5.21) se vodi u šaržnim reaktorima sa mešanjem (slika P-II.1) u kojima se gasoviti reaktant (vodonik) u obliku mehurova uvodi u suspenziju ulja i katalizatora.

Glavni problem u *batch* procesima predstavlja obezbeđenje odgovarajućeg kontakta vodonika i čestica katalizatora u suspenziji, što je uslovljeno slabom rastvorljivošću vodonika u ulju. Da bi učestvovao u reakciji, vodonik mora biti dispergovan u ulju i transportovan do površine katalizatora (Poglavlje 3.6.1, slika 3.4). Od tri otpora⁵ (slika P-II.2) koje gasoviti reaktant mora savladati najsporiji korak koji određuje ukupnu brzinu procesa u *batch* reaktorima predstavlja difuzija vodonika kroz sloj tečnog filma koji okružuje mehur gasovitog reaktanta⁶ [1]. Način na koji se ovi uticaji ispoljavaju može se proceniti na osnovu mehanike fluida.

¹ Kraće vreme hidrogenizacije sa dovoljnom količinom vodonika na površini katalizatora favorizuje zasićivanje dvostruke veze nezasićenih m.k. u odnosu na izomerizaciju u kiseline *trans* konfiguracije [1].

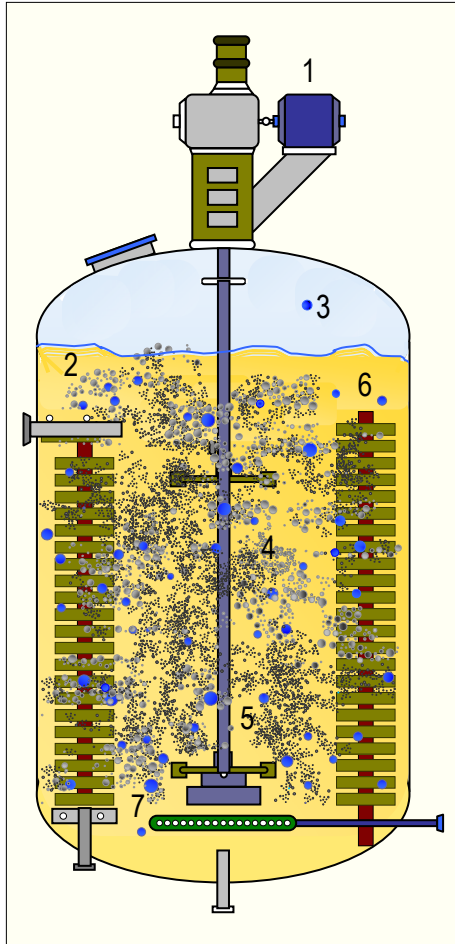
² Produktivnost - količina konvertovanog ulja po jedinici zapremine reaktora u jedinici vremena.

³ Hidrogenizacija biljnih ulja je egzotermni proces koji zahteva dovođenje toplote samo za start procesa a u kasnijoj fazi koristi toplotu koja se oslobađa u procesu, ali istovremeno zahteva intenzivno i precizno hlađenje reakcione mase da bi se održala temperatura na zahtevanoj vrednosti.

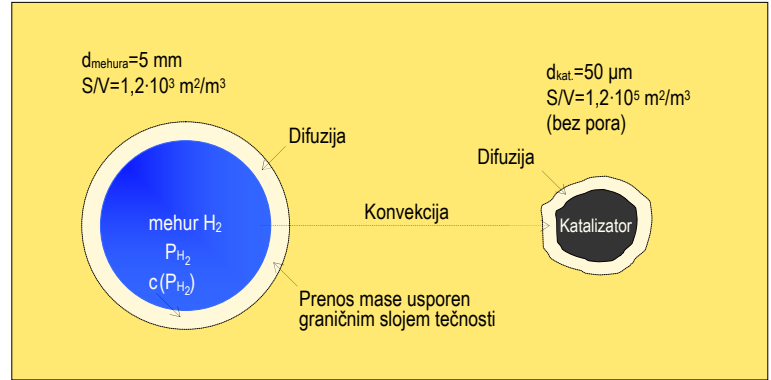
⁴ Toplotni efekat: $1\Delta J_b = 1,7^\circ C$ (teorijski); reakcija: $1\Delta J_b = 36 \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-3}\text{ulja} = 0,8 \text{ Nm}^{-3} \text{ H}_2 \text{ m}^{-3}\text{ulja}$; brzina reakcije: $1 \text{ Jb min}^{-1} = 0,6 \text{ mol H}_2 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Syntex).

⁵ 1. Otpor tečnog filma koji okružuje mehur vodonika; 2. Otpor prenosa mase vodonika kroz sloj ulja; 3. Otpor tečnog filma koji okružuje česticu katalizatora.

⁶ Konvektivni prenos je relativno brz kada je vreme mešanja kratko (za dobro urađeno tehničko rešenje mešača); difuzija kroz granični sloj oko čestica katalizatora ne predstavlja ograničavajući korak s obzirom na mali prečnik čestica i mnogostruko veću specifičnu površinu katalizatora u poređenju sa površinom mehura gasovitog reaktanta; minimalne vrednosti Sherwoodovog broja: $Sh_{min} = 2$ dovoljne su da se prenos mase odigrava bez većih smetnji.



Slika P-II.1. Industrijski "batch" reaktor:
1-pokretač turbine; 2-biljno ulje; 3-vodonik;
4-čestice katalizatora; 5-turbina sa lopaticama;
6-grejne i rashladne cevi; 7-distributer gasa.



Slika P-II.2. Mehanizam prenosa mase vodonika za vreme hidrogenizacije [1].

Jednačina koja određuje brzinu apsorpcije vodonika u biljnom ulju može se prikazati izrazom:

$$\dot{m} = k_L A \cdot (c_{H_2,max} - c_{H_2}) \quad (P-II.1)$$

gde su:

$c_{H_2,max}$ - zasićenost - rastvorljivost vodonika u ulju (proporcionalna pritisku p ; određena sa $k_L A$ i $k_r J_b$) (slika P-II.3a);

c_{H_2} - koncentracija rastvorenog vodonika;

k_L - koeficijent prenosa mase (određen fizičkim svojstvima sistema gas-tečno, G-L) (slika P-II.3b);

A - međufazna površina G-L koja se može predstaviti izrazom:

$$A = 6 \epsilon_{gas} / d_{3,2} \quad (P-II.2)$$

gde su:

ϵ_{gas} - frakcija gasa uobičajene vrednosti između 0,05 i 0,15;

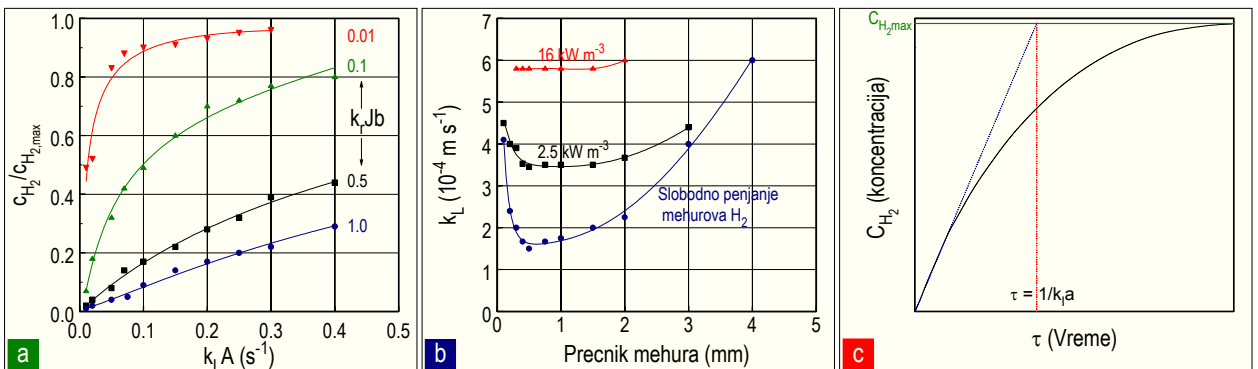
$d_{3,2}$ - Sauter-ov srednji prečnik mehurova broj $i()$

Najvažniji parametar za inženjersko projektovanje procesa predstavlja $k_L A$

(slika P-II.3c). Kontrolni parametar $k_L A$ zavisi od tipa reaktorskog uređaja sa mešanjem i prikazuje se izrazom:

$$k_L A = B \cdot \left(\frac{P}{V} \right)^x \cdot v_{sg}^y \quad (P-II.2)$$

gde su: $\frac{P}{V}$ - mehanička snaga po jedinici zapremine tečnosti (snaga mešanja); v_{sg} - površinska brzina gasa i B - tip reaktora.

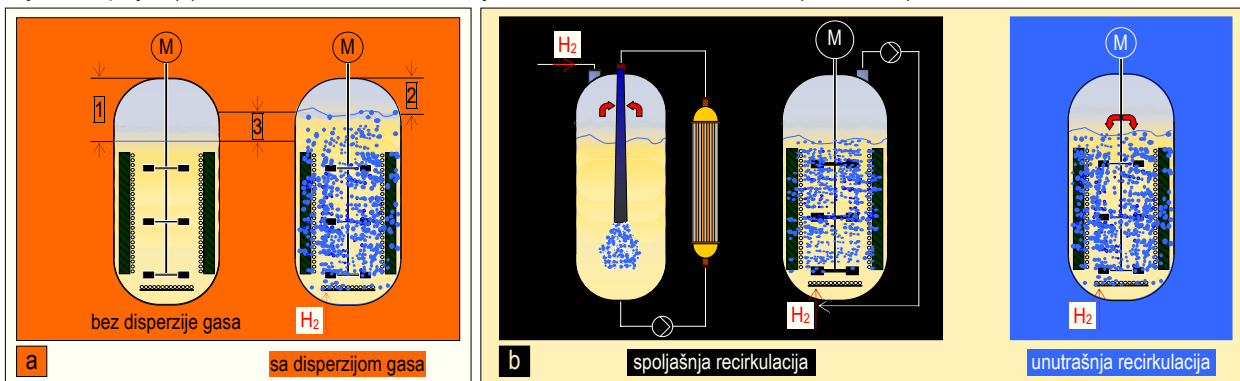


Slika P-II.3. a) Stepennost zasićenosti H₂ vs $k_L A$ i $k_r J_b$; b) Koeficijent prenosa mase k_L vs Prečnik mehurova; c) Koncentracija H₂ vs Vreme (brzina apsorpcije H₂ u ulju - reakcija prvog reda, Syntex).

U *batch* autoklavima $k_L A$ se prikazuje u obliku: $k_L A = (k_L A)_{dno} + (k_L A)_{vrh}$ budući da njegova vrednost zavisi od doprinosa $(k_L A)_{dno}$ (određen disperzijom gasa kroz distributer i zavisi od pritiska u sistemu) i doprinosa $(k_L A)_{vrh}$ (određen disperzijom gasa sa vrha reaktora) (slika P-II.3). Kada se proces odigrava u uslovima u kojima ograničenja prenosa mase predstavljaju glavni otpor odigravanju procesa, bilo koje povećanje inženjerskog faktora - $k_L A$ ima pozitivan efekat na skraćivanje vremena očvršćavanja ulja. Štaviše, kod poboljšanih hidrogenatora sa većom koncentracijom rastvorenog vodonika podesno projektovan $k_L A$ može produžiti upotrebu katalizatora na više reaktorskih ciklusa.

II-2.1. Tehnika hidrogenizovanja

U *batch* reaktorima se koriste dva različita postupka za dispergovanje vodonika: (1) recirkulacija - gde se kretanje H_2 vrši dejstvom spolja i (2) *dead-end* - u kome se kretanje H_2 vrši samo radom mešalice (slika P-II.4).



Slika P-II.4. **a** Zaprmina dispergovanog gasa vs slobodna zapremina vrha reaktora: 1) slobodna zapremina bez disperzije gasa; 2) slobodna zapremina sa disperzijom gasa; 3) zapremina dispergovanog gasa; **b** Konvencionalni *batch* reaktori sa recirkulacijom i bez recirkulacije H_2 .

U tehničkom pogledu jednostavnija *dead-end* unutrašnja recirkulacija zahteva da stepen mešanja bude veliki kako bi se vodonik dobro dispergovao u masi ulja, što može dovesti do razbijanja čestica katalizatora i time pogoršati njegove kako katalitičke, tako i filterabilne osobine. Gasoviti proizvodi koji se stvaraju u procesu zadržavaju se u hidrogenizovanom proizvodu i posle odvajanja vodonika od suspenzije, pogoršavajući tako kvalitet dobijenih proizvoda. Ovi nedostaci *dead-end* postupka izbegavaju se u postupcima koji koriste spoljnu recirkulaciju vodonika. Isparljivi proizvodi se kontinualno iznose sa vodonikom iz reaktora i izdvajaju, dok se apsorbovani vodonik u toku procesa stalno nadoknađuje ubacivanjem svežeg gasa.

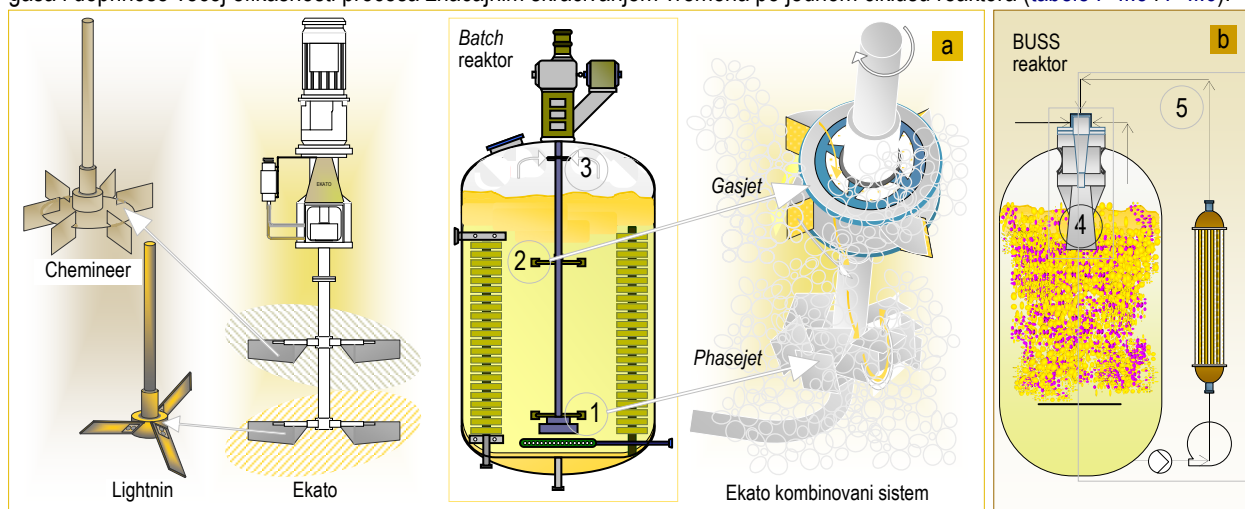
Različiti tipovi reaktora nalaze primenu za industrijsko hidrogenizovanje biljnih ulja (tabela P-II.4).

Tabela P-II.4. Tipovi reaktorskih uređaja^a

| Tip | Izgled | Prednost | Nedostatak |
|--|---|---|---|
| Reaktor sa mešanjem i bez recirkulacije suspenzije i recirkulacije vodonika <i>Dead-end reaktor</i> | Industrijski najčešće korišćeni reaktor prikazan je na slici P-II.1 | Kompaktan dizajn bez spoljašnje opreme | Ograničava produktivnost; ne daje najveći stepen efikasnosti; funkcija reaktora veoma mnogo zavisi od nivoa tečnog ulja u njemu |
| Reaktor sa mešanjem i spoljašnjom recirkulacijom vodonika <i>Gas loop reaktor</i> | Shematski prikaz reaktorskog uređaja dat je na slici P-II.4b | Podesan za <i>dead-end</i> operacije (dobra recirkulacije gasa) | Spoljašnja petlja zahteva više postora; veća investiciona ulaganja; kompresor za vodonik je problem za sigurnost i održavanje |
| Reaktor sa spoljašnjom recirkulacijom suspenzije - BUSS <i>Liquid loop reaktor</i> | Shematski prikaz reaktorskog uređaja dat je na slici P-II.5b | Velika površina za razmenu toplote. Podesan za <i>dead-end</i> operacije (dobra recirkulacija gasa) | Skup, zahteva spoljašnju opremu i dodatni prostor sa nivoima (prizemlje i sprat); potpuna potrošnja vodonika-petlja; ubrzano starenje i zagađivanje katalizatora; stvaranje sporednih proizvoda i dr. |

^a Ako su karakteristike biljnog ulja i katalizatora varijabilne tada je potrebno reaktorski uređaj podesiti na sasvim specijalne uslove koji daju optimalne rezultate ili obezbediti jedan uređaj koji može da se koristi višenamenski.

Kontakt vodonik-ulje moguće je značajno poboljšati propuštanjem gasa sa manjim mehurovima kroz reaktor. Na smanjenje srednjeg prečnika mehurova može se uticati boljom disperzijom gasa koja se postiže posebnim dizajnom turbine⁷ (slika P-II.5a) kao i savremenim tehnološkim rešenjima reaktorskih uređaja (slika P-II.5b), koja obezbeđuju bolju raspodelu dispergovanog gasa i doprinose većoj efikasnosti procesa značajnim skraćivanjem vremena po jednom ciklusu reaktora (tabele P-II.5 i P-II.6).



Slika P-II.5. *Batch* reaktor sa turbinama i BUSS reaktor sa spoljašnjom recirkulacijom suspenzije (*loop*): 1-primarni disperzer; 2-sekundarni disperzer; 3-unutrašnja recirkulacija; 4-Venturi ejektor; 5-spoljna recirkulacija.

⁷ Ekato's self inducing gas dispersion; Chemineer's curved blade impeller; Lightnin upward axial pumping impeller; Praxair's Advanced Gas Dispersion.

| Uređaj | k_LA srednja vrednost | Vreme hidrogenizacije (min) |
|-----------|-------------------------|-----------------------------|
| Rushton | 0,08 | 82 |
| Chemineer | 0,11 | 63 |
| Lightnin | 0,13 | 59 |
| Praxair | 0,15 | 56 |
| Ekato | 0,15 | 56 |
| Buss | 0,30 | 42 |

$k_LA = (k_LA)_{\text{dno reaktora}} + (k_LA)_{\text{vrh reaktora}}$

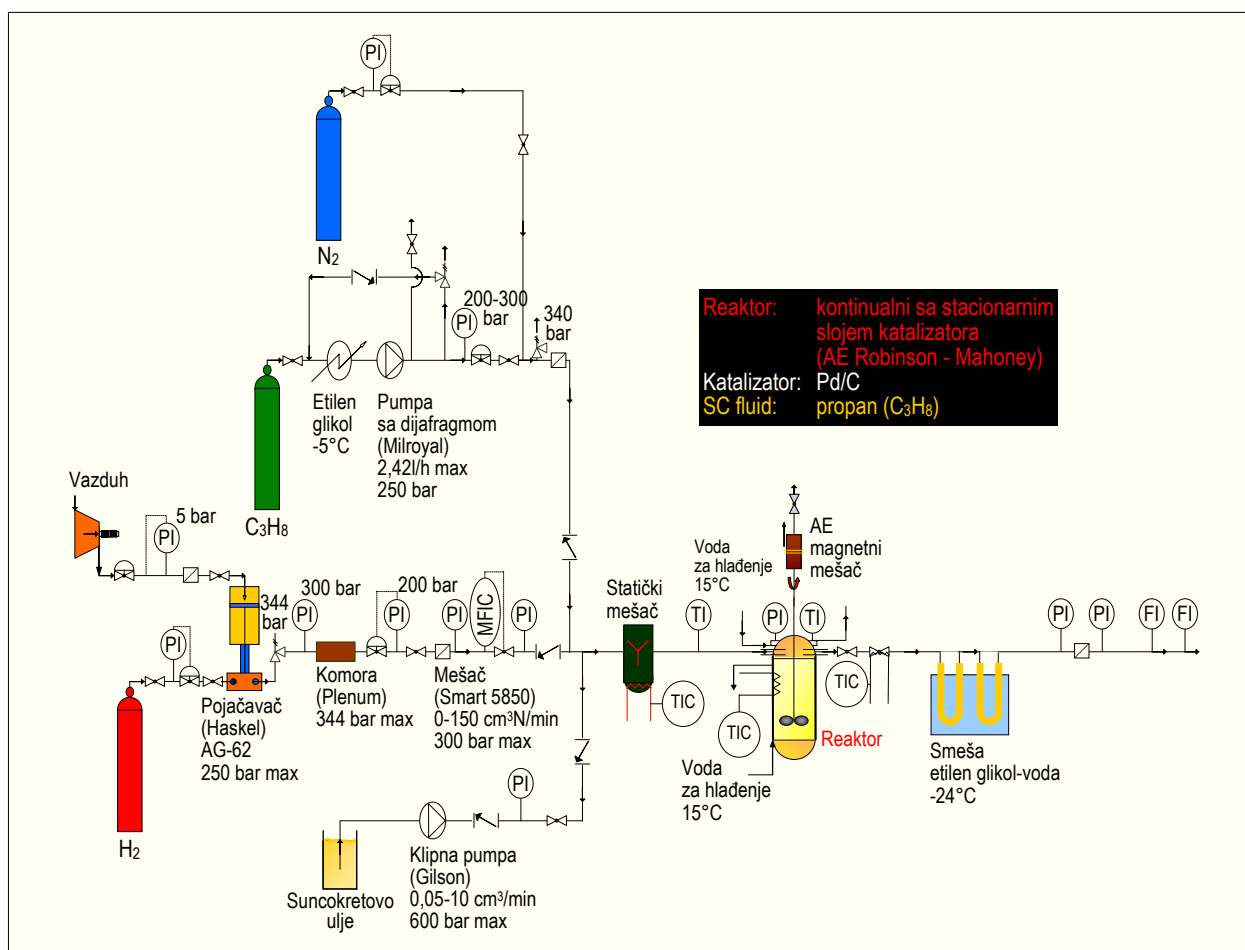
| Uređaj | k_LA srednja vrednost | Vreme hidrogenizacije (min) |
|-----------|-------------------------|-----------------------------|
| Rushton | 0,04 | 191 |
| Chemineer | 0,05 | 168 |
| Lightnin | 0,08 | 136 |
| Praxair | 0,15 | 116 |
| Ekato | 0,15 | 116 |
| Buss | 0,30 | 96 |

$k_LA = (k_LA)_{\text{dno reaktora}} + (k_LA)_{\text{vrh reaktora}}$

II-3. Savremena tehnološka rešenja

Kao i kod ostalih tehnoloških procesa industrije jestivih ulja (beljenje, deodorizacija, fracionisanje, interesterifikacija), tako i u razvoju tehnologije hidrogenizacije ulja postoji tendencija na prelazak sa diskontinualnog (*batch* tehnologija) na kontinualan način rada. Ovakav način rada najčešće se ostvaruje odigravanjem procesa u protočnim reaktorskim uređajima sa stacioniranim slojem katalizatora (*fixed-bed*). Iako je ova tehnologija skuplja (tehnološka rešenja zahtevaju složenije projektovanje postrojenja), njen razvoj je poslednjih godina u velikoj ekspanziji i smatra se da će u bliskoj budućnosti biti najzastupljenija tehnologija za industrijsku proizvodnju hidrogenizovanih ulja [3].

Veliko interesovanje javlja se poslednjih godina za SC (engl. *Super Critical*) hidrogenizacije jestivih ulja (slika P-II.6) [4-7], estara masnih kiselina [8, 9] i oleohemikalija [10, 11]. Najvažnije prednosti koje pruža SC tehnologija su: (1) svodenje klasičnih trofaznih sistema na jednofazne; (2) velike brzine reakcija hidrogenizacije⁸ i manje nastajanje sporednih proizvoda izomerizacije u reaktorskim uređajima sa stacionarnim slojem katalizatora u jednofaznom okruženju; (3) mogućnost podešavanja radnih uslova (temperature, pritiska i molskog odnosa vodonik/ulje) sa selektivnim usmeravanjem reakcionog sistema prema zahtevanoj raspodeli proizvoda; (4) fleksibilnost tehnologije koja dozvoljava kuplovanje sa drugim procesima kao što je kataliza lipazama⁹ (enzimska modifikacija ulja); i (5) izvodljivost kontinualne hidrogenizacije ulja ekološkom - *green* tehnologijom¹⁰.



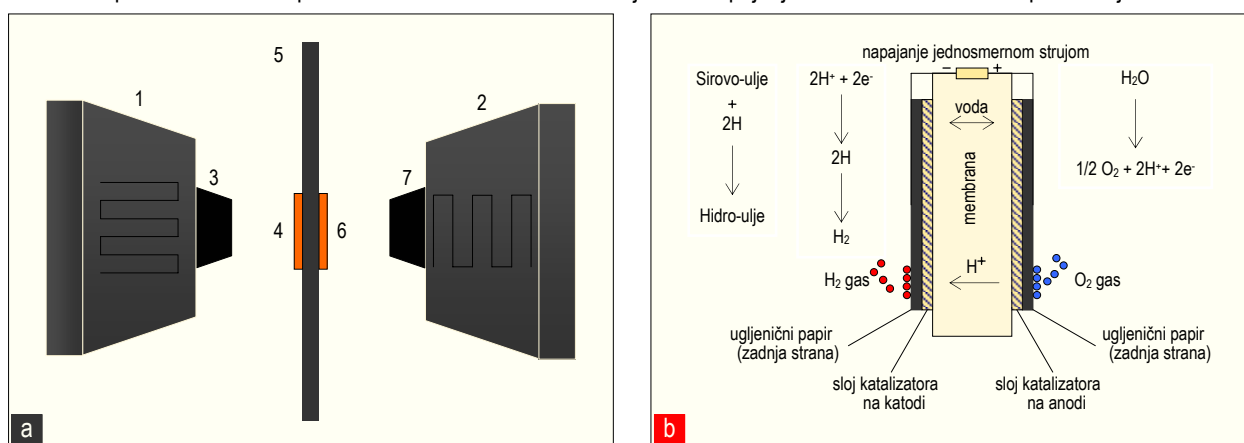
Slika P-II.6. Tehnološka šema jednofazne hidrogenizacije jestivog ulja u kontinualnom reaktoru [7].

⁸ Velike brzine reakcija omogućava veća koncentracija vodonika na spoljašnjoj površini katalizatora u poređenju sa klasičnim slučajem reakcije dva reaktanta u dve različite faze (gasoviti vodonik i tečno ulje).

⁹ Lipaza - enzim koji katalizuje varenje masti.

Elektrokatalitičke hidrogenizacije¹¹ jestivih biljnih ulja na nivou probnih uređaja primenjuju se poslednjih desetak godina [12]. Ovakvi procesi parcijalne i potpune hidrogenizacije jestivih biljnih ulja, mononezasićenih m.k. ili smeša nezasićenih m.k. sa različitim stepenom zasićenosti mogu se odigravati u *batch* reaktorima ili kontinualnim, manje složenim, i jeftinijim od drugih koji se koriste u procesima hidrogenizacije [13]. U najranijoj fazi primene tehnološka rešenja reaktora uključivala su uglavnom *fixed-bed* reaktore sa pakovanim slojem katalizatora na bazi skupocenih plemenitih metala. Reakcione sheme sa ovakvim reaktorima zahtevale su značajne količine katalizatora koji se u procesu troši, što je imalo negativne posledice na ekonomsku isplativost procesa i svakako na efikasnost ovakvih uređaja, s obzirom da je brzina reakcije hidrogenizacije znatno opadala sa vremenom. Ozbiljne nedostatke ovakve tehnologije predstavljaju: (a) kontakt ulja sa organskim rastvaračima i elektrolitičkim solima; (b) mala gustina radne struje (0,010 - 0,020 A cm⁻²); i (c) visoki anodno-katodni napon.

Novu generaciju reaktora za elektrokatalitičke hidrogenizacije biljnih ulja predstavljaju SPE¹² reaktori (slika P-II.7) velike fleksibilnosti [14-16] koji rade na principu sličnom H₂/O₂ gorivim ćelijama (slika P-II.7b). Katoda koja se koristi u reakciji kao katalizator je velike specifične površine, katalitički materijal može biti metal sa malim nadnaponom prema vodoniku (Raney nikl), legura (Raney nikl-molibden) ili čvrst provodnik koji sadrži plemeniti metal (prevlaka Pd na grafitnom prahu). Vodonik se generiše na površini katalizatora elektrohemijom redukcijom protona ili vode iz okolnog tečnog medijuma (elektrolit). Stvoreni vodonik reaguje sa nezasićenim m.k. obrazujući zasićene ili delimično zasićene hidrogenizovane proizvode. S obzirom da se vodonik generiše *in situ* na površini katalizatora propuštanjem struje kroz katalitičku katodu ne zahtevaju se visoke radne temperature¹³ i pritisci. Ključni element SPE reaktora čini elektroda sa katjon propustljivom membranom sastavljena od anodnih i katodnih katalitičkih prahova u obliku ispresaka tankih filmova. Tačni medijum za napajanje anode i izvor vodonika predstavlja voda.



Slika P-II.7. a) Shematski prikaz SPE reaktora [14]: 1, 2-blokovi reaktora; 3-prevlaka na zadnjoj strani katode propustljiva za gas i ulje; 4-tanak sloj katalizatora na katodi; 5-membrana za razmenu katjona; 6-tanak sloj katalizatora na anodi; 7-prevlaka na zadnjoj strani anode propustljiva za gas i vodu; b) Elektrolička hidrogenizacija - princip rada SPE reaktora.

Prednosti elektrolitičke hidrogenizacije su: (1) veća efikasnost vodonika i katalizatora (manja količina katalizatora potrebna za katalitičko punjenje reaktora); (2) smanjena opasnost od eksplozije usled manjeg prisustva slobodnog gasovitog vodonika; (3) koncentracija vodonika na površini metalnog katalizatora može se konrolisati podešavanjem struje ili električnog potencijala; (4) niže radne temperature omogućavaju da sa nepoželjne reakcije izomerizacije minimiziraju, spreči termička degradacija ulja i štetne reakcije oksidacije; i (5) korozija metalnog katalizatora je manja što smanjuje ili potpuno otklanja mogućnost zagađivanja hidrogenizovanih proizvoda jonima korišćenih metala.

Interesantno je rešenje kontinualne hidrogenizacije sa ultrazvukom [17] uvedeno 80-tih g. koje je tada smatrano tehnologijom budućnosti jer se sa istim postignutim kvalitetom proizvoda mogla značajno povećati brzina reakcije. Povećanje jačine ultrazvuka (20 kHz, 550 W) povećava brzinu hidrogenizacije (slično povećanju pritiska vodonika i količine katalizatora). Prednosti ove tehnologije su: (a) povećana disperzija vodonika; (b) bolji kontakt katalizatora i vodonika; i (c) viši lokalni pritisci i temperature.

Primenjena tehnologija u značajnoj meri utiče na kvalitet hidrogenizovanih proizvoda. Kako su tehnologije i aparativno različite a promena nije jednostavna, to se opredeljenje napravljeno u izboru tehnologije uvek odnosi i na kvalitet krajnjih proizvoda. Razlike nastale upotrebom različitih tehnologija hidrogenizovanja odražavaju se na sastav proizvoda (tabela P-II.7 i slika P-II.8).

Različiti sastav i različita fizička svojstva hidrogenizovanih proizvoda (tabela P-II.7), kao posledica primene različitih tehnologija,

rezultat su razlika u principu rada, kao i projektnim rešenjima reaktorskih uređaja, različitih procesnih uslova koje diktira primenjena tehnologija i izbora katalizatora sa optimalnim karakteristikama za datu tehnologiju. Uvođenje novih tehnologija omogućava poboljšanje kvaliteta proizvoda koji će biti u skladu sa najvišim standardima, dovodeći do poboljšane čovekove ishrane, naročito u njenom zdravstvenom i ekološkom aspektu [18].

Tabela P-II.7. *Trans* izomeri i tačka kapanja masti u području 90<Jb<95 -poređenje Pd-black i komercijalnog Ni katalizatora-

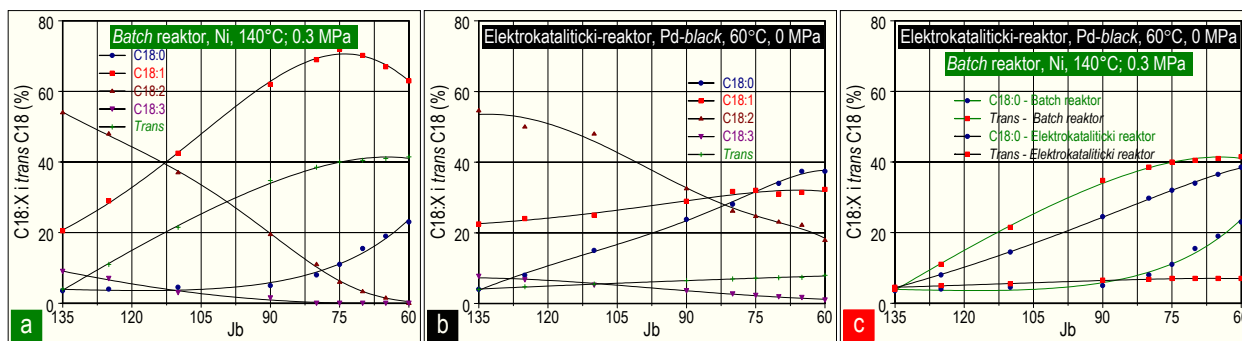
| Katalizator | Jodni broj | <i>Trans</i> izomeri (%) | Tačka kapanja masti (°C) (tačka topljenja podmaziva) |
|-------------|------------|--------------------------|--|
| Ni | 94 | 35,0 | 22,3 |
| Pd | 90 | 6,5 | 56,9 |

¹⁰ Green Context uključuje nove puteve SC hidrogenizacije biljnih ulja upotrebom ekološki benignih rastvarača (superkritični CO₂), enzima lipaze i katalizatora za hidrogenizaciju oslobođenog od hroma.

¹¹ Izraz elektrokatalitička hidrogenizacija (redukcija) se odnosi na reakcije koje se odigravaju na katalizatorima sa visokom razvijenom specifičnom površinom i visokom provodljivošću, a koristi se u procesu kao katoda, dok se izraz elektrohemijaska hidrogenizacija (redukcija) odnosi na hidrogenizacije koje se odvijaju posredstvom provodnih čvrstih materijala male specifične površine koji imaju slaba katalitička svojstva ili ih uopšte nemaju.

¹² SPE skraćeni naziv engl. izraza Solid Polymer Electrolyte.

¹³ Radne temperature se nalaze u području 15-75°C, najčešće između 25 i 60°C i značajno su niže od temperatura koje se koriste u komercijalnim katalitičkim hidrogenizacijama (150-225°C).

Slika P-II.8. Parcijalna hidrogenizacija sojinog ulja: sadržaj masnih kiselina i *trans* izomera

- a** Batch reaktor - Ni;
b Elektrokatalitički reaktor - Pd black;
c Batch-Ni vs Pintauro-Pd black

II-4. Osobine hidrogenizovanih ulja

Razlike u sastavu TAG prisutnih u prirodnim uljima (raspodela masnih kiselina u svakom molekulu TAG, maseni udeo i vrsta masne kiseline) koja se podvrgavaju hidrogenizaciji (različiti katalizatori i procesni uslovi) pokazuju veliki uticaj na karakteristike hidrogenizovanih ulja. Hidrogenizacijom biljnih ulja dobijaju se masti koje imaju različitu konzistenciju¹⁴, tačku topljenja i plastična svojstva¹⁵.

Masti dobijene hidrogenizacijom biljnih ulja imaju široku primenu u prehrambenoj industriji jer obuhvataju veliki broj ulja različitog hemijskog sastava i fizičkih osobina, odnosno različitog tehnološkog kvaliteta. Suština hidrogenizovanja ulja je u dobijanju biljnih masti poboljšanog kvaliteta kako u boljoj održivosti, tako i u njihovoj prilagođenosti za primenu u određene namene. Mada se masti dobijene hidrogenizacijom ulja mogu klasifikovati u nekoliko različitih grupacija u zavisnosti od primenjenog kriterijuma (sastav TAG, fizičke osobine, način dobijanja, namena), DGF (Die Hydrierung von Fetten) [19] je pokušao da grupiše masti imajući u vidu različite vrste hidrogenizovanih masti i njihovu različitu namenu (tabela P-II.8).

Tabela P-II.8. Masti u ishrani [19]^a

| Grupa | Mast | Stepen hidrogenizacije (%) | Tačka topljenja (°C) | SFC | | Trans izomeri (%) |
|-------|----------------------|----------------------------|----------------------|--------|-------|-------------------|
| | | | | 20°C | 30°C | |
| I | Polutečna | 15-30 | <20 | 0-5 | 0 | 10-30 |
| II | Meka mast | 30-50 | 24-36 | 40-60 | 5-20 | 30-65 |
| III | Tvrda mast | 20-65 | 42-44 | 50-80 | 30-60 | 10-50 |
| IV | ² VH mast | 90-100 | 30-70 | 90-100 | 5-90 | 1-10 |

^a Dobijene hidrogenizacijom biljnih ulja; ²VH - visoko hidrogenizovana mast

Namenske polutečne i meke masti su osnovna sirovina u proizvodima pekarske industrije i peciva, i konditorskim proizvodima gde se primenjuju šorteninzi. Optimalni efekti se dobijaju pripremanjem specijalnih smeša sa aditivima koje se koriste za strogo definisanu namenu. Od njih se zahteva široki spektar funkcionalnih osobina u zavisnosti od namene. Meke masti se koriste kao masti za prženje, tvrde masti se primenjuju u proizvodnji stonih margarina, dok se visoko-hidrogenizovane masti koriste za optimizaciju sastava novih tipova margarina i šorteninga sa smanjenim sadržajem *trans* izomera.

II-5. Efekat hidrogenizacije na fizičke osobine ulja

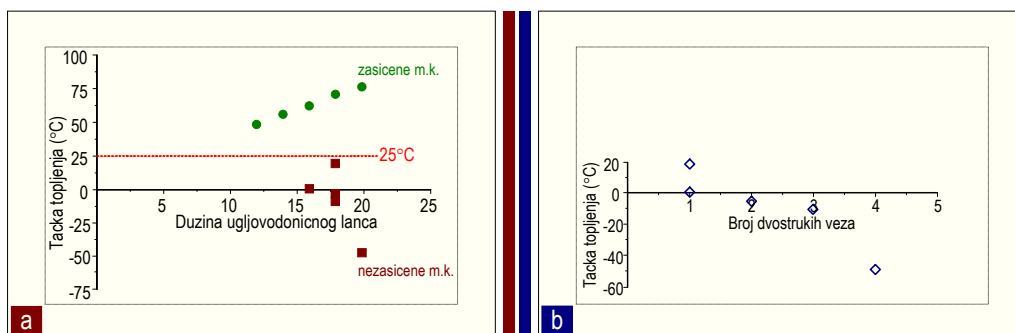
Cilj hidrogenizacije jestivih biljnih ulja je tehnološka transformacija tečnih ulja u čvrste masti što se ispoljava promenom njihovih fizičkih svojstava, pre svega povećanjem tačke topljenja¹⁶. Teorijski postoji neograničeni broj mogućih stepena hidrogenizacije biljnih ulja između nehidrogenizovanog i potpuno hidrogenizovanog ulja. Sadašnje tehnološke mogućnosti dozvoljavaju da se pogodnim izborom katalizatora i uslova vođenja procesa mogu u veoma širokom intervalu menjati tačke topljenja molekula masnih kiselina u biljnim uljima (slika P-II.9) i dobijati hidrogenizovane masti sa zahtevanim tačkama topljenja. Parcijalno hidrogenizovana ulja daju masti sa tačkom topljenja koja je određena stepenom hidrogenizacije, dok potpuno hidrogenizovana ulja daju masti koje imaju tačke topljenja u zavisnosti od prirode korišćenog ulja (tabela P-II.9).

Rast tačke topljenja u velikoj meri zavisi od selektivnosti reakcije koja je odgovorna za količinu nastalih zasićenih masnih kiselina i *trans* izomera koji u velikoj meri utiču na kvalitet krajnjeg proizvoda.

¹⁴ Konzistencija masti kojom se definiše stepen čvrstoće masti je rezultanta fizičkih svojstava triacilglicerola (TAG) u sastavu masti. Konzistencija je istovremeno vezana za stepen nezasićenosti; ukoliko mast sadrži više nezasićenih masnih kiselina utoliko je mekša.

¹⁵ Plastična svojstva masti diktiraju dva parametra: (1) odnos čvrste i tečne faze u određenom intervalu temperature; i (2) oblik kristala čvrste faze. Ujednačeni odnos čvrsta-tečna faza u većem temperaturnom intervalu daje masti veće plastičnosti. Manji i ujednačeni kristali masti povećavaju temperaturni interval u kojem mast ima podjednak odnos faze čvrsto-tečno, što ima uticaja na plastična svojstva masti.

¹⁶ Efekti hidrogenizacije nisu samo u dobijanju viših tački topljenja, već i blago hidrogenizovanje ulja može pokazati pozitivne efekte. Tako se kod sojinog ulja sa blagim hidrogenizovanjem gubi ukus po semenu a ako se jodni broj spusti na ≈ 90 tada se praktično potpuno ukloni linolenska kiselina i poveća oksidaciona stabilnost, sposobnost skladištenja, kao i stabilnost u uslovima prženja (termostabilnost). Masti se tope kao amorfne materije, prvo omekšavaju a zatim brže ili sporije prelaze u tečno stanje. Neke masti ostaju gotovo čvrste do tačke topljenja, dok se druge postepeno otapaju. Tačka topljenja masti je niža što je veći jodni broj masti, odnosno što mast sadrži više ostataka nezasićenih masnih kiselina. Kada se podiže tačka topljenja, tada se istovremeno podiže i sadržaj čvrste faze na temperaturama koje leže nekoliko stepeni ispod tačke topljenja. Usled toga sadržaj čvrste faze kod nižih temperatura opada, što ima veliki uticaj na promenu osobina masti u određenim temperaturnim intervalima.



Slika P-II.9. a) Tačka topljenja vs dužina CH lanca; b) Tačka topljenja vs broj dvostrukih veza

Tabela P-II.9. Tačka topljenja i jodni broj nehidrogenizovanih i potpuno hidrogenizovanih ulja/masti

| Tip ulja/masti | Nehidrogenizovano ulje | | Potpuno hidrogenizovana mast | |
|----------------|------------------------|------------|------------------------------|------------|
| | Tačka topljenja (°C) | Jodni broj | Tačka topljenja (°C) | Jodni broj |
| Repica | 5 | 97-105 | 68-70 | 1-2 |
| Suncokret | -18 | 125-135 | 70-72 | 1 |
| Soja | -12 | 125-140 | 68-70 | <1 |
| Pamuk | 0 | 100-115 | 65-70 | 1-3 |
| Kokos | 20-24 | 8-10 | 33-35 | <1 |
| Palma | 30-38 | 44-58 | 37-39 | <1 |

II-6. Kontrola procesa hidrogenizacije jestivih biljnih ulja

Kod proizvodnje jedne količine masti bitno je da se hidrogenizacija može prekinuti u određenom momentu pre kraja i odrediti konzistencija ulja, analizom pre završetka hidrogenizovane šarže. Posle određivanja završne tačke za određenu količinu ulja i za određeni katalizator, hidrogenizacija sledeće šarže može se kontrolisati na zadovoljavajući način pomoću količine utrošenog vodonika ili pomoću indeksa refrakcije - I_{ref} .¹⁷ [20-22], dok se odstupanja mogu svesti na promene u samom ulju ili katalizatoru.

Iako se različite šarže ulja hidrogenizuju pod istim uslovima (isti Jb), neizbežna je stalna promena njihovog sastava i osobina. Zbog toga je bolje kontrolisati hidrogenizaciju jestivih ulja pomoću njihovih fizičkih karakteristika nego količinom absorbovanog vodonika. U praksi je običaj da se uslovi hidrogenizacije podešavaju tako da se dobije zahtevana ravnoteža između stvaranja zasićenih m.k. i *trans* m.k., a proces se odvija sve do postizanja ujednačene konzistencije kod svih šarži na temperaturi okoline (20-27°C). Problem kontrole hidrogenizacije je manje komplikovan ukoliko se više šarži hidrogenizovane masti meša da bi se dobio određeni proizvod, ili ako se određeni broj šarži reaktora može pomešati da se dobije određena količina proizvoda. Hidrogenizacijom se I_{ref} ulja smanjuje i budući da se lako i brzo određuje često se upotrebljava za monitoring procesa i određivanje završne tačke hidrogenizacije¹⁸ (slika P-II.10).

Ipak, mora se imati na umu da određivanje Jb ukoliko bude izvedeno brzom metodom daje rezultate koji bolje pokazuju tok hidrogenizacije. Od raznih analitičkih metoda [23-25] koje se koriste za određivanje Jb najširu primenu ima Wijs metoda [26].

Po pravilu odnos između jednog broja i indeksa refrakcije u velikoj meri zavisi od prosečne molekulske težine TAG. Ovaj odnos je približno isti kod mnogih ulja kao što su npr. sojino, suncokretovo, kukuruzno, pamukovo i dr., i može se predstaviti izrazom:

$$1\Delta Jb = +1,2 \cdot I_{ref}^{10,000} \quad (P-II.3)$$

Mora se naglasiti da izuzetaka ima i to su ulja iz grupe eruka kiseline koja imaju veliku molekulska masu, kao i ulja iz grupe laurinske kiseline za koja je svojstvena mala molekulska masa (odnos Jb/I_{ref} bitno se razlikuje). Iako zavisnost jednog broja i indeksa refrakcije nije dovoljno definisana kod pojedinih biljnih ulja, kada se proces hidrogenizacije ulja odigrava pod nepromenjenim uslovima, indeks refrakcije (I_{ref}) može biti pouzdan za određivanje stepena hidrogenizacije ulja, pri čemu je tačnost određivanja u granicama od jedne do dve jedinice jednog broja ili manjim [27].

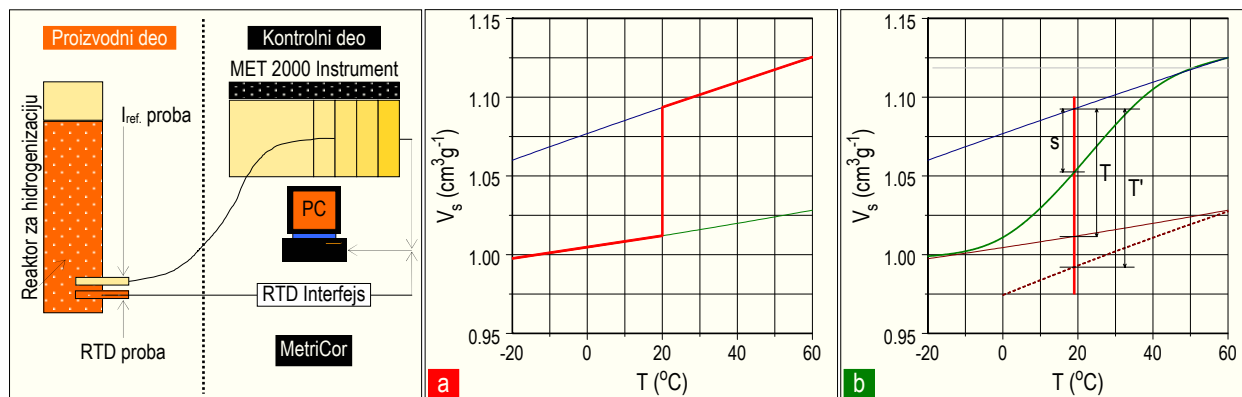
II-6.1. Uticaj hidrogenizacije na topljenje, konzistenciju i indeks čvrstih TAG

Hidrogenizovana daju masti koje se tope kao amorfne materije, tako što prvo omekšavaju, a zatim brže ili sporije prelaze u tečno stanje, pri čemu povećavaju zapreminu (koeficijent širenja čvrstih TAG $\approx 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; koeficijent širenja tečnih TAG $\approx 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

¹⁷ Ulja imaju specifičan indeks refrakcije na određenoj temperaturi. Ova fizička osobina ukazuje na identitet ulja s obzirom da zavisi od stepena nezasićenosti, odnosa *cis/trans* izomera masnih kiselina i stepena oksidacije ulja. Određivanje indeksa refrakcije ima veliki praktični značaj u procesima hidrogenizacije ulja jer daje potpuniju sliku o promeni fizičkih svojstava hidrogenizovanog ulja. Pri smanjivanju broja nezasićenih veza, odnosno *cis/trans* izomerizaciji, dolazi do smanjenja indeksa refrakcije i do povećanja tačke topljenja. Iz tih razloga, određivanje indeksa refrakcije je pogodna, pouzdana i veoma brza metoda za praćenje procesa hidrogenizacije. Uobičajena temperatura za određivanje I_{ref} je 40°C. Ukoliko ulje ili mast nisu potpuno otopljeni na toj temperaturi merenje se vrši na višim temperaturama 60-70°C.

¹⁸ Grafički metod praćenja vremena hidrogenizacije u zavisnosti od indeksa refrakcije, kao opšteg pokazatelja toka reakcije korišćen je u prošlosti kao najbolji način za određivanje tačke završetka hidrogenizacije. Kada se postigne željeni stepen reakcije, brzom metodom određuje se Jb (AOCS, Cd 1-25), a na osnovu njega tačan položaj na krivoj. Istovremeno se određuju SFI, SFC, tačka očvršćavanja i druge zahtevane karakteristike. Na osnovu odnosa dve od navedenih karakteristika ekstrapolacijom se određuje za koliko je još potrebno smanjiti Jb da bi se kritična karakteristika dovela na zahtevanu vrednost. Zahtevano smanjenje Jb se postiže produžavanjem vremena hidrogenizacije za vrednost određenu iz dijagrama: vreme hidrogenizacije vs Jb. Kraj reakcije se može tačnije odrediti što je uzorak uzet bliže završetku hidrogenizacije, odnosno što je manja ekstrapolacija tačke završetka.

Ulja se sastoje od čvrste i tečne faze u stabilnom odnosu na datoj temperaturi. Ukoliko je udeo čvrste faze¹⁹ veći, ulje ima čvršću konzistenciju. Hidrogenizovano ulje ima specifična svojstva koja se odnose na konzistenciju. Za ocenjivanje konzistencije hidrogenizovanih ulja indeks čvrstih masti (SFI) je postao najrašireniji, iako je to samo empirijska metoda kojom se određuje procenat čvrstih materija u šorteninima i margarinskim uljima na različitim temperaturama (AOCS Cd 10-57)²⁰. Ako se meri povećanje zapremine određene količine ulja u zavisnosti od porasta temperature (slika P-II.11, dilatometrijska metoda za određivanje sadržaja čvrstih TAG) mogu se dobiti bliži podaci o fizičkim karakteristikama hidrogenizovanih ulja koje su veoma važne za pripremu šorteninga i margarina²¹.



Slika P-II.10. Instalacija za I_{ref} merenje [27] (MetriCor).

Slika P-II.11. Specifična zapremina vs temperatura (merenje SFI):

a V_s vs T (topljenje čistih TAG); **b** V_s vs T (topljenje šorteninga i margarinskih ulja) [28]

Dilatometrijska metoda je standardna SFI metoda (AOCS Metod Cd 10-57) koja daje dilatometrijsku krivu merenjem povećanja specifične zapremine²² sa temperaturom i dozvoljava izračunavanje sadržaj čvrstih masti na bilo kojoj temperaturi. Prednost merenja indeksa čvrstih masti je što se može koristiti za predviđanje konzistencije ulja u širokom temperaturnom području. Zbog toga se SFI kriva koristi za karakterizaciju područja plastičnosti šorteninga, za čvrstoću margarinskih ulja i njihovo topljenje na određenoj temperaturi²³.

Poslednjih godina sve rašireniji postaje postupak određivanja sadržaja čvrstih masti pulsnom NMR spektroskopskom metodom [29]. Jedan drugi postupak koji se upotrebljava za kontrolu hidrogenizacije je tačka očvršćavanja ili tačka smrzavanja. Detalji ovog postupka nisu standardizovani i menjaju se od jedne do druge laboratorije. U nekim laboratorijama se rastopljeni uzorak hladi pod brižljivo kontrolisanim uslovima, dok se ne postigne tačka zamućenja koja odgovara standardnom stepenu zamućenja; ova tačka se može određivati vizuelno ili fotoelektrički. Tačka smrzavanja i tačka zamućenja nisu direktne mere konzistencije masti, već osobine koje mogu biti povezane sa konzistencijom ukoliko je selektivnost hidrogenizacije poznata.

Literatura

- [1] W. Himmelsbach, M. Lovallo, "Increased Productivity in Hydrogenation of Edible Fats and Oils", Oil Mill Gazetteer, Volume 109, pp. 11-15, March (2004).
- [2] R.C. Hastert, SCI Lecture Paper Series, "HYDROGENATION: Quo vadis?", LPS 0091/98, 1-14 (1998); ISSN 1353-114X.
- [3] W.T. Koetsier, M.C. Lok, Unichema International (now Syntex), Emmerich, Germany and Billingham, UK, SCI Lecture Paper Series, "Trends in the development of edible oil hydrogenation catalysts", LPS 0096/98, 1-4 (1998); ISSN 1353-114X.
- [4] M. Härröd, S. van den Hark, M.B. Macher, P. Møller, "Hydrogenation at supercritical single-phase conditions", in: A. Bertucco, G. Vetter (Eds), High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications, Elsevier, pp. 496-508 (2001).
- [5] M. Macher, "Supercritical Hydrogenation of vegetable oils", Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden (2001).
- [6] M.-B. Macher, A. Holmqvist, "Hydrogenation of palm oil in near-critical and supercritical propane", Eur. J. Lipid Sci. Technol., 103(2), 81-84 (2001); doi: 10.1002/1438-9312(200102)103:2.
- [7] (a) E. Ramirez, M.A. Larrayoz, "Sunflower oil hydrogenation in SFC in a continuous reactor: Preliminary experimental results", Proceedings of 4th International Symposium on High Pressure Process Technology and Chemical Engineering, Venice Italy, electronic document (2002). (b) A. Santana, M.A. Larrayoz, E. Ramirez, J. Nistal, F. Recasens, "Sunflower oil hydrogenation on Pd in supercritical solvents: Kinetics and selectivities", J. Supercrit. Fluids, 41(3), 391-403 (2007); doi: 10.1016/j.supflu.2006.12.009.
- [8] S. van den Hark, "The Use of Supercritical Fluids to Reduce the Number of Phases in Catalytic Hydrogenation: The Reaction of Fatty Acid Methyl Esters to Fatty Alcohols", Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden (2000).

¹⁹ Čvrsta faza ima kristalnu strukturu koja zavisi od hemijskog sastava, strukture TAG, načina očvršćavanja masti, a može se definisati pomoću difrakcije X-zraka. Mast pokazuje svojstvo polimorfizma - kristaljuje u više kristalnih oblika čija je stabilnost manja ili veća, a samo jedan kristalni oblik je stabilan.

²⁰ AOCS je propisao standard za određivanje SFI na 5 različitih temperatura: 10; 21,1; 26,7; 33,3 i 37,8°C na osnovu kojih se vrši karakterizacija šorteninga i margarinskih ulja.

²¹ Za hipotetički primer na slici P-II.11b procenat čvrstih masti na 20°C određuje odnos S/T i iznosi oko 47%.

²² Promena specifične zapremine ulja sa temperaturom se lako određuje; promenu specifične zapremine potpuno čvrste masti je teško definisati i zbog toga je konvencijom usvojeno da se referentna linija za čvrste masti daje sa istim nagibom koji postoji na liniji tečnog ulja, ali pomeren za 0,100 jedinica naniže (slika P-II.11b, isprekidana linija).

²³ Ovo nije direktna mera za konzistenciju; za određeno ulje ili smešu ulja moguće je predvideti konzistenciju margarina ili šorteninga sa priličnom tačnošću iz SFI krive, ako je utvrđen odnos čvrsto/tečno kod tog ulja ili smeše; ako je ulje promenjeno ili način obrade mora se probama odrediti novi odnos čvrsto/tečno.

- [9] S. van den Hark, M. Härröd, P. Møller, "Hydrogenation of Fatty Acid Methyl Esters to Fatty Alcohols at Supercritical Conditions", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76(11), 1363-1370 (1999).
- [10] M. Härröd, P. Møller, "Hydrogenation of Fats and Oils at Supercritical Conditions", in: Ph.R. von Rohr, Ch. Trepp (Eds), *High Pressure Chemical Engineering*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, pp. 43-48 (1996).
- [11] S. van den Hark, M. Härröd, "Fixed-Bed Hydrogenation at Supercritical Conditions to Form Fatty Alcohols: The Dramatic Effects Caused by Phase Transitions in the Reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(23), 5052-5057 (2001); doi: 10.1021/ie000951l.
- [12] G. Yusem, P.N. Pintauro, P.-C. Cheng, W. An, "Electrolytic hydrogenation of soybean oil in a radial flow-through Raney nickel powder reactor", *J. Appl. Electrochem.*, 26(10), 989-1077 (1996).
- [13] G. Yusem, P.N. Pintauro, "Computer-aided Electrochemical Process Design: Simulation and Economic Analysis of an Electrocatalytic Soybean Oil Hydrogenation Plant", *J. Appl. Electrochem.*, 27(10), 1157-1171 (1997).
- [14] W. An, J.-K. Hong, P.N. Pintauro, "Current efficiency for soybean oil hydrogenation in a solid polymer electrolyte reactor", *J. Appl. Electrochem.*, 28 (9), 947-954 (1998).
- [15] W. An, J.-K. Hong, P.N. Pintauro, K. Warner, W. Neff, "The Electrochemical Hydrogenation of Edible Oils in a Solid Polymer Electrolyte Reactor. II. Hydrogenation Selectivity Studies", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76(2), 215-222 (1999).
- [16] K. Warner, W.E. Neff, G.R. List, P. Pintauro, "Electrochemical Hydrogenation of Edible Oil in a Solid Polymer Electrolyte Reactor. Sensory and Compositional Characteristics of Low Trans Soybean Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77(10), 1113-1118 (2000).
- [17] K.J. Moulton, S. Koritala, E.N. Frankel, "Continuous Ultrasonic Hydrogenation of Soybean Oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60(7), 1257-1258 (1983).
- [18] Federal Register (National Archives and Records Administration), Rules and Regulations, Part III, Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration (FDA), 21 CFR Part 101, Final Rule: "Trans Fatty Acids in Nutrition Labeling, Nutrient Content Claims, and Health Claims", Vol. 68, No. 133, 41434-41506 (2003).
- [19] DGF, "Die Hydrierung von Fetten", Gehärtete Fette, Margarine, syntetische Fette (Gemeinschaftsarbeiten der DGF), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 78, 385-394 (1978).
- [20] International Organization for Standardization, Animal and vegetable fats and oils: "Determination of refractive index - ISO 6320 : 2000".
- [21] American Oil Chemists' Society, Sampling and analysis of commercial fats and oils: "Refractive index AOCS Cc 7-25 : 2002".
- [22] International Union of Pure and Applied Chemistry, Standard method for analysis of oils, fats and derivatives: "IUPAC method 2.102", Blackwell scientific publications 7th edn (1987).
- [23] International Organization for Standardization, Animal and vegetable fats and oils: "Determination of iodine value - ISO 3961 : 1996, TC 34/SC 11, ICS 67.200.10".
- [24] American Oil Chemists' Society, Sampling and analysis of commercial fats and oils: "Iodine value AOCS Cd 1d-20; AOAC 993.20"; The American Oil Chemists' Society (AOCS) Official Method Cd-125, revised 1988.
- [25] International Union of Pure and Applied Chemistry, Standard method for analysis of oils and derivatives: "IUPAC method 2.205/1", Pergamon, Oxford, 6th edn (1979).
- [26] Clairol Quality Assurance Testing Method No. A-109, Iodine Value by Wijs Method (Iodine monochloride solution - Wijs solution, catalog No. VW3326-4); H.D. Hoffman, C.E. Green, "A rapid method for the determination of iodine number", *Oil and Soap*, 16, 236-238 (1939).
- [27] F. Desforges, F. Locoh-Donov, R. Blocksidge, "On-Line Food Oil Hydrogenation Monitoring Utilizing a MetriCor 2000 Fiber Optic-Based Refractometer", Abstracts of 88th AOCS Annual Meeting and Expo, Seattle, , Session 49, p. 78 (1997).
- [28] A. Moustafa, S. Stauffer, "Bakery Fats", American Soybean Association (ASA), USB (Unites Soybean Board), 55 pages, p. 33 (1997).
- [29] International Organization for Standardization, Animal and vegetable fats and oils: "Determination of solid fat content-pulsed nuclear magnetic resonance method - ISO 8292: 1991".

Prilog III Proizvodni putevi i mogućnosti za minimiziranje sadržaja TFA i otpadnog materijala u industriji jestivih biljnih ulja

III-1. Procesi industrijske prerade jestivih biljnih ulja

U tabeli P-III.1 dat je prikaz najvažnijih procesa industrijske prerade jestivih biljnih ulja.

| Proces | Glavni cilj | Dodatni efekat |
|---|--|---|
| Presovanje/Ekstrakcija | Dobijanje ulja | Komercijalno upotrebljiva sačma |
| Predrafinisanje (Degumiranje ¹) | Uklanjanje fosfatida | Uklanjanje pro-oksidativnih metala (Cu i Fe) |
| Alkalno rafinisanje (Deacidifikacija) | Uklanjanje slobodnih masnih kiselina | Uklanjanje metala i fosfatida |
| Beljenje | Uklanjanje pigmenta | Uklanjanje zaostalih sapuna, metala i fosfatida |
| Hidrogenizacija | Podešavanje svojstava topljivosti i stabilnosti hemijskim procesom | Stvaranje TFA |
| Interesterifikacija | Menjanje karakteristika topljenja i kristalizacije masti razmeštanjem radikala masnih kiselina | Promena tačke topljenja i sadržaja čvrste faze |
| Frakcionisanje | Razdvajanje smeša TAG iste klase na TAG sa određenim intervalom topljenja fizičkim procesom | Dobijanje oleina i stearina različitih svojstava i supstituta za skupe proizvode (kakao maslac) |
| Filtracija | Uklanjanje katalizatora | Uklanjanje rezidualnog nikla prisutnog u česticama malih dimenzija |
| Post-beljenje | Uklanjanje tragova nikla | Uklanjanje nehidratibilnih metala |
| Deodorizacija | Uklanjanje materija koje utiču na miris i ukus | Uklanjanje slobodnih masnih kiselina, pesticida i herbicida |

¹Rafinisanje ulja (prečišćavanje od smola - engl. degumming).

III-1.1. Predrafinisanje

Kvalitet ulaznog sirovog ulja u procesu predrafinacije utiče na kvalitet izlaznog predrafinisanog ulja. Dva opšte prihvaćena principa za efikasnije predrafinisanje su: (i) predrafinisanje svežeg sirovog ulja odvija se lakše nego skladištenog ulja; i (ii) deacidifikacija kod predrafinisanja sirovog ulja se povećava ukoliko ulje nije bilo predhodno degumirano vodom (De Smet). Pretpostavlja se da je glavni razlog u odnosu udela nehidratibilnih fosfatida (NHP) prema hidratibilnim fosfatidima (HP), što je udeo NHP viši, to je teže odigravanje procesa predrafinisanja.

Rafinisanje ima nekoliko etapa koje specifičnim dejstvom na određene zagađivače doprinose smanjenju zagađenosti ulja (za vreme predrafinisanja/degumiranja sa fosfatidima se odvodi deo zagađivača; pri neutralizaciji/deacidifikaciji zagađivače odnosi sapunica; u procesu beljenja zagađivače odnose adsorbenti; za vreme deodorizacije u destilat prelaze isparljivi zagađivači i dr.). Postoji mnogo varijanti industrijskih postupaka za uklanjanje zagađivača. Zbog toga nije svrsishodno davati informacije o svim mogućim zagađivačima¹ i brojnim komercijalnim tehničkim rešenjima za njihovo uklanjanje, već je mnogo racionalnije ukazati na efekte pojedinih grupa zagađivača na ponašanje Ni katalizatora u komercijalnim procesima hidrogenizacije jestivih biljnih ulja (tabele P-III.2 i P-III.3).

| Predtretman | Uklonjen zagađivač | Efekat uklanjanja |
|---|---|---|
| Bez tretmana | Nijedan | Nepredvidljive osobine proizvoda i loše osobine katalizatora |
| Degumiranje | Fosfatidi (smanjeni) | Poboljšanje selektivnosti i filterabilnosti |
| Top-, Uni- i Super-degumiranje ¹ | Fosfor i slobodne masne kiseline (smanjeni) | Poboljšanje selektivnosti i filterabilnosti |
| Neutralizacija | Slobodne masne kiseline (smanjene) | Sačuvana aktivnost katalizatora |
| Beljenje | Fosfatidi, sapuni, sumpor i pigmenti (smanjeni) | Sačuvana aktivnost, selektivnost i brzina filtriranja; sprečena obojenost proizvoda |
| Deodorizacija | Slobodne masne kiseline i sumpor (smanjeni) | Sačuvana aktivnost katalizatora |

¹Predrafinisanje sa koncentrovanim rastvorom limunske kiseline-Unilever (engl. super-degumming) sa dodatim opcijama Top-(engl. Total Degumming Process)-potpuno predrafinisanje veoma fino dispergovanom kiselinom i Uni-degumming - varijanta predrafinisanja manje zavisna od kvaliteta ulja.

| Zagađivač | Nivo zagađenja (ppmNi/ppm) | Efekat zagađenja | Uklanjanje zagađenja |
|--------------------------------|----------------------------|--|----------------------------|
| 1. Sumpor | 20-70 | Zadržavanje Ni | Deodorizacija, beljenje |
| 2. Fosfor-nehidratibilan (NHP) | 1-3 | Pogoršanje selektivnosti i filterabilnosti | Kiselinsko predrafinisanje |
| 3. Fosfor-hidratibilan (HP) | 8-15 | Pogoršanje selektivnosti i filterabilnosti | Pranje, beljenje |
| 4. Sapuni | 1-2 | Zadržavanje filterabilnosti Ni | Pranje, beljenje |
| 5. Slobodne masne kiseline | 0,01 | Zadržavanje Ni | Deodorizacija, beljenje |
| 6. Limunska kiselina | 16 | Pogoršanje selektivnosti i filterabilnosti | Kiselinsko predrafinisanje |
| 7. Oksidni proizvodi | 30 | Pogoršanje selektivnosti i filterabilnosti | Pranje, beljenje |
| 8. Halogeni | 10 | Zadržavanje filterabilnosti Ni | Pranje, beljenje |

U postupcima alkalne neutralizacije uobičajen je rad sa alkalijama u misceli jer se time postiže nekoliko prednosti a među važnije spadaju: (1) smanjenje gubitaka neutralizacije; (2) dobijanje bolje boje; i (3) izbegavanje operacije ispiranja ulja. Rad u misceli zahteva skupu opremu (dvostruko isparavanje i destilacija) i know-how. Nedostaci ovog postupka su: (a) rad sa rastvaračem; (b) neophodnost korišćenja eksploziona-sigurnosne opreme; (c) gubici rastvarača; i (d) nužnost povezivanja linija ekstrakcije, predrafinisanja i neutralizacije.

¹ Zagađivači u sirovom ulju se nalaze u agrarnim proizvodima i prelaze u ulje za vreme prerade semena. Kvalitetniji i skuplji predtretman eliminiše probleme vezane za prisustvo zagađivača u Ni katalizatorima, smanjuje potrošnju katalizatora i skraćuje vreme hidrogenizacije.

Mnogi od razvijenih postupaka neutralizacije nisu se mogli održati u industriji (ima i takvih zadržanih na idejnim rešenjima koji nikada nisu realizovani u industrijskoj praksi). Predlagani su različiti postupci, kao što su upotreba amonijaka (umesto NaOH), uree, enzima u svojstvu katalizatora za esterifikaciju sa glicerolom i dr. Rešenja su interesantna, neka od njih su razvijena ali još uvek bez komercijalne primene, neka se još uvek istražuju. Primena membranske filtracije u razvoju postupaka predrafinisanja sa direktnim uklanjanjem fosfatida i slobodnih masnih kiselina iz miscele predstavljala je značajnu tehnološku inovaciju. Osnova za korišćenje membranske filtracije za razdvajanje ulja od fosfatida u misceli je činjenica da se u heksanu molekuli fosfatida povezuju u veoma velike miscele (18-200 μm) koje daleko prevazilaze molekule TAG. Ideja za unapređenje tehnologije ulja zasnovana na primeni membrana usredsređena je na razvijanju laboratorijskih ili pilot uređaja. Glavne prednosti koje pruža ova tehnologija su: (a) manji gubici ulja; (b) kvalitetniji lecitin; (c) nema otpadne vode; (d) u procesima deacidifikacije ne stvara se sapunica; i (e) eliminisanje postupka beljenja usled okluzije metalnih jona i pigmenta u fosfatidnim miscelama. Membranska separacija je veoma privlačna i sa ekonomskog aspekta budući da je mali energetski potrošač, i da se odigrava na temperaturi okoline. Ipak, to nije dovoljno da se pokriju velika investiciona ulaganja za izradu skupih membrana (poliamidni kompoziti polisulfonske osnove), kao i visoki troškovi održavanja. Ozbiljan nedostatak tehnoloških rešenja sa membranama predstavlja neophodnost kompatibilnosti membrane i rastvarača, i visoki viskozitet ulja, što ima za posledicu male vrednosti postignutih flukseva. Najnovija istraživanja sagledavaju rešenje ovih problema u primeni selektivnih rastvarača za razdvajanje acilglicerola (slobodne m.k.) od neacilglicerolnih jedinjenja (karotenoidi- β -karoten-pro vitamin A, tokoferol i dr.) u superkritičnim uslovima² [1]. Međutim, uvođenje SCF za membransku filtraciju u industriji je skup i malo verovatan proces, što je razlog za usmeravanje istraživanja na jeftinije varijante koje podrazumevaju primenu selektivnog rastvarača (npr. tečni CO₂) [2].

III-1.2. Interesterifikacija

Patentna literatura o interesterifikaciji kao postupku kojim se mogu formulisati masti sa smanjenim sadržajem TFA je veoma obimna. Podaci o postojanju više od 46000 referenci za period 1960-1974. g. [3] koji se mogu dobiti za ključne reči margarin, šortening i interesterifikacija dovoljno govore o velikom interesovanju za ovu oblast prehrambene industrije.

Dosadašnje iskustvo ukazuje da se neusmerenom interesterifikacijom 80% parcijalno hidrogenizovanog tečnog sojinog ulja sa 20% potpuno hidrogenizovanog sojinog ulja može dobiti *soft* margarin sa pogodnim svojstvima topljivosti i kristalizacije masti [4]. Podešavanje mazivosti zahteva dodatak od 20% tečne soje da bi se dostigla mazivost koja se postiže sa hidrogenizovanim uljem [5]. Neusmerenom interesterifikacijom³ drugih tečnih ulja kukuruza, kikirikija, pamuka, kanole i palme sa potpuno hidrogenizovanim ljuspicama soje ili pamuka dobija se osnovna komponenta pogodna za formulaciju 0 *trans* margarina i šorteninga [6]. Ulja za šorteninge zahtevaju više tačke topljenja od margarinskih zbog čega se mora dodavati više stearina u interesterifikovani blend.

Tehnologija enzimske interesterifikacije nalazi sve širu primenu u proizvodnji specijalnih masti [7]. Najveća prednost koju pruža enzimska interesterifikacija je stereospecifičnost enzima, što dozvoljava odigravanje procesa u selektivnim uslovima. Ovom tehnologijom komercijalizovana je proizvodnja šorteninga i specijalnih masti za primenu u konditorskoj industriji.

III-1.3. Frakcionisanje

Ubrzani razvoj industrijske prerade palminog ulja sredinom 70-tih g. dao je snažan podsticaj za unapređenje tehnologije frakcionisanja. U prošlosti korišćene tehnike vlažnog frakcionisanja (sa upotrebom rastvarača) i Lanza postupak (sa upotrebom sredstava za kvašenje - tenzidi) su napušteni, a prioritet dobila tehnika fizičkog ili suvog frakcionisanja koje danas predstavlja standardnu industrijsku metodu [8]. Palmino ulje (jodni broj 51-53) se lako razdvaja na olein (jodni broj 56-59) i stearin (jodni broj 32-36). Daljim frakcionisanjem oleina mogu se dobiti srednje frakcije *super* i *top* oleini (jodni broj 42-48) iz kojih ponovnim frakcionisanjem nastaju tvrde stearinske frakcije (jodni broj 32-36). Dobijeni stearin postupkom frakcionisanja se prevodi u *soft* i *super* stearin (jodni brojevi 40-42 i 17-21). Ove frakcije se mogu inkorporirati u margarine/šorteninge i masti za kolače, ali se mora imati na umu da zamena hidrogenizovanih masti visoko zasićenim frakcijama palminog ulja povećava sadržaj zasićenih masnih kiselina [9, 10].

III-1.4. Palmino ulje

Palmino ulje sa visokim sadržajem zasićenih m.k. (\approx 50%) i bez *trans* m.k. vrlo je privlačno za formulaciju proizvoda sa 0 *trans* uljima, a naročito kada se modifikuje interesterifikacijom ili frakcionisanjem. Margarinska ulja bez TFA (0 *trans*) mogu se pripremiti neusmerenom interesterifikacijom sojinog ulja sa palm stearinom ili potpuno hidrogenizovanim sojinim uljem (80:20). Kada se neusmerena interesterifikacija vrši sa većom količinom potpuno hidrogenizovanog sojinog ulja (70:30) mogu se dobiti 0 *trans* ulja pogodna za šorteninge, dok se promenom odnosa u korist hidrogenizovanog sojinog ulja (60 delova soje + 40 delova palm stearina) dobijaju ulja za šorteninge sličnih osobina koje imaju biljna ulja dobijena klasičnim postupkom hidrogenizacije u industriji.

Ozay i sar. [11] su opisali formulaciju 0 *trans* margarina sa uljima suncokreta i pamuka interesterifikovanih uljima palme, palminih koštica, palm stearinom i oleinom palminih koštica. Formulirane 0 *trans* margarine poredili su sa proizvodima dobijenim prostim mešanjem komponenti u različitim odnosima. Izostajanje poznatog fenomena usporene kristalizacije koji karakteriše ulje palme i dovodi do zakasnelog očvršćavanja proizvoda za vreme uskladištenja (post-očvršćavanje) autori su objasnili usporavanjem kristalizacije koje je izazvano dodatkom emulzije obranog mleka⁴ mešavinama sa visokim sadržajem palminog ulja i ulja palminih koštica.

² Nopolaran CO₂ - najčešće korišćeni SCF (temperatura i pritisak veći od 40°C i 9,35 MPa).

³ Neusmerena i usmerena interesterifikacija se odigravaju u prisustvu fino dispergovanih visoko aktivnih katalizatora. Najviše se primenjuju alkalni alkoholi, metalni natrijum i posebno tečna legura K-Na.

⁴ Mešanjem plastičnih šorteninga u emulziji sa obranim mlekom i pulverizovanjem smeše radi dobijanja praha nastaju suvi šorteninzi.

Yusoff i sar. [12] su formulisali 0 *trans* margarine interesterifikacijom ulja palme, palm oleina, palm stearina, i oleina palminih koštica sa uljima soje i repice. Normalni sadržaj ulja palme u komercijalnim tečnim proizvodima iznosi oko 25%, a kada se koristi palm olein sadržaj se može povećati do nivoa od 40%.

Berger je proučavao [13] upotrebu palminog ulja u različitim prehrambenim proizvodima uključujući margarine, šorteninge za pečenje, masti za prženje i mlečne proizvode (šlagovi, prelive, sladoledi, sirevi, *vanaspati*⁵). *Vanaspati* je pravljen od komponenti koje su hidrogenizovane sa sadržajem od ≈ 30% *trans* m.k. Reformulacijom sa 80% palminog ulja i 20% tečnog biljnog ulja sadržaj *trans* m.k. je smanjen na 4%, ali je sadržaj zasićenih m.k. bio izuzetno visok (40%).

III-1.5. Ulja sa modifikovanim sastavom masnih kiselina

U cilju smanjivanja potrebe za procesom hidrogenizacije težnja je da se primenom biotehnologije modifikuje sastav masnih kiselina u prirodnim biljnim uljima (tabela P-III.4) prema većim sadržajima mononezasićenih m.k. (oleinska kiselina) i manjim sadržajima polinezasićenih m.k. (linolenska kiselina) i zasićenih m.k. (palmitinska kiselina).

Tabela P-III.4. Tipičan sastav masnih kiselina u najvažnijim prirodnim biljnim uljima¹ (% od ukupnog sadržaja masnih kiselina) [14]

| | Kapronska | Kaprilna | Kaprinska | Laurinska | Mirisinska | Palmitinska | Stearinska | Arahidinska | Palmitoleinska | Oleinska | Gadoleinska | Linolna | Linolenska |
|---------------------|-------------------------|----------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------------------------|-------------|----------------|-------------------------------|-------------|---------|------------|
| | Zasićene masne kiseline | | | | | | Mononezasićene masne kiseline | | | Polinezasićene masne kiseline | | | |
| Ulje | C6:0 | C8:0 | C10:0 | C12:0 | C14:0 | C16:0 | C18:0 | C20:0 | C16:1 | C18:1 | C20:1 | C18:3 | |
| Soja | - | - | - | - | - | 11 | 4 | - | - | 24 | - | 54 | 7 |
| Kukuruz | - | - | - | - | - | 11 | 2 | - | - | 28 | - | 58 | 1 |
| Pamuk | - | - | - | - | 1 | 22 | 3 | - | 1 | 19 | - | 54 | 1 |
| Palma ² | - | - | - | - | 1 | 45 | 4 | - | - | 40 | - | 10 | - |
| Kikiriki | - | - | - | - | - | 11 | 2 | 1 | - | 48 | 2 | 32 | - |
| Maslina | - | - | - | - | - | 13 | 3 | 1 | 1 | 71 | - | 10 | 1 |
| Kanola ³ | - | - | - | - | - | 4 | 2 | - | - | 62 | - | 22 | 10 |
| Šafranika | - | - | - | - | - | 7 | 2 | - | - | 13 | - | 78 | - |
| Suncokret | - | - | - | - | - | 7 | 5 | - | - | 19 | - | 68 | 1 |
| Kokosov orah | 1 | 8 | 6 | 47 | 18 | 9 | 3 | - | - | 6 | - | 2 | - |
| Palmina koštica | - | 3 | 4 | 48 | 16 | 8 | 3 | - | - | 15 | - | 2 | - |

¹Sastav masnih kiselina određen je GLC metodom (ISEO); ²ulje kikirikija sadrži još C22:0 i C24:0 u količini 4-5 mas.%; ³uljana repica iz Kanade.

Kod većine biljnih vrsta uljarica koje su dobijene putem genetskog inženjeringa, rad na genetskoj modifikaciji kretao se u dva pravca: (a) poboljšanju hemijskog sastava zrna, i (b) pronalaženju otpornosti prema totalnim herbicidima. Iako je daleko veći uspeh postignut u stvaranju biljnih vrsta otpornih na totalne herbicide primenom biotehnologije ostvareno je kod nekoliko vrsta uljarica poboljšanje hemijskog sastava zrna. Odgajane su genetski modifikovane vrste soje, kukuruza i šafranike (visoki sadržaj oleinske kiseline), suncokreta (srednji i visoki sadržaj oleinske kiseline), kanole i soje (nizak sadržaj linolenske kiseline) i kanole (visoki sadržaj oleinske i nizak sadržaj linolenske kiseline) [15-17].

Najrasprostranjenija genetski modifikovana biljna uljarica je soja. U poslednjih nekoliko godina površine sa modifikovanom sojom rastu. Uporedo sa rastom površina rastao je i otpor prema genetski modifikovanoj hrani, odnosno proizvodima za ljudsku ishranu koji sadrže prerađevine genetski modifikovanih biljaka. Protivnici ovakvih rešenja na polju biogenetičkog inženjeringa nisu protiv napretka tehnologije, ali traže da prehrambeni proizvodi u kojima se koristi soja ili sojino ulje budu obeleženi da bi imali mogućnost izbora. Na inicijativu američkih naučnika koji rade na oplemenjivanju soje 1998. g. osnovano je udruženje BBI (Better Beans Initiative) sa zadatkom da se obezbedi alternativa modifikovanoj soji. Plan je da se stvaraju nemodifikovane sorte soje sa smanjenim sadržajem linolenske (C18:3) i palmitinske kiseline (C16:0), i povećanim sadržajem oleinske kiseline (C18:1) [18].

III-1.6. Tečni šorteninzi

Tečni šorteninzi predstavljaju stabilne suspenzije 2-20 mas.% tvrde masti u tečnom, prirodnom ili slabo hidrogenizovanom ulju (Jb ≈ 100) [19]. Ovaj tip šorteninga se tradicionalno upotrebljava u pečenim proizvodima u kojima se ne zahteva visok sadržaj čvrstih materija, kao što su prelive, kolači i hleb. Smanjenje sadržaja *trans* m.k. se može postići zamenom sa tečnim uljem koje nije hidrogenizovano u formulacijama koje su korišćene sa hidrogenizovanim uljima.

U poslednjoj dekadi prethodnog milenijuma nastavljena je tendencija rapidnog smanjenja sadržaja TFA, što se može sagledati iz mnogobrojnih izveštaja u kojima je izvršena detaljna analiza tržišnih proizvoda iz čitavog sveta. Analize jasno pokazuju da se čini usklađeni napor kako bi se granice za sadržaj TFA značajnije pomerile prema još nižim vrednostima. Tipičan primer za to je američko tržište, mada isti trend karakteriše i čitavo svetsko tržište. Pregled dostupnih proizvoda sa deklariranim vrednostima za sadržaj *trans* m.k. (*soft* margarina/premazi) u USA je pokazao da je u periodu 1992-1999. g. ukupno smanjenje TFA u zavisnosti od vrste proizvoda iznosilo između 25 i 82%. Podaci za 1992. g. pokazuju da su *soft* i *tub* margarina u proseku sadržavali oko 20% *trans* m.k., dok je 1999. g. sadržaj *trans* m.k. u proizvodima iste vrste bio manji od 9%. Za period od deset godina u tvrdim margarinima prosečni sadržaj *trans* m.k. smanjen je sa 26,8% (1989. g.) na 16,9% (1999. g.) [20].

⁵ *Vanaspati* - proizvod sličan buteru (tačka topljenja 37-38°C) u širokoj je upotrebi u Indiji i Pakistanu. Ranih 80-tih g. proizvodnja *vanaspatija* u Pakistanu je iznosila 1 milion t/g.

III-2. Standardi kvaliteta rafiniranih - nehidrogenizovanih, parcijalno hidrogenizovanih ulja i hidrogenizovanih proizvoda

Praktična primena novih proizvodnih puteva za prečišćavanje ulja (predtretman sirovog i posttretman hidrogenizovanog i pred-rafiniranog ulja), kao i novih proizvodnih puteva i mogućnosti za minimiziranje sadržaja *trans* m.k. najviše će doprineti postizanju visokog kvaliteta sirovog i hidrogenizovanog ulja, kao i visokog kvaliteta gotovih proizvoda koji moraju zadovoljiti standarde propisane sistemima kvaliteta za svaku vrstu ulja i svaki hidrogenizovani proizvod (tabele P-III.5 - P-III.7). Na ovaj način bili bi ispunjeni svi zahtevi za njihovu primenu u procesima i slobodan plasman gotovih proizvoda na tržištu prehrambenih proizvoda.

| Karakteristika | Vrsta ulja (prosečna vrednost) | | | | |
|------------------------------|--------------------------------|--------------|---------------|-----------------|---------------|
| | Soja | Suncokret | Repica | Palmina koštica | Kokosov orah |
| 1. Indeks refrakcije na 40°C | 1,4649-1,4710 | - | 1,4646-1,4662 | 1,4494-1,4520 | 1,4481-1,4491 |
| 2. Saponifikacioni broj | 189-195 | 188-194 | 168-177 | 237-255 | ≥ 250 |
| 3. Jodni broj | 120-141 | 125-136 | 96-112 | 10-23 | 7,5-10,0 |
| 4. Neosapunjive materije | ≤ 1,5 mas. % | ≤ 1,5 mas. % | ≤ 1,2 mas. % | ≤ 1,2 mas. % | ≤ 1,0 mas. % |
| 5. Kiselinski broj | ≤ 2,5 | - | ≤ 6,0 | ≤ 6,0 | ≤ 6,0 |

^aFDCA-Food and Drugs Control Administration, Appendix B, Definitions and Standard of Quality-EDIBLE OILS;
^bAmerican Oil Chemist Society, Official and Tentative Methods.

| Karakteristika | A | B |
|--------------------------------|--|----------------------------|
| | Parcijalna hidrogenizacija+vinterizacija | Parcijalna hidrogenizacija |
| 1. Vlažnost | ≤ 1,5 mas. % | ≤ 1,5 mas. % |
| 2. Indeks refrakcije na 40°C | 1,4360-1,4690 | 1,4360-1,4670 |
| 3. Saponifikacioni broj | 189-195 | 189-195 |
| 4. Jodni broj | 107-120 | 95-110 |
| 5. Kiselinski broj | ≤ 0,50 % | ≤ 0,50 % |
| 6. Neosapunjive materije | ≤ 1,5 mas. % | ≤ 1,5 mas. % |
| 7. Linolenska kiselina (C18:3) | ≤ 3,0 mas. % | ≤ 3,0 mas. % |
| 8. Tačka zamućenja | ≥ 10°C | ≥ 25°C |

¹FDCA-Food and Drugs Control Administration, Appendix B, Definitions and Standard of Quality-EDIBLE OILS.

| Karakteristika | Sadržaj |
|--|------------------------------------|
| 1. Mast | ≥ 80 mas. % |
| 2. Vlažnost | ≥ 12 mas. % i ≤ 16 mas. % |
| 3. Vitamin A | ≥ 30 I.J.g ⁻¹ proizvoda |
| 4. Tačka topljenja (ekstrahovana mast) | 31°C-37°C (metoda kapilare) |
| 5. Neosapunjive materije (ekstrahovana mast) | ≤ 1,5 mas. % |
| 6. Slobodne masne kiseline (oleinska kiselina) | ≤ 0,25 mas. % (ekstrahovana mast) |
| 7. Kiselinski broj | ≤ 0,5 % |

^aFDCA-Food and Drugs Control Administration.

| Karakteristika | Sadržaj |
|--|------------------------------------|
| 1. Mast | ≥ 80 mas. % |
| 2. Vlažnost | ≥ 12 mas. % i ≤ 16 mas. % |
| 3. Vitamin A | ≥ 30 I.J.g ⁻¹ proizvoda |
| 4. Tačka topljenja (ekstrahovana mast) | 31°C-41°C (metoda kapilare) |
| 5. Neosapunjive materije (ekstrahovana mast) | ≤ 2,0 mas. % |
| 6. Slobodne masne kiseline (oleinska kiselina) | ≤ 0,25 mas. % (ekstrahovana mast) |
| 7. Kiselinski broj | ≤ 0,5 % |

^aInd. margarin; FDCA-Food and Drugs Control Administration.

III-3. Minimiziranje otpada

Prevenција i kontrola zagađenosti u industriji fokusirana je na sledeće glavne oblasti: (i) sprečavanje stvaranja buđi u jestivim materijalima kontrolom i praćenjem vlažnosti vazduha; (ii) korišćenje limunske (umesto fosforne) kiseline u postupcima pred-rafiniranja; (iii) davanje prioriteta fizičkom prečišćavanju sirovog ulja u odnosu na prečišćavanje hemijskim putem (manji uticaj aktivnih glina na zagađenost okoline od hemijskih zagađivača); (iv) održavanje volatilnih organskih jedinjenja ispod granice eksplozivnosti⁶; (v) minimiziranje gubitaka rastvarača rekuperacijom njegovih para i zamena izuzetno opasnih i skupih rastvarača sigurnijim i jeftinijim; (vi) sprečavanje širenja mirisa dobrom higijenom i postupcima skladištenja i dr. [21, 22].

Posebno je naglašen interes za re-procesiranje istrošenog-deaktiviranog katalizatora korišćenog u procesu. Deaktivirani nikl katalizator sadrži 40-50 mas. % masti i 9-12 mas. % nikla, što su upotrebljive količine za rekuperaciju kako nikla, tako i jestivog ulja u cilju njihovog vraćanja u proces [23-25]. Vraćanjem upotrebne vrednosti niklu i jestivom ulju rekuperacijom, značajno bi se doprinelo: (a) smanjenju otpadnog materijala u industriji ulja [26], i (b) unapređenju zaštite čovekove okoline. U suprotnom, nikl raspoređen kao otpadni materijal odstranjen iz procesa proizvodnje zahteva striktno propisano uskladištenje kako bi se sprečila kontaminacija zemljišta, podzemnih voda i vazduha.

Literatura

- [1] F. Temelli, Ö. Güçlü-Üstündağ "Supercritical fluid technology for fats and oils processing", in: F. Shahidi (Ed.), Bailey's Industrial Oil and Fat Products, vol. 5, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, pp. 397-432 (2005); F. Temelli, "Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils" - Review, J. Supercrit. Fluids, 47(3), 583-590 (2009); doi: 10.1016/j.supflu.2008.10.014; W.E. Artz, T. Kinyanjui, M. Cheryan, "Deacidification of soybean oil using supercritical fluid and membrane technology", J. Am. Oil Chem. Soc., 82(11), 803-808 (2005).

⁶ Heksan bi morao biti ispod 150 mg m⁻³ vazduha; granica eksplozivnosti: 42000 mg m⁻³.

- [2] P.C. Simões, R. Eggers, P.T. Jaeger, "Interfacial tension of edible oils in supercritical carbon dioxide", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102(4), 263-265 (2000), doi: 10.1002/(SICI)1438-9312(200004)102:4; E. Stahl, E. Schutz, H.K. Mangold, "Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide", *J. Agric. Food Chem.*, 28, 1153-1157 (1980).
- [3] M.T. Gillies, "Shortenings, Margarines and Food Oils", Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, pp. 142-226 (1974).
- [4] G.R. List, E.A. Emken, W.F. Kwolek, T.D. Simpson, H.J. Dutton, "Zero-trans Margarines: Preparation, Structure, and Properties of Interesterified Soybean Oil-Soy Trisaturate Blends", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54(10), 408-413 (1977).
- [5] G.R. List, T. Pelloso, F. Orthoefer, M. Chrysam, T.L. Mounts, "Preparation and Properties of Zero Trans Soybean Oil Margarines" – Communication, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72(3), 383-384 (1995).
- [6] G.R. List, T.L. Mounts, F. Orthoefer, W.E. Neff, "Margarine and Shortening Oils by Interesterification of Liquid and Trisaturated Triglycerides", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 72(3), 379-382 (1995); M. Criado, E. Hernández-Martin, C. Otero, "Optimization of virgin olive oil with a fully hydrogenated fat in a batch reactor: Effect of mass transfer limitations", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 109(5), 474-485 (2007), doi: 10.1002/ejlt.200600270.
- [7] A.R. Macrae, "Lipase-Catalyzed Interesterification of Oils and Fats", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60(2), 291-294 (1983).
- [8] W. Hamm, "Trends in edible oil fractionations" - Review, *Trends Food Sci. Technol.*, 6(4), 121-126 (1995); doi: 10.1016/S0924-2244(00)88995-5; M. Kellens, "Oil modification processes", in: W. Hamm, R.J. Hamilton (Eds), *Edible Oil Processing*. Boca Raton, FL: CRC Press, 129-173 (2000); M. Kellens, "New trend in oils and fats modification: interesterification and fractionation as alternatives to hydrogenation for low-zero trans fats", ISF, Brighton (1999).
- [9] R. Krishnamurthy, M. Kellens, "Fractionation and winterization", in: Y.H. Hui (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products: Processing Technology*, 5th edn, John Wiley and Sons, New York 301-338 (1996).
- [10] R.E. Timms, "Fractionation", in: F. Gunstone (Ed.), *Lipid Technologies and Applications*, Marcel Dekker, New York, 199-222 (1997).
- [11] G. Ozay, M. Yildiz, M. Mahidin, M. Yusoff, M. Yurdagül, N. Goken, "Formulation of trans free fatty acid margarines", in: S. Koseoglu, K. Rhee, R.F. Wilste (Eds), *Proceedings of World Conference on Oilseed and Edible Oil Processing*, Vol. 1, AOCS Press, Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 151-155 (1998).
- [12] M. Yusoff, H. Kifli, H. Noorlida, M.P. Rozig, "Formulation of trans-free margarines", in: S. Koseoglu, K. Rhee, R.F. Wilste (Eds), *Proceedings of World Conference on Oilseed and Edible Oil Processing*, Vol. 1, AOCS Press, Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 143-146 (1998).
- [13] K. Berger, "Recent results on palm oil uses in food products", in: S. Koseoglu, K. Rhee, R.F. Wilste (Eds), *Proceedings of World Conference on Oilseed and Edible Oil Processing*, Vol. 1, AOCS Press, Am. Oil Chem. Soc., Champaign, 92-98 (1998).
- [14] Institute of Shortening and Edible Oils, Washington, DC 20006, "Food Fats and Oils", 9th ed., pp. 1-37, p.26 (2006).
- [15] M.K. Gupta, N. Sun, "The future generation of oils", *International News on Fats, Oils, and Related Materials (INFORM)*, ISSN: 0897-8026 IFRMEC 9(12), 1150-1154 (1998).
- [16] K.-S. Liu, "Soyoil modifications: products and applications", *International News on Fats, Oils, and Related Materials (INFORM)*, ISSN: 0897-8026 IFRMEC 10(9), 868-875 (1999).
- [17] F.D. Gunstone, "Oilseed crops with modified fatty acid composition", *J. Oleo Sci.*, 50(5), 269-279 (2001).
- [18] R.F. Wilson, "Alternatives to genetically modified soybeans: The better bean initiative", *Lipid Technol.*, vol. 11, 107-110 (1999).
- [19] A.C. Herzing, "Fluid shortenings in bakery products", *International News on Fats, Oils, and Related Materials (INFORM)*, ISSN: 0897-8026 IFRMEC 7(2), 165-167 (1996).
- [20] G.R. List, K.R. Steidley, W.E. Neff, "Commercial spreads: formulation, structure, and properties", *International News on Fats, Oils, and Related Materials (INFORM)*, ISSN: 0897-8026 IFRMEC 11(9), 980-986 (2000).
- [21] G.N. McDermont, "Pollution control in fatty acid industry", *J. Am. Oil Chem. Soc.* Champaign, vol. 56, 789A-792A (1979).
- [22] A.J. Dijkstra, "Integrated pollution control in seed oil refining", *Fett/Lipid* 101(4), 132-137 (1999); Digital Object Identifier: 10.1002/(SICI)1521-4133(199904)101:4.
- [23] A. Massoumi, M.A. Kajbaf, "Regeneration of used nickel catalyst", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56(5), 565-568 (1979); doi: 10.1007/BF02660235.
- [24] A. Shukla, P.N. Maheshwari, A.K. Vasishtha, "Reclamation of Nickel from Spent Nickel Catalyst", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65(11), 1816-1823 (1988); doi: 10.1007/BF02542389.
- [25] M.I. Nasir, "Procesing of spent nickel catalyst for fat recovery", *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 21(1), 10-13 (2001).
- [26] K.K. Sahu, A. Agarwal, B.D. Pandey, "Nickel recovery from spent nickel catalyst", *Waste Manage. Res.*, 23 148-154 (2005); ISSN 0734-242X.

Prilog IV Verifikacija svojstava P-Mg-Ni/D-PO (NICAT-2000) katalizatora u industrijskom reaktoru

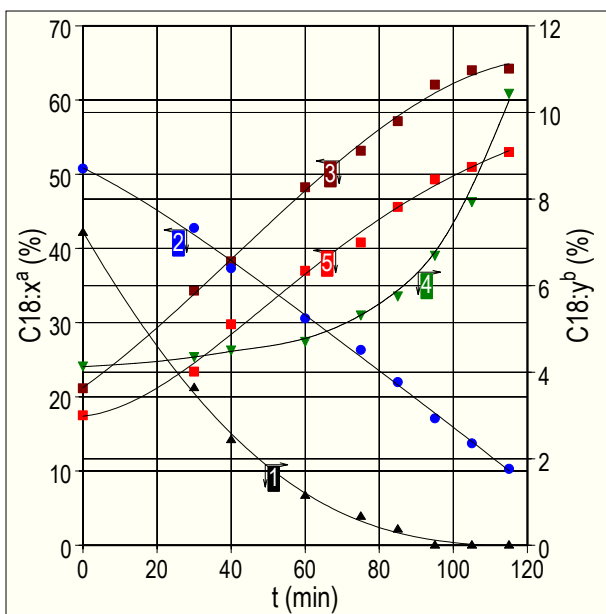
Katalitička aktivnost i selektivnost uzorka Ni/D katalizatora sintetizovanog u većoj količini, P-Mg-Ni/D-PO, (Poglavlje 5.2.1.1, tabela 5.9) ispitana je u industrijskom reaktoru proizvodnje KRUPP-D404S (zapremina reaktora: 7,5 m³; kapacitet: 5000 kg). Količina katalizatora u eksperimentu rađenom u industrijskom postrojenju Fabrike ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbas (Poglavlje 5.4.2, slika 5.21) iznosila je 0,1 mas.% u odnosu na količinu polaznog - nehidrogenizovanog sojinog ulja (5 kg katalizatora; 5000 kg sojinog ulja). Eksperiment u industrijskom reaktoru je izveden sa najvećom dozvoljenom brzinom mešanja koja može biti postignuta u ovakvom tipu industrijskog reaktora - 400 o min⁻¹.

U tabeli P-IV.1 prikazani su parametri procesa pri kojima je vršena provera aktivnosti P-Mg-Ni/D-PO katalizatora u industrijskim uslovima. Promena jednog broja (indikator aktivnosti katalizatora - smanjuje se sa vremenom reakcije) i sadržaja čvrstih masti (indikator selektivnih svojstava katalizatora - povećava se sa vremenom reakcije) obračunata za tri različite temperature (20, 30 i 35°C) prikazana je u donjem delu table P-IV.1.

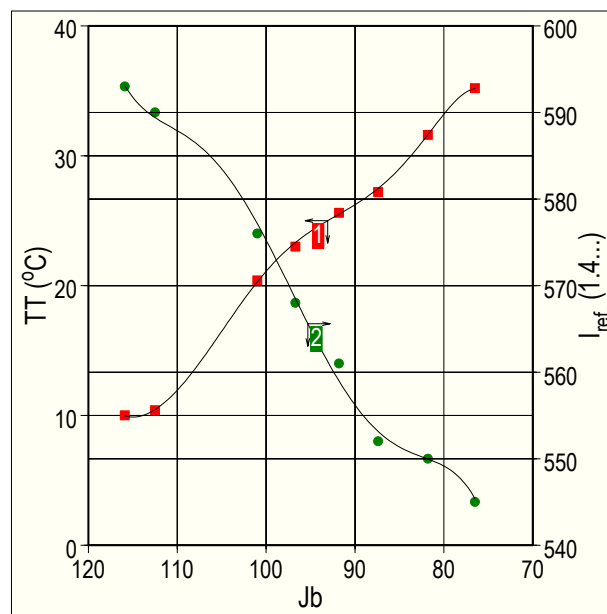
| Tabela P-IV.1. Rezultati ispitivanja katalitičkih svojstava sintetizovanog uzorka P-Mg-Ni/D-PO (NICAT-2000) katalizatora [1] parcijalna hidrogenizacija sojinog ulja: industrijski reaktor KRUPP - Fabrika ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbas | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|------------|------|-------|-------|-------|--|
| Parametri procesa | | | | | | | | | |
| t (min) | 30 | 40 | 60 | 75 | 85 | 95 | 105 | 115 | |
| P _{H₂} (MPa) | 0,05 | 0,05 | 0,08 | 0,09 | 0,09 | 0,10 | 0,14 | 0,20 | |
| T (°C) | 190 | 195 | 195 | 195 | 195 | 195 | 190 | 195 | |
| | | | | Jodni broj | | | | | |
| Jb ^a (g J ₂ /100 g) | 115,9 | 112,5 | 101,0 | 96,7 | 91,8 | 87,4 | 81,8 | 76,5 | |
| | | | | Konverzija | | | | | |
| X ^b (%) | 10,8 | 13,5 | 22,3 | 25,6 | 29,4 | 32,8 | 37,1 | 41,2 | |
| Sadržaj čvrstih masti (%) | | | | | | | | | |
| SFC _{20°C} (%) | 0,54 | 1,19 | 2,97 | 5,16 | 8,57 | 15,41 | 23,84 | 36,25 | |
| SFC _{30°C} (%) | 0,19 | 0,35 | 0,22 | 0,57 | 0,68 | 1,77 | 4,98 | 10,90 | |
| SFC _{35°C} (%) | 0,36 | 0,27 | 0,18 | 0,07 | 0,36 | 0,15 | 0,64 | 3,59 | |

^a Jodni broj polaznog - nehidrogenizovanog sojinog ulja iznosio je 130,0; ^b Konverzija (X%) je obračunata prema jedn. 5.23 (Poglavlje 5.4.3).

Koncentracioni profili masnih kiselina (C18:^x i C18:^y u funkciji vremena reakcije (t) dobijeni u industrijskom katalitičkom testu (*batch* reaktor: KRUPP-D404S) prikazani su na slici P-IV.1, dok su odgovarajuće promene tačke topljenja (porast sa vremenom reakcije) i indeksa refrakcije (opadanje sa vremenom reakcije) date na slici P-IV.2.



Slika P-IV.1. Koncentracioni profili m.k. vs Vreme reakcije [1]:
 industrijski reaktor KRUPP-D404S: hidrogenizacija ulja soje
 katalizator: P-Mg-Ni/D-PO (NICAT-2000)
 1: C18:3; 2: C18:2; 3: C18:1; 4: C18:0; 5: C18:z
^a x = 1 i 2; ^b y = 0 i 3; z = zbir *trans* izomera m.k.



Slika P-IV.2. Zavisnost TT i I_{ref} vs Jb [1]:
 industrijski reaktor KRUPP-D404S: hidrogenizacija ulja soje
 katalizator: P-Mg-Ni/D-PO (NICAT-2000)
 1 TT (tačka topljenja) vs Jb (jodni broj)
 2 I_{ref} (indeks refrakcije) vs Jb (jodni broj).

Dobijeni rezultati pokazuju da prema svim važnijim karakteristikama ispoljenim u procesu parcijalne hidrogenizacije sojinog ulja, uzorak katalizatora P-Mg-Ni/D-PO sintetizovan u povećanom obimu u potpunosti zadovoljava zahteve za korišćenje u industriji.

Literatura

- [1] D. Jovanović, R. Radović, Lj. Mareš, M. Stanković, B. Marković, "Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil", *Catal. Today*, 43(1-2), 21-28 (1998).

Fabrika ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbas, najstariji proizvođač jestivog ulja na Balkanu, izdala je sertifikat za katalizator NICAT-2000 (slika P-IV.3, P-Mg-Ni/D-PO) kojim se potvrđuje da ovaj katalizator sintetizovan u laboratorijama Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo - IHTM-Beograd na osnovu rezultata dobijenih u eksperimentima izvršenim u pilot postrojenju (Poglavlje 5.4.1, slika 5.20) i industrijskom postrojenju (Poglavlje 5.4.2, slika 5.21) u potpunosti odgovara zahtevima industrijske primene u procesima katalitičke hidrogenizacije suncokretovog ulja, sojinog ulja, palminog ulja i ulja palminih koštica.



S E R T I F I K A T za katalizator NICAT-2000

Katalizator NICAT-2000 (katalizator je proizveden u laboratoriji Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju - Beograd) ispitan je u industrijskom pogonu Fabrike ulja i biljnih masti "VITAL" iz Vrbasa. Na osnovu dobijenih laboratorijskih rezultata, tokom ispitivanja rada katalizatora NICAT-2000 u pilot i industrijskom postrojenju, daje se potvrda Fabrike ulja i biljnih masti "VITAL" da ispitivani katalizator NICAT-2000 u potpunosti odgovara zahtevima industrijske primene u procesima katalitičke hidrogenizacije suncokretovog ulja, sojinog ulja, palminog ulja i ulja palminih koštica.

Za Fabrikulja i biljnih masti "VITAL"

НАУЧНО-ИСТРАЖИВАЧКА
ИНСТИТУТ ЗА ХЕМИЈУ, ТЕХНОЛОГИЈУ
И МЕТАЛУРГИЈУ
Бр. 1883
12.12.1996 год.
БЕОГРАД, Његошева 12

Žiro račun, 46700-601-3-42, ZOP Vrbas

Slika P-IV.3. Sertifikat Fabrike ulja i biljnih masti "Vital" - Vrbas za NICAT-2000 (P-Mg-Ni/D-PO) katalizator (Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju - Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

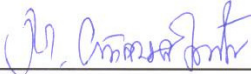
СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И СЕЛЕКТИВНОСТ КАТАЛИЗАТОРА ЗА

ХИДРОГЕНИЗАЦИЈУ БИЉНИХ УЉА

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 31.03.2014



Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И СЕЛЕКТИВНОСТ КАТАЛИЗАТОРА ЗА

ХИДРОГЕНИЗАЦИЈУ БИЉНИХ УЉА

која је моје ауторско дело.


Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

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 следећој страници.)

Потпис



У Београду, 31.03.2014