

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Mr Jugoslav B. Krstić, diplomirani fizikohemičar

**Katalizator na bazi nikla na silikatnom nosaču za
hidrogenizaciju biljnog ulja - sinteza, karakterizacija i
katalitička svojstva**

doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

MSc Jugoslav B. Krstić

**Nickel based catalyst on silica support for
hydrogenation of vegetable oils - synthesis,
characterization and catalytic properties**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Mentori

Dr Nikola Vukelić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Dušan Jovanović, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Članovi komisije:

Dr Nikola Vukelić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Dušan Jovanović, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Dr Vera Dondur, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

DATUM ODBRANE _____

Ova doktorska disertacija urađena je pod komentorskim rukovodstvom redovnog profesora Fakulteta za fizičku hemiju dr Nikole Vukelića i naučnog savetnika dr Dušana Jovanovića, rukovodioca Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju. Obojici se zahvaljujem na trudu, vremenu, pomoći, podršci, motivaciji i korisnim sugestijama kojima su omogućili da ova disertacija pređe put od ideje do svog konačnog oblika.

Zahvalnost dugujem i dr Veri Dondur, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, koja je svojim sugestijama i podrškom doprinela da rad postane sadržajni.

Najveći deo eksperimentalnog rada disertacije urađen je u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo IHTM-a, tokom realizacije projekta broj III 45001 finansiranog od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj. Ovom prilikom se zahvaljujem svim kolegama, zaposlenim u okviru Centra, sa kojima sam pre svega kroz inspirativne razgovore, stekao jasniju sliku o svim aspektima sinteze katalizatora željenih karakteristika.

Posebno bih želeo da se zahvalim dr Davoru Lončareviću na rukovođenju delom teze koji se tiče katalitičkih testova, kao i na njegovoj višegodišnjoj stručnoj pomoći.

Zahvalnost dugujem i dr Željku Čupiću za pomoć koju mi je pružio prilikom modelovanja rezultata katalitičkih testova.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Miroslavu Stankoviću, posebno u odabiru relevantne literature koju je on tokom više od dve decenije rada na ovoj problematici svojim istrajnim, gotovo kolekiconarskim pristupom sakupio i nesebično delio, kao i na brojnim satima zajedničke analize rezultata nastalih tokom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem i kolegi mr Vojkanu Radonjiću uz čiju su pomoć mnoge etape redukcije prekursora i katalitičkih testova proticala sa manje napora, uz zadovoljstvo zajedničkog rada i istraživanja.

Zahvaljujem se kolegama iz Institute of Catalysis, Bugarske Akademije Nauka, pre svih Dr Margiti Gabrovskoj i Dr Dimitrinki Nikolovoj na brojnim divnim trenucima zajedničkog stvaralačkog rada i korisnim diskusijama tokom izrade ove disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici, deci Vanji i Maji, i supruzi Biljani, bez čije podrške, strpljenja, odricanja i ljubavi ovaj naum ne bi bio okončan.

Naslov teze

Katalizator na bazi nikla na silikatnom nosaču za hidrogenizaciju biljnog ulja - sinteza, karakterizacija i katalitička svojstva

Rezime

Iako je Ni/SiO₂ katalizator u upotrebi dugi niz godina on je i danas jedan od najispitivanijih katalizatora. Istraživanja su orjentisana uglavnom na poboljšanje svojstava postojećih katalizatora. Kako je dijamit, dominantan postojeći nosač ovog katalizatora, prirodan materijal njegove su rezerve ograničene. Osim toga dobijanje dijamita je povezano sa znatnim negativnim uticajem na životnu sredinu. Zamena dijamita nekim drugim silikatnim materijalom bila bi višestruko korisna: i u odnosu na cenu katalizatora i u odnosu na smanjenje uticaja njegove eksploatacije na životnu sredinu. Kao kandidati za zamenu dijamita pojavljuju se dva silikatna materijala, koji se proizvode industrijski u velikim količinama i za koje su izvori sirovina praktično neograničeni – vodeno staklo i silika gel. Zbog toga je i cilj ove teze bio sinteza aktivnog Ni/SiO₂ katalizatora za hidrogenizaciju biljnog ulja upotrebom ovih materijala kao potencijalnih zamenskih materijala za dijamit.

U ovu svrhu taložnim postupkom, pomoću Na₂CO₃, najpre su sintetisani prekursori katalizatora. U svim sintezama kao promotor je korišten magnezijum uz molski odnos prema niklu 1:10.

Primenjenim postupkom sinteze ispitivani su uticaji različitih molskih odnosa Ni:Si, vremena starenja, temperature sinteze i sredstva za ispiranje na fizičko-hemijske karakteristike prekursora.

Za temperaturu sinteze od 90 °C i vremena starenja od 0,5 h, inicijalni molski odnosi Ni: Si iznosili su 0,10, 0,30, 0,75, 0,87, 1,50 i 10,00. Za odabrane molske odnose ove serije (0,10 do 0,87) sintetisani su prekursori postupkom produženog vremena starenja tokom 24 i 170 h.

Za molski odnos Ni:Si = 0,87, vreme starenja od 0,5 h i temperature sinteze 37, 60, 90 i 100 °C, sintetisane su dve serije prekursora. Jedna u kojoj je kao sredstvo za ispiranje korištena voda i druga, u kojoj je u poslednjoj etapi sinteze talog ispiran metanolom.

Fizičko-hemijske karakteristike sintetisanih prekursora i iz njih dobijenih redukovanih prekursora utvrđene su hemijskom analizom, He-piknometrijom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), fizisorpcijom N₂ na -196 °C, Hg porozimetrijom, difuziono-refleksionom spektroskopijom ultravioletne i vidljive oblasti (DR UV-Vis), infracrvenom spektroskopijom furijeovom transformacijom (FTIC), difrakcijom rendgenskog zračenja (XRD), termoprogramiranom redukcijom (TPR) i hemisorpcijom H₂ na 35 °C.

Pokazano je da se fizičko-hemijske osobine sintetisanih prekursora razlikuju i da su funkcija molskog odnosa, vremena starenja, temperature sinteze i sredstva za ispiranje.

Utvrđeno je da je u svim postupcima sinteze taloženje nikla i magnezijuma potpuno. Talozenje silicijuma je potpuno za sinteze molskih odnosa Ni:Si 10,0 i 1,50 na 90 °C, kao i molskog odnosa 0,87 na 37 °C za vreme starenja 0,5 h. U svim ostalim sintezama taloženje Si nije potpuno, a smanjuje se sa smanjivanjem molskog odnosa Ni:Si i porastom temperature sinteze. Za odnose Ni:Si 0,87 i 0,75 potpuno taloženje Si moguće je ostvariti produženjem vremena starenja na 24, a kod molskih odnosa 0,30 i 0,10 taloženje Si ostaje nepotpuno i pri vremenima starenja od 170 h.

U svim sintezama dolazi do hemijske interakcije između nikel baznog karbonata (NiBK) i silikatanih vrsta iz vodenog stakla, pri čemu nastaju filosilikati (FTIR, XRD) a deo BNiK ostaje neizreagovan, u višku. Pri višim temperaturama sinteze nastaju filosilikati tipa 1:1, a na temperaturama sinteze 37 i 60 °C nastaju i filosilikati tipa 2:1.

Prekursori sintetisani pri molskim odnosima Ni:Si $\leq 0,87$ i temperaturama sinteze 90 °C i 100 °C morfološki (SEM) i teksturalno (N_2 fizisorpcija i Hg porozimetrija) su slični (mezoporozni materijali velikih specifičnih površina 476-569 m^2/g). Pri sintezama molskih odnosa 1,50 i 10,0 na 90 °C, a posebno za molski odnos 0,87 za temperature sinteze 37 i 60 °C prekursori ispirani vodom su mikroporozni.

Ispiranje metanolom uzrokuje morfološke i teksturalne promene u smislu porasta neuređenosti površine i porasta svih teksturalnih veličina. Prekursori sintetisani na 37 i 60 °C imaju velike vrednosti specifičnih površina S_{BET} (729 i 719 m^2/g), a prekursori sintetisani na 90 i 100 °C imaju ukupne zapremine pora 2,9 i 3,2 cm^3/g i poroznost od oko 80 %. Istovremeno ispiranje metanolom ne uzrokuje promene u strukturi sintetisanih prekursora u odnosu na prekursora ispirane vodom.

TPR merenjima je utvrđeno da je reducibilnost Ni^{2+} u sintetisanim prekursorima do temperature od 900 °C potpuna, a da oblici profila reprezentuju različit sadržaj vrsta i faza prisutnih u prekursorima.

Na osnovu rezultata merenja ukupne hemisorpcije H_2 utvrđeno je da se disperznosti prekursora za seriju različitih molskih odnosa Ni:Si kreće u opsegu od 26,1 do 9,8 %, što odgovara dimenzijama čestica Ni^0 u granicama 3,9 do 13,3 nm (računato po sfernom modelu).

Katalizatori su dobijeni redukcijom prekursora na 430 °C u smeši 50% H_2/N_2 i impregnacijom parafinskim uljem. Hidrogenizacija suncokretovog ulja rađena je pri masenom odnosu Ni/ulje 0,03%, temperatura 160 °C, nadpritisku H_2 2 bara i brzini mešanja od 1200 ob/min. Pokazano je da se proces hidrogenizacije suncokretovog ulja može pratiti merenjem promena indeksa refrakcije merenog na 50 °C (n_{50}) na osnovu dokazane linearne zavisnosti: n_{50} , potrošnje vodonika tokom katalitičkog testa i jednog broja (dobijenog na osnovu GC analize). Date su jednačine koje povezuju ove veličine, a njihova primenljivost potvrđena je praćenjem procesa hidrogenizacije u katalitičkim testovima sa Ni/SiO₂ katalizatorima dobijenih pomoću silika gela.

Na osnovu vrednosti sadržaja masnih kiselina (MK) u parcijalno hidrogenizovanim uljima postavljen je veliki kinetički model koji je sadržavao pet različitih vrsta MK i 12 odgovarajućih konstanti brzina. Za izračunavanje konstanti brzina, a na osnovu rezultata GC analize, korišćen je postupak integracije sistema običnih diferencijalnih jednačina zasnovan na Runge-Kutta algoritmu, a optimizacija je izvedena korišćenjem Nelder-Mead simpleks metoda. Na ovaj način višestrukim iterativnim postupkom dobijene su vrednosti svih 12 konstanti brzina.

Pokazano je da je za neki katalitički test moguće redukovati inicijalni model uvođenjem kriterijuma značajnih konstanti brzina. Kao kriterijum korišćena je vrednost od 1 % najveće konstante brzina za odgovarajući katalizator ($1\%k_{\text{mak}}$). Konstante brzina veće od $1\%k_{\text{mak}}$ su označene kao značajne konstante. Pokazano je da vrsta i broj značajnih konstanti za dati katalitički test jeste funkcija aktivnosti katalizatora.

Aktivnost sintetisanih katalizatora upoređena je sa aktivnošću dva komercijalna katalizatora. Pokazano je da su dva katalizatora sintetisana na 90 i 100 °C ispirani MeOH veoma bliski aktivnosti aktivnijeg od dva komercijalna katalizatora i značano aktivniji od komercijalnog katalizatora manje aktivnosti.

Ključne reči: Ni-katalizator; sinteza; rastvorni natrijum silikati – vodeno staklo, hidrogenizacija; suncokretovo ulje; kinetički model

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala, Kataliza i hemijska kinetika, Fizička hemija zaštite životne sredine

UDK broj: 544.47

Title

Nickel based catalyst on silica support for hydrogenation of vegetable oils - synthesis, characterization and catalytic properties

Abstract

Although Ni / SiO₂ catalyst is in use for many years, it is still one of the most investigated catalysts. Researches are mostly focused on the improvement of the properties of existing catalysts. Reserves diatomites, which is used as the existing support, are limited because it is a natural material. Besides that, diatomite production is associated with a significant negative impact on the environment. Replacement of the diatomite with other silicate material could be highly beneficial, taking into account the cost of the catalyst and the reduction of the negative environmental impact. Two silicate materials could be promising candidates for the replacement of diatomite. Those are water glass and silica gel, materials that are produced industrially in large quantities and for which there is practically unlimited sources of raw materials. Therefore, the aim of this thesis was the synthesis of the active Ni / SiO₂ catalyst for the hydrogenation of vegetable oils, using these materials as potential replacement material for diatomite.

For this purpose, catalyst precursors were synthesized, using precipitation procedure with Na₂CO₃. In all synthesized samples, magnesium was used as promoter, in molar ratio towards nickel 1:10, respectively.

Using this synthesis procedure, different effects of Ni:Si molar ratios, aging times, synthesis temperature and washing medium, on physicochemical properties of the precursors were studied.

For the synthesis temperature of 90 °C and aging time of 0.5 h, initial molar ratios of Ni:Si were 0.10, 0.30, 0.75, 0.87, 1.50 and 10.00. For the selected molar ratios of this series (0.10 to 0.87), precursors were synthesized using prolonged aging times of 24 and 170 h.

For the molar ratio Ni:Si = 0.87, time of aging 0.5 h and synthesis temperatures of 37, 60, 90 and 100 °C, two precursor series were synthesized. In the first one, the washing medium was water and in the second one, in the final stage of synthesis procedure, precipitate was washed with methanol.

Physicochemical characteristics of the synthesized precursors and their reduced precursors were determined by chemical analysis, He-pycnometry, scanning electron microscopy (SEM), N₂ physisorption at -196 °C, Hg porosimetry, diffusion-reflectance spectroscopy ultraviolet and visible spectra (DR UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR),

powder X-Ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR) and H₂ chemisorption at 35 °C.

It was shown that the physicochemical properties of synthesized precursors differ and that they are dependent on molar ratio Ni/SiO₂, aging time, synthesis temperature and washing medium.

It was determined that precipitation of nickel and magnesium is quantitative in all synthesis procedures.

Also, precipitation of Si is quantitative for aging time of 0.5 h at Ni:Si molar ratios of 10.00 and 1.50 at 90 °C, as well as for 0.87 at 37 °C. In all other synthesis, precipitation of Si is not complete and it decreases by the lowering of the molar ratio of Ni:Si and by the increase of the synthesis temperature. For Ni:Si ratios of 0.87 and 0.75, complete precipitation of Si can be accomplished by increasing the time of aging on 24 h, but on the other side, for molar ratios of 0.30 and 0.10, precipitation of Si remains incomplete even for the time of aging of 170 h.

For all synthesis, chemical interaction occurs, between nickel basic carbonate (NiBC) and silica species from water glass, which results in formation of phyllosilicates (FTIR, XRD), while some BNiC remains unreacted (or in excess). At higher synthesis temperatures 1:1 phyllosilicates are formed, whilst on lower temperatures (37 and 60 °C) even 2:1 phyllosilicates are formed.

Precursors synthesized, at molar ratios Ni:Si ≤ 0.75 and at temperatures of 90 and 100 °C, are similar in morphology and textural properties (mesoporous materials with high surface area 476-569 m²/g). Precursors washed with water, synthesized at molar ratios 1.50 and 10.00, at 90 °C, especially at molar ratio 0.87, at temperatures 37 and 60 °C, are microporous. Washing with methanol causes morphological and textural changes in terms of increase of the surface disorder and increase of all the textural parameters. Precursors, synthesized at 37 and 60 °C have high values of specific surface area S_{BET} (729 and 719 m²/g) and those synthesized at 90 and 100 °C have total pore volume 2.9 and 3.2 cm³/g and porosity approximately 80 %. Concurrently, washing with methanol does not cause changes in the structure of the synthesized precursors comparing to the synthesized precursors washed with water.

TPR measurements confirmed that the reducibility of Ni²⁺ in synthesized precursors up to 900 °C is complete, while the different profile shapes, represent different content of species and phases present in precursors.

The catalysts were prepared by the reduction of the precursor at 430 ° C in a mixture of 50% H₂ / N₂ followed by the impregnation with paraffin oil. The hydrogenation of sunflower oil was performed at the weight ratio of Ni / Oil 0.03%, temperature 160 ° C, pressure 2 barg and stirring speed of 1200 rpm. It was shown that the hydrogenation process of sunflower oil can be monitored by measuring the refraction index at 50 °C (n₅₀), based on proven linear correlation of n₅₀, hydrogen consumption during catalytic test and iodine value (calculated based on GC analysis). Equations, that support and correlate these measurements, are presented, and their applicability has been confirmed by monitoring the process of hydrogenation in catalytic tests with Ni/SiO₂ catalysts obtained by silicagels.

Based on the values of fatty acid contents (FA) in partial hydrogenated oils, an initial kinetic model was proposed with five different FA species and 12 corresponding rate constants. To calculate the concentrations as a function of time, using data obtained from GC analysis, the procedure of system integration on ordinary differential equations was used, based on Runge-Kutta algorithm (ODE45), while the optimization was performed using Nelder-Mead simplex method. This way, using multiple iteration procedure, all 12 rate constants were obtained.

It was shown that it is possible to reduce the initial mechanism, for any catalytic test, by introducing the criteria of significant rate constants. As a criteria of importance for some rate constants (and therefore the corresponding reaction), a value of 1% of the highest rate constant for the particular catalyst (1%k_{max}) was used. Rate constants higher than 1%k_{max} were declared as significant. It was shown that the type and the number of significant constants for given catalytic test is a function of catalytic activity.

Activity of synthesized catalysts was compared to the activity of two commercial catalysts. It was shown that the two catalysts, synthesized at 90 and 100 °C washed with methanol, have the activity very close to activity of the more active of the two commercial catalysts and that they are significantly more active than the commercial catalyst with the lower activity

Key words: Ni-catalyst; Synthesis; Soluble Sodium Silicates - Water Glass, Hydrogenation; Sunflower oil; Kinetic model

Scientific area: Physical chemistry

Special topics: Physical chemistry of materials, Catalysis and chemical kinetics, Physical chemistry of environmental protection

UDC Number: 544.47

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1 BILJNA ULJA – SASTAV I UPOTREBA	4
2.2 METODE HEMIJSKE PRIPREME KATALIZATORA	7
2.3 MOGUĆI IZVOR SILIKATNOG NOSAČA: VODENO STAKLO I SILIKA GEL	9
2.4 NEKA JEDINJENJA NIKLA – SASTAV I STRUKTURA	13
2.5 NIKLENI KATALIZATORI	15
2.6 HIDROGENIZACIJA ULJA	18
3. EKSPERIMENTALNI DEO	22
3.1 MERNI UREĐAJI, INSTRUMENTI, OPREMA I HEMIJSKE KEMIKALIJE	22
3.2 METODE ISPITIVANJA FIZIČKO-HEMIJSKIH KARAKTERISTIKA UZORAKA SINTETISANIH PREKURSORA I REDUKOVANIIH PREKURSORA	24
3.3 POSTUPAK SINTEZE PREKURSORA KATALIZATORA I KATALIZATORA	28
3.3.1 Sinteze i oznake prekursora	28
3.3.2 Sinteza i oznake katalizatora	32
3.4 POSTUPAK HIDROGENIZACIJA SUNCOKRETOVOG ULJA	34
3.4.1 Opis postupka hidrogenizacija - katalitički testovi	34
3.4.2 GC analiza parcijalno hidrogenovanog ulja	37
3.4.3 Postupak određivanja konstanti brzina	38
3.5 REZULTATI I DISKUSIJA	40
3.5.1 Prekursori različitog molskog odnosa Ni:Si - ispiranje vodom	40
3.5.1.1 Izgled, prinos i hemijski sastav prekursora	40
3.5.1.2 SEM mikrofografije prekursora različitih molskih odnosa Ni:Si	46
3.5.1.3 Infracrveni spektri prekursora različitih molskih odnosa Ni:Si	48
3.5.1.4 Fizisorpcija azota na –196 °C prekursora različitih molskih odnosa Ni:Si	52
3.5.2 Uticaj temperature sinteze	56
3.5.2.1 Opis prekursora i hemijski sastav prekursora	56
3.5.2.2 SEM mikrofografije prekursora	60
3.5.2.3 Uticaj temperature sinteze - Difuziono refleksioni spektri	63
3.5.2.4 Infracrveni spektri	64
3.5.2.5 Rendgeno-strukturna analiza	66
3.5.2.6 Uticaj temperature sinteze – fizisorpcija azota –196 °C	69
3.5.2.7 Hg porozimetrija	72
3.5.3 Prekursori sintetisani na različitim temperaturama - metanol kao sredstvo za ispiranje ..	74
3.5.3.1 Opis i hemijski sastav prekursora	74
3.5.3.2 SEM mikrofografije	76

3.5.3.3	Difuziono refleksioni spektri.....	80
3.5.3.4	Infracrveni spektri	81
3.5.3.5	Rendgeno strukturna analiza	83
3.5.3.6	Fizisorpcija azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$	85
3.5.3.7	Hg porozimetrija.....	90
3.5.4	Temperaturno programirana redukcija prekursora (TPR)	95
3.5.4.1	TPR prekursora različitih moljskih odnosa Ni : Si	95
3.5.4.2	TPR prekursora sintetisanih na različitim temperaturama.....	104
3.5.4.3	TPR prekursora ispiranih metanolom.....	107
3.5.5	Merenja hemisorpcijom vodnika.....	110
3.5.5.1	Serije redukovanih prekursora nejednakog moljskog odnosa i produženog vremena starenja	111
3.5.5.2	Serije redukovanih prekursora stalnog moljskog odnosa sintetisanih na različitim temperaturama, ispiranih vodom i metanolom	117
3.5.6	Fizisorpcija azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na redukovanim prekursorima	122
3.5.7	Prekursori na bazi silikagela.....	127
3.6	KATALITIČKI TESTOVI - HIDROGENIZACIJA SUNCOKRETOVOG ULJA.....	130
3.6.1	Rezultati merenja potrošnje vodonika i indeksa refrakcije	130
3.6.2	Kinetički model – reakcioni putevi.....	136
4.	ZAKLJUČAK	148
5.	LITERATURA.....	151
6.	PRILOZI TEZE	162
6.1	PRILOG A.....	162
6.2	PRILOG B.....	163
6.3	PRILOG C.....	164
7.	OBAVEZNI PRILOZI	165
7.1	IZJAVA O AUTORSTVU	165
7.2	IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE DOKTORSKOG RADA	166
7.3	IZJAVA O KORIŠĆENJU	167
7.4	BIOGRAFSKI PODACI KANDIDATA.....	168

1. UVOD

Definisanje postupka za uspešnu sintezu katalizatora na osnovu veze između parametara sinteze, strukture i svojstava katalizatora, jedan je od najkompleksnijih zadataka u oblasti sinteze materijala.

U mnogim industrijskim procesima radikalno nova rešenja u cilju poboljšanja tih procesa teško su ostvariva. Unapređenja se uglavnom ostvaruju modifikacijom već postojećih postupaka. Sličan pristup primenjuje se i u sintezi katalizatora, gde moguće modifikacije imaju za cilj dobijanje katalizatora poboljšanih svojstava, po niskoj ceni i sa što manjim uticajem na životnu sredinu.

Dovoljne količine hrane i energije preduslovi su opstanka i napredovanja čovečanstva. Uzgoj biljaka čiji plodovi sadrže veliku količinu ulja jedan su od civilizacijskih odgovora na ostvarivanje ovog preduslova. Porastom proizvodnje biljnih ulja, javio se problem njihovog skladištenja, posebno sa povećanjem udela gradske populacije u njenoj ukupnoj potrošnji¹. Zbog značajnog sadržaja nezasićenih veza u hemijskom sastavu biljnih ulja ona se ne mogu dugo skladištiti, a da pri tome ostanu očuvana za ljudsku upotrebu. Jedan od načina rešavanja ovog problema vezan je za upotrebu jednog od prvih industrijskih katalizatora uopšte - katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja na bazi nikla.

Danas se najveća količina biljnih ulja, direktno ili nakon tehnološke obrade, koristi u prehrambenoj industriji, a jedan deo upotrebljava se za proizvodnju goriva (biodizela)², proizvodnju surfaktanata^{3,4}, biorazgradivih maziva⁵, polimera⁶ i sl. U Evropi je upotreba ulja (i masti) u ljudskoj ishrani zakonski regulisana standardima i brojnim obavezujućim preporukama⁷. Slično je i sa njihovom upotrebom u proizvodnji biodizela. Standardom Evropske unije EN 14214 između ostalog se definiše i nivo maksimalnih dozvoljenih količina nezasićenih kiselina i maksimalna vrednost jednog broja. Oba ova parametra, za ma koje ulje, mogu se uskladiti sa pomenutim standardom katalitičkom parcijalnom hidrogenizacijom katalizatorom na bazi nikla.

Razvoj katalizatora na bazi nikla vezuje se za rad P. Sabatier-a sa kraja XIX veka. On je prvi prepoznao potencijal nikla u procesu hidrogenizacije i 1897. na metalnom niklu dobijenom iz NiO u struji H na 300 °C, izvršio je prvo uspešno hidrogenizovanje etilena do etana⁸. Ubrzo nakon toga, razvio je postupke za

hidrogenizaciju brojnih nezasićenih ugljovodonika u gasnoj fazi, prevođenjem smeše H₂ i nezasićenih ugljovodonika preko metalnog katalizatora na povišenoj temperaturi.

Tokom 1902. i početkom 1903. godine nemački hemičar Wilhelm Normann prikazuje u svojim patentnim prijavama, patentnim zavodima Nemačke⁹ i Engleske¹⁰ da se postupkom hidrogenizacije, polazeći od nezasićenih masnih kiselina i triacilglicerola, korišćenjem niklenog praha, mogu dobiti zasićene kiseline.

Industrijski, za hidrogenizaciju biljnih ulja dominantno se upotrebljava katalizator na bazi nikla na nosaču dijaminu (Ni/SiO₂ tip katalizatora), na koji se nikl nanosi termičkom dekompozicijom uree u višečasovnoj reakciji. Manje od 30 zemalja u svetu poseduje ekonomski isplativa nalazišta dijaminu. U prirodi, nalazišta dijaminu su dispergovana na širokim prostranstvima u tankim slojevima (tipično ne debljim od 50 cm). Zbog ovoga je eksploatacija dijaminu povezana sa velikim uticajem na životnu sredinu tipičnu za površinske kopove, pa je njegova zamena veoma značajna.

Jedna od osobenosti sinteze Ni/SiO₂ katalizatora je moguća hemijska interakcija Ni²⁺ sa nosačem tokom postupka sinteze. Nije, dakle, samo reč o deponovanju potencijalno aktivne vrste na nosaču, već o mogućem nastanku novih jedinjenja, pre svih amorfnih Ni-filosilikata. Zato je razumevanje uticaja koncentracije Ni (tj. molskog odnosa Ni:Si u postupku sinteze), na strukturu sintetisanog prekursora i kasnije na strukturu i svojstva katalizatora, značajno i sa stanovišta razumevanja procesa na molekulskom nivou i stanovišta dizajniranja katalizatora koji ima industrijsku upotrebljivost.

Na osnovu svega iznetog moguće je definisati ciljeve i metode izrade doktorske disertacije, a to su:

- Ispitivanje mogućnosti zamene dijaminu drugim silikatnim materijalom u cilju dobijanja aktivnog Ni/SiO₂ katalizatora za hidrogenizaciju ulja
- Ispitivanje uticaja različitih molskih odnosa Ni:SiO₂ na osobine sintetisanih prekursora katalizatora Ni/SiO₂
- Ispitivanje uticaja promene uslova sinteze (temperatura i sredstvo za ispiranje) na osobine prekursora katalizatora Ni/SiO₂
- Ispitivanje reducibilnosti svih sintetisanih prekursora
- Ispitivanje uticaja molskog odnosa Ni:SiO₂, temperature sinteze i sredstva za ispiranje na svojstva katalizatora dobijenih nakon redukcije prekursora

Za potrebe karakterizacija sintetisanih prekursora i iz njih dobijenih redukovanih prekursora biće primenjeni sledeći postupci i tehnike: hemijska analiza i kalcimetrija u cilju određivanja sastava, SEM, N₂ fizisorpcija i Hg porozimetrija u cilju određivanja morfološko-teksturalnih karakteristika, DR UV-Vis, FTIR i XRD u cilju utvrđivanja stukturnih osobina i temperaturno programirana redukcija i H₂ hemisorpciona merenja u cilju određivanja reduciobilnosti prekursora i disperznosti i dimenzija kristalita nikla u redukovanim prekursorima.

Uticaj svih ispitivanih parametara sinteze na svojstva dobijenih katalizatora biće analiziran na osnovu rezultata katalitičkih testova hidrogenizacije izabranog biljnog ulja, uz poređenje rezultata sa rezultatima testova sa komercijalnim katalizatorima, a dobijene vrednosti biće iskorišćene za dobijanje vrednosti konstanti brzina preko pretpostavljenog kinetičkog modela hidrogenizacije.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Biljna ulja – sastav i upotreba

Ulja i masti pripadaju grupi organskih jedinjenja koju nazivamo lipidi. Po hemijskom sastavu ulja i masti su dominantno potpuni estri viših masnih kiselina i glicerola. Uobičajeno, sadržaj estara u mastima i uljima veći je od 95 %¹¹, pa se kao sinonim za masti i ulja u literaturi, često koristi naziv triacilgliceroli (eng. *triacylglycerol*).

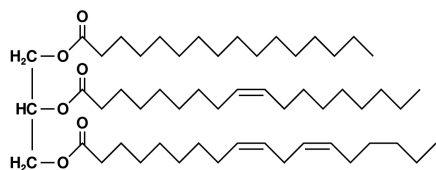
Masne kiseline (MK) koje ulaze u sastav triacilglicerola (TAG) mogu biti zasićene i nezasićene. Njihova vrsta i sadržaj zavisi od porekla ulja odnosno masti. Zasićene masne kiseline (ZMK) koje ulaze u sastav TAG mogu sadržavati različit parni broj ugljenikovih atoma (najčešće 16 ili 18), međusobno povezanih isključivo prostim vezama. Slično je i sa nezasićenim masnim kiselinama (NMK) koje ulaze u sastav TAG, s tim što one, kao nezasićene, poseduju bar jednu, a retko kada više od tri dvostruke veze (premda ima primera sa 5 i 6 dvostrukih veza¹²).

Podela na ulja i masti izvršena je na osnovu njihovog agregatnog stanja na sobnoj temperaturi. One supstance koje u svom sastavu dominantno sadrže triacilglicerole i tečne su na sobnoj temperaturi nazivamo uljima.

Po pravilu, masti sadrže zasićene masne kiseline, a ako i sadrže nezasićene kiseline one su uglavnom u *trans* konformaciji. S druge strane, ulja uobičajeno sadrže više nezasićenih masnih kiselina i po pravilu su u *cis* konformaciji. Kako su tačke topljenja nezasićenih masnih kiselina *cis* konformacije značajno niže i od tačaka topljenja nezasićenih masnih kiselina *trans* konformacije i od tačaka topljenja zasićenih masnih kiselina, tako su i tačke topljenja ulja niže od od tačaka topljenja masti.

Pored IUPAC i trivijalnih naziva masnih kiselina koje ulaze u sastav triacilglicerola postoje i različiti sistemi za njihovo predstavljanje u skraćenoj notaciji^{13,14}. Za potrebe prikazivanja različitih masnih kiselina u disertaciji je korištena notacija koja započinje velikim slovom C sa dva broja razdvojena sa dve tačke, od kojih se prvi odnosi na broj ugljenikovih atoma same kiseline, a drugi na broj dvostrukih veza u kiselini. Na primer, oznaka C18:1 znači da je reč o masnoj kiselini koja ima 18 ugljenikovih atoma u nizu (oznaka C18) i da kiselina poseduje jednu dvostruku vezu (broj 1). Iako ova notacija nije dovoljno široka da opiše sve karakteristike MK (npr. pozicije dvogubih veza u lancu masne kiseline ili njihovu konformaciju), ona se, kada je to potrebno, lako može

proširiti postavljanjem u indeks broja (ili brojeva) i troslovnih oznaka *cis* i/ili *trs*. Broj pokazuje ugljenikov atom na kome se nalaze dvostruke veze, a oznake *cis* ili *trs*



Slika 1. Triacilglicerol sa tri masne kiseline u svom sastavu: C16:0 – palmitinska, C18:1-oleinska i C18:2 linolna

pokazuju konformaciju molekula (*cis* ili *trans*).

Jedan primer strukturne formule molekula triacilglicerola dat je na slici 1, a oznaka delova TAG koji potiču od masnih kiseline bile bi C16:0, C18:1 i C18:2, dok bi u slučaju potrebe definisanja i pozicije dvostrukih veza i konformacije zapis bio: C16:0, C18:1_{9-*cis*} i

C18:1_{9,12-*cis,cis*}. Treba znati da su molekuli masnih kiseline popravljeni postavljajući sa različitih strana glicerinske ose, čineći molekule TAG prilično velikim – oko 2,0 nm¹⁵.

Ulja koja potiču od biljaka klasifikuju se kao biljna ulja, a ona biljna ulja koja se koriste u ishrani klasifikuju se kao jestiva biljna ulja. Danas, na svetskom nivou, dominantan komercijalni značaj ima proizvodnja i upotreba četiri vrste ulja i to: palmino ulje, sojino ulje, ulje uljane repice i suncokretovo ulje¹⁶, a u Evropi najveća proizvodnja potiče upravo od: uljane repice i suncokreta¹⁷.

Kvalitet ulja i proizvoda od ulja definisan je kroz nacionalne pravilnike, a tiče se brojnih fizičkih (boja, vlaga, indeks refrakcije, zapreminska masa, jodni broj itd.) i hemijskih osobina (sadržaj masnih kiseline, kiselost, saponifikacioni broj, sadržaj liposolubilnih vitamina, sadržaj voskova, oksidacioni broj, peroksidni broj, oksidaciona vrednost ulja itd.)¹⁸. Iz razloga poznavanja stepena hidrogenizacije i razumevanja njene nužnosti kod pojedinih vrsta ulja, od posebnog je značaja veličina koja se naziva jodni broj (eng. iodine value), a koja predstavlja broj grama adiranog joda na 100 g ulja. Nezavisno od vrste ulja, veliki sadržaj nezasićenih masnih kiseline, bilo slobodnih bilo u okviru TAG, vodi oksidacionoj nestabilnosti ulja, a upravo je oksidaciona (ne)stabilnost jedna od najvažnijih karakteristika ulja¹⁹. Zato je jodni broj (Jb), koji je striktno govoreći mera nazasićenih veza u 100 g ulja, zapravo i mera njegove oksidacione nestabilnosti. Oksidaciona nestabilnost je najveća za MK sa velikim brojem dvostrukih veza u lancu i opada sa smanjivanjem broja nezasićenih veza, pa je poznavanje punog hemijskog profila i zasićenih i nezasićenih masnih kiseline nekog ulja neophodna nužnost.

Oksidaciona stabilnost nije samo značajna sa stanovišta upotrebe biljnih ulja i njihovih hidrogenizovanih proizvoda u ishrani. U skladu sa Evropskim standardizacionim programom, u već pomenutom standardu koji definiše karakteristike biodizela zahteva se oksidaciona stabilnost u testu starenja na 110 °C tokom 6 h (Rancimat test)²⁰. Dodatno, na osnovu vrednosti obavezujućeg standarda koji se tiče biodizela nekih zemalja EU (npr. SR Nemačka), vrednosti jednog broja izričito ne smeju biti veće od 120. Ovaj standard implicitno ograničava sadržaje pojedinih vrsta MK prisutnih u biodizelu (a time i u TAG ulja iz kojih se biodizel dobija). Eksplicitno se definišu gornje vrednosti sadržaja pojedinih vrsta kiseline (npr. sadržaj C18:3 ne sme biti veći od 12 %), baš zbog oksidacione stabilnosti i cetanskog broja konačno dobijenog biodizela.

Hidrogenizacija ulja je proces kojim se jednovremeno može odgovoriti i na zahteve dobijanja oksidaciono stabilnih ulja i proizvoda od ulja, i na zahteve iz EN 14214. Postupak hidrogenizacije biljnih ulja je najznačajnija i najrasprostranjenija hemijska reakcija u industriji jestivih ulja. Hidrogenizacija može biti potpuna (duboka), uz adiciju vodonika na sve dostupne nezasićene veze ili delimična (parcijalna), kada određeni deo dvostrukih veza ostaje očuvan. Postupci parcijalne hidrogenizacije su ekonomski daleko značajniji i neuporedivo rasprostranjeniji, a sa stanovišta ispunjenja zahteva dobijanja proizvoda željenih karakteristika, i zahtevniji. Ovim postupkom se tečna ulja prevode u polučvrste masti od kojih se proizvode margarini, šorteninzi, masti za prženje, masti za kolače, salatna ulja, prelive itd.

Jedan od osnovnih nedostataka postupka hidrogenizacije je nastanak *trans* masnih kiselina. Uprkos brojnih kontroverzi koje su pratile ovo pitanje trenutna preporuka Svetske zdravstvene organizacije (WHO)^{21,22} tiče se definisanja maksimalne gornje granice unosa na 5 g/d.

Tokom izrade ove disertacije, korišćeno je suncokretovo ulje, sa geografskog prostora Vojvodine, dostupno u širokoj potrošnji. Razlozi ovakvog izbora biće detaljno obrazloženi kasnije, a sada вреди istaći da su glavni motivi bili: njegov tipični hemijski sastav - visoka vrednost linolne kiseline (C18:2 > 60%) i praktično odsustvo linolenske kiseline (C18:3 < 1%), velika vrednost jednog broja (Jb > 130), njegova laka dostupnost i cena.

2.2 Metode hemijske pripreme katalizatora

Na osnovu rečnika preporučenih termina za korišćenje oblasti hemijske kinetike i reakcione dinamike²³ preporučenog od strane IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), pojam katalizator odgovara supstanci koja dovodi do ubrzanja hemijske reakcije, ali tako da ukupna promena standardne Gibsove energije ostaje nepromenjena. Reakcija u kojoj učestvuje ovakva supstanca je katalitička reakcija.

Proizvodnja industrijskih katalizatora, nezavisno od postupka sinteze, delikatan je zadatak, čije ostvarenje čak i u slučaju poznatih receptura ne garantuje sigurna eksploataciona svojstva finalnog proizvoda – katalizatora.

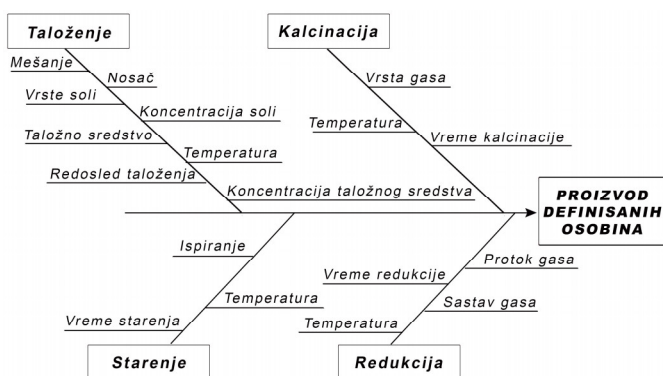
Iako postoje brojne podele postupaka za proizvodnju katalizatora, na osnovu preporuka^{24,25} datih od strane IUPAC-a, hemijski postupci za dobijanje katalizatora mogu se klasifikovati u sedam grupa i to: topljenje, namešavanje, selektivno uklanjanje, sol gel, pilarenje, depozicija i taloženje. Tek nešto detaljnije biće pojašnjene poslednje dve i to u svrhu razumevanja postupka sinteze primenjenog tokom izrade eksperimentalnog dela disertacije.

Depozicioni postupak omogućava dobijanje katalizatora u slučajevima kada treba pripremiti katalizator sa prethodno definisanom strukturom. Često se u literaturi kao sinonim depozicionom postupku koristi izraz impregnacioni postupak. I pored brojnosti impregnacionih tehnika, (postoji ih najmanje osam²⁵), ovakvo pojednostavljenje nije opravdano, jer teško da se depozicija iz gasne faze i depozicija jonskom izmenom može nazvati impregnacijom. Depozicioni postupak je posebno pogodan u slučajevima kada se koriste skupe aktivne komponente (Pt, Pd, Au i sl.) ili kada se želi uvesti promotor koji je dobijen nekim drugim postupkom. Nedostatak impregnacionog, a šire i depozicionog postupka, ogleda se pre svega u činjenici da kapacitet taloženja aktivne faze za dati tip nosača predstavlja ograničavajući faktor.

Postupak taloženja (precipitacioni postupak) ima veliku primenu u industriji proizvodnje katalizatora. Uz upotrebu različitih nosača ovim postupkom se mogu dobiti katalizatori širokog opsega sadržaja aktivne komponente, porozne strukture i specifične površine. Brojne su varijacije ove metode. Talozenje karbonata, hidroksida, talozenje gela i koprecipitacija su najčešće primenjivani postupci. Osobine izdvojenih taloga (npr. hemijski sastav, morfologija, uniformnost i poroznost), odlučujuće zavise od uslova taloženja, odnosno od vrednosti brojnih fizičko-hemijskih parametara (npr.

koncentracija, redosled taloženja, temperatura i brzina dodavanja rastvora, intenzitet mešanja, vrednosti pH početnih rastvora i način promene pH tokom sinteze, temperatura na kojoj se taloženje odvija, vreme i temperatura starenja taloga, ispiranje i režim sušenja tokom i po završetku taloženja).

Precipitacija, kao fenomen, uključuje dva različita procesa: nukleaciju i rast nove faze. Uslov uspešne nukleacije je neravnotežno stanje sistema, a za rast nove faze pogodniji su termodinamički parametri bliski ravnotežnim uslovima. Posebno je komplikovan proces simultanog taloženja više katjona ili anjona (koprecipitacija) zbog mogućih različitih uticaja pomenutih fizičko-hemijskih parametara sinteze na pojedine



Slika 2. Šematski prikaz parametara koji utiču na strukturu i svojstva produkta sinteze u procesu dobijanja Ni katalizatora

čega je nakon višegodišnjih istraživanja 2007. proistekao i moj magistarski rad²⁹. U radu je pokazano da redosled dodavanja komponenti u početni rastvor može imati dramatičan uticaj na teksturu i morfologiju dobijenih koprecipitata. Na primer, ako se vrši dodavanje hidroksida u rastvor soli gotovo uvek u velikoj meri nastaje talog bazne soli. Dodavanjem rastvora soli u baze ova pojava se praktično ne zapaža i jedina nastala vrsta redovno je hidroksid metalnog katjona.

Pored redosleda taloženja, postoje i brojni drugi parametri koji utiču na osobine dobijenih taloga, a pregled ovih parametara dat je na šemi slike 2 koja potiče iz rada M. Nele i autora³⁰ a ovde je proširena kako bi sadržavala mogući uticaj etape redukcije na dobijanje konačnih osobina redukovanog proizvoda (kao na primer disperznosti kod niklenog katalizatora na silikatnom nosaču).

Karakteristike taloga često su determinisane ne samo hemijom taloženja nego i međusobnim odnosom količina vrsta u taloženju i brzinom njihovog dovođenja u kontakt tokom taloženja. Uticaj promene pH rastvora na osobine taloga, takođe je složen

i pre svega definisan hemijskim sastavom sistema, ali i brzinom te promene. Zbog postupka sinteze prikazanog u disertaciji može se istaći da trenutni diskontinualni postupak dodavanja jedne komponente neminovno vodi brzom, gotovo jednovremenoj promeni pH i koncentracije, što ima za posledicu taloge velike neuređenosti. Čak i po formalno završenom postupku taloženja, produženo starenje u matičnom rastvoru može voditi brojnim promenama koje uključuju aglomeraciju, kristalizaciju, rast kristala i rekristalizaciju. Starenje uobičajeno vodi izmeni teksture, smanjivanju specifične površine i dobijanju homogenijih taloga, a kod nikla na silikatnom nosaču i dobijanju stabilnijih silikatnih struktura³⁰.

2.3 Mogući izvor silikatnog nosača: vodeno staklo i silika gel

Postavljeni ciljevi rada nameću potrebu za upoznavanjem sa materijalima koji su korišćeni kao potencijalni izvor silikatnog nosača katalizatora, a to su vodeno staklo i silika gel. Pojmovi rastvorni silikati, natrijum silikati i vodeno staklo preuzeti su iz engleskog jezika (*soluble silicates*, *sodium silicates* i *water glass*) i često se koriste kao sinonimi, što nije savim opravdano.

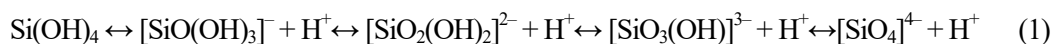
Rastvorni silikati su grupa jedinjenja čvrstog agregatnog stanja, definisanog molskog odnosa alkalnih metala (ili kvaternarnih amonijum jona) i silicijum dioksida. Posebnu podgrupu rastvornih silikata predstavljaju rastvorni natrijum silikati (eng. *soluble sodium silicates*) koji su stehiometrijskih odnosa $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$. Nisu pak sva jedinjenja natrijuma i silicijuma sa stehiometrijskim odnosom SiO_2 i Na_2O rastvorna (npr. natrijum silikat $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ molski odnos $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 2:1$ je teško rastvorno jedinjenje).

Termin *water glass* odnosi se na vodene rastvore silikata bilo da je odnosa SiO_2 i oksida alkalnih metala (ili kvaternarnih amonijum jona) stehiometrijski ili nestehiometrijski. Natrijumska vodena stakala (*sodium water glass*) su vodeni rastvori silikata, takođe bez obaveznog stehiometrijskog odnosa SiO_2 i Na_2O . Jedan od osnovnih pojmova kojim se karakterišu sve alkalne vrste vodenog stakla, pa i natrijumovog je modul. Modul predstavlja odnos broja molova silicijum(IV)-oksida i oksida alkalnog metala M_2O prisutnog u rastvoru vodenog stakla. U industriji se, međutim, koristi modul koji je definisan masenim odnosom SiO_2 i Na_2O , a razlika u odnosu na molski modul nije velika (za natrijumova vodena stakla iznosi 3,16%). To znači da, na primer, natrijumovo vodeno staklo modula 2 nije rastvor ortosilikata.

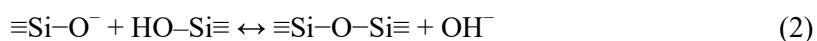
Dakle, rastvorni silikati ne moraju biti natrijum silikati, svi natrijum silikati nisu rastvorni, a sva natrijumova vodena stakla nemaju stehiometrijski odnos SiO_2 i Na_2O . Zbog svega ovoga, nije opravdano pojmove rastvorni silikati, natrijum silikati i vodeno staklo koristiti kao sinonime.

Najčešći (ali ne i jedini) postupak podrazumeva stapanje čistog peska i natrijum karbonata u pećima na temperaturi višoj od $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Proces se okončava rastvaranjem dobijenog stakla u vrućoj vodi. Zanimljivo je da je upravo ovaj postupak opisao i van Helmont. Za natrijumovo vodeno staklo uobičajene vrednosti modula kreću se u granicama od 1,0 do 3,5. Iako je moguće sintetisati vodeno staklo sa vrednošću modula preko 4, u praksi se gotovo ne proizvodi, jer je rastvorljivost ovako dobijenog proizvoda mala. Vidi se da se za postupak proizvodnje vodenog stakla koriste dostupne i jeftine sirovine, a on može biti i lako realizovan prema potrebama industrije i na nižem nivou od regionalnog. U eksperimentalnom delu ovoga rada korišćeno je natrijumovo vodeno staklo referisano kao vodeno staklo modula 3,1.

Hemija vodenog stakla izuzetno je složena iako bi mali broj molekulskih vrsta upućivao na moguću jednostavnost. Razlog se, pre svega, krije u sposobnosti atoma silicijuma da gradi polimerne strukture. Sadržaj pojedinih formi zavisi od ukupnog sadržaja silikata u rastvoru posmatranog sistema, sadržaja ostalih konstituenata kao i od temperature i kiselosti sistema. Dokazano je da u vodenom staklu, u zavisnosti od modula, postoje različiti sadržaji monomernih, dimernih i poli-silikatnih jona kao i koloidnih silikatnih micela. Vodena stakla metasilikata (dakle modula 1) su najalkalnija i sadrže uglavnom monomerne jedinice. Međutim, ovde prisutni monomeri nisu elektroneutralni u formi silicijumove kiseline, već u smeši jonskih formi ove kiseline (jednačina 1):



Sa porastom modula, tj. sa porastom sadržaja SiO_2 , raste i sadržaj dimera, polimera i koloidnih micela. Za vrednosti modula preko tri, monomernih jedinica praktično nema, sadržaj dimera je takođe neznatan, dok su koloidne micelle dominantna forma organizacije silicijuma. Postojanje dimera, trimera i oligomera uopšte, povezano je sa mehanizmom kondenzacija/hidroliza:



Na krajevima slobodnih veza silicijuma prikazanih horizontalnim linijama u jednačini 2. nalaze se O^- , OH^- i $-O-Si\equiv$ grupe. Kako ugao veza u $Si-O-Si$ varira između 90° i 150° , vezivanje u tročlane, četvoročlane i višečlane prstenove je relativno lako. Ovi prstenovi predstavljaju prekursore za dobijanje trodimenzionalnih makrostrukture. Upotrebom $^{29}SiNMR$ identifikovano je više od 20 različitih anjona silicijuma³¹.

Hemijskom ponašanju silikata u rastvorima treba dodati i opaženu činjenicu da na pH vrednostima iznad izoelektrične tačke silikati pokazuju jonoizmenjivački karakter. Ova činjenica posledica je mogućnosti odvijanja reakcije po jednačini 3, datoj niže:



Ovo je od posebnog značaja ako se u obzir uzme mogućnost da eventualna brza agregacija silikata u polisilikatnu čvrstu strukturu može da nastavi svoju hemijsku interakciju sa pozitivnim jonskim vrstama prisutnim u rastvoru.

Vodena stakla su ekonomski veoma interesantan materijal. Upotreba u tehnologiji livenja, u industriji detergenata, proizvodnji vatrootpornog papira i građevinskog materijala, zatim u proizvodnji grnčarije, u proizvodnji vodorastvorljivih boja (fiksiranje pigmenata) i procesima niskotemperaturnog lepljenja, predstavljaju oblasti uobičajene masovne primene ove jeftine industrijske sirovine.

Upotreba vodenog stakla u procesu proizvodnje katalizatora začuđujuće je retka. Iznenadjuće mali broj naučnih radova³²⁻³⁵ i patentne literature³⁶⁻³⁹ upućuju na mogućnost korišćenja vodenog stakla kao izvora nosača katalizatora. Nesumnjivo, vodeno staklo ima najveću upotrebu kao prekursor u dobijanju silika gela.

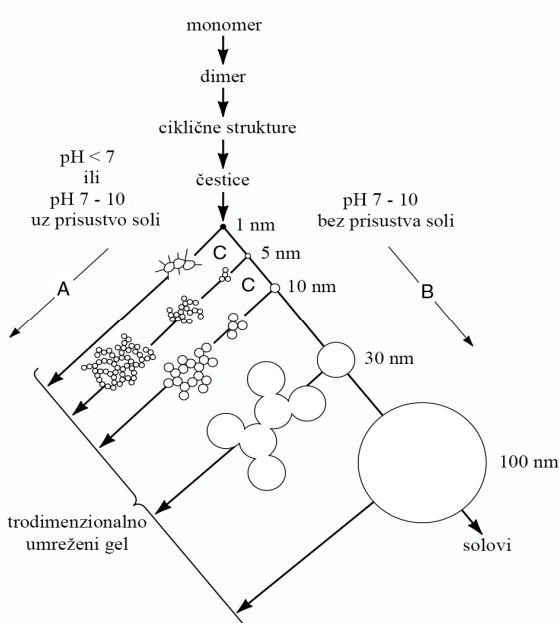
Silika gel je čvrsta, amorfna, porozna formula SiO_2 (Slika 3). Postoje indicije da je silikagel sintetisan neposredno po otkriću i formulisanju vodenog stakla od strane van Helmonta.⁴⁰ U prva tri veka industrijske epohe koja su obeležena gotovo isključivom upotrebom prirodnih sirovina otkriće ovog materijala nije privuklo posebnu pažnju. Tek 1919. godine profesor Walter A. Patrick sa Johns Hopkins



Slika 3. Silika gel - sferna forma

Univerziteta patentira postupak dobijanja silik gela, kome on nalazi i namenu: u punjenju gas maski za vojne potrebe. Danas se silika gel može dobiti na različite načine,

a industrijski dominantan je postupak zakišeljavanjem vodenog rastvora natrijumovog vodenog stakla⁴¹. Ovim postupkom najpre nastaje ortosilicijumova kiselina, nestabilni



Slika 4 Moguća ishodišta polikondenzacionih puteva silikata⁴¹

intermedijer, koja naknadno polimerizuje u formu koja se naziva silika sol. Dalja kondenzacija silika sola u tri dimenzije rezultira formiranjem silika gela. Potpunu uređenost trodimenzionalne strukture povezivanjem svih atoma silicijuma siloksanskim grupama $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ nije moguće dobiti, a razlike su najuočljivije na površini strukture, gde svaki atom silicijuma može posedovati jednu, dve ili tri $-\text{OH}$ grupe. Uslovi tokom poslednjeg stadijuma sinteze, a pre svih pH, temperatura i sadržaj vode, definišu i brzinu i stepen geliranja. U poslednjoj etapi sinteze najveći deo vode napušta strukturu silika gela, a finalni proizvod, čvrsti silika gel dobija se sušenjem. Svaki od navedenih koraka sinteze određuje dimenzije čestica silikagela kao i poroznost i adsorpcione osobine finalnog proizvoda. Pokazano je da se pripremanjem silika solova pri niskim vrednostima pH, mogu dobiti mikroporozni silikagelovi velikih specifičnih površina (prečnika pora ispod 2 nm i površine preko $700 \text{ m}^2/\text{g}$), dok se sa porastom pH prečnik pora povećava do granice od 10 nm pa i više, a specifična površina smanjuje (manja od $100 \text{ m}^2/\text{g}$)⁴². Silika gel nije stabilna supstanca posebno pri pH većim od 7. Pokazano je da silika gel potopljen u alkalne rastvore u veoma kratkom periodu značano menja teksturu, u smeru pada specifične površine i poroznosti, kao i porasta srednjeg prečnika pora⁴³. Opšta šema uticaja parametara geliranja i ishodnih produkata data je na slici 4, a preuzeta je iz reference⁴¹.

Zbog izuzetnih dehidratacionih svojstava, niske proizvodne cene i lake regeneracije adsorpcionog kapaciteta, silika gel se najviše koristi kao sredstvo za sušenje. Takođe, postoji značajna primena u proizvodnji katalizatora (kao nosač), u hromatografiji, u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji i kao sredstvo za adsorpciju u održavanju higijene kućnih ljubimaca.

2.4 Neka jedinjenja nikla – sastav i struktura

Postojanje brojne literature na temu niklenog katalizatora na silikatnom nosaču, navodi na pomisao da bi identifikacija niklenih vrsta prisutnih tokom svih koraka sinteze opisanih u eksperimentalnom delu ovoga rada mogao da bude lak zadatak. Kompleksnost mogućih reakcionih puteva proistekla iz velikog potencijala za građenje različitih jedinjenja i struktura silikata i jedinjenja nikla, pokazuju da je takvo očekivanje neopravdano. Zato će u ovom delu biti ukratko navedena jedinjenja nikla koji mogu imati značaj u tumačenju rezultata ovoga rada.

Nikl hidroksid Ni(OH)_2 se dobija uvek kada se u destilovanoj vodi bez CO_2 , najbolje na povišenoj temperaturi, rastvori NaOH , a zatim se u rastvor dodaju, veoma sporo, rastvori soli nikla. Dobija se precipitat zelene boje čija gustina u slučaju idealne kristaličnosti iznosi $4,10 \text{ g/cm}^3$. Ni(OH)_2 je materijal slojevite strukture u kojoj se Ni(II) nalazi u oktaedarskom okruženju OH grupa. Postoje dva izomorfna oblika nikl hidroksida α i β , oba brucitne strukture od kojih je prvi $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ manje uređen i u literaturi je poznat kao turbostratični nikl hidroksid⁴⁴.

Nikl hidroksi karbonat, nikl bazni karbonat (NiBK). Pod ovim nazivom komercijalno je dostupno 9 jedinjenja sa različitim masenim udelom nikla i formalno definisanim odnosom karbonatnih i hidroksidnih jona⁴⁵. Zajedno sa kristalohidratima postoji 21 hemikalija sa CAS oznakama koje se referišu kao nikl bazni karbonat. Količina nikla u ovim jedinjenjima data je sa neodređenošću 2 do 5%. Razlog za ovo leži u činjenici da je sadržaj anjona, hidroksidnih a posebno karbonatnih, teško držati pod kontrolom u uslovima industrijskih sinteza. Čak ni u laboratorijskim uslovima sintetisani NiBK nema stalni sastav⁴⁶. Samim stajanjem na vazduhu NiBK vezuje značajnu količinu atmosferskog CO_2 što uzrokuje promenu odnosa hidroksilinih i karbonatnih jona. Nikal bazni karbonat takođe ima turbostratičnu strukturu, ali za razliku od $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ kod NiBK se pored distorzije ravni i inkorporacije anjona u međuslojevima dodatna turbostratičnost postiže izmenom dve OH^- grupe sa različitim Ni^{2+} jona jednom karbonatnom grupom. Zato je pravilnije NiBK predstaviti opštom formulom $\text{Ni(OH)}_x \cdot \text{Ni(CO}_3)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ gde bi stehiometrijski koeficijenti x , y i z trebali da budu posebno određeni u svakoj šarži sintetisanog materijala uz podatak o sadržaju anjona prisutnih u materijalu. U praksi ovaj postupak se retko sprovodi jer ovi podaci u mnogim slučajevima i nisu bitni za upotrebu (dobijanje bojenog staklo, niklovanje itd).

Nikl filosilikati. Coenen i Linsena⁴⁷ navode brojne primere kao dokaz da jedinjenja nikla, u alkalnim rastvorima, reaguju sa čvrstim SiO₂ dajući bazne silikate uz primedbu da se u jako alkalnim rastvorima kao pratilac uvek nalaze i nikl hidroksid kao i SiO₂. Kao i kod nikl hidroksi-karbonata i ove vrste nastaju izmenom hidroksilne grupe nekom formom silikatnog anjona. Jedan kiseonik iz tetraedarske SiO₄ jedinice zamenjuje jedan hidroksilni jon. Tetraedri Si su među sobom povezani deleći atome kiseonika što formira dvodimenzionalnu silikatnu mrežu. Zamena hidroksilne grupe može biti ostvarena sa jedne ili sa obe strane. To vodi podeli nikl filosilikata u dve grupe. Prvu grupu čine tzv. 1:1 filosilikati kod kojih se zamena ostvaruje samo sa jedne strane, čineći da molski odnos Ni:Si bude 1,50. Praktično, slojevi nikla(II) u oktaedarskoj koordinaciji povezani su samo sa jedne strane ravni za SiO₄ tetraedarske jedinice, a planarni slojevi su očuvani. Ovoj grupi filosilikata pripadaju serpentinit, nikl lizaridit ili nepuit, a u literaturi se predstavljaju formulama: Si₂Ni₃O₅(OH)₄ ili Ni₃(OH)₄Si₂O₅.

Kod druge grupe filosilikata, označene sa 2:1, izmena hidroksilnog anjona kiseonikom ostvaruje se i iznad i ispod glavne oktaedarske ravni, tako da se sloj nikla, oktaedarski koordinisan, nalazi između dva tetraedarska sloja SiO₄. Opšte formule kristalisanih formi, prisutne u literaturi, su Si₄Ni₃O₁₀(OH)₂ i Ni₃(OH)₂(Si₂O₅)₂, a predstavnik je talk nikl filosilikat, mada su često u upotrebi izrazi: nikl montmorilonit, pirfilit i vilemsit. Filosilikati tipa 2:1 termodinamički su stabilniji od tipa 1:1 od kojih se lakše dobijaju hidrotermalnim postupkom. Spoljašnje forme prirodnih minerala filosilikata su pločaste, listaste ili ljuspaste.

Nikl silikat. Nikl silikat pripada grupi silikata koji se nazivaju nezosilikati ili češće ortosilikati. Osnovnu ćeliju nezosilikata čine izolovani [SiO₄]⁴⁻ tetraedri bez zajedničkih atoma kiseonika, međusobno povezani intersticijalnim katjonima. Grupa japanskih³⁴ istraživača je pokazala da se direktnim ukapavanjem rastvora natrijum metasilikata u vodeni rastvor nikl nitrata, dobija hidratizovana forma niklsilikata, tačnije Ni₂SiO₄·2,5H₂O uz jedan neizreagovani deo Ni²⁺ faze, za koji su pretpostavili da pripada nekoj formi nikl hidroksida.

2.5 Nikleni katalizatori

Nikleni katalizatori predstavljaju tek jednu od brojnih vrsta katalizatora. Preko 5000 referenci u periodu od 2004-2014 pokazuje da je interesovanje za tematiku niklenog katalizatora i dalje na visokom nivou i da su u poslednjih desetak godina istraživanja na ovu temu još i intenzivnija⁴⁸. U skladu sa temom koju obrađuju, svi ovi radovi nezavisno od perioda u kome su nastali, mogu se svrstati u dve velike grupe: a) prema vrsti reakcije (ili procesa), u kojima se koristi Ni katalizator i (b) prema postupku hemijske sinteze dobijanja Ni katalizatora.

Osim hidrogenizacije malih molekula⁴⁹⁻⁵¹, biljnih i životinjskih masti i ulja⁵²⁻⁵⁶ nikleni katalizatori se koriste i u reakcijama polimerizacije^{57,58}, katalitičkom reformingu⁵⁹⁻⁶¹ proizvodnji superčistih hemikalija⁶², ugljeničnih nanovlakana⁶³ i nano cevi⁶⁴.

Na osnovu postupaka sinteze, niklene katalizatore prezentovane u radovima možemo podeliti u četiri potkategorije i to: 1) Ni-katalizatori na bazi epitaksijalnog metalnog filma u formi monokristala, polikristala, ili tankih filmova; 2) Ni-katalizatori na bazi amorfnih legura; 3) čisti nikl metalni (Ni-bulk) katalizatori i 4) nikl katalizatori na nosaču.

U najvećem broju radova se upoređuju rezultati karakterizacije prekursora dobijenih precipitaciono-depozicionim postupkom (PDP) i onih dobijenih impregnacionim postupkom^{44,52,65-67}. Svi impregnacioni postupci limitirani su po pitanju ispitivanja molskih odnosa nikla i nosača impregnacionim kapacitetom samog nosača, a koji je opet uslovljen kako hemijskim karakteristikama površine (kiselost-baznost, polarnost-nepolaranost) i fizičkim parametrima, pre svih poroznošću, dimenzijama pora i specifičnom površinom. Disperznost aktivne faze jeste funkcija vrste nosača, i može dostići izuzetnih 69 %, za SiO₂ nosač, ali pri malim sadržajima nikla od jedva 2,4%⁶⁸. Dalje, radovi u kojima se proučava deponovanje nikla na čvrstom silikatnom nosaču, nezavisno od izabranog tipa nosača, jasno pokazuju da se stepen interakcije Ni/nosač povećava sa pooštavanjem uslova sinteze raste, tj. raste sa porastom temperature sinteze, porastom pH i produženjem vremena starenja. Posledično stepen reducibilnosti vrsta sintetisanih do umerenih temperatura ($T < 450$ °C) u ovim slučajevima opada.

Prema raspoloživim podacima Ni/SiO₂ katalizator se industrijski dobija termičkom dekompozicijom uree (90-100 °C). Ipak, dugo vreme sinteze (preko 20 sati) i velika potrošnja energije uzrok su neprekidnih delovanja istraživača i industrije na iznalaženju

rešenja koja najčešće podrazumevaju izmenu tipa nosača i postupka sinteze uz primenu eventualnih promotora ili modifikatora. Ova delovanja dodatno podstiče činjenica da Ni/SiO₂ katalizator uvek produkuje velike količine *transa* tokom hidrogenizacije.

U radu Van Voorthuijsen i Franzen³² zaključuju da se postupcima sinteze pri temperaturi ispod 100 °C dobijaju stabilne vrste koje su slabo kristalisane, te da se radi o “nekompletnim” hidrosilikatima (nikl antigorit i/ili nikl montmorilonit). Tek se hidrotermalnim postupcima, pri značajno višim temperaturama i uz produženo vreme sinteze, dobijaju kristalični proizvodi: nikal antigorit, nikal montmorilonit, nikal hidroksid i kvarc. Posebno je značajan doprinos određivanju vrsta na osnovu temperatura njihove reducibilnosti: dobro kristalisani 1:1 filosilikati tipa nikal antigorit u regionu 615-630 °C; loše kristalisani 1:1 filosilikati (440 - 460 °C); dobro kristalisani 2:1 filosilikati tipa nikal montmorilonit (925 - 950 °C); loše kristalisani 2:1 filosilikati (440 - 460 °C) i Ni(OH)₂ nezvan za silikatni nosač region 330 - 360 °C.

Morikawa i autori⁶⁹ u jednom od pet različitih postupaka sinteze koriste i rastvor natrijum silikata. Oni su, takođe, potvrdili postojanje hemijske interakcije jedinjenja nikla (nezavisno da li se radi o hidroksidima ili karbonatima) sa silikatnim nosačem.

U seriji radova koji se bave problemima enantioselektivne hidrogenizacije niklenim katalizatorima, Nitta i saradnici takođe potvrđuju postojanje hemijske interakcije Ni²⁺ sa silikatnim nosačem⁷⁰⁻⁷³. U ovim radovima prezentirani su različiti tipovi Ni/SiO₂ katalizatora dobijenih precipitacionim i impregnacionim postupcima. Autori posebno naglašavaju različite sadžaje Ni(OH)₂ i NiCO₃ u dobijenim precipitatima u funkciji parametara sinteze. Procesom taloženja u prisustvu silikatnog nosača odnos ove dve komponente menja se u korist Ni(OH)₂. Takođe, odnos ove dve vrste raste u korist Ni(OH)₂ i sa porastom pH taložnog rastvora, i sa porastom temperature na kojoj se vrši taloženje i sa produženjem vremena starenja.

U radovima Babu-a i saradnika⁷⁴⁻⁷⁶ ispitivan je sistem nastao simultanim unosom zajedničkog rastvora sulfata nikla i magnezijuma i taložnog agensa Na₂CO₃ u vodenu suspenziju amornog SiO₂. Postupak sinteze prikazan u ovim radovima poslužio je, uz malu modifikaciju, kao osnova za sinteze tri niklena prekursora na silika gelu, koji su nakon redukcije prevođeni u katalizatore i korišćeni za potrebe testiranja kinetičkog modela u okviru disertacije. U radu⁷⁵ čiji je cilj identifikacija vrsta nikla i njihove interakcije sa silikatnim nosačem, Babu i saradnici pretpostavljaju postojanje niklene

vrste nevezane za silikatnu matricu $\text{Ni}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ i niklenih vrsta čvrsto vezanih za silikatnu matricu $\text{Ni}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b/\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Postupkom ekstrakcije amonijačnim rastvorom, pokazali su da je ova pretpostavka tačna, a da čvrsto vezane vrste hemijski zapravo reaguju sa silikatnom matricom gradeći neekstraktabilno jedinjenje. Takođe su pokazali da se porastom sadržaja nikla povećava sadržaj jedinjenja nikla slabije vezanih za silikatnu matricu (bazni nikal karbonati). Niskotemperaturno reducibilnu vrstu, autori su identifikovali kao nikl bazni karbonat koji se potpuno redukuje do 350 °C, a potvrđuju i hipotezu o nastanku filosilikata u ovom sistemu između ostalog i na osnovu TPR merenja, odnosno stepena redukcije.

Zapravo, može se reći da nema rada koji se bavi problemom interakcije nikla sa silikatnim nosačima tokom sinteze, a da nije potvrđen nastanak novih hemijskih vrsta⁷⁷⁻⁸³. U zavisnosti od karakterizacionih tehnika ove promene registruju se na različite načine, npr. promenama u obliku trake IR spektru na poziciji 1100 cm^{-1} , pomeranjem TPR profila ka višim temperaturama, značajnim izmenama teksturalnih parametara itd.

Razvoj katalizatora za hidrogenizaciju ide i dalje u dva smera. Prvi je modifikacija klasičnog nikl katalizatora na silikatnom nosaču dodatkom drugih metala: (1a) Mg, Ba, Cu, Zn, Sn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Ga, In, W ili Mn⁸⁴⁻⁹⁰ (1b) metala podgrupe bakra⁹¹; (1c) prelaznih metala podgrupe Fe i Co^{92,93} a drugi se tiče modifikovanja različitih nosača (aktivni ugalj, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , litijum aluminat, diatomiti i zeoliti) i njihove upotrebe sa Pt i Pd kako bi se odgovorilo zahtevu smanjenja *trans* selektivnosti⁹⁴⁻⁹⁸.

Za kraj ovog dela, treba reći i da je ponuda industrijskih katalizatora za hidrogenizaciju biljnih (i životinjskih) ulja (i masti) danas uglavnom prilično velika, a ipak koncentrisana u specijalizovanim hemijskim kompanijama: npr. Johnson Matthey (katalizatori serije Pricat 9908, 9910, 9920, 9936 - Syntex), BASF (katalizator Nysosel 325) ili Sakai Chemical Industry (katalizatori serije SO 100A, 350, 650 i 750).

Nezavisno od karakteristika Ni-katalizatora za parcijalnu hidrogenizaciju biljnih ulja ona se industrijski ostvaruje u višetonskim reaktorima pri temperaturama 160-230 °C, pritiscima vodonika između 2 i 5 bara, i brzinama mešanja koja retko kada prelaze 600 obr/min⁹⁹.

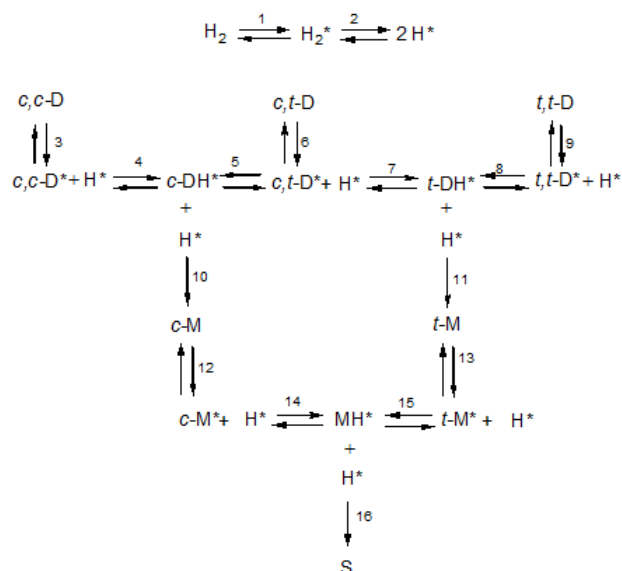
2.6 Hidrogenizacija ulja

Hemijski parcijalna hidrogenizacija biljnih ulja je reakcija adicije vodonika na nezasićene masne kiseline triacilglicerola (nTAG), u prisustvu katalizatora, kojim nastaju triacilgliceroli većeg stepena zasićenosti (zTAG). Reakcija se može predstaviti vrlo jednostavnom jednačinom $nTAG + H_2 \rightarrow zTAG$. Međutim, brojni laboratorijski i industrijski rezultati pokazuju da procesom hidrogenizacije zapravo nastaje veoma veliki broj vrsta. Dovoljno je reći da rezultat GC analiza margarinskih masnoća dobijenih hidrogenizacijom biljnih ulja uobičajeno sadrži preko četrdeset različitih molekula, izomera kiselina C18:1, C18:2 i C18:3^{100,101}. Razlog se tiče činjenice da se proces hidrogenizacije uvek odvija u uslovima nedovoljne količine vodonika, pa je direktna posledica nastanak brojnih izomera, potpuno ili delimično hidrogenizovanih masnih kiselina (slobodnih ili u okviru TAG).

Preduslov ostvarivog akta hidrogenizacije molekula TAG u heterogenom katalitičkom sistemu je prisustvo vodonika na površini katalizatora, što podrazumeva njegovo prethodno rastvaranje u masi ulja i transport do površine katalizatora. Rastvorljivost vodonika i brzina njegovog transporta će biti funkcija fizičkih parametara: temperature, pritiska i načina unošenja H_2 u ulje i brzine mešanja. U semišaržnim reaktorima koji se koriste u laboratorijskoj praksi, izabrani set radnih parametara ostvaruje određenu, stalnu rastvorljivost vodonika u sistemima definisanog sastava biljnog ulja. Svako razmatranje mehanizma hidrogenizacije ulja započinje pretpostavkom da se vodonik već nalazi na površini katalizatora. Ovo podrazumeva i da su sva difuziona ograničenja, koja su funkcija morfologije i teksture katalizatora, već prevaziđena. U realnim sistemima, posebno u slučaju triacilglicerola, to nije uvek slučaj,^{102,103} pa zajedno sa brojem aktivnih centara, morfologija i tekstura katalizatora imaju uticaj na njegova svojstva⁵².

Mehanizam hidrogenizacije benzena predložen od strane Horiuti i Polanija (Horiuti and Polanyi)^{104,105} dokazan je i kod hidrogenizacije slobodnih masnih kiselina (kao uostalom kod bezmalo svih jedinjenja sa jednom ili više dvostrukih veza). Danas je on, takođe, opšte prihvaćen i za hidrogenizacije nTAG. Mogući reakcioni putevi po ovom mehanizmu (slika 5), biće razmatrani na primeru hidrogenizacije dvostruko nezasićene masne kiseline (npr linolne kiseline - (C18:2)_{9,12-cis,cis} koja je dominantna kiselina u sastavu TAG suncokretovog ulja). Šema mehanizma na slici, kao i najveći deo

objašnjenja koje prati hidrogenizaciju (C18:2)_{9,12-cis,cis} preuzeti su iz preglednog rada A. Dijekstre¹⁰⁶. Na šemi, linolna kiselina je predstavljena simbolom *c,c-D* (mada ova oznaka može da se odnosi na bilo koju dvostruko nezasićenu MK sa dvostrukom *cis*



Slika 5. Mehanizam hidrogenizacije nezasićene masne kiseline sa dve dvostruke veze¹⁰⁶

konformacijom). Svaka vrsta adsorbovana na površini nikla je označena asteriks simbolom *, a slovima D i M na šemi su predstavljene nezasićene kiseline sa dve i jednom dvostrukom vezom (dien i monoen), dok S označava zasićenu masnu kiselinu.

Prema ovom mehanizmu molekularni vodonik H_2 najpre se adsorbuje na površini metalnog nikla (H_2^* reakcija 1), a zatim disosuje na dva vodikova atoma, pri čemu je svaki vezan za pojedinačni atom nikla ($2H^*$ reakcija 2). Obe reakcije su brze i povratne, a njihov sveukupni doprinos rezultira određenim stepenom prekrivenosti aktivnih centara Ni^0 na površini katalizatora. Da bi došlo do reakcije vodonika i masne kiseline (*c,c-D*) i ona mora da se adsorbuje na površinu Ni^0 preko svojih dvostrukih veza, postajući *c,c-D** (reakcija 3). I ova reakcija je povratna. U sledećoj etapi adsorbovani atomski vodonik H^* vezuje se na dvostruku vezu adsorbovanog molekula kiseline molekula *c,c-D** i formira polu-hidrogenizovani intermedijer *c-DH** (reakcija 4). Odavde, su moguća dva ishodna puta, koja se arbitrarno mogu nazvati put „ostvarene“ hidrogenizacije (reakcija 10) i put „potencijalno neostvarene“ hidrogenizacije (reakcija 5). Za razumevanje puta ostvarene hidrogenizacije treba znati da i druga dvostruka veza prisutna u intermedijeru *c-DH** takođe ima afinitet prema Ni^0 , što omogućava nešto duže zadržavanje intermedijera na površini katalizatora i posledično njegovu ireverzibilnu reakciju sa drugim adsorbovanim vodonikom H^* čini verovatnim. Rezultat je ostvarena hidrogenizacija u kojoj početna dvostruka veza postaje zasićena, nastaje *c-M* (reakcija 10). On nije označen asteriskom (dakle nije adsorbovan na površini Ni^0) jer se činom hidrogenizacije oslobađa toplota, pa molekul *c-M* trenutno napušta površinu katalizatora.

Principijelno, proces hidrogenizacije ovde može da se zaustavi. U slučaju kada bi polazni molekul *c,c*-D bila isključivo linolna kiselina (C18:2)_{9,12-*cis,cis*} isključivi izlazni produkt ovakve hidrogenizacije bila bi oleinska kiselina (C18:1)_{9-*cis*}. Realnost hidrogenizacionih procesa i slobodnih masnih kiselina i TAG pokazuje da je ovo samo neostvorena teorijska mogućnost.

Ako se molekul *c*-M ponovo veže za aktivni centar na površini nastaje adsorbovani *c*-M* (reakcija 12). Iako on povratnom reakcijom može da se desorbuje sa površine aktivnog centra, postoji i značajna verovatnoća da će reagovati sa adsorbovanim atomom vodonika H* iz svoje neposredne blizine gradeći polu-hidrogenizovani intermedijer MH* (reakcija 14). I ovde su dalje moguća dva smera odvijanja procesa: put „ostvarene“ hidrogenizacije (reakcija 16) i put „potencijalno neostvarene“ hidrogenizacija (reakcija 15).

Put „ostvarene“ hidrogenizacije podrazumeva vezivanje još jednog H*, nastajanje zasićene kiseline S (stearinska C18:0) i njenu desorpciju sa površine katalizatora. Ovim bi reakcija hidrogenizacije bila okončana.

Analiza puteva „potencijalno neostvarene“ hidrogenizacije započinje od pozicije nastanka *c*-DH* u reakciji 4. Najpre ova reakcija je povratna i nastali polu-hidrogenizovani intermedijer *c*-DH* može disocijacijom i da oslobodi jedan atom vodonika. Kada je to isti H* koji je bio i adsorbovan u reakciji 4 nastaje *c,c*-D* u reakciji -4 (povratnoj reakciji reakcije 4). To naravno ne mora, a najčešće i nije, isti atom vodonika H*, koga je adsorbovala kiselina tokom reakcije 4, već može biti; ili drugi atom H sa istog C atoma za koji je inicijalni H* bio vezan ili H atom sa nekog drugog C atoma iz lanca masne kiseline. U oba slučaja nastaje *trans* izomeri *c,t*-D* koji su vezani na površini katalizatora (reakcija 5). Naravno, nastali *trans* izomeri biće različiti u skladu sa poreklom odlazećeg H atoma. U slučaju da je odlazeći H sa istog C atoma na koji je inicijalno bio vezan atom vodonika sa površine katalizatora, nastaje geometrijski izomeri. Naime, u polu-hidrogenizovanom intermedijeru dvostruka veza ne postoji, pa na pozicije originalne dvostruke veze, dolazi do rotacije uz uspostavljanje stabilnije *-trans* konformacije. Ukoliko je poreklo odlazećeg vodonika sa nekog drugog C atoma u lancu, nastaje pozicioni izomeri, tj. dvostruka veza pomeraće se duž lanca (mogu nastati i konjugovane masne kiseline). Ovaj deo reakcionog puta nije prikazan na slici 5, ne samo u cilju očuvanja preglednosti mehanizma, već i zbog činjenice da je

pojava pozicione izomerizacije kod diena relativno malo zastupljena kod katalizatora na bazi nikla¹⁰⁶.

U svakom slučaju, nezavisno od dva moguća porekla odlazećeg H atoma sa c-DH* kada nastali c,t-D* napusti površinu katalizatora (reakcija -6) rezultat će biti pojava slobodne dvostruko nezasićene masne kiseline sa bar jednom *trans* konformacijom c,t-D.

Mogući dalji put neostvarene hidrogenizacije vodi ne preko napuštanja površine, već kroz novo vezivanje H* sa površine (reakcija 7), čime nastaje novi polu-hidrogenizovani intermedijer t-DH*. On putem neostvarene hidrogenizacije (reakcija -8) može da oslobodi H koji se nije prethodno vezao sa površine katalizatora pri čemu će doći do nove izomerizacije (prostorne ili konformacijske) i nastaće t,t-D*. Ovaj vezani molekul može da napusti površinu katalizatora (reakcija -9), što će povećati udeo novih vrsta u nehidrogenizovanim masnim kiselinama.

Naravno, jednom nastali polu-hidrogenizovani intermedijer t-DH* može poći i novim putem ostvarene hidrogenizacije (reakcija 11), vezivanjem još jednog vodonika H*. Rezultat će biti hidrogenizovani trans monoen t-M koji će kao i monoen c-M sintetisan prethodno u reakciji 10, zbog oslobođene toplote reakcije napustiti površinu katalizatora. Ovo će za rezultat imati porast sadržaja mononezasićenih masnih kiselina u trans konformaciji u nehidrogenizovanim masnim kiselinama.

Konačno, ako se t-M iz bilo kog razloga ponovo nađe na površini katalizatora i postane t-M* (reakcija 13) on može da veže dostupni H* i postane t-MH* (reakcija 15) i vezivanjem još jednog H* da postane potpuno zasićena kiselina (reakcija 16).

Ako znamo da su sve reakcije koje se tiču oslobađanja vodonika sa intermedijera potencijalni izvor novih vrsta postaje jasno zašto u slučaju hidrogenizacije nastaje tako mnogo različitih produkata. Sve reakcije oslobađanja vodonika iz polu-hidrogenizovanih intermedijera, ostvaruju se kao posledica činjenice da vodonika nema dovoljno na površini ili da je veza kiseline sa površinom slaba.

Iako prilično sveobuhvatan, model koji je predstavljen isuviše je komplikovan za praktičnu analizu svojstava katalizatora. Zato se mnogo češće u literaturi sreću različiti redukovani modeli koji pretpostavljaju postojanje dominantnih reakcionih puteva i sledstveno tome služe za izračunavanje odgovarajućih konstanti brzina izabranih reakcija.¹⁰⁷⁻¹¹⁰

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Merni uređaji, instrumenti, oprema i hemikalije

Merni uređaji, instrumenti i oprema. Tokom sinteze i karakterizacije prekursora i katalizatora korišćeni su sledeći instrumenti i oprema:

- Grejna tela – magnetne mešalice MR 3001K “Heidolph” sa programabilnim kontrolerom temperature i temperaturskim sondama EKT 3001 “Heidolph”
- pH metrar 3320 “Jenway” sa ATC sondom i elektrodom pHC2401-8, “Radiometer”
- Optički emisijski spektrometar induktivno spregnute plazme - (ICP-OES), ICP-Duo 6500 – Thermo Scientific
- Uređaj za mikrotalasnu digestiju ETHOS 1 – Milestone
- Kalcimetar vlastite izrade IHTM-CKHI
- Helijumski piknometar vlastite izrade IHTM-CKHI
- UV-VIS spektrofotometar Evolution 500 sa refleksionom sferom, Thermo Scientific
- Skenirajući elektronski mikroskop JEOL JSM-6610
- IC spektrofotometar Thermo 6700, metod KBr pastile, 2 mg uzorka + 150 mg KBr
- Difraktometar Bruker 8; opseg od 5- 80°, korak 0,05°, vremenska konstanta 10 s
- Sorptomatic 1990 za određivanje fizisorpcionih izoterma azota na –196 °C
- Hg porozimetrija jedinice niskog i visokog pritiska – Crlo Erba Strumentazione
- Sorptomatic 1990 određivanje dimenzija kristalita Ni hemisorpcijom H₂ na 35 °C.
- Program Advanced Data Processing 5.13 – Thermo Electron, za obradu rezultata merenja fizisorpcije azota.
- Uređaj za termoprogramiranu redukciju vlastite izrade IHTM-CKHI
- Reaktorski sistem za hidrogenizaciju 5100 Series – Parr Instrument
- Refraktometar RX-5000α – Atago
- Gasni hromatograf Trace GC Ultra sa TriPlus autosamplrom - Thermo Scientific

Hemikalije. U svim postupcima sinteze korišćeni su radni rastvori nikla i magnezijuma pripremljeni rastvaranjem odgovarajućih prethodno odvaganih masa nitratnih soli u destilovanoj vodi. Kao polazne hemikalije za dobijanje rastvora u sintezi svih prekursora, korišćene su sledeće hemikalije: Ni(NO₃)₂·6H₂O >99% - Acros Organics – Cat. No 223155000; Mg(NO₃)₂·6H₂O >99% - Fluka –Cat. No 63084-500G-F; Na₂CO₃ -

Acros Organics – Cat. No 207810010; Metanol p.a. > 99,8 %, Merck – Cat. No 106009; Natrijumovo vodeno staklo modul 3,1 - „AD Zeolit Probištup” – Republika Makedonija;

U procesu određivanja hemijskog sastava sintetisanih prekursora, kao i u pojedinim fazama njihove karakterizacije korišćene su sledeće hemikalije i tehnike:

- Fluorovodonična kiselina 48% – Sigma-Aldrich
- Sumporna kiselina 98% – LaChema
- Azotna kiselina 70% – 438073 Sigma-Aldrich
- Vodonik peroksid $\geq 30\%$, TraceSELECT® Ultra Sigma-Aldrich
- $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Nikl > 44%) – Carlo Erba
- Ni(OH)_2 (Nikl > 64%) Ni – Alfa Aeser

Postavljeni zahtev upotrebe industrijske sirovine kao izvora silikata, zahtevao je kompletnu hemijsku analizu sastava polaznog vodenog stakla. Sadržaj svih elemenata određen je tehnikom induktivno spregnute plazme (ICP).

Rezultati analize dva glavna katjona dati su u tabeli 1. Utvrđeno je da modul ovog

Tabela 1. Sadržaj elemenata u polaznom uzorku vodenog stakla

Oznaka analita	Si	Na	Fe	Al	Mg	Ca	Zn	Sr	Cr	Cu
Koncentracija	g dm ⁻³		mg dm ⁻³							
	179,7	95,8	208,3	32,6	29,4	23,1	4,2	1,1	0,2	0,2

uzorka vodenog stakla iznosi 3,07 što je u skladu sa navodima specifikacije proizvođača. Utvrđeno je takođe da su sadržaji aluminijuma i gvožđa nešto veći od očekivanih vrednosti, dok su koncentracije ostalih elemenata tipične za visokotonažnu industrijsku proizvodnju. Ipak, i sadržaji Al i Fe, značajno su niži od elemenata prisutnih u sintetisanim prekursorima, pa doprinos ovih elemenata karakteristikama prekursora i katalizatora nije razmatran.

Zaštitna impregnacija redukovanih prekursora vršena je upotrebom parafinskog ulja "Daplex" d.o.o. Beograd.

Transesterifikacije uzoraka početnog i delimično hidrogenizovanog ulja za potrebe određivanja sastava masnih kiselina GC analizom vršena je u n-heksanu p.a. $\geq 99\%$ (GC) – Sigma Aldich, pomoću sveže pripremanog kalijum metoksida dobijenog iz KOH ($\geq 85\%$) – Alpha Aeser i anhidrovanog metanola $\geq 99,8\%$ – Sigma Aldich.

3.2 Metode ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika uzoraka sintetisanih prekursora i redukovanih prekursora

Hemijski sastav uzoraka sintetisanih prekursora i katalizatora određen je tehnikom induktivno spregnute plazme ICP-Duo 6500. Priprema uzorka vršena je mikrotalasnom digestijom (ETHOS 1). Primenjen je dvoetafni postupak kiselinske dekompozicije¹¹¹. Određivane koncentracije Ni, Mg, Si i Na u prekursoru i Ni u katalizatoru. Standardna serija u koncentracijskom opsegu 0,1-20 µg/g pripremana je upotrebom standardnih rastvora, Johanson Mathyu. Za određivanje koncentracije korištene su sledeće linije sledećih talasnih dužina: Ni 231,601 nm; Mg 279,553 nm; Si 251,611 nm i Na 589,592 nm.

Sadržaj CO₂ u prekursoru određivan je kalcimetrom koji je realizovan u okviru IHTM-CKHI za potrebe merenja uzoraka prekursora prikazanih u ovoj disertaciji. Instrument je konstruisan u skladu sa preporukama iznetim u radu Sherrod i autora¹¹², ali je digitalni voltmetar zamenjen osetljivim digitalnim manometrom (DPG1000-B 15G Omega). Fotografija kalcimetra prikazana je na slici 6. Iz uzorka CO₂ se oslobađa pomoću dovoljno jake kiseline, a kao standard se koristi bezvodni Na₂CO₃.



Slika 6 Kalcimetar

Stvarna gustina prekursora merena je upotrebom helijumskog piknometra (slika 7), koji je napravljen u okviru CKIH-IHTM za potrebe merenja uzoraka prekursora prikazanih u ovoj disertaciji. Piknometar je realizovan na osnovu preporuka¹¹³ i sopstvenih rešenja, a prikazan je na sajmu tehnike 2013. god. Uređaj se sastoji iz dve cilindrične komore poznate zapremine, komore gasa (1) i komore uzorka (2) i digitalnog manometra DPG-7000 Vac/30 – Omega (3) koji omogućava merenje pritiska od vakuuma do 2 bara. Po potrebi obe komore se mogu rasklopiti zbog



Slika 7. Helijumski piknometar

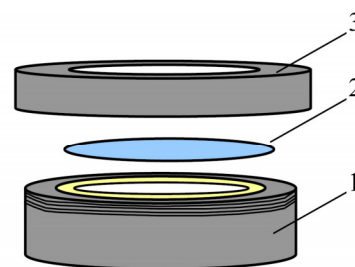
njihovog čišćenja i izmena nosača uzorka u cilju postizanja optimalnog odnosa zapremine uzorka i zapremina komora gasa i uzorka. Čitav merni uređaj poseduje tri igličaste slavine (4, 5 i 6). Njihovom manipulacijom, po potrebi, moguće je ostvariti različite načine povezivanja (1) i (2) sa linijom mernog fluida (He čistoće 5.0) i/ili linijom vakuum pumpe. Vakuum pumpa nije prikazana na sl. 7, a priključuje se na poziciji slavine (6) (označeno strelicom), i omogućava čišćenje površine uzorka. Na osnovu promene u vrednosti pritiska sa i bez materijala u komori uzorka, moguće je odrediti zapreminu koju zauzima uzorak, a prema tome uz poznavanje odmerene mase uzorka i njegovu stvarnu gustinu (ρ_{He}).

Difuziono-refleksiona spektroskopija ultravioletne i vidljive oblasti je primenjivana u cilju pokušaja identifikacije vrsta koje daju obojenje prekursorima, kao i definisanja eventualnih razlika u hemijskim vrstama prisutnim u prekursorima. Za analizu sprasjenih uzoraka, spektrometar mora biti opremljen integralnom refleksionom sferom, držačem praha i adekvatnim kalibracionim standardom. Iako instrument poseduje komercijalni držač praha, u svim merenjima korišten je originalno dizajnirani držač za praškaste materijale (slika 8), čija se prednost ogleda u mogućnosti merenja značajno manjih nasipnih zapremina uzorka. Šematski prikaz držača dat je na slici 8, a ukupna zapremina praha potrebna za merenje ne prelazi $0,6 \text{ cm}^3$. Sva merenja vršena su u opsegu 220 - 800 nm, a kao kalibracioni beli standard korišten je komercijalni standard USRS 9002 Spectralon[®] LabsSphere.

Merenjem se dobija refleksioni spektar, a vrednosti reflektanse - R_∞ (gde ∞ označava „beskonačnu“ debljinu uzorka) se na osnovu Kubelka-Munk teorije, a pomoću jednačine 4 pretvara u Kubelka-Munk funkciju $f(R_\infty)$, za čiju vrednosti važi da je proporcionalna koncentraciji komponente koja daje refleksione spektre.

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (4)$$

Infracrvena spektroskopija (IR) primenjivana je u regionu od 4000 do 400 cm^{-1} . Merenja su vršena su na instrumentu Thermo 6700 opremljenim DTGS detektorom (Deuterated triglycine sulfate detector). Primenjivana je tehnika KBr pastile odvagom 2



Slika 8. Držača praškastih uzoraka
1- komora držača; 2-pokrovni kvarcni prozor; 3- zatvarač komore držača

mg uzorka i 200 mg KBr. Rezolucija merenja iznosila je 2 cm^{-1} , brzina optike $0,6329 \text{ cm}^{-1}$, a prikupljano je 128 skenova. Spektar pozadine (blank) sniman je pri identičnim parametrima kao i uzorak, svaki put kada je konstatovana promena signala koji odgovara CO_2 , a svakako nakon 60 min od poslednjeg prikupljenog „blank“ spektra. Na dobijene spektre, upotrebom softverskog paketa Omnic 8.1 Tehrmo, primenjena je samo atmosferska korekcija.

Morfološke karakteristike prekursora ispitivane su anlizom mikrografija skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) dobijenih pomoću JSM-6610LV. Za analizu je korišćen prah frakcije - $107 \mu\text{m}$ prethodno spaterovanih Au uređajem SCD005 (Leica). Za dobijanje mikrografija korišteno je uvećanje u opsegu od 2000 do 50 000 puta. Kao izvor elektrona (filament) korišteno je užareno volframovo vlakno, a primenjeni napon iznosio je 20 kV.

Teksturalne karakteristike prekursora određene su upotrebom dve metode: (a) fizisorpcijom azota na $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ i (b) živinom porozimetrijom.

Fizisorpcija azota na prekursorima i redukovanim prekursorima merena su na uređaju Sorptomatic 1990. Automatski prikupljeni podaci obrađivani su upotrebom programskog paketa Advanced Data Processing Version 5.13 Porotec. Na osnovu dobijenih adsorpciono-desorpcionih izoterma prahova određeni su: specifična površina prekursora BET metodom¹¹⁴ (S_{BET}), specifična zapremina mikropora po metodi Dubinin-Raduškevič¹¹⁵ (V_{mic}), specifična zapremina mezopora po metodi Barrett-a, Joyner-a i Halenda¹¹⁶ (V_{meso}) upotrebom adsorpcione grane izoterme i standardne izoterme date u literaturi za silikate određene od strane Bhambhani-ja i autora¹¹⁷, dok je ukupna zapremina pora ($V_{0,98}$) određena metodom Gureviča¹¹⁸ za vrednost relativnog pritiska 0,98. Na osnovu oblika adsorpciono-desorpcionih izoterma i njihovih histerezisa analiziran je i dominantni tip pora i njihov oblik u skladu sa IUPAC nomenklaturom i modifikacijama predloženim od strane Rouquerol i autora¹¹⁸.

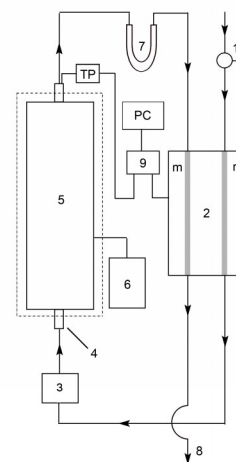
Kontrolna merenja standardnim materijalom Silica-Alumina Reference Material No. 004-16821-00 – Micromeritics, vršena su nakon svaka četiri merenja uzorka.

Hg porozimetrijska merenja teksturalnih parametara prekursora vršena su uvođenjem Hg u piknometar sa uzorkom na makropornoj jedinici Macropores Unit 120 čime su dobijeni podaci o prividnoj (bulk ili Arhimedovoj) gustini - Hg $\rho_{\text{Hg-pik}}$, i nastavljena u jedinici visokog pritiska Porosimeter 2000, koja obezbeđuje radni

pritisak od 0,1 do 200 MPa. Ovo omogućava intruziju žive u pore prečnika od 15 μm do 7,5 nm. Obrada podataka vršena je pomoću softverskog paketa Pascal Ver 1.02 (Thermo). Na ovaj način dobijeni su podaci o ukupnoj specifičnoj zapremini pora određenih živinom porozimetrijom ($V_{\text{tot-Hg}}$), raspodeli pora odnosno prečniku najzastupljenijih pora (D_{Hg}), stvarnoj gustini određenoj Hg porozimetrijom ($\rho_{\text{Hg-Stv}}$) utiskivanjem Hg do maksimalnog pritiska i poroznost (P). Kontrolna merenja standardnim referentnim materijalom CR BAM-PM - 122, vršena su na početku i na kraju serije merenja.

Rendgenodifrakciona merenja su izvršena na difraktometru marke Bruker 8 u Bragg-Brentano refleksionom $\theta/2\theta$ modu sa korišćenjem Ni filtera ($\text{CuK}\alpha_1 \lambda = 0,154178 \text{ nm}$). Anodni napon i anodna struja iznosili su 40 kV i 20 mA. Difrakcioni podaci su prikupljeni korišćenjem scintilacionog brojača NaI (Tl) tipa, "scan-step" metodom u intervalu difrakcionih uglova 2θ od $5-80^\circ$, sa korakom od $0,05^\circ$ i ekspozicijom od 10 s.

Reducibilnost svih sintetisanih prekursora ocenjena je u eksperimentima temperaturno-programirane redukcije (TPR). Ispitivanja su vršena u laboratorijskoj aparaturi sopstvene izrade čija je šema prikazana na slici 9. Za konstrukciju uređaja upotrebljen je gasni hromatograf čiji je detektor termalne provodljivosti gasova (eng. *thermal conductivity detector*) (2) korišten kao merni element. Redukcioni gas ($5\% \text{H}_2/\text{Ar}$), prolazi kroz referentnu granu detektora (r), protokom od $(25,0 \pm 0,1) \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, koji se podešava digitalnim protokometrom (3). Gas ulazi u kvarcni reaktor (4) unutar koga se nalazi uzorak u čijoj se neposrednoj blizini nalazi termopar (TP), čiji se analogni naponski signal odvodi u višekanalni AD konverter (9) i dalje kao digitalni na PC tokom čitavog procesa redukcije. Reaktor je postavljen u vertikalnu peć koja poseduje upravljačko kontrolnu PID jedinicu (6). Nakon prolaska kroz hladni trap (7) koji je u smeši etanola i tečnog N_2 , gas prolazi kroz mernu granu detektora (m) i odlazi u atmosferu. Na osnovu razlike signala u referentnoj i mernoj grani generiše se naponski signal koji se pomoću AD konvertora preuzima u digitalnoj formi na računar. Svi eksperimentalni TPR profili (potrošnja vodonika u funkciji temperatura za opseg od $50-900^\circ \text{C}$) za uzorke sintetisanih prekursora dobijeni su za vrednosti eksperimentalnih parametara usklađenih sa kriterijumima definisanim od strane



Slika 9. Šema aparature za TPR merenja

Montija i Bejkera¹¹⁹ čijom primenom se eliminiše uticaj redukcionih uslova na oblike i pozicije maksimuma dobijenih TPR profila.

Hemisorpcijom vodonika volumetrijskom metodom na temperaturi od 35 °C određeni su: disperznost nikla, dimenzije kristalita nikla i njegova specifična površina.

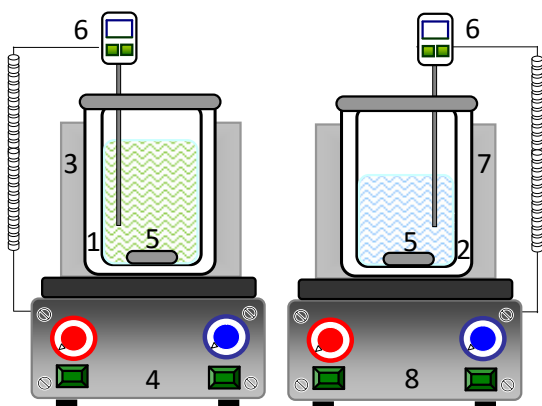
Princip određivanja ovih veličina zasniva se na izračunavanju količine hemisorbovanog vodonika na osnovu razlike totalno sorbovanog vodonika i vodonika fizisorbovanog na istoj ispitivanoj temperaturi. Merenje parametara birete vrši se upotrebom helijuma kao mernog gasa. Sva hemisorpciona merenja su vršena na uređaju Sorptomatic 1990. Za hemisorpciona merenja nosač uzorka mora da obezbedi vakuumiranje i izolovanje vakuumiranog uzorka, a dodatno i da omogući neometano uvođenje vodonika do samog uzorka u bireti. Kod svih merenja primenjen je sledeći režim pripreme prekursora i njihove redukcije: sušenje vakuumiranjem 2h; zagrevanje na 110 °C uz 2h vakuumiranja; redukcija do 430 °C brzinom zagrevanja od 1,5 °C/min u struji vodonika 30 ml/min; 5 h na 430 °C; prekid dotoka H₂; hlađenje uz vakuumiranje na 425 °C i vakuumiranje još 2 h; hlađenje do sobne temperature. Ovako pripremljen uzorak je spreman za hemisorpciono merenje, koje se sprovodi u dva ciklusa (R1 i R2), na temperaturi od 35 °C između kojih se ponovo primenjuje vakuum. Postupak izračunavanja svih merenih veličina vršen je pomoću komercijalnog softvera Advanced Data Processing Version 5.13 - Thermo Electron.

3.3 Postupak sinteze prekursora katalizatora i katalizatora

3.3.1 Sinteze i oznake prekursora

Sve sinteze prekursora vršene su upotrebom vodenih rastvora nikel(II)-nitrata, magnezijum(II)-nitrata, vodenog stakla i čvrstog natrijum karbonata. Rastvori Ni i Mg pripremani su odvojeno, u koncentracijama koje odgovaraju vrednostima $C_{Ni} \approx 37$ g/kg i $C_{Mg} \approx 1,4$ g/kg. Dodavanjem potrebne količine koncentrovane azotne kiseline polazni pH ovog rastvora podesi se na $\approx 2,5$. Tačna koncentracija Ni²⁺ u rastvoru određena je gravimetrijski dimetilglioksimom (DMG), a koncentracija Mg²⁺ kompleksometrijski standardizovanim rastvorom EDTA. Na osnovu utvrđenih masenih koncentracija pripremljen je jedinstven radni rastvor nikla i magnezijuma ($n_{Ni}:n_{Mg}=10:1$) koji je korišćen u svim sintezama. U odnosu na volumetrijski postupak pripreme i prenosa rastvora, prednost izabrane metode predstavlja stalni molski odnos nikla i magnezijuma i značajno manja greška prilikom odvage mase na analitičkoj vagi. Takođe, u odnosu na postupak pripreme rastvora odvagom soli nikla i

magnezijuma pre svake sinteze, primenjeni postupak je brži, a njime se eliminišu i moguće greške koje proizilaze iz eventualnih nehomogenosti ili higroskopnosti Ni odnosno Mg kristalohidratnih soli, ukoliko se vršila odvaga iz čvrstih faza. U svim sintezama nezavisno od željenog molskog odnosa Ni : Si rastvor vodenog stakla pripreman je neposredno pre dodavanja u reakcionu posudu, mešanjem potrebne mase polaznog rastvora vodenog stakla sa potrebnom masom destilovane vode.



Slika 10. Šema aparature za sintezu prekursora: 1-glavni reaktivni sud; 2-pomoćni reaktivni sud; 3,7-aluminijumski cilindar; 4,8-grejna tela i mešalice; 5-magneti; 6-temperaturne sonde je na $1000 \text{ ob} \cdot \text{min}^{-1}$. Temperature rastvora u reakcionim sudovima merene su i kontrolisane

pomoću programabilnih temperaturnih sondi (6) spregnutih sa grejnim telima magnetnih mešalica. Ovakva konstrukcija, zahvaljujući aluminijumskim cilindrima, teflonskim reaktorima i optimalnoj snazi korištenog grejnog tela, obezbeđuje brzo dostizanje radne temperature, bez pregrevanja i odlično održavanje temperature rastvora na zadatoj vrednosti.

Na grejno telo (4) stavlja se aluminijumski cilindar i u njega glavni reaktivni sud sa odmerenom masom radnog rastvora. U radni rastvor se dodaje prethodno odmerena masa čvrstog Na_2CO_3 u 50 % molskom višku u odnosu na zbir Mg^{2+} i Ni^{2+} katjona u reakcionom sudu. Dodavanje čvrstog Na_2CO_3 predstavlja pozitivnu modifikaciju, sa stanovišta uštede vremena i eliminacije potrebe za peristaltičkom pumpom, u odnosu na uobičajene postupke sinteze^{29,75}. Nakon dostizanja željene temperature, dobijena suspenzija baznog nikel magnezijum karbonata (NiBK) ostavi se da odstoji na temperaturi sinteze, uz mešanje, 30 minuta. Za to vreme u pomoćni reaktivni sud (2), odmeri se potrebna količina vodenog stakla i doda odgovarajuća količina destilovane vode (u cilju dobijanja 2 % rastvora vodenog SiO_2). Za svaku pojedinačnu sintezu, potrebna masa vodenog stakla određuje se na osnovu željenog molskog odnosa nikla i silicijuma. Pomoćni reaktor se prenese u aluminijumski cilindar (7)

Sinteze svih prekursora izvršene su pomoću aparature čija je šema data na slici 10. Aparatura se sastoji iz dva reaktivna teflonska suda zapremine po 550 ml (1) i (2) sa pripadajućim poklopcima. Svaki od reaktora je smešten u masivan aluminijumski cilindar (3). Obloge i reaktivni sudovi nalaze se na grejnim telima (4) koja omogućavaju mešanje magnetnom mešalicom tokom svih etapa sinteze. Broj obrtaja mešalice fiksiran

je na $1000 \text{ ob} \cdot \text{min}^{-1}$. Temperature rastvora u reakcionim sudovima merene su i kontrolisane

pomoću programabilnih temperaturnih sondi (6) spregnutih sa grejnim telima magnetnih mešalica. Ovakva konstrukcija, zahvaljujući aluminijumskim cilindrima, teflonskim reaktorima i optimalnoj snazi korištenog grejnog tela, obezbeđuje brzo dostizanje radne temperature, bez pregrevanja i odlično održavanje temperature rastvora na zadatoj vrednosti.

Na grejno telo (4) stavlja se aluminijumski cilindar i u njega glavni reaktivni sud sa odmerenom masom radnog rastvora. U radni rastvor se dodaje prethodno odmerena masa čvrstog Na_2CO_3 u 50 % molskom višku u odnosu na zbir Mg^{2+} i Ni^{2+} katjona u reakcionom sudu. Dodavanje čvrstog Na_2CO_3 predstavlja pozitivnu modifikaciju, sa stanovišta uštede vremena i eliminacije potrebe za peristaltičkom pumpom, u odnosu na uobičajene postupke sinteze^{29,75}. Nakon dostizanja željene temperature, dobijena suspenzija baznog nikel magnezijum karbonata (NiBK) ostavi se da odstoji na temperaturi sinteze, uz mešanje, 30 minuta. Za to vreme u pomoćni reaktivni sud (2), odmeri se potrebna količina vodenog stakla i doda odgovarajuća količina destilovane vode (u cilju dobijanja 2 % rastvora vodenog SiO_2). Za svaku pojedinačnu sintezu, potrebna masa vodenog stakla određuje se na osnovu željenog molskog odnosa nikla i silicijuma. Pomoćni reaktor se prenese u aluminijumski cilindar (7)

postavljen na grejno telo (8) i uz mešanje zagreje na željenu temperaturu. Nakon što istekne period starenja suspenzije NiBK, zagrejani rastvor vodenog stakla odjednom se dodaje u reakcioni sud (1) koji sadrži suspenziju NiBK. Mešanje novonastale suspenzije, uz održavanje temperature na kojoj se sprovodi sinteza, obavlja se tokom predefinisnog vremenskog perioda koje se naziva vreme starenja. U najvećem broju sinteza vreme starenja iznosilo je 30 minuta, a u slučaju tih sinteza ukupno vreme sinteze uključujući i etapu zagrevanja radnih rastvora do filtriranja iznosilo je tipično manje od 90 minuta.

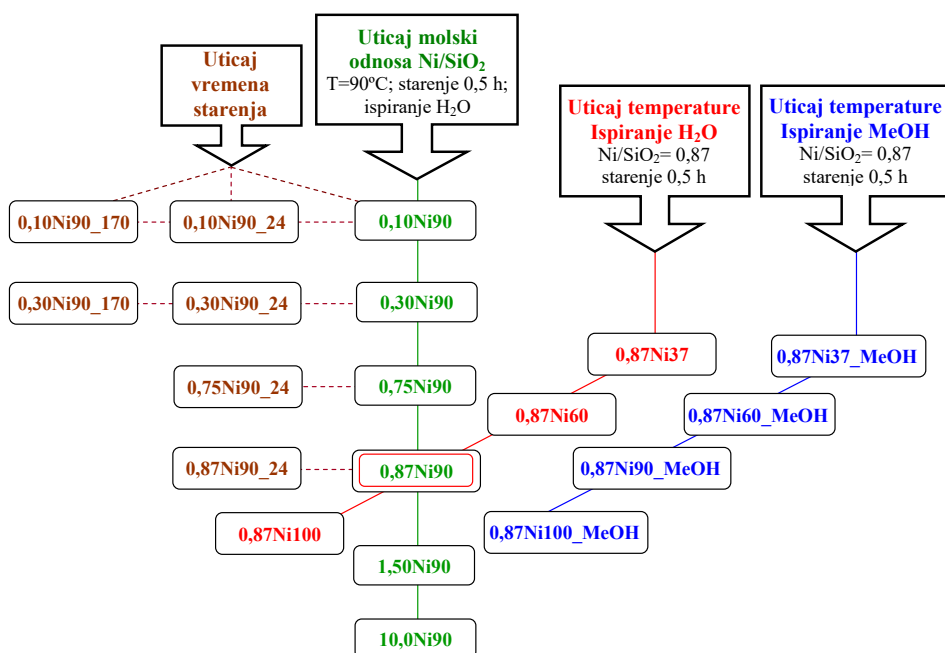
Dobijena suspenzija se filtrira u Bihnerovom levku i ispira destilovanom vodom. Ispiranje, filtriranje, resuspenzija i ponovno filtriranje vršeno je do negativne reakcije na nitrate i sve dok voda nakon ispiranja nije imala istu pH vrednost kao i destilovana voda pre ispiranja. Dobijeni filtrati su sušeni u sušnici na vazduhu na 110 °C tokom 24 sata. Nakon hlađenja uzorci su prebacivani u odvagane polietilenske bočice sa međučepom i vagani sa bočicom – tako je određivana masa sintetisanih prekursora. Bočice sa uzorcima su potom odlagane u eksikator i u njemu čuvane do upotrebe.

Kada je cilj sinteze dobijanje materijala velike specifične površine ili zapremine, etapa uklanjanja rastvarača može biti kritičan element sinteze. Ovo pre svega zbog činjenice da zbog velikog površinskog napona vode, tokom njenog isparavanja sa površine materijala (a zapravo iz sistema pora), ona deluje ekstremno velikom silom na zidove pora uzrokujući redukciju svih teksturalnih parametara, a neretko i potpuni kolaps sistema pora¹²⁰. Zato je u pokušaju pozitivne modifikacije teksturalnih parametara prekursora izabran postupak vakuum filtracije uz naknadno sušenje na povišenoj temperaturi, baš kao i kod svih prethodno opisanih sinteza prekursora, ali uz modifikaciju koja se tiče izmene tečne faze u gelu sintetisanog proizvoda. U trenutku kada je merenjem pH supernatanta utvrđeno da je proces uklanjanja hidroksidnih jona okončan, talog (odnosno gel) je prenošen u teflonsku posudu koja je sadržavala oko 250 ml metanola. Tokom 15 minuta teflonskom magnetnom mešalicom vršeno je mešanje alkoholne suspenzije uz zagrevanje do 60 °C. Posle dekantovanja, filtriranje na filter papiru u Bihnerovom levku upotrebom vakuum pumpe, vršeno je uz ispiranje sa dodatnih 400 ml metanola. Postupak resuspendovanja i zagrevanja u 250 ml metanola, filtriranja i naknadnog ispiranja sa 400 ml metanolom vršen je još jednom. Dobijeni kolač dalje je sušen i čuvan na isti način kao i kolač prekursora dobijen ispiranjem isključivo destilovanom vodom.

Ukupno je sintetisano 19 prekursora koji se mogu svrstati u četiri grupe:

1. Prekursori sintetisani sa promenljivim molaskim odnosom Ni:Si 0,10; 0,30; 0,75; 0,87; 1,50 i 10,0; na temperaturi 90 °C, starenjem tokom 30 min.
2. Prekursori sintetisani na različitim temperaturama 37 °C, 60 °C, 90 °C i 100 °C uz H₂O kao sredstvo za ispiranje, starenjem tokom 30 min, za konstantan nominalni molaski odnos Ni:Si = 0,87.
3. Prekursori sintetisani na različitim temperaturama 37 °C, 60 °C, 90 °C i 100 °C uz metanol kao sredstvo za ispiranje, starenjem tokom 30 min, za konstantan nominalni molaski odnos Ni:Si = 0,87.
4. Prekursori sintetisani za različita vremena starenja (24 h i 170 h), različitih molaskih odnosa 0,10; 0,30; 0,75 i 0,87, na temperaturi od 90 °C, uz H₂O kao sredstvo za ispiranje.

Šema koja pokazuje sve parametre sinteze data je na slici 11. Svi sintetisani prekursori označeni su kombinacijom brojeva i slova.



Slika 11. Zajednički prikaz svih sinteza prekursora u okviru grupa prema ključnom parametru

Prvi broj ispred hemijskog simbola nikla predstavlja molaski odnos nikla i silicijuma korišten u sintezi, dok broj iza hemijske oznake predstavlja oznaku temperature na kojoj je rađena sinteza izražena u stepenima Celzijusa. Na primer u oznaci 0,87Ni60, broj 0,87 označava da je nNi:nSi = 0,87, a broj 60 da je sinteza vršena na 60 °C. Ovako su označeni prekursori prve dve serije u kojima je starenje trajalo 0,5h, a ispirani su isključivo vodom (zeleno i crveno na sl. 11).

Ukoliko je vreme starenja bilo različito od 0,5h to je označeno brojem iza broja koji se odnosi na temperaturu sinteze (braon serija na sl. 11). Na primer oznaka 0,87Ni90_24 znači da je prekursor dobijen starenjem u matičnoj suspenziji tokom 24 h. Ako se ispiranje vrši metanolom, to je označeno slovnom oznakom MeOH iza broja kojim je označena temperatura sinteze (plava serija na sl. 11). Na primer 0,87Ni90_MeOH znači da je prekursor molskog odnosa Ni:Si = 0,87, sintetisan na 90 °C ispiran metanolom.

Za potrebe tumačenja rezultata karakterizacija prekursora sintetisana su i dva uzorka nikel baznog karbonata, u proceduri dobijanja prekursora 0,87Ni90 i 0,87Ni37, ali bez upotrebe vodenog stakla u sintezi. Dobijeni materijali označeni su NiBK90 i NiBK37.

3.3.2 Sinteza i oznake katalizatora

Za dobijanje aktivnog katalizatora neophodno je Ni^{2+} , prisutan u prekursoru, prevesti u elementarni nikel Ni^0 . Zato su prekursori, sintetisani na gore opisani način, postupkom tzv. „suve redukcije“ prevođeni u redukovane prekursore, a zatim impregnacijom parafinskim uljem i filtracijom (u cilju eliminacije viška parafinskog ulja), u katalizatore. Postupak suve redukcije je sproveden upotrebom originalne laboratorijske konstrukcije (slika 12), posebno dizajnirane za ovu namenu u okviru Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo - IHTM, koja je verifikovana kao unapređeno tehničko rešenje.



Slika 12. Fotografije aparature za redukciju: levo - peć sa kontrolnom jedinicom brzine grejanja; desno - podstanica sa mešačem za kontrolu vrste gasova i njihovih protoka

Redukcija se sprovodi u kvarcnom cevnom reaktoru visine 600 mm i prečnika 45 mm. Reaktor ima poseban uvodnik za gasove, a na 50 mm od dna reaktora nalazi se kvarcna fritu. Takođe, reaktor ima vođicu termopara u vidu kvarcne cevi zatvorene na dnu, koja se nalazi neposredno uz kvarcnu fritu. Ovim se omogućava pozicioniranje termopara u sloj prekursora koji se redukuje, i posledično, dobijanje tačne informacije o temperaturi redukcije prekursora tokom svih faza njene realizacije. U ovu svrhu temperatura redukcije u reakcionom sloju prekursora meri se pomoću Ni-CrNi termopara povezanog sa uređajem za merenje temperature E5CN (Omron).

Najpre se poznata masa prekursora frakcije -107 μm unese u reaktor. Reaktor zatvoren izvodnikom gasova postavlja se u vertikalnu cevnu peć CFT 12/75 (Carbolite) sa kontrolnom jedinicom Controller 818P (Eurotherm), koja omogućava programirano zagrevanje. Sprečavanje hladnih mostova na delovima instalacije koji nisu bili u peći, u cilju prevencije reoksidacije prekursora usled kondenzacije H_2O nastale tokom redukcije, ostvarena je pomoću grejne trake koja tokom celog procesa redukcije održava temperaturu od oko 120 °C.

Postupak redukcije prekursora započinje njegovim sušenjem tj. zagrevanjem brzinom od 1,5 °C/min u struji azota tokom 2 h, na temperaturi od 110 °C. Nakon sušenja, temperatura je, brzinom od 1,5 °C/min, podizana do 430 °C, i na toj temperaturi reaktor je zadržavan 5 sati. Za redukciju je korištena smeša H_2/N_2 zapreminskih odnosa 1:1 dobijena dovođenjem čistih gasova (čistoće 5.0) u mešač laboratorijske izrade koji je deo instalacije za redukciju, a zatim dalje, do reaktora. Protok gasova iznosio je po 5 L/min i kontrolisan je podstanicom (na sl. 12, desno). Hlađenje redukovano prekursora vršeno je u nepromenjenoj struji gasova sve do 200 °C, nakon čega je protok N_2 povećavan na 10 L/min, a protok H_2 potpuno isključivan. Struja azota zadržavana je i nakon vađenja reaktora iz cevne peći, u cilju prevencije reoksidacije Ni^0 atmosferskim kiseonikom i izbegavanja neželjene pasivizacije dobijenog Ni^0 . U ovoj fazi suštinski je važno obezbediti inertno okruženje za redukovani prekursor.

Redukovani prekursor se iz reaktora prenese u čašu sa parafinskim uljem kroz koji se barbotira argon, što omogućava atmosferu bez kiseonika u prostoru u, i iznad parafinskog ulja. Parafinsko ulje potpuno impregnira čvrstu fazu redukovano prekursora i sprečava reoksidaciju Ni^0 . Konačno, suspenzija parafinskog ulja se filtrira vakuumom preko filter papira. U cilju prevencije gubitaka redukovano prekursora, koji

se javljaju kao posledice plovnosti filter papira u parafinskom ulju, korištena je PVC cev prečnika 60 mm i visine 100 mm, koja omogućava održavanje filter papira nepomičnim na dnu Bihnerovog levka i dobijanje potpuno kompaktnog filtracionog kolača katalizatora. Katalizatori su označeni kao i prekursori, a sadrže kao prefiks slovo „k“ što ukazuje na katalizator npr. k-0,87Ni90.

3.4 Postupak hidrogenizacija suncokretovog ulja

3.4.1 Opis postupka hidrogenizacije - katalitički testovi

Svi katalitički testovi rađeni su u komercijalnom staklenom reaktoru zapremine 1 litar sa dvostrukim zidom, Series 5100 (Parr Instrument), prikazanom na slici 13.

Za dostizanje i održavanje radne temperature tokom katalitičkih testova korišteno je uljano cirkularno kupatilo SL-6 (Julabo) opremljeno PID kontrolerom uz upotrebu



Slika 13. Fotografija reaktorskog sistema za hidrogenizaciju biljnih ulja

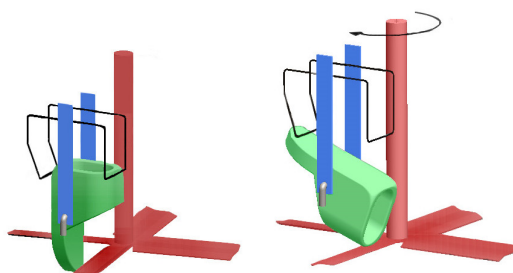
Pt100 sonde kao mernog elementa. Uljano kupatilo kontrolisano je u realnom vremenu kompjuterski upotrebom softverskog paketa EasyTemp Control. Svi katalitički testovi rađeni su na temperaturama od 160 °C, zbog velike aktivnosti sintetisanih katalizatora, kao i zbog potrebe da se katalizatori različitih aktivnosti porede za iste reakcione uslove. Protok H₂ kontrolisan je digitalnim kontrolerom protoka mase

(Mass Flow Controller F-201C) kao i digitalnim manometrom (Pressure Meter F-502C, Bronkhorst) za merenje pritiska unutar reaktora, koji imaju odgovore u milisekundskom području. Preko kontrolne jedinice (E-7000) istog proizvođača i odgovarajućeg interfejsa, manometar i merač protoka mase vezani su za računar, čime je omogućeno preuzimanje i čuvanje podataka o potrošnji H₂ tokom hidrogenizacije u realnom vremenu. Nadpritisak vodonika u reaktoru u toku svih katalitičkih testova održavan je na 2 bara.

Reaktorski sistem poseduje slavinu za uzorkovanje čija konstrukcija omogućava neometano uzimanje uzorka, uprkos prisustvu čestica katalizatora u suspenziji uzorka. Tokom procesa hidrogenizacije raste tačka topljenja parcijalno hidrogenizovanih ulja,

pa uzeti uzorci mogu da očvrstnu na izlaznom delu slavine, van reaktora, i potpuno spreče uzorkovanje. Neometano uzorkovanje obezbeđeno je upotrebom grejnih traka na delu slavine izvan reaktora, čime je ovaj deo održavan na temperaturi iznad 70 °C.

Postupak hidrogenizacije u uobičajenoj praksi započinje unošenjem definisane mase ulja i katalizatora u reaktor. Zatim se reaktor zatvori i vakuumiranjem se ukloni vazduh. Po vakuumiranju započinje zagrevanje do željene temperature, a nakon njenog dostizanja, u reaktor se pušta vodonik. Zbog male rastvorljivosti vodonika u ulju, javlja se indukcion period koji traje od trenutka puštanja vodonika u reaktor, pa sve dok se ne uspostavi ravnotežni odnos između brzine rastvorljivosti vodonika, brzine njegove adsorpcije na aktivnim centrima katalizatora i njegove potrošnje u procesu hidrogenizacije. To određivanje trenutka otpočinjanja reakcije čini praktično nemogućim. Da bi se prevazišao ovaj problem i obezbedilo dodavanje katalizatora u trenutku kad se dostignu željeni procesni parametri, napravljen je originalan sistem za dodavanje katalizatora (slika 14). Konstrukcija se sastoji iz dva dela: dodavača



Slika 14. Dodavač katalizatora: levo pozicija izvan ulja; desno - pozicija u ulju

katalizatora (zeleni deo na slici 14) u koji se može odmeriti potrebna masa katalizatora i držača dodavača katalizatora (crno i plavo na slici 14) koji je fiksiran za donji deo glave reaktora. Dodavač katalizatora je teflonska posuda sa izduženim donjim delom sličnom krmu, dovoljno dugačkim da dopre do

lopatica mešalice koje su predstavljene crvenom bojom na slici 14. Dodavač može da se pozicionira u držač katalizatora umetanjem osovine koja omogućava i rotaciju dodavača oko te ose, pri pokretanju lopatica mešalice. Držač dodavača katalizatora je žičana konstrukcija (crno na sl 14) koja je dovoljno čvrsta da spreči nenamerno izvrtanje dodavača katalizatora (time i neželjenog ubacivanja katalizatora u ulje) i dovoljno elastična da ne ugrozi izvrtanje dodavača kada se pokrenu lopatice mešalice. Takođe, žica definiše ugao obrtanja dodavača katalizatora da bi kompletan njegov sadržaj mogao biti ispran uljem tokom procesa mešanja.

Za svaki katalitički test korišteno je 900 g suncokretovog ulja. Sorte suncokreta koje se gaje na našem geografskom području daju ulja visokog sadržaja C18:2_{cis,cis} kiselina, što je

glavni uzrok njegove loše oksidacione stabilnosti pri čuvanju u velikim rezervoarima, a njegov jedni broj ne ispunjava uslove za direktnu EN 1414 upotrebu u dobijanju biodizela. Istovremeno, visok sadržaj dvostrukih veza omogućava neometano praćenje procesa hidrogenizacije tokom laboratorijskih testova. Zato izbor suncokretovog ulja omogućava i analizu aktivnosti katalizatora i ocenu njegove upotrebljivosti u rešavanju problema oksidacione nestabilnosti i upotrebe u proizvodnji biodizela. Rezultati pokazuju da je sastav ulja korišćenog u svim katalitičkim testovima bio isti i iznosio je u molskim %: C16:0 = 7,12; C18:0 = 3,96; C18:1_c = 26,12; C18:1_{9-t} = 0,02; C18:2_{9,12-c,c} = 62,27; C18:2_{1,t} = 0,06; C18:3 = 0,10; C20:0 = 0,12; C20:0 = 0,13. Takođe indeks refrakcije na 50,00 °C (n₅₀) u svim merenjima polaznih ulja je bio isti i iznosio je 1,46382±0,00002. Iz prethodno navedenih razloga kao supstrat za hidrogenizaciju izabrano je komercijalno dostupno, rafinisano suncokretovog ulje, pakovano u PET ambalaži od 1 litra.

Postupak hidrogenizacije započinje prenošenjem 900 g suncokretovog ulja u reaktor. Katalizator se odmeri tako da maseni odnos nikla iz katalizatora i ulja u reaktoru bude 0,03%. Sistem za dodavanje katalizatora se smesti u reaktor. Reaktor se zatvori i vazduh se u potpunosti izbaci iz reaktorskog sistema višestrukim „ispiranjem“ pomoću azota. Kada je u reaktoru u prostoru iznad ulja prisutan samo azot, započinje proces grejanja. Sve vreme mešalica je u stanju mirovanja. Kada temperatura u reaktoru dostigne 120 °C, pomoću sistema slavina izvrši se zamena prisutnog azota vodonikom, a pritisak se podesi na 2 bara. Kada je dostignuta stabilna radna temperatura (160 °C), pokreće se program za praćenje potrošnje vodonika i startuje motor mešalice. Tim činom se dodavač katalizatora izvrće i sav sadržaj katalizatora prelazi u ulje, a reakcija započinje trenutno, što se registruje promenom pritiska u reaktoru i otvaranjem elektroventila kojim se potrošeni vodonik nadoknađuje u sistemu.

Napredak procesa hidrogenizacije tradicionalno se određuje merenjem jednog broja Wajsovom metodom¹²¹. Ova metoda je spora i informacije o napretku hidrogenizacije moguće je dobiti tek posle 45 minuta od trenutka uzorkovanja. Slično je i sa GC metodom gde merenje samo jednog uzorka, ne računajući vreme neophodno za pripremu uzorka putem transesterifikacije, može trajati preko 75 minuta. Zato je napredak hidrogenizacije u svim katalitičkim testovima prikazanim u ovoj disertaciji praćen merenjem indeksa refrakcije uzoraka periodično uzorakovanih pomoću slavine za uzorkovanje. Merenje je vršeno na temperaturi od 50,00 °C upotrebom refraktometra

RX-5000a. Kao što je već istaknuto, napredovanjem procesa hidrogenizacije tačka topljenja produkata raste. Temperatura od 50 °C je odabrana kako bi se predupredili mogući problemi u merenju indeksa refrakcije usled eventualne pojave čvrste faze u uzorku preuzetom iz reaktora tokom redukcije. Da bi preuzeti uzorak bio reprezentativan za stanje u reaktoru, pre uzorkovanja, linija za uzorkovanje je ispirana ispuštanjem 2-3 ml suspenzije iz reaktora kroz slavinu za uzorkovanje. Odmah potom, oko 3 ml uzorka se uzorkuje u stakleni špric na čijem kraju se nalazi PTFE fiter 0,2 µm. Iako čestice katalizatora ne smetaju merenju indeksa refrakcije, postupak njihovog uklanjanja je usvojen u cilju prevencije eventualnih oštećenja mernog elementa uređaja za merenje indeksa refrakcije. Za merenje indeksa refrakcije potrebno je tek nekoliko kapi uzorka, a čitav proces merenja i pranja okončava se za nekoliko minuta. Zato je ovo izuzetno praktičan i brz način merenja napretka procesa hidrogenizacije, koji ima očigledne prednosti u odnosu na jodometrijsku titraciju ili GC analizu. Preostali deo uzorka filtriranjem se prenese u bočicu i koristi za buduća GC određivanja sadržaja masnih kiselina u parcijalno hidrogenizovanom ulju.

3.4.2 GC analiza parcijalno hidrogenizovanog ulja

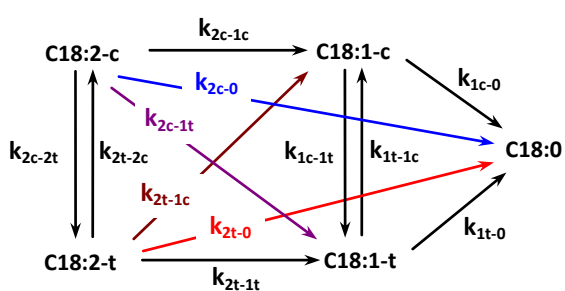
Iako merenje indeksa refrakcije omogućava praćenje toka hidrogenizacije, pa prema tome i ocenu aktivnosti različitih katalizatora za dati set procesnih parametara, pravi uvid u tok hidrogenizacije, aktivnosti i selektivnosti katalizatora, stiže se tek na osnovu poznavanja promene hemijskog sastava masnih kiselina parcijalno hidrogenizovanih uzoraka prikupljenih tokom katalitičkog testa. Gasno hromatografska metoda je danas najzastupljenija metoda za određivanje sastava masnih kiselina različitih prirodnih i parcijalno hidrogenizovanih biljnih ulja. Tačke ključanja triacilglicerola prisutnih u suncokretovom ulju prilično su visoke¹²², preko 400 °C, pa je pre unošenja uzorka ulja u kolonu neophodno izvršiti derivatizaciju, tj. prevođenje triacilglicerola u metil estre masnih kiselina. U ovu svrhu korišten je bazno katalisani postupak metanolize i to pomoću KOH.

Sadržaj metilestra masnih kiselina određivani su na kapilarnoj koloni HP-88 (J&W Scientific – Agilent), dužine 100 m. Temperatura kolone iznosila je 170 °C, a ukupno vreme analize bilo je 75 min. Temperatura injektora u split modu, odnosa 1:80, iznosila je 240 °C, a temperature FID detektora 250 °C. Kao noseći gas korišćen je helijum, a

njegova brzina iznosila je 0,8 mL/min. Za dobijanje individualnih korekcionih koeficijenata korišten je AOCS#1 FAME standard mix – Restek. Sva merenja su vršena u duplikatu. Dobijeni podaci o sadržaju masnih kiselina korišćeni su i za izračunavanje jednog broja, a takođe i u izračunavanjima konstanti brzina za pretpostavljene modele hidrogenizacije.

3.4.3 Postupak određivanja konstanti brzina

U cilju identifikovanja reakcionih puteva tokom procesa hidrogenizacije ulja pretpostavljen je početni kinetički model (slika 15). Model uključuje pet vrsta kiselina



Slika 15. Opšti mehanizam hidrogenizacije suncokretovog ulja

C18:2-*cis*, C18:2-*trans*, C18:1-*cis*, C18:1-*trans* i C18:0. Konformacije molekula u modelu predstavljene su samo prvim slovom (t za *trans* i c za *cis*). U okviru reakcionog mehanizma dato je 12 mogućih reakcionih puteva (predstavljenih strelicama), a na svakoj od njih nalazi se oznaka konstante

brzine date reakcije. Prvi broj u oznaci konstante predstavlja broj nezasićenih veza kiseline koja u reakciji učestvuje kao reaktant, a drugi broj predstavlja broj nezasićenih veza u kiselini koja je produkt reakcije. Slova pored brojeva u konstanti predstavljaju konformaciju kiseline (t za *trans* i c za *cis*), a ako drugog slova nema produkt je zasićena masna kiselina. Konstante brzina pojedinačnih reakcija u modelu određene su numeričkim postupkom minimizacije sume kvadrata odstupanja izračunatih vrednosti koncentracija masnih kiselina u odnosu na izmerene vrednosti dobijenih GC analizom.

Za svaku od reakcionih vrsta u okviru mehanizma napisano je jednačina brzina reakcija (jednačine 5 do 9), uz pretpostavku da su reakcije prvog reda prema vrstama masnih kiselina i nultog reda prema koncentraciji vodonika^{123,124}. U uglastim zagradama koje predstavljaju koncentraciju kiselina slovo C, koje postoji u oznaci kiseline u modelu, u jednačimama 5-9 je izostavljeno.

$$v_{18:0} = k_{1c-0}[18:1-c] + k_{1t-0}[18:1-t] + k_{2c-0}[18:2-c] + k_{2t-0}[18:2-t] \quad (5)$$

$$v_{18:1-t} = k_{2t-1t}[18:2-t] - k_{1t-0}[18:1-t] + k_{1c-1t}[18:1-c] - k_{1t-1c}[18:1-t] + k_{2c-1t}[18:2-c] \quad (6)$$

$$v_{18:1-c} = k_{2c-1c}[18:2-c] - k_{1c-0}[18:1-c] + k_{1t-1c}[18:1-t] - k_{1c-1t}[18:1-c] + k_{2t-1c}[18:2-t] \quad (7)$$

$$v_{18:2-t} = -k_{2t-1c}[18:2-t] - k_{2t-1t}[18:2-t] + k_{2c-2t}[18:2-c] - k_{2t-2c}[18:2-t] - k_{2t-0}[18:2-t] \quad (8)$$

$$v_{18:2-c} = -k_{2c-1c}[18:2-c] - k_{2c-1t}[18:2-c] - k_{2c-2t}[18:2-c] + k_{2t-2c}[18:2-t] - k_{2c-0}[18:2-c] \quad (9)$$

Svi programi za potrebe određivanja konstanti brzina napisani su u programskom paketu MatLab R2009. Za izračunavanje koncentracija u funkciji vremena korišćen je postupak integracije sistema običnih diferencijalnih jednačina zasnovan na Runge-Kutta^{125,126} algoritmu četvrtog i petog reda (ODE45). Ovaj algoritam omogućava programu da bez numeričkih problema izađe na kraj sa integracijom sistema diferencijalnih jednačina u razumno kratkom vremenu. Taj kvalitet je od suštinske važnosti za primenu u postupku istovremene optimizacije vrednosti niza konstanti brzina, kada je neophodno ponoviti integraciju veliki broj puta, za različite vrednosti konstanti brzina. Sama optimizacija je izvedena korišćenjem Nelder-Mead simpleks algoritma¹²⁷⁻¹²⁹. Ovaj postupak pronalazi lokalni minimum pogodno definisane ciljne funkcije više promenljivih. U našem slučaju, ciljna funkcija je bila suma kvadrata devijacija izračunatih i merenih vrednosti pojedinih koncentracija. Algoritam kreće od zadatih početnih vrednosti konstanti brzina i za njih izračunava vrednost ciljne funkcije. Nakon izračunavanja ciljne funkcije, algoritam zatim identifikuje tačku najlošijeg slaganja sa eksperimentalnim vrednostima (odnosno najveću vrednost ciljne funkcije), i traganje za optimalnim vrednostima započinje zamenom ove tačke nekom novom tačkom u parametarskom prostoru. Ceo postupak se iterativno ponavlja, a izostanak promene vrednosti ciljne funkcije znači da je algoritam konvergirao ka optimalnom rešenju. Kao alternativni kriterijum konvergencije se može izabrati i dodatni uslov da ciljna funkcija ima vrednost manju od neke unapred zadate granične vrednosti. Na ovaj način se izbegava mogućnost da program pri kraju rada nepotrebno troši puno vremena na precizno lociranje minimuma iako se pritom vrednosti konstanti brzina menjaju samo u nekim veoma uzanim intervalima. Konačno, u poslednjem iteracionom koraku se dobija simpleks sa N+1 tačaka kojima odgovara N+1 kombinacija vrednosti N konstanti brzina. Među ovim kombinacijama jedna je optimalna. Optimalno rešenje odgovara onoj kombinaciji konstanti koja je okarakterisana minimalnom vrednošću ciljne funkcije i prema tome, minimalnim odstupanjem u odnosu na eksperimentalno izmerene vrednosti koncentracija.

3.5 Rezultati i diskusija

3.5.1 Prekursori različitog molskog odnosa Ni:Si - ispiranje vodom

3.5.1.1 Izgled, prinos i hemijski sastav prekursora

Fotografija šest prekursora sintetisanih pri različitim molskim odnosima nikla i silicijuma, na temperaturi od 90 °C i starenju od 0,5 h prikazana je na slici 16. Boja



Slika 16. Fotografija prekursora sintetisanih na 90 °C

dobijenih prekursora varira od bledezelene (za prekursore najmanjih molskih odnosa), do tamnozeleno-crne (za dva prekursora molskih odnosa $Ni:Si \geq 1,50$). Osim promene boje sa porastom odnosa Ni:Si povećava se i prividna tvrdoća sintetisanih prekursora. Prva dva se lako praše i pod prstima. Poslednja dva tamnozeleno-crna prekursora su bar na dodir znatno tvrđa. Merenja tvrdoće

mikro-Rokvel metodom bio je nemoguće realizovati, pre svega zbog nemogućnosti pripreme uzoraka za merenje.

Prilikom planiranja eksperimentalnog dela disertacije bilo je neophodno izvršiti procenu očekivane mase prekursora, tj. prinosa po ostvarenoj sintezi. Ova procena je izvršena na osnovu sledećih pretpostavki:

- ukupan sadržaj Si, Ni i Mg korišćenih u sintezi potpuno se taloži
- natrijum unet u fazi taloženja ispiranjem se potpuno uklanja iz prekursora
- ako u sintezi ne nastaju filosilikati ili je taloženje Si u formi filosilikata nepotpuno, sav preostali silicijum se taloži u formi SiO_2 (npr. kao kod sinteza silika gela)
- ako je taloženje silicijuma potpuno u formi filosilikata, a stehiometrijski zaostaju neizreagovani nikel i magnezijum, oni se talože ili kao hidroksidi ili kao karbonati
- sadržaj „kristalne“ (konstitutivne) vode je zanemarljiv kod svih produkata sinteze bez obzira na sastav prekursora

Na osnovu prethodnih pretpostavki, a sa stanovišta vrsta u kojima se Si može nalaziti u prekursoru, moguće je definisati sledeća tri moguća ishoda sastava prekursora:

- Silicijum postoji isključivo u SiO_2 tj. nema filosilikata – moguća dva granična ishoda:

- 1a) uz SiO_2 u prekursoru se nalaze isključivo hidroksidi oba metala
 1b) uz SiO_2 se u prekursoru nalaze isključivo karbonati oba metala
 2) Tokom sinteze nastaju NiMg-filosilikati tipa 1:1 – moguća su dva granična ishoda:
 2a) prekursor je izgrađen od filosilikata 1:1, hidroksidi oba metala i SiO_2
 2b) prekursor je izgrađen od filosilikata 1:1, karbonati oba metala i SiO_2
 3) Tokom sinteze nastaju NiMg-filosilikati tipa 2:1 – moguća su dva granična ishoda:
 3a) prekursor je izgrađen od filosilikata 2:1, hidroksidi oba metala i SiO_2
 3b) prekursor je izgrađen od filosilikata 2:1, karbonati oba metala i SiO_2

Iako grube, ove pretpostavke pokazale su se kao dovoljno tačne u sintezama koje su sprovedene na sličan način u radovima koji su kao izvor silikatanog nosača koristili dijatomit i silika gel.¹³⁰⁻¹³²

Tabela 2. Očekivane hemijske vrste, njihove mase, teorijski i eksperimentalno određeni prinosi za šest prekursora serije različitih moljskih odnosa Ni:Si

Prekursor	Osnovna vrsta	Očekivana vrsta i njihove mase, g					Očekivani prinosi, g		Vreme starenja, h	Mereni prinosi, g
		SiO_2	1:1 ^b	2:1 ^c	Hidr ^d	Karb ^e	RačH ^f	RačK ^g		
0,10Ni90	Bez Filo ^a	8,11	0,0	0,0	1,33	1,72	9,44	9,83	0,5	3,40
	1:1	7,52	1,88	0,0	0,0	0,0	9,40	9,40	24	4,72
	2:1	6,92	0,0	2,39	0,0	0,0	9,31	9,31	170	4,74
0,30Ni90	Bez Filo	6,49	0,0	0,0	3,19	4,12	9,68	10,61	0,5	6,90
	1:1	5,06	4,52	0,0	0,0	0,0	9,58	9,58	24	7,93
	2:1	3,63	0,0	5,73	0,0	0,0	9,36	9,36	170	8,31
0,75Ni90	Bez Filo	4,57	0,0	0,0	5,62	7,25	10,19	11,82	0,5	10,18
	1:1	2,05	7,94	0,0	0,0	0,0	9,99	9,99	24	10,33
	2:1	0,0	0,0	9,16	0,51	0,66	9,67	9,82		
0,87Ni90	Bez Filo	4,21	0,0	0,0	6,00	7,74	10,21	11,95	0,5	10,67
	1:1	1,52	8,49	0,0	0,0	0,0	10,01	10,01	24	10,71
	2:1	0,0	0,0	8,44	1,29	1,67	9,73	10,11		
1,50Ni90	Bez Filo	3,06	0,0	0,0	7,54	9,73	10,60	12,79		
	1:1	0,0	9,69	0,0	0,68	0,88	10,37	10,57	0,5	11,14
	2:1	0,0	0,0	6,15	4,10	5,29	10,25	11,44		
10,0Ni90	Bez Filo	0,60	0,0	0,0	9,85	12,71	10,45	13,31		
	1:1	0,0	1,90	0,0	8,48	10,95	10,38	12,85	0,5	11,09
	2:1	0,0	0,0	1,21	9,15	11,81	10,36	13,02		

^aizračunavanje bez filosilikata; ^bfilosilikati tipa 1:1; ^cfilosilikati tipa 2:1; ^dMgNi-hidroksidi; ^eMgNi-karbonati; ^fprinos računat na osnovu hidroksida; ^gprinos računat na osnovu karbonata

Očekivani prinosi na osnovu gore navedenih pretpostavki i stvarni (izmereni) prinosi ostvareni sintezama za šest prekursora serije različitih moljskih odnosa Ni:Si dati su u tabeli 2. Za pojedinačne prekursore, u tabeli su, po redovima dati obračunati prinosi

vrsta za granične sadržaje koji pored mogućih silikatnih vrsta sadrže ili isključivo hidrokside metala (u tabeli kolona RačH) ili isključivo karbonate metala (kolona RačK). Teorijske mase prinosa prekursora za različite sinteze nisu iste jer su zapremine radnih rastvora birane tako da zapreminu reakcionog suda dobiju maksimalne mase prekursora.

Nesumnjivo, najznačajnija razlika u odnosu na računate vrednosti prinosa prekursora, javlja se kod uzoraka 0,10Ni90 i 0,30Ni90 (jedva 36% i 72% očekivane vredosti uz pretpostavku dobijanja filosilikata 1:1), bez obzira na pretpostavljene vrste produkata. S druge strane, saglasnost za ostale prekursore je dobra, posebno ako se pretpostavi postojanje filosilikata 1:1, a višak katjona metala posmatra kao hidrokسيد. Razlike u ostvarenim prinosisima u odnosu na obračunate kreću se od 2 do 7% i to u plusu, što se može objasniti prisustvom kristalne vode.

Prinosi manji od očekivanih, u sintezama 0,10Ni90 i 0,30Ni90, predstavljali su veliko iznenađenje, posebno ako se u obzir uzmu već pomenuta dobra iskustva sa taloženjima ostvarenim na dijamantu i silikagelu¹³⁰⁻¹³². Zato su, u cilju eliminacije neke grube omaške ili systemske greške, sinteze ponovljene i ishod je bio isti: značajno manji prinos prekursora od očekivanog, uz vrlo dobru ponovljivost prinosa za različite sinteze (razlika u masi sintetisanih prekursora manja od 3%). Iz ovoga proizilazi da nešto u pretpostavkama o mogućim ishodima vrsta sinteze nije korektno. S druge strane, dobra saglasnost sa prekursorima kod kojih je molski odnos Ni:Si $\geq 0,75$ upućuju na korektnost ovih pretpostavki za veće molske odnose Ni : Si.

Nesporna činjenica da se sav Ni²⁺ taloži (negativan test filtrata dimetilglioksimom) i opravdana procena o nedovoljnom doprinosu magnezijuma na značajan „gubitak“ mase prekursora (čak i ako se kompletno ne taloži), kao jedino moguće objašnjenje malih prinosa ostavlja mogućnost nekompletnog taloženja silicijuma.

U pokušaju ostvarivanja potpunog taloženja silicijuma izvršene su dodatne sinteze prekursora produženjem vremena starenja suspeznije nakon dodavanja rastvora vodenog stakla. Svi ostali parametri sinteze ostali su nepromenjeni osim što je tokom vremena, a u cilju održavanja konstantne zapremine u reakcionom sudu, dodavana destilovana voda brzinom od oko 1,5 ml/h. Ukupno je sintetisano šest prekursora za inicijalne molske odnose Ni:Si $\leq 0,87$: četiri su dobijena starenjem od 24 h (oznake 0,10Ni90_24;

0,30Ni90_24; 0,75Ni90_24 i 0,87Ni90_24) i dva starenjem od 170 h, (oznake 0,10Ni90_170 i 0,30Ni90_170).

Upoređivanjem obojenosti prekursora sintetisanih produženim vremenom starenja sa odgovarajućim prekursorima dobijenih starenjem 0,5 h utvrđeno je da prekursori sa malim molaskim odnosom $Ni:Si \leq 0,30$ (0,10Ni90_24; 10Ni90_170 i 0,30Ni90_24) nisu pretrpeli nikakvu vidljivu promenu u nijansi zelene boje. S druge strane, kod prekursora nominalnih molaskih odnosa 0,75 i 0,87, koji su dobijeni starenjem tokom 24 h (Slika 17), uočava se značajna promena u nijansi zelene boje u odnosu na uzorke istih molaskih odnosa koji su dobijeni starenjem tokom 0,5 h (slika 16). Oni su i značajno tvrdi od svojih molaskih parnjaka koji su starili 0,5 h i ne mogu se lomiti špatulom.



Slika 17. Prekursori 0,75Ni90 i 0,87Ni90 koji su starili 0,5h (levo) i 24h (desno)

Iako prinosi svih prekursora dobijenih u režimu produženog vremena starenja rastu, ovaj porast nije isti, a za četiri prekursora molaskih odnosa 0,10 i 0,30 nezavisno od vremena starenja, vrednosti prinosa daleko su od očekivanih. Prinos uzorka inicijalnog molaskog odnosa $Ni : Si=0,10$ pri produženju starenja od 24 h raste za 38,8 %. Dalje produženje starenja (170 h) jedva da menja prinos, Kod uzorka molaskog odnosa 0,30 rast prinosa za 24 h iznosi oko 15 % i još dodatnih 6 % za značajno produženje starenja na 170 h. S druge strane vrednosti prinosa preostala dva prekursora (0,75Ni90_24 i 0,87Ni90_24) koji su produženo starili jedva da se menjaju (+1,5 i +0,4 %). Očigledno, uticaj vremena starenja na prinos opada sa porastom molaskog odnosa $Ni:Si$, i raste u smislu porasta obojenosti. Ovo, verovatno svedoči o različitim događajima tokom starenja prekursora različitih molaskih odnosa. Kod prekursora 0,10 i 0,30 starenjem od 24 h nastavlja se taloženje Si, dok kod prekursora 0,75 i 0,87 dominantno dolazi do preuređenja taloga.

Informacije o doprinosu različitih vremena starenja može se dobiti uvidom u rezultate hemijske analize, koji su dati u tabeli 3. Sadržaj Al i Fe iako određivan nije prikazan u tabeli jer su vrednosti njihovih koncentracija u svim prekursorima manje od 0,2 $\mu g/g$.

Tabela 3. Rezultati hemijske analize prekursora dobijenih u sintezama sa različitim molskim odnosima Ni : Si u polaznim rastvorima i pri različitim vremenima starenja

Oznaka prekursora	Analit, %				CO ₂ , %	GŽ, %	Molski odnos	
	Ni	Mg	Si	Na			Ni : Mg	Ni : Si
0,10Ni90	26,66	1,10	22,98	0,32	3,29	14,61	10,00	0,555
0,10Ni90_24	18,04	0,75	27,71	1,68	2,72	14,17	9,99	0,312
0,10Ni90_170	17,22	0,71	28,66	1,58	2,25	13,38	10,02	0,287
0,30Ni90	28,52	1,18	20,64	0,26	4,92	17,18	10,04	0,661
0,30Ni90_24	23,32	0,96	24,65	0,88	3,51	14,72	10,07	0,453
0,30Ni90_170	22,67	0,93	26,17	1,19	2,13	11,95	10,04	0,415
0,75Ni90	34,82	1,44	16,73	0,33	4,66	17,01	10,03	0,996
0,75Ni90_24	33,23	1,38	21,20	0,93	0,53	8,81	9,96	0,750
0,87Ni90	36,02	1,48	16,54	0,30	3,44	15,82	10,06	1,042
0,87Ni90_24	35,49	1,47	19,53	0,73	0,79	9,61	10,03	0,869
1,50Ni90	41,74	1,74	13,27	0,07	3,45	15,49	9,95	1,505
10,0Ni90_0,5	49,67	2,04	2,37	0,04	13,78	28,25	10,06	10,009
BNiK90	51,83	2,13	-	0,02	17,66	31,19	10,08	-

Rezultati molskih odnosa $n_{Ni}:n_{Mg}$, pokazuju da je taloženje Mg kompletno za sve prekursore, nezavisno od sadržaja silicijuma u sintezama. Kod uzorka NiBK90 molski odnos Ni:Mg nešto veći kod NiBK90 može da ukazuje na nekompletno taloženje magnezijuma, premda razlika nije veća od 1% ukupne koncentracije magnezijuma.

Promena koncentracije nikla nije pravilna, a vrednosti koncentracija za prva dva prekursora su neočekivano visoke (oko 26,7 i 28,5 %), sadržaj nikla u prekursorima raste sa porastom nominalnog molskog odnosa Ni:Si i pokriva opseg od 26,7 do 49,5 %.

U svim prekursorima je potvrđeno prisustvo natrijuma, što znači da se primenjenim postupkom ispiranja on ne može sasvim isprati iz prekursora (iako poslednje kapi filtrata nakon ispiranja imaju $pH \leq 7$). Packter¹³³ je pokazao da čak i ispiranja trostrukom zapreminom vode temperature 90 °C nije dovoljno za uklanjanje celokupnog natrijuma iz baznog nikl karbonata, te da se njegova koncentracija kreće u granicama od 0,1 do 0,3 %. Koncentracije Na⁺ nisu velike, a za poslednja dva uzorka gde je taloženje rađeno sa najvećim količinama nikla u reakcionom sudu, natrijum je procentualno najmanje zastupljen. Drugim rečima natrijum se iz karbonata ili hidroksida, koji su nesumnjivo prisutni makar u uzorku 10,0Ni90, lakše ispira. Ovo bi moglo da ukazuje na određenu vezu između sadržaja natrijuma, odnosno njegovog otežanog ispiranja iz prekursora i sadržaja nastalih silikatnih jedinjenja.

Pretpostavka o nekompletnosti taloženja silicijuma prekursora koji stare tokom 30 minuta, izneta nakon određivanja prinosa, potvrđena je kako kod najnižih molskih odnosa Ni

: Si (uzorci 0,10Ni90; 0,30Ni90), tako i kod uzoraka sa molskim odnosom Ni:Si od 0,75 i 0,87. Zaključak o nepotpunom taloženju Si i za prekursore molskog odnosa 0,75 i 0,87 predstavljaju novost u odnosu na zaključke izvedene na osnovu kalkulacija o pretpostavljenim vrstama, što podvlači neophodnost hemijske analize svih sintetisanih prekursora. Rezultati analize pokazuju da je kod prekursora 0,10Ni90 sadržaj Ni prema Si čak 5,5 puta veći nego što bi se očekivalo na osnovu polaznih koncentracija rastvora soli iz kojih je prekursor sintetisan. Lako je izračunati da preko 81 % Si ostaje neistaloženo u ovoj sintezi. Za sledeća tri prekursora (0,30Ni90; 0,75Ni90 i ; 0,87Ni90) taj odnos je veći 2,20; 1,33 i 1,19 puta veći od očekivanog. Za uzorke sa molskim odnosom Ni : Si \geq 1,50 taloženje silicijuma je potpuno, a merene vrednosti molskog odnosa Ni:Si su bliske vrednostima očekivanim na osnovu unetih koncentracija Ni i Si.

Iz svega ovoga proizilazi zaključak da sa porastom sadržaja Ni prema silicijumu u matičnoj suspenziji, raste i količina istaloženog silicijuma. Opravdano se, dakle, može pretpostaviti da reakcioni put taloženja silicijuma svakako uključuje Ni. Dalje, ovo najverovatnije isključuje nastajanje čistog SiO₂ kao mogućeg produkta reakcije u seriji prekursora koji su starili 30 minuta.

Rezultati produženog starenja za vreme od 24 h, za dva uzorka najnižeg molskog odnosa Ni:Si (prekursori 0,10Ni90_24 i 0,30Ni90_24) pokazuje da se vrednosti odnosa Ni:Si pomeraju ka očekivanim vrednostima, ali i dalje ostaju daleko veći od vrednosti 0,10 i 0,30. Drugim rečima, čak i pri značajno produženom vremenu starenja veliki deo silicijuma, kod ova dva prekursora, ostaje neistaložen. Za druga dva uzorka (0,75Ni90_24 i 0,87Ni90_24) starenjem od 24 h molski odnos Ni:Si ima vrednosti identične očekivanim vrednostima. Ovo znači da je za primenjeni postupak sinteze kod ovih prekursora sav Si staložen.

Iz rezultata hemijske analize i prinosa prekursora koji su starili 24 h proizilazi očigledna kinetička dimenzija taloženja u suspenziji prisutnog silicijuma.

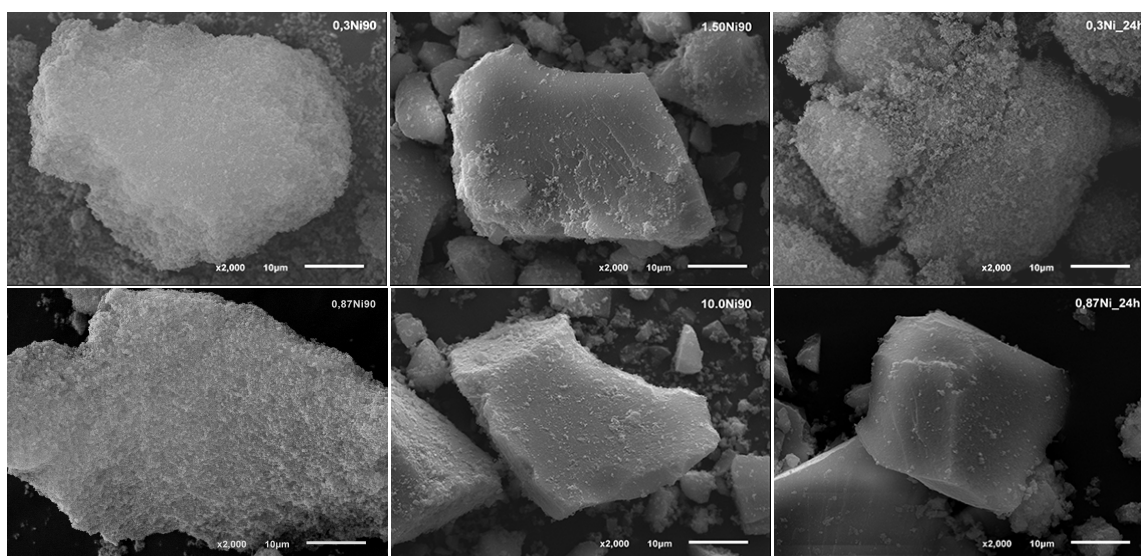
Dalje produženje vremena taloženja do 170 h za posledicu nema kompletno taloženje silicijuma. Rezultat hemijskih analiza ova dva uzorka 0,10Ni90_170 i 0,30Ni90_170, pokazuju da je kompletno taloženje silicijuma nemoguće izvršiti, premda je vrednost molskog odnosa Ni:Si nastavila da pada u odnosu na vreme starenja od 24 h, ali je i dalje 2,87 i 1,38 puta veća od koncentracije u polaznim rastvorima. Posebno je indikativna neznatna promena prinosa, a i koncentracije Ni i Si za prekursor 0,10Ni90_170 u odnosu na njegov par prekursor 0,10Ni90_24, koji je stario 24 h.

Uticaj produženog starenja može se analizirati i izvan okvira uticaja starenja na povećano taloženje Si i pada koncentracije Ni u prekursorima. Promena koncentracija Mg u prekursorima praktično je identična promeni sadržaja Ni u tim uzorcima. Posledično, odnos Ni:Mg je identičan za sve prekursore i upućuje na kompletno taloženje Mg nezavisno od vremena starenja. Dalje, sadržaj Na višestruko se uvećava u prekursorima koji su starili 24 i 170 h. Najveća koncentracija Na je kod prekursora 0,10Ni90_170 i iznosi oko 1,7 %. Konačno, gubitak žarenjem i sadržaj karbonata merenih kao CO₂ opada sa produženjem vremena starenja. Promene su veoma značajne. Sadržaj CO₂ najviše opada baš kod uzoraka kod kojih se inicijalna koncentracija Ni dobijena starenjem tokom 0,5 h slabo menja, dakle za uzorke 0,75Ni90_24h i 0,87Ni90_24h pad sadržaja karbonata je najveći. I za ove uzorke promena koncentracije silicijuma je pozitivna, dakle sadržaj Si raste.

Na osnovu prikazanih rezultata prinosa i hemijske analize može se zaključiti da je za starenja od 0,5 h taloženja silicijuma funkcija molskog odnosa Ni : Si i da raste sa porastom tog odnosa sve do 0,87, a da se kompletno taloženje ostvaruje tek za molske odnose $\geq 1,50$. Iako produženjem vremena starenja raste sadržaj istaloženog silicijuma, on za molske odnose Ni : Si $\leq 0,30$ i nakon 170 h u značajnoj meri zaostaje u rastvoru, pa upotreba ovih prekursora za sintezu katalizatora nema značaj.

3.5.1.2 SEM mikrografije prekursora različitih molskih odnosa Ni:Si

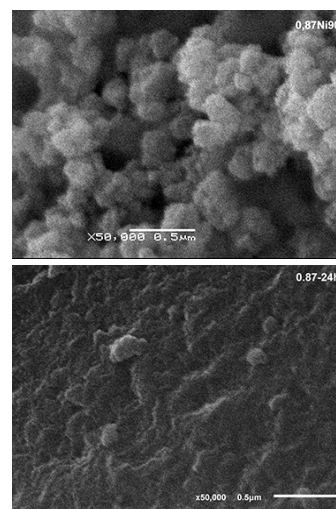
Na slici 18, prikazane su mikrografije odabranih prekursora dobijenih sintezama pri različitim molskim odnosima (0,30; 0,87; 1,50 i 10,0) i vremenima starenja 0,5 h i 24 h.



Slika 18. Mikrografije izabranih prekursora: (a) prve dve kolone starenje 0,5h za nominalne molske odnose 0,30; 0,87; 1,50 i 10,0; (b) kolona desno starenje 24 h za nominalne molske odnose 0,30 i 0,87

Mikrografije prekursora 0,30Ni90 i 0,87Ni90 veoma su slične. Na njima dominira masivni aglomerat složene morfologije dimenzija od 60 do 90 μm . Pri uvećanju 2000x jedva uočljivi detalji složene strukture prekursora 0,87Ni90 jasno se razaznaju pri uvećanju od 50 000x (slika 19, gore) kao strukture dimenzija oko 100 nm, na kojima se jasno vide i sitnije izgrađivačke jedinice. Pri ovom uvećanju uočljivi su i sitniji entiteti, čije dimenzije nije moguće odrediti, ali njihovo postojanje, kao i očigledno postojanje međučestičnog prostora upućuju na bogatu teksturu ovih prekursora. Ovakva morfologija prisutna je na mikrografijama sva četiri prekursora nominalnog molskog odnosa $\text{Ni:Si} \leq 0,87$. Mikrografije preostala dva prekursora koja su starila 0,5 h (1,50Ni90 i 10,0Ni90), koji su prethodno identifikovani kao tamnozeleni i tvrdi, značajno se razlikuju od mikrografija prekursora manjih molskih odnosa. One sadrže oblike pravilnih formi sa prepoznatljivim, gotovo glatkim ili blago talasastim ravnima. Na uzorku 1,5Ni90 jasno se uočavaju paralelni slojevi ovih ravni, koji se javljaju bilo zbog mehanizma nastanka aglomerata, bilo zbog delovanja mehaničke sile pri mlevenju u ahatnom avanu. Pravilni sitni i krupni komadi mogu se očekivati kao posledica pravilnih lomova koji se javljaju kod tvrdih uzoraka koji se teško melju. Pri uvećanju od 50 000x (prilog A) glatka površina je još očiglednija (posebno uzorka 1,50Ni90), a na mestima paralelnih talasastih slojeva nema novih elemenata u odnosu na one prikazane uvećanjima od 2000x. Istina, na uzorcima 1,50Ni90 i 10,0Ni90 uočavaju se i tragovi usitnjenih delova agregata i to u formi mnogostruko manjih entiteta prisutnih po svim postojećim površinama, ali njihovi detalji se ne vide ni pri uvećanjima 50 000x.

Produženo starenje od 24 h, gotovo da nema uticaj na izmenu morfologije prekursora molskog odnosa do 0,30, kao što nema ni na one koji su starili 170 h. Zbog te sličnosti ovde nisu ni prikazani. S druge strane produženo vreme starenja od 24 h za uzorke sa molskim odnosom 0,75 i 0,87 izaziva značajne morfološke promene, u odnosu na dva odgovarajuća prekursora dobijena starenjem tokom 0,5 h. Sitnoznost se menja u pravilne geometrijske forme. Bridovi pravilnih ravni jasni su i oštri, sa izrazito glatkim površinama. Po svom izgledu agregati na mikrografijama su neuporedivo sličniji mikrografijama prekursora sa većim molskim sadržajem Ni (1,5 i 10) koji su dobijeni starenjem 0,5 h.



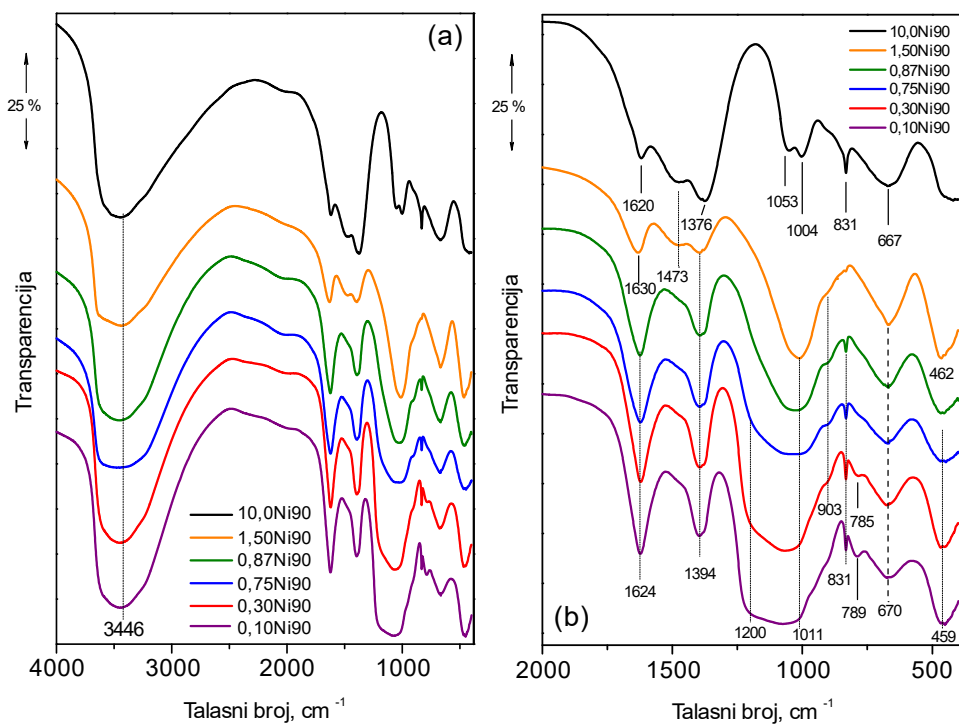
Slika 19. Mikrografije prekursora nominalnog molskog odnosa 0,87 starenje: gore - 0,5 h; dole - 24 h

Sveukupno, na osnovu rezultata SEM merenja može se reći da molski odnos i vreme starenja u matičnim suspenzijama imaju značajan uticaj na morfologiju dobijenih prekursora. Uticaj vremena starenja manje je izražen kod prekursora malih molskih odnosa, što vodi zaključku da produženo vreme starenja vodi nastanku vrste koje je ista kao i vrsta nastala na površini tokom starenja od 0,5 h. Za molske odnose 0,75 i 0,87 produženjem vremena starenja strukture se morfološki uređuju, tj. dolazi do značajnih promena koje se ogledaju u većoj pravilnosti čestica i postojanju pravilnih ravni. Morfološko uređenje najjasnije se ispoljava kod prekursora velikih molskih odnosa Ni:Si, tj. kod prekursora 1,50Ni90 i 10,0Ni90.

Na osnovu morfoloških karakteristika prekursora određenih SEM merenjima, može se očekivati i da će teksturalne karakteristike prekursora biti raznovrsne i funkcija i molskog odnosa Ni:Si i vremena starenja.

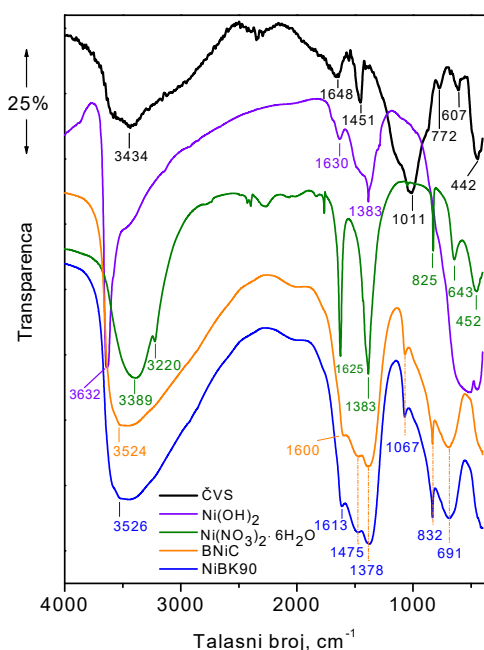
3.5.1.3 Infracrveni spektri prekursora različitih molskih odnosa Ni:Si

Na slici 20. prikazni su infracrveni spektri šest prekursora sintetisanih na 90 °C sa različitim početnim nominalnim molskim odnosima Ni:Si koji su u matičnom rastvoru stariji 30 minuta.



Slika 19. Infracrveni spektari šest prekursora sintetisanih na 90 °C dobijenih starenjem tokom 0,5 h (a) opseg 4000 - 400 cm⁻¹ i (b) opseg 2000 - 400 cm⁻¹

Radi lakšeg međusobnog poređenja spektri su prikazani jedan ispod drugog, za celu merenu oblast od 4000 do 400 cm^{-1} (slika 20a), i izabrani deo merene oblasti od 2000 do 400 cm^{-1} u kojoj se uočavaju najznačajnije promene (slika 20b). Brojevi na slici 20 predstavljaju vrednosti minimuma talasnih brojeva registrovanih traka. Trake različitih spektara spojene vertikalnom isprekidanim linijama imaju iste vrednosti minimuma.



Slika 21. Upredni prikaz IR spektra: čvrstog vodenog stakla (ČVS), Ni(OH)_2 , $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i dva bazna nikal karbonata: komercijalnog (BNiC) i sintetisanog na $90\text{ }^\circ\text{C}$ (BNiK90).

Za potrebe analize traka koje se pojavljuju u IC spektrima uzoraka, osim literaturnih podataka^{44,79,134,135} snimljeni su i spektri suvog ostatka vodenog stakla, $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ni(OH)_2 , komercijalnog baznog nikal karbonata (NiBC) i baznog nikal karbonata sintetisanog na $90\text{ }^\circ\text{C}$ (NiBK90). Ovi IC spektri dati su na slici 21.

Na svih šest spektara postoji široka asimetrična traka u regionu od 3740 cm^{-1} do 3000 cm^{-1} sa razvučenim minimumom na oko 3446 cm^{-1} . Reč je o traci koja potiče od vodonično vezanih $-\text{OH}$ grupa i njeno postojanje uvek ukazuje na prisustvo vode u uzorku, nezavisno da li se ona nalazi na površini čestice ili je interkalirana u međulamelarnim prostorima slojevite strukture^{44,134,136}. U literaturi¹³⁷ se može pronaći i podatak da se doprinos fizisorbovane vode može registrovati sve do 4000 cm^{-1} , pa ovako velika širina traka nije neuobičajena. U okviru ove široke trake, u spektrima najmanja dva prekursora ($0,75\text{Ni90}$ i $1,50\text{Ni90}$), jasno se uočava superponirana uska traka na oko 3640 cm^{-1} . Kod spektra komercijalnog Ni(OH)_2 (slika 21) ova traka je veoma oštra i ima minimum na 3632 cm^{-1} . Reč je o istežućim O-H vibracijama slobodnih $-\text{OH}$ grupa koje nisu vezane vodoničnom vezom. One u prekursorima mogu da potiču od Ni(OH)_2 ili NiBK koji nije vezan za silikatnu matricu, od površinskih OH grupa koje su kao sastavni deo filosilikata vezane za silicijum, pa čak i intračestično vezanih OH grupa^{79,137,138}. Analiza porekla ove uske trake nije rađena, pre svega zbog tehničkih ograničenja (snimanje u bliskoj infracrvenoj oblasti).

Svaki od spektara prekursora poseduje traku sa minimumom na oko 1624 cm^{-1} . Ova traka potiče od savijajućih vibracija O-H grupe molekula vode. U literaturi za poziciju ove trake najčešće se navodi vrednost od 1630 cm^{-1} premda ima i drugih vrednosti talasnih brojeva, a nesporno je da se traka navodi kao dokaz egzistencije slobodne (fizisorbovane) vode u uzorku¹³⁹, nezavisno da li se voda nalazi u međuslojevima uzorka ili na njegovoj površini¹⁴⁰. Postupak sušenja i čuvanja prekursora u eksikatoru, pre priprema KBr pastile, kao pokušaj skraćivanja vremena pripreme pastile na ispod 1 minuta nije bio dovoljan za dobijanje „bezvodnih“ prekursora. S druge strane vreme pripreme KBr pastile preko 2 minuta (bez presovanja) uzrokuje porast intenziteta traka na oko 3440 cm^{-1} i na 1630 cm^{-1} . Prisutvo ovih traka i nakon sušenja indikator je postojanja lamelarne porozne strukture^{141,142}, a promena intenziteta ovih traka usled brze adsorpcije H_2O indikator je moguće velike specifične površine i upućuje na bogatu teksturu dobijenih prekursora.

U spektrima četiri prekursora molskih odnosa Ni:Si $\leq 0,87$, u regionu od 1500 do 1300 cm^{-1} javlja se složena široka asimetrična traka, sa minimumom na 1394 cm^{-1} i ramenom na oko 1480 cm^{-1} . Kod spektra sledećeg uzorka serije (1,50Ni90) ovo rame postaje jasno definisana traka, što rezultira pojavom složenog dubleta sa minimumima na 1473 cm^{-1} i 1394 cm^{-1} , koji je na strani većih talasnih brojeva superponiran na traku deformacionih vibracija fizisorbovane vode. Kod spektra uzorka sa najvećim molskim odnosom Ni:Si, širenje i superponiranje traka je još izraženije, a minimum trake nižih talasnih brojeva batohromno je pomeren za 18 cm^{-1} i nalazi se na 1376 cm^{-1} . Analiza spektara uzorka nikel baznih karbonata (sl. 21), kao i podaci iz literature^{44,143,144} omogućavaju nedvosmislenu identifikaciju ove trake, kao trake koja potiče od karbonata. Dodatna potvrda nalazi se u postojanju oštre trake na poziciji 831 cm^{-1} , (kod NiBK90 i komercijalnog NiBK na poziciji 832 cm^{-1} , a kod komercijalnog $\text{Ni}(\text{OH})_2$ neznatno pomeren na 825 cm^{-1}). Reč je o traci koja potiče od deformacionih vibracija izvan ravni koju definišu atomi u sastavu karbonatnog anjona^{75,76,79,134,145}. Ipak, vredi istaći da njeno prisustvo, nije nužno povezano sa postojanjem ligandne strukture, pa prema tome nije isključeno da u prekursorima postoji manji ili veći sadržaj jonski nekoordinisanih karbonata (na primer u međuslojevima prekursora).

Poznato je da se intenzivna traka u regionu $1320 - 850\text{ cm}^{-1}$ javlja kod svih silikatnih sistema, nezavisno da li se oni sastoje isključivo od silicijuma i kiseonika ili u njihovom sastavu postoje i drugi katjoni, i uvek se pojavljuje kao posledica asimetrične Si-O-Si vibracije

trodimenzionalne silikatne strukture. Reč je dakle, o vibraciji koja proističe iz osnove svake silikatne strukture, pa se može reći da je ovom trakom dokazana silikatna struktura prekursora. Silikatna priroda strukture prekursora potvrđena je i prisustvom trake sa maksimumom na oko 460 cm^{-1} , koja potiče od asimetričnih deformacionih Si-O-Si vibracija slabo kristalisanih (filo)silikata. Ovaj maksimum se jedino ne prepoznaje kod uzorka sa najvećim molskim odnosom Ni:Si, verovatno stoga što je sadržaj silikata u ovom prekursoru isuviše mali, pa je ova traka superponirana sa trakama deformacionih -OH vibracija iz Ni(OH)_2 (oko 452 cm^{-1} u spektru Ni(OH)_2 i/ili široka traka ispod 500 cm^{-1} za NiBC i NiBK90 na slici 21).

Kod dva prekursora sa najnižim molskim odnosom Ni:Si na poziciji minimuma od 789 cm^{-1} , javlja se traka koja potiče od simetričnih istežućih $\equiv\text{Si-O-S}\equiv$ vibracija^{146,147}, što upućuje na zaključak o značajnom sadržaju ove strukture u tim prekursorima.

Uzimajući u obzir hemijske vrste prisutne u reaktoru tokom sinteze, važno je istaći neke bitne činjenice vezane za dominantnu traku u regionu $1320\text{-}850\text{ cm}^{-1}$. Ova traka je karakteristična za silikatne materijale i što je uža za isti tip filosilikata, on je uređenije strukture⁴⁴. Dalje, što je traka simetričnija povećava se verovatnoća da je reč o filosilikatima tipa 2:1. Traka može preći u dubletnu formu, a pojava dubleta u regionu od $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ tipična je za filosilikate tipa 1:1. Na žalost, ovo nije dovoljno za neopozivu identifikaciju filosilikata, jer kod slabo kristaličnih formi silikata 1:1, cepanje trake se ne uočava.

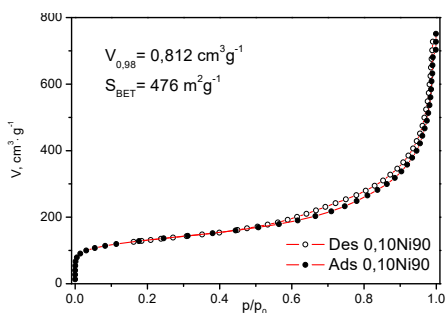
Nesporna je činjenica da u sistemima koji sadrže Ni^{2+} i silikate postojanje jasno definisane trake na oko 670 cm^{-1} predstavlja dokaz građenja Ni-filosilikata^{44,148}, pa se njihovo prisustvo može potvrditi i kod svih šest prekursora. Uopšte, upravo pojava trake u spektrima silikatnih sistema u regionu $600\text{ - }700\text{ cm}^{-1}$ predstavlja dokaz građenja strukture u kojoj se tranzicioni metali i silicijum povezuju preko kiseoničnog mosta (Si-O-Me struktura)¹⁴⁷.

Deo analize spektara prekursora različitih molskih odnosa Ni:Si može biti zaključen komentaram o kolenu niskog intenziteta na oko 903 cm^{-1} . Ovo koleno potiče od Si-O istežućih vibracija. Kod ciljanih sinteza na niskoj temperaturi $25\text{ }^\circ\text{C}$ nezavisno od molskog odnosa Ni:Si, u spektrima obe vrste loše uređenih filosilikata⁴⁴ (1:1 i 2:1) pokazano je njegovo postojanje na poziciji $900\text{ do }920\text{ cm}^{-1}$. Postojanje ovog kolena povezano je sa prisustvom velikog broja ivičnih ravni (a samim tim i velikim brojem slobodnih Si-OH grupa) u uzorcima male kristaličnosti. Iako temperatura serije sintetisanih prekursora na $90\text{ }^\circ\text{C}$ nije mala, kratko vreme taloženja, takođe ima za posledicu veliku neuređenost i egzistenciju značajnog broja ivičnih ravni.

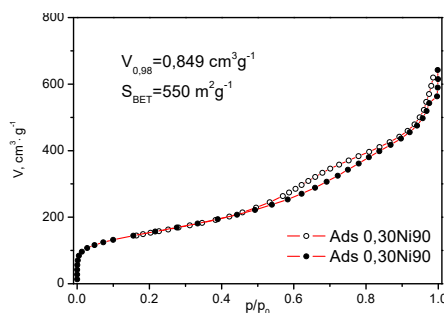
Na osnovu infracrvenih spektara za oblast od 4000 do 400 cm^{-1} možemo pretpostaviti da se primenjenim postupkom sinteze dobijaju filosilikatne strukture sa manjim ili većim sadržajem baznih nikel karbonata koji je funkcija inicijalnog molskog odnosa i raste sa porastom tog odnosa. Nedovoljna uređenost strukture onemogućava određivanje vrste filosilikata, ali je izvesno da proces taloženja Si vrsta iz rastvora vodenog stakla uključuje interakciju sa nikel baznim karbonatom čime kao ishodišna vrsta nastaju visoko neuređeni filosilikati.

3.5.1.4 Fizisorpcija azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ prekursora različitih molskih odnosa Ni : Si

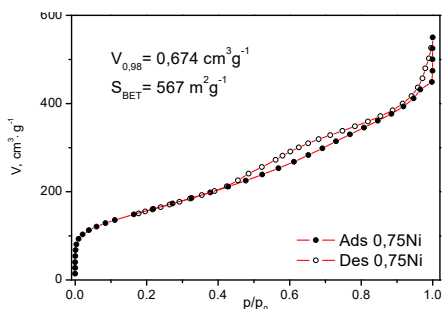
Na slikama 22-27 prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ za šest prekursora sintetisanih na $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ za različite početne molske odnose Ni : Si i



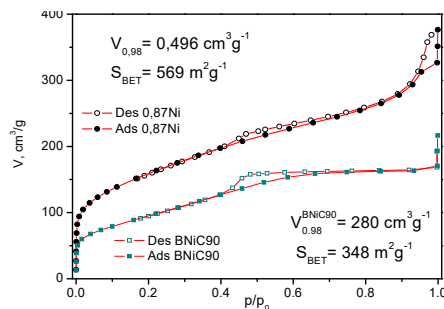
Slika 22. N_2 izoterma prekursora 0,10Ni90



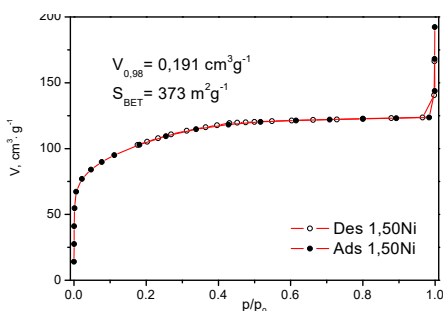
Slika23. N_2 izoterma prekursora 0,30Ni90



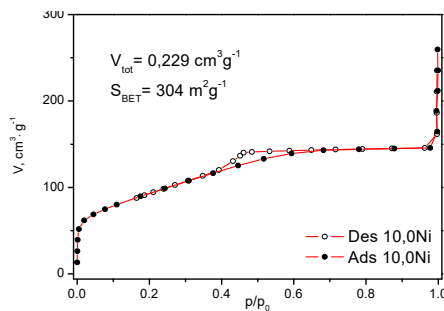
Slika 24. N_2 izoterma prekursora 0,75Ni90



Slika 25. N_2 izoterme 0,87Ni90 i NiBK90



Slika 26. N_2 izoterma prekursora 1,50Ni90



Slika 27. N_2 izoterma prekursora 10,0Ni90

vreme starenja od 0,5 h. Na slici 24, pored izoterme prekursora 0,87Ni90, radi poređenja, data je i izoterma baznog nikla karbonata sintetisanog na 90°C (NiBK90).

Vrednosti svih fizičkih veličina dobijenih na osnovu merenja niskotemperaturnih izoterma azota dati su u tabeli 4. U tabeli su dati i rezultati merenja stvarne gustine određene helijumskim piknometrom (ρ_{He}).

Tabela 4 Teksturalni parametri na osnovu fizisorpcije N_2 na 77 K i gustine NiBK90 i šest prekursora sa različitim početnim molskim odnosima Ni :Si, starenjem 0,5 h, temperaturi sinteze 90 °C

Merena veličina	Oznake prekursora						
	0,10Ni90	0,30Ni90	0,75Ni90	0,87Ni90	1,50Ni90	10,0Ni90	NiBK90
$V_{0,98}$, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,812	0,849	0,674	0,501	0,191	0,229	0,280
$V_{\text{mez-Ads}}$, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,574	0,683	0,569	0,343	0,043	0,136	0,185
$V_{\text{mez-Des}}$, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,654	0,778	0,631	0,405	0,059	0,160	0,212
$V_{\text{mik-DR}}$, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,169	0,192	0,198	0,200	0,151	0,123	0,117
S_{BET} , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	476	550	567	569	373	304	348
C_{BET}	240	140	105	131	341	515	78
$^a \rho_{\text{He}}$	2,62	2,67	2,89	2,97	3,04	3,21	3,45

^a Stvarna gustina određena helijumskim piknometrom

Primetno je da sa porastom molskog odnosa Ni:Si raste i gustina dobijenih prekursora, ali ni za najveći molski odnos (10:1) ne dostiže vrednost gustine NiBK90. Ovo ukazuje da je i mali sadržaj silicijuma dovoljan da se nagrade vrste koje čak i u smeši sa velikim viškom NiBK ipak značajno menjaju gustinu.

Uprkos međusobnim razlikama izoterme prva četiri prekursora, (nominalni molski odnosi 0,10 do 0,87), moguće je, u skladu sa IUPAC¹⁴⁹ nomenklaturom, svrstati u jedan tip, i to tip IVa karakterističan za mezoporozne materijale. Prisustvo histerezisne petlje i naznaka završetka kapilarnog punjenja na pozicijama visokih relativnih pritisaka, potvrđuju ispravnost ovakve klasifikacije. Histerezisna petlja H3, koja postoji kod izoterma ovih prekursora, javlja se kod materijala koji imaju manje ili više uređenu slojevitou strukturu (*eng. plate - like*) ili strukturu slabo vezanih agregata, ali se može pojaviti i kod materijala koji poseduju makropore, a čije punjenje adsorbatom (N_2) nije izvršeno do kraja^{149,150}.

Izoterma prekursora 1,50Ni90 pripada tipu Ib, karakterističnom za dominantno mikroporozne materijale široke distribucije mikropora, koji poseduju i deo mezopora malih prečnika ($< 2,5 \text{ nm}$)¹⁴⁹. Izoterma prekursora 10,0Ni90 je po obliku slična izoterma prekursora 1,50Ni90, premda se od nje razlikuje po produženom rastu adsorbovane

zapremine sa porastom relativnog pritiska sve do regiona $p/p_0=0,6$ (što je gotovo identično izotermi baznog nikl karbonata sintetisanog na $90\text{ }^\circ\text{C}$). Nije moguće jednoznačno klasifikovanje izoterme prekursora $10,0\text{Ni}90$ (baš kao ni $\text{NiBK}90$) po IUPAC nomenklaturi. Moguće je, međutim, konstatovati da je reč o mešovito mikro-mezoporoznim materijalima, a sasvim je izvesno da su mezopore kod ovih materijala blokirane na granici prečnika oko 5 nm , iznad koje sistem pora ne postoji.

Analiza vrednosti teksturalnih parametara, datih u tabeli 4, pokazuje da se primenjenim postupkom sinteze, uz promenu samo molskog odnosa $\text{Ni}:\text{Si}$ dobijaju materijali koji su teksturalno bitno različiti. Na primer, vrednost specifične zapremine mezopora ($V_{\text{mez-Des}}$) razlikuje se za čitav red veličine (13,2 puta za $0,30\text{Ni}90$ vs $1,50\text{Ni}90$), a slično je i sa ostalim teksturalnim veličinama: $V_{0,98}$ 4,4 puta ($0,30\text{Ni}90$ vs $1,50\text{Ni}90$) i S_{BET} oko 1,9 puta ($0,87\text{Ni}90$ vs $10,0\text{Ni}90$). Najmanja razlika je u sadržaju mikropora, ali i ona iznosi velikih 63 % ($0,87\text{Ni}90$ vs $10,0\text{Ni}90$).

Vrednosti svih teksturalnih parametara sa najnižim sadržajem nikla (prekursor $0,10\text{Ni}90$) po apsolutnim iznosima veoma su velike, a dodatno rastu za sledeći nominalni molski odnos ($\text{Ni}:\text{Si} = 0,30$). Daljim porastom molskog odnosa (prekursori $0,75\text{Ni}90$ i $0,87\text{Ni}90$), dolazi do smanjivanja vrednosti $V_{0,98}$ i V_{mez} . Istovremeno, V_{mik} i S_{BET} blago rastu dostižući maksimalnu vrednost kod prekursora $0,87\text{Ni}90$. Konačno, dalji porast sadržaja nikla vodi redukciji svih teksturalnih parametara, mada ta redukcija nije ista i izraženija je za prekursor $1,50\text{Ni}90$ nego za prekursor $10,0\text{Ni}90$.

Ne treba zaboraviti da su merene teksturalne vrednosti posledica usrednjene vrednosti nastalih Ni-filosilkata i neizreagovalog dela NiBK . Stoga ne čudi da su, teksturalne karakteristike prekursora $10,0\text{Ni}90$ i $\text{NiBK}90$ veoma slične, jer najveći deo ovog prekursora i čini NiBK .

Na osnovu rezultata merenja N_2 fizisorpcije, vrednosti rezultata hemijske analize i opaženih prinosa, moguće je pretpostaviti sled događaja tokom sinteza prekursora različitih inicijalnih molskih odnosa.

U sintezi najnižeg molskog odnosa $\text{Ni}:\text{Si}$ dodavanjem rastvora silikata dolazi do (hemijske) interakcije sa česticama NiBK prisutnih u suspenziji. Iako sadržaj primarnih čestica faze (ili faza) NiBK koji nastaju u prvom delu sinteze taloženjem iz nitratnih soli nije mali, on je dovoljan za vezivanje tek jednog dela ukupne količine dodatog Si .

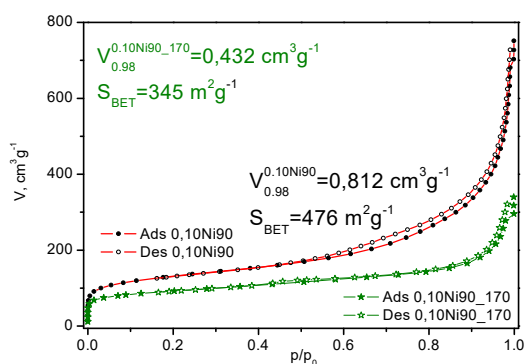
Nakon ispiranja i sušenja, nastala silikatna vrsta uzrokuje značajnu promenu teksture prethodno postojećeg nikl baznog karbonata (vrednosti 0,10Ni90 vs NiBK90 tabela 4). Zapravo ovo je posledica nastanka silikatne vrste (ili vrsta) koja se sastoji od slabo vezanih i izuzetno neuređenih aglomerata (SEM mikrografije prilog A). Upravo se ova neuređenost iskazuje kroz teksturalnu raznovrsnost prekursora 0,10Ni90. Dobijene čestice su nanometarskih dimenzija, što rezultira velikom vrednošću specifične površine. Dodatno, jedan deo NiBK ne reaguje sa silikatima, najverovatnije stoga što ostaje nedostupan u središtu čestica NiBK90 inicijalno formiranih u prvoj fazi sinteze.

Dalji porast koncentracije nikla (Ni:Si = 0,30) omogućava veće taloženje silikatnih vrsta, što rezultira i većim sadržajem sintetisane (filo)silikatne faze, i sveukupno vodi daljem rastu teksturalnih parametara.

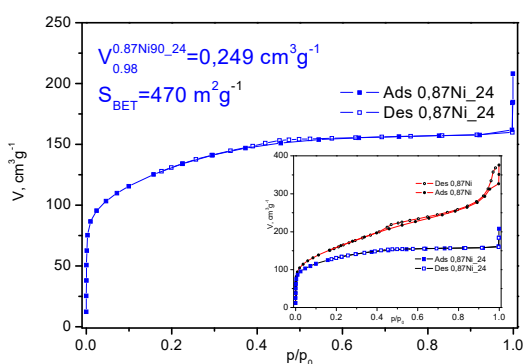
Porast odnosa Ni:Si preko 0,30 ima za posledicu ne samo porast sadržaja faze (filo)silikata, već ostvarenje uslova za reorganizaciju sistema pora, na račun smanjenja međučestične poroznosti usled značajnijeg povezivanja prethodno labavo vezanih aglomerata (mehanizmom redukcije međučestične poroznosti). Ovo se uočava kao smanjivanje sadržaja i mezo i makropora. Naravno, proces reorganizacije agregata i aglomerata ostvaruje se na račun nestanka jednog dela najsitnijih čestica, ali je specifična površina očuvana zahvaljujući njihovom višku nastalom tokom sinteze sa povećanim molskim odnosom. Istovremeno sadržaj mikropora se ne smanjuje jer ovaj mehanizam za kratko vreme starenja ne uključuje promenu unutarčestične poroznosti, a i ako je uključuje, nedovoljan je da kompenzuje novonastale mikropore stvorene smanjivanjem sadržaja prečnika malih mezopora. Drugim rečima, jedan deo mezopora smanjivanjem usled agregacije pretvara se u merljive mikropore što se uočava kao porast njihove zapremine tokom merenja N_2 za uzorke 0,75Ni90 i 0,87Ni90.

Za vrednosti Ni:Si = 1,5 zapremina mezopora dostiže minimum, jer je proces reorganizovanja agregata za ovaj molski odnos najefikasniji, uz dodatan doprinos karbonata koji blokiraju strukturu filosilikata. Nastali prekursor zbog dobre povezanosti agregata u čvrste kompakte pokazuje izrazitu tvrdoću. Jednovremeno, specifična površina ima velike vrednosti (preko 370 m²/g) što pokazuje da je mikroporoznost i dalje očuvana. Konačno, sa porastom molskog odnosa Ni:Si = 10, zapremina mezopora raste, ali ne kao posledica nove reorganizacije sistema pora, već kao posledica doprinosa faze NiBK koja je dominantna u prekursoru 10,0Ni90.

Važna implikacija predloženog mehanizma promene poroznosti bila bi da produženjem vremena starenja mora doći do promene oblika poroznosti u smislu smanjivanja totalne zapremine pora i pomeranja preovlađujućih prečnika pora ka manjim vrednostima. Favorizovanje mikroporoznih struktura u ukupnoj strukturi pora za posledicu ima promenu oblika izoterma. Iako rezultati SEM merenja makar delimično pokazuju da bi to mogao biti slučaj, prava provera se može ostvariti merenjem fizisorpcije N_2 na prekursorima dobijenim produženim vremenom starenja.



Slika 28. N_2 izoterme prekursora 0,10Ni90; 0,10Ni90_24 i 0,30Ni90_170



Slika 29. N_2 izoterma prekursora 0,87Ni90_24; insert - izoterme prekursora 0,87Ni90 i 0,87Ni_24

Na slikama 28 i 29 jasno se vide izmene u obliku izoterma, a teksturalne veličine ($V_{0,98}$ i S_{BET}) menjaju se upravo na način kao što je to prethodno predviđeno.

3.5.2 Uticaj temperature sinteze

3.5.2.1 Opis prekursora i hemijski sastav prekursora

Iako u literaturi postoje primeri analize doprinosa temperature sinteze na svojstva Ni-katalizatora za hidrogenizaciju ulja na različitim nosačima (pa samim tim i njihovih prekursora), nema primera ispitivanja uticaja temperature na svojstva prekursora katalizatora dobijenih upotrebom vodenog stakla kao izvora silikatnog nosača.

U svakom sistemu, pa i u sistemu sa vodenim staklom, ispitivanje uticaja temperature sinteze na strukturu i svojstva podrazumeva definisanje temperaturnog opsega i selekciju vrednosti temperatura na kojima će se sinteze sprovoditi. Dalje, iako je sinteze u cilju optimizacije, moguće izvršiti za različite molske odnose Ni : Si, tokom izrade disertacije postavio se imperativ selekcije molskog odnosa za koji će se izvršiti ispitivanje uticaja različitih temperatura sinteze.

Temperaturni opseg ispitivanja (od 37 do 100 °C) određen je na osnovu tačke ključanja suspenzije NiBK (102 – 103 °C) i minimalne pouzdano održive temperature u

reaktorskom sistemu (37 °C). U okviru opsega izabrane su ukupno četiri temperature sinteze i to: 37, 60, 90 i 100 °C.

Izbor molskog odnosa Ni:Si, za sinteze prekursora kod kojih je ispitivan uticaj temperature, izvršen je na osnovu rezultata karakterizacija serije prekursora različitih molskih odnosa sintetisanih na 90 °C i starenja 0,5 h. Pokazano je da su prinosi prekursora 0,10Ni90 i 0,30Ni90 mali, a taloženje Si daleko od potpunog (istaloženo 20 odnosno 45 % ukupno unetog Si), što je potpuno diskvalifikovalo ova dva molska odnosa kao kandidate za pripremu serije prekursora u kojoj se ispituje uticaj temperature. Takođe, utvrđeno je da je tekstura prekursora molskih odnosa 1,50 i 10,0 isključivo mikroporozna. Zato su, uzimajući u obzir dimenzije molekula triacilglicerola, ova dva molska odnosa uprkos potpunom taloženju silicijuma, takođe izuzeta od daljih sinteza. Ovim je izbor sa šest molskih odnosa Ni : Si sužen na samo dva i to: 0,75 i 0,87. Nekoliko elemenata u ranoj fazi izrade disertacije opredelio je izbor većeg molskog odnosa (Ni:Si=0,87) kao osnov za dalje sinteze.

Fotografije prekursora sintetisanih na četiri različite temperature (37 °C, 60 °C, 90 °C i 100 °C) pri stalnom molskom odnosu Ni : Si = 0,87 i vremenom starenja od 0,5h dati su na slici 30. Boja sintetisanih prekursora varira od tamno do bledo zelene i najintenzivnija je kod prekursora sintetisanog na najnižoj temperaturi (prekursor



Slika 30 Prekursori sintetisani na 37, 60, 90 i 100 °C za molski odnos Ni:Si = 0,87 i starenje 0,5h

0,87Ni37). I ovde, baš kao i kod serije u kojoj je ispitivan uticaj molskog odnosa Ni : Si, promena u nijansi boje praćena je promenom u tvrdoći uzorka: što je uzorak tamnije boje to je tvrdi. Premda se palpatorno stiče utisak da je uzorak sintetisan na 100 °C nešto mekši od uzorka sintetisanog na 90 °C, oba blede zelena uzorka praše se pod prstima. Tamnozeleni uzorak (0,87Ni37) je veoma tvrd, a po ivicama izrazito oštar i nije ga moguće sprasiti, niti pritiskom prstima, niti špatulom. Pri pokušaju mlevenja u ahatnom avanu prekursor 0,87Ni37

„beži” pod pritiskom tučka, ali je mlevenje ipak moguće. Posebno je interesantan uzorak 0,87Ni60 koji je različite obojenosti sa različitih strana. Na žalost, FTIR i RAMAN merenja nisu dala odgovor na pitanje odakle potiče razlika u obojenosti.

Promena boje i kod serije ovih prekursora može biti tumačena doprinosom dva faktora koji se međusobom ne isključuju: ili koncentracija nikla u različitim prekursorima nije jednaka (uprkos jednakom početnom molskom odnosu Ni:Si u rastvorima korišćenim u sintezi), ili su dobijeni prekursori različitih faza čija nejednaka zastupljenost u prekursorima uzrokuje njihovo različito obojenje. Odgovor na ovo pitanje biće dat nakon analize rezultata karakterizacije ove serije prekursora, ali se već sada može reći, na osnovu testa filtrata DMG, da je sav nikel potpuno istaložen, nezavisno od temperature sinteze.

Brojni primeri u literaturi potvrđuju da različite temperature sinteze uzrokuju dobijanje različitih Ni-silikatnih struktura. Na primer za diatomit i silikagel je pokazano da porast temperature omogućava jači stepen interakcije silikatne matrice i jona Ni^{2+} i nastanak različitih vrsta^{53,81}. Pojačan stepen interakcije, principijelno, vodi dobijanju prekursora čijom redukcijom nastaju katalizatori kod kojih se ostvaruje stabilnost aktivne faze na površini faze nosača. Ovo sprečava jedan od najčešćih problema upotrebe katalizatora na nosačima u tečnim supstratima, a to je prevođenje aktivne komponente u supstrat tokom katalitičkog testa. Dodatno, snažnija interakcija sa nosačem omogućava širi prostor optimizacije reakcionih parametara redukcije u cilju bolje disperznosti aktivne faze. S druge strane, pojačana interakcija ima za posledicu uređenije strukture koje su teksturalno, po pravilu, „siromašnija“, što može predstavljati problem u dizajniranju katalizatora. Zato je izbor optimalne temperature sinteze prekursora usko povezan sa postavljenim ciljevima sinteze katalizatora, njegovim sastavima, strukturom i svojstvima.

Rezultati hemijske analize sadržaja Ni, Mg, Si i Na, sadržaj CO_2 i gubitak žarenjem za sva četiri prekursora dati su u tabeli 5. U tabeli su prikazani i molski odnosi $n_{\text{Ni}} : n_{\text{SiO}}$ i $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Mg}}$ dobijeni na osnovu rezultata hemijskih analiza.

Tabela 5. Rezultati hemijske analize prekursora sintetisanih na četiri različite temperature; inicijalni molski odnos u polaznim rastvorima Ni:Si=0,87, vremenima starenja 0,5h

Oznaka prekursora	Analit, %				CO_2 , %	GŽ, %	Molski odnos	
	Ni	Mg	Si	Na			Ni : Mg	Ni : Si
0,870Ni37	34,39	1,42	18,94	0,32	0,75	12,86	10,01	0,869
0,870Ni60	34,58	1,42	18,11	0,31	0,86	14,39	10,06	0,913
0,870Ni90	36,02	1,48	16,54	0,30	3,44	15,82	10,06	1,043
0,870Ni100	36,18	1,50	15,43	0,17	5,06	18,17	10,02	1,122

Generalno u svim prekursorima ima natrijuma (najviše u prekursoru sintetisanom na 100 °C), molski odnos Ni:Mg je približno isti, a sadržaj Ni i molski odnos Ni:Si rastu sa porastom temperature.

Sadržaj karbonata kao i gubitak žarenjem povećavaju se sa porastom temperature sinteze, što je obzirom na rezultat prikazan u literaturi pomalo neočekivano^{44,53,78}. Još više iznenađuje pad sadržaja Si sa porastom temperature sinteze. Naime, ako porast temperature uzrokuje pojačanu interakciju nikla sa silikatnom matricom, a ovo je prikazano i dobro dokumentovano u svim radovima koji tretiraju problem taloženja nikla na čvrstim silikatnim nosačima (što je uostalom iskustvo i istraživačke grupe u okviru NU CKHI), takvo ponašanje bi se moglo očekivati i pri taloženju sa vodenim staklom. Naravno, preduslov pojačane interakcije je primarna interakcija, dakle povezivanje vrsta. U slučaju sinteze prekursora moraju se povezati čestice NiBK (istaloženog u prvoj fazi sinteze) i micela silikatnih vrsta prisutnih u 2% rastvoru vodenog stakla (koji se dodaje u drugoj fazi sinteze), što dovodi, kako je pokazano do taloženju silicijuma kao (filo)silikata. Rezultati analize pokazuju da sadržaj nikla i magnezijuma raste u prekursorima sa porastom temperature sinteze. Već je prethodno rečeno da su testovi filtrata nastalih u fazi ispiranja taloga pomoću DMG-a negativni, tj utvrđeno je da se sav Ni taloži pri svim sintezama prekursora.

Pad koncentracije neke vrste može se dovesti u vezu sa porastom udela neke druge vrste u sistemu, npr. fizisorbovane ili hemisorbovane vode. Kada bi pad koncentracije silicijuma bio uzrokovan povećanim sadržajem H₂O u uzorku, tada bi porast masenog udela H₂O smanjivao i sadržaj Ni i Mg, što nije slučaj. Zbog ovoga doprinos hemisorbovane i/ili fizisorbovane vode može biti isključen kao uzročnik pojave pada koncentracije Si. Porast sadržaja CO₂ jasno upućuje na porast sadržaja NiBK. Koji god da je uzrok pada sadržaja Si u tabeli 5 je uočljivo da prekursor sintetisan na najnižoj temperaturi 0,87Ni37 ima molski odnos Ni:Si koji potpuno odgovara njihovom molskom odnosu u inicijalnim rastvorima. Kod svih ostalih prekursora molski Ni:Si raste sa porastom temperature. To znači da se ukupan Si ne taloži, a kako je sav Ni istaložen procenat Ni u prekursoru raste, procentni udeo Si opada, pa njihov molski odnos raste. Upravo se ovo opaža na osnovu rezultata hemijske analize. Naravno, mogući uzrok pada koncentracije Si mogla bi biti i izmena istaložene faze, ali bi molski odnos Ni : Si u slučaju potpunog taloženja i Ni i Si morao ostati identičan molskom odnosu ovih katjona u polaznim rastvorima tj. 0,87.

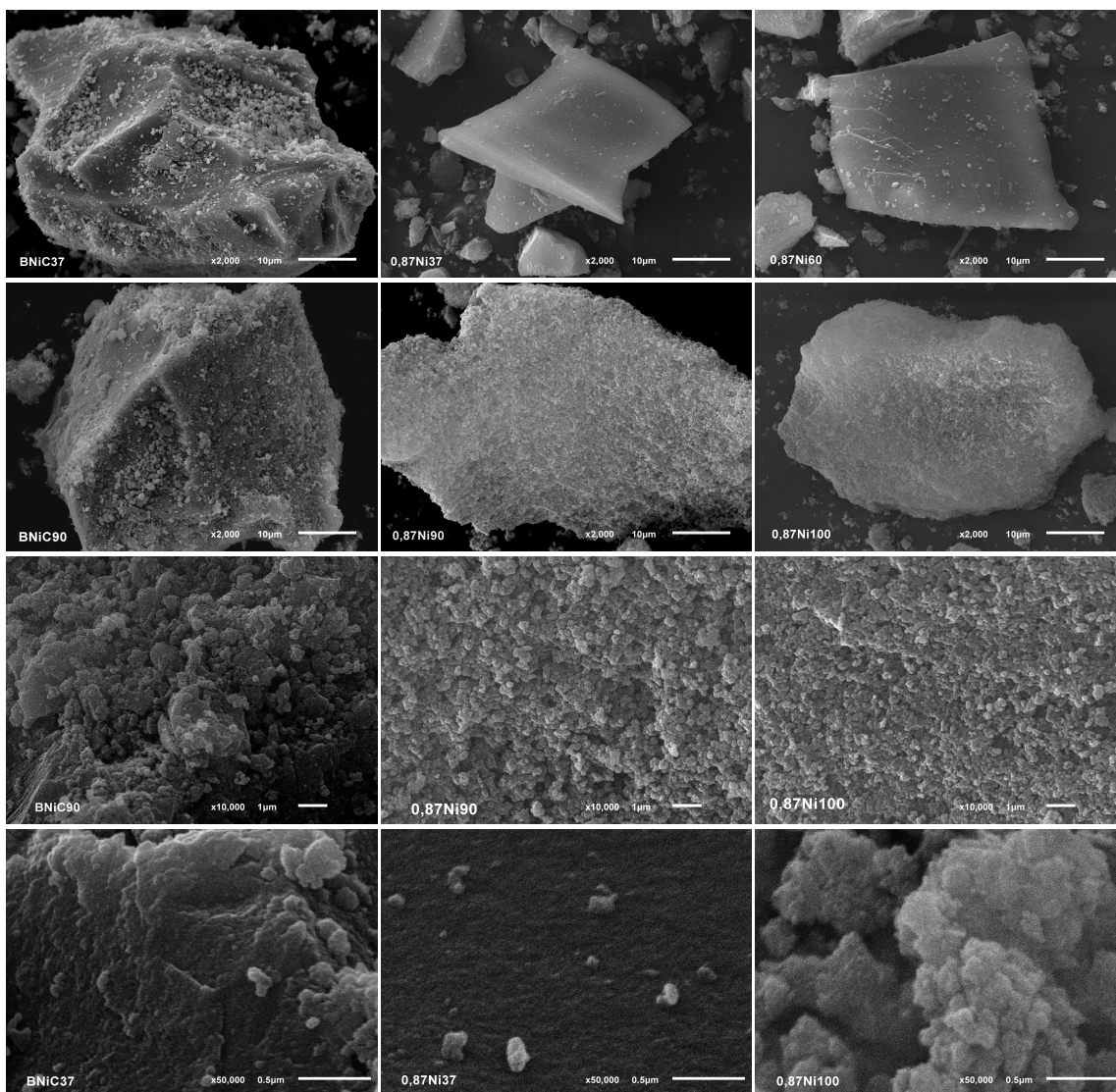
Razumevanje promena hemijskog sastava sintetisanih prekursora podrazumeva analizu uticaja temperature na dva konstituenta koji ulaze u reakciju pre faze starenja u procesu sinteze: to su NiBK i rastvor vodenog stakla.

U tu svrhu je urađena sinteza NiBK na 37 °C i on je po više rezultata strukturnih i hemijskih karakterizacija poređen sa uzorkom NiBK90. Iako postoje literaturni podaci da porast temperature menja teksturu i odnos $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$ u korist porasta sadržaja OH^- , ni jednom analizom nije utvrđena bilo kakva značajnija razlika između ta dva NiBK, pa prema tome ni razlika među prekursorima i smanjenje koncentracije Si ne potiče od toga.

U primenjenom postupku sinteze, rastvor vodenog stakla se u suspenziju NiBK dodaje zagrejan. Moguće je da se tokom zagrevanja menja struktura izgrađivačkih jedinica u okviru rastvora vodenog stakla. Uzimajući u obzir da se interakcija između silicijuma i Mg,Ni-baznog karbonata ostvaruje tačnije preko Si-O^- anjona, jasno je da njihov broj mora da se smanjuje sa porastom temperature. Ako postoji, ovo smanjenje mora se odraziti na pomeranje ravnoteže od monomernih i dimernih, ka trimernim, tetramernim i višim oligomernim strukturama. Takođe, na povišenim temperaturama i nakon dodavanja rastvora vodenog stakla proces polimerizacije čisto silikatnih vrsta (preko Si-O^-)¹⁵¹ je konkurentna reakcija, reakciji vezivanja za Mg,Ni-bazni karbonat. Poznato je da porast temperature i vremena starenja uzrokuju reorganizaciju silikatne strukture i u tečnoj fazi¹⁵² upravo na način kako je to pretpostavljeno gore: broj Q^4 i Q^3 raste na račun jedinica Si nižeg stepena umrežavanja, zbog čega komercijalna vodena stakla povećanjem temperature i produženjem na kraju prelaze u gel. Smanjenje broja monomernih i dimernih formi vodi smanjivanju broja Si-OH grupa raspoloživih za reakciju sa NiBK, što na kraju rezultira smanjenjem sadržaja silicijuma u prekursoru, odnosno porasta Ni : Si. Podršku ovom stavu možemo naći i u značajnom porastu sadržaja karbonata u prekursorima sintetisanim na 90 i 100 °C. Očigledno jedan deo NiBK ostaje neizreagovan.

3.5.2.2 SEM mikrografije prekursora

Na slici 31, u drugoj i trećoj koloni, prikazane su mikrografije različitih uvećanja četiri prekursora 0,87Ni37, 0,87Ni60, 0,87Ni90 i 0,87Ni100 kao i dva NiBK i to NiBK37 i NiBK90 (prva kolona). Sva četiri prekursora i oba NiBK data su sa uvećanjem od 2000 puta u prva dva reda.



Slika 31. Mikrografije prekursora sintetisanih na četiri različite temperature (identičan molski odno Ni:Si = 0,87; starenje 0,5 h); dva bazna nikel karbonata sintetisana na 37 i 90 °C; uvećanja: prve dve vrste 2000 X, dužina markera 10 μm; treća vrsta 10 000 X, dužina markera 1 μm; poslednja vrsta 50 000X, dužina markera 0,5 μm;

Odmah se uočava razlika između dva prekursora sintetisana na nižim temperaturama (37 i 60 °C) i dva prekursora sintetisana na 90 i 100 °C. Mikrografije prekursora sintetisanih na nižim temperaturama, koji su prethodno identifikovani kao tamnozeleni i tvrdi, sadrže oblike pravilnije forme sa gotovo glatkim ravnima. Pri ovom uvećanju nema nikakvih naznaka izgrađivačkih jedinica manjih dimenzija. Zapravo, mikrografije su po svemu slične mikrografijama prekursora 10,0Ni90, a posebno mikrografijama prekursora 1,50Ni90 i 0,87Ni90_24h, prikazanih na slici 18 u delu 3.5.1.2. I ovde se jasno uočavaju paralelni slojevi ravni i sitniji, geometrijski pravilni komadi nastali najverovatnije kao posledica usitnjavanja u ahatnom avanu.

Mikrografije preostala dva uzorka su bitno drugačije. Na velikim komadima jasno su uočljive sitnije jedinice i premda je pri ovom uvećanju nemoguće odrediti njihove dimenzije, jasno je da je reč o submikronskim ili nanodimenzionim česticama. Uvećanje od 10 000 puta omogućava razaznavanje ovih čestica kao nepravilnih aglomerata sa uočljivim još sitnijim elementima koji su njihov gradivni deo. Čini se da su čestice prekursora sintetisanog na 100 °C nešto manje, premda treba biti oprezan, obzirom da se ovakav sud donosi na osnovu malog broja mikrografija. Mikrografije prekursora 0,87Ni37 i 0,87Ni60 uvećanja 10 000 puta nisu prikazane, jer ne sadrže nikakve nove informacije u odnosu na mikrografije ovih prekursora uvećanja 2000 puta.

Morfološki NiBK90 i NiBK37 su značajno drugačiji od svih prekursora. Iako nešto sličniji prekursorima sintetisanim na višoj temperaturi od njih se jasno razlikuju po značajno većim dimenzijama aglomerata koji su drugačijeg oblika. Sve ovo podvlači morfološku razliku između NiBK i ovih prekursora.

U poslednjem redu slike 31 date su mikrografije uvećanja 50 000 puta za uzorak NiBK37 i dva prekursora 0,87Ni37 i 0,87Ni100. Treba imati u vidu da je mikrografija prekursora 0,87Ni90 ovog uvećanja data na slici 19. Dakle, jedino mikrografija prekursora 0,87Ni60 nije prikazana sa ovim uvećanjem, ali uzimajući u obzir njenu sličnost sa mikrografijom prekursora 0,87Ni37 uporedna analiza rezultata ne trpi i moguća je i za ovo uvećanje. Pri ovom uvećanju manje izgrađivačke jedinice na prekursorima 0,87Ni90 (slika 19) i 0,87Ni100 (slika 31) su jasno vidljive. Iako se osnovne dominantne jedinice prekursora sintetisanih na višim temperaturama donekle razlikuju, u smislu jače izražene sferoidne forme kod uzorka 0,87Ni90 nego kod uzorka 0,87Ni100, jasno je vidljiva nanodimenziona osnova i agregata i primarnih izgrađivačkih jedinica. S druge strane, na mikrografiji uzorka prekursora sintetisanog na najnižoj temperaturi (0,87Ni37), na prethodno glatkoj ravni uočavaju se jedva primetni nabori. Nikakve dalje informacije o morfologiji ovih uzoraka nije moguće dobiti korišćenim tipom instrumenta. Morfologija uzorka NiBK37 (slika 31 dole levo) i pri ovom uvećanju drugačija je od morfologije prekursora, ali se ni za ovo uvećanje ne mogu dati neke bliže informacije o dimenzijama čestica ovog uzorka.

Na osnovu prethodno uspostavljene relacije između tvrdoće, boje i morfologije s jedne strane i teksture prekursora s druge strane, može se očekivati da prekursori sintetisani na 37 i 60°C pokažu mikroporoznu teksturu (mada nije isključeno da mogu

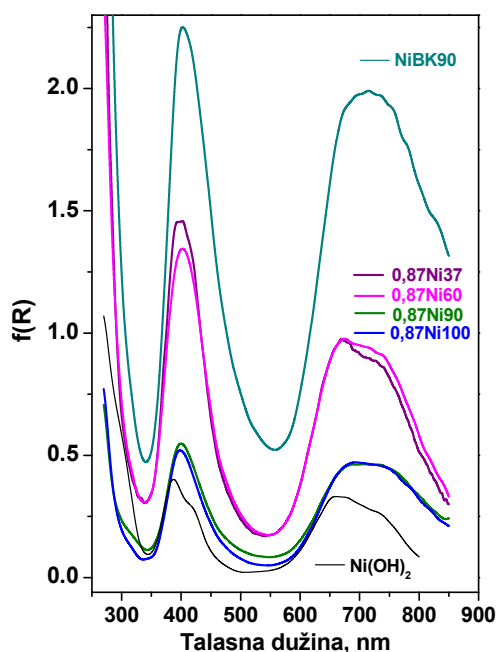
biti i neporozni), a dok se za prekursor sintetisan na 100 °C može očekivati složena tekstura u kojoj će dominirati mezo i makro pore sa određenim sadržajem mikro pora, baš kao i kod prekursora 0,87Ni90 prethodno analiziranog u okviru serije moljskih odnosa.

Zato je pored prekursora 0,87Ni90 i prekursor 0,87Ni100 povoljan kandidat za pokušaj dobijanja aktivnog katalizatora za hidrogenizaciju jestivog ulja.

3.5.2.3 Uticaj temperature sinteze - Difuziono refleksioni spektri

Difuziono refleksioni spektri uzoraka sintetisanih na 37, 60, 90 i 100°C dati su na slici 32. Pored spektara prekursora, predstavljeni su i spektri komercijalnog Ni(OH)₂ i uzorka NiBK90.

Oblici spektara svih prekursora su slični sa po dve dominantne trake: jedne u oblasti nižih talasnih dužina između 350 i 520 nm i druge u oblasti iznad 560 nm. Spektar



Slika 32. DR UV-Vis spektri prekursora sintetisanih na 100, 90, 60 i 37 °C

Ni(OH)₂ takođe pokazuje dve trake, sa maksimumima čije su pozicije hipsohromno pomerene (maksimumi na 388 nm i 658 nm) u odnosu na pozicije maksimuma u trakama prekursora. Blaga asimetričnost pikova prekursora na ≈ 420 nm kod spektra Ni(OH)₂ iskazuje se kroz jasno uočljivo rame nepoznatog porekla na sličnoj poziciji. Iako su spektri različitih prekursora slični, oni nisu sasvim isti. Najpre, intenziteti traka sintetisanih na temperaturama 37 i 60 °C značajno su veći od intenziteta traka prekursora sintetisanih na 90 i 100 °C tj. sa porastom temperature sinteze intenzitet traka

opada. Uzimajući u obzir približno isti sadržaj Ni u prekursorima ovo ukazuje na različitost hemijskih vrsta koje ulaze u sastav prekursora.

Bez obzira na moguće uzroke promene odnosa traka u spektrima, poreklo dve intenzivne trake u prekursorima je poznato. Ove trake potiču od dozvoljenih spin-orbitalnih prelaza: $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ za manje talasne dužine i $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ za

veće talasne dužine, a karakterišu oktaedarsku strukturu koordinacije Ni^{2+} jona¹⁵³⁻¹⁵⁶. Uobičajeno, pored apsorpcionih traka koje potiču od dozvoljenih prelaza, spektri sadrže i apsorpcione trake slabijeg intenziteta koje se mogu pripisati spin-zabranjenim prelazima (triplet \rightarrow singlet)¹⁵⁷. Upravo je njihovo prisustvo ispoljeno kroz cepanje trake koja se nalazi na poziciji većih talasnih dužina. Prema literaturi^{155,158} složena struktura ove trake upućuje na postojanje interakcije između Ni^{2+} jona što po autorima nudi mogućnost ocene disperznost Ni^{2+} faze: što je komponenta na oko 670 nm intenzivnija to je disperznost veća, (premda treba biti oprezan u slučaju sistema gde pored Ni^{2+} postoje i drugi divalentni katjoni koji su izmenjivi na poziciji Ni^{2+}).

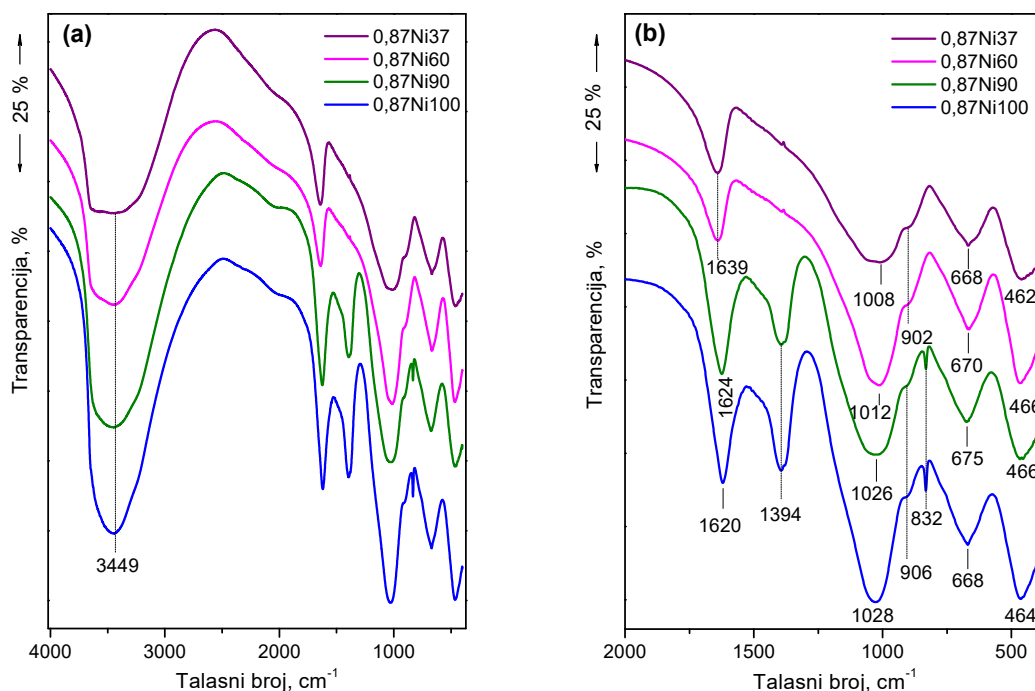
Nesporno je da se uticaj liganada ogleda u batohromnim ili hipsohromnim pomeranjima pozicije maksimuma traka^{153,155}. Dakle, u spektrima prekursora, nikl se i dalje nalazi u oktaedarskoj strukturi (kao i kod $\text{Ni}(\text{OH})_2$ i NiBK) sa ligandima koji uzrokuju batohromni ili hipsohromni pomeraj u difuziono refleksionim spektrima u odnosu na spektar NiBK ili $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Ovaj pomeraj može biti izazvan zamenom jednog ili više molekula vode silanolnom grupom, preko koje se nikl povezuje sa silikatnom strukturom¹⁵⁵.

3.5.2.4 Infracrveni spektri

Na **slici 33**. prikazni su infracrveni spektri prekursora sintetisanih na različitim temperaturama (37, 60, 90 i 100 °C) za iste početne nominalne molske odnose ($\text{Ni}:\text{Si} = 0,87$), dobijenih sintezama u starenju koje je iznosilo 0,5h. Način prikazivanja i označavanja spektara identičan je postupku primenjenom u delu 3.5.1.3.

Uticaj temperature sinteze prepoznatljiv je u regionu traka koje potiču od slobodnih i vodonično vezanih OH grupa. Povećanjem temperature sinteze, široki deo trake postaje intenzivniji, a njen minimum se sužava. Intenzitet ove trake (istežućih O-H vibracija sa minimumom na 3449 cm^{-1}) povezan je sa porastom sadržaja vodonično vezanih OH grupa. Već je, kod serije uzoraka sa različitim molskim odnosima, konstatovano da promena intenziteta ove trake ima istu tendenciju kao i promena trake sa minimumom na oko 1630 cm^{-1} , što je posledica zajedničkog porekla ovih traka (fizisorbovana voda). Već je pretpostavljeno da ova traka potiče od -OH grupa prisutnih u NiBK ili turbostratičnom $\text{Ni}(\text{OH})_2$, nezavisno od toga da li se ove vrste nalaze slobodne ili delimično vezane za silikatnu strukturu. Interesantno je, međutim, da vrednost intenziteta traka koje potiču od

karbonata (1394 i 832 cm^{-1}) pokazuju suprotno ponašanje u odnosu na trake slobodnih OH grupa. Trake ne postoje za uzorke sintetisane na 37 i 60 $^{\circ}\text{C}$, a kod uzoraka sintetisanih na 90 i 100 $^{\circ}\text{C}$ one su jasno uočljive. Ovo upućuje i na moguću razliku u mehanizmu povezivanja niklenih vrsta sa silikatnom strukturom.



Slika 33. Infracrveni spektri prekursora sintetisanih na četiri temperature 37, 60, 90 i 100 $^{\circ}\text{C}$; $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Si}} = 0,87$; starenje 30 minuta (a) opseg 4000 - 400 cm^{-1} , (b) opseg 2000 - 400 cm^{-1}

Dominantna traka (minimum na oko 1010 cm^{-1}) koja potiče od trodimenzionalne silikatne strukture istežućih asimetričnih O-Si-O vibracija postoji u spektrima sva četiri prekursora. Porastom temperature, njen oblik se sužava, a minimum hipsokromno pomera, premda ukupna promena nije velika i iznosi oko 20 cm^{-1} . Pozicije minimuma ovih traka kao i pozicije kolena na oko 904 cm^{-1} (istežuće Si-OH) slični su za parove prekursora sintetisanih na temperaturama 37-60 $^{\circ}\text{C}$, odnosno 90-100 $^{\circ}\text{C}$.

U domenu traka karakterističnih za Ni-filosilikatne vrste (720 - 600 cm^{-1}) postoji jedan maksimum na oko 675 cm^{-1} što postojanje filosilikata čini izvesnim, indicirajući prisustvo filosilikata 1:1.

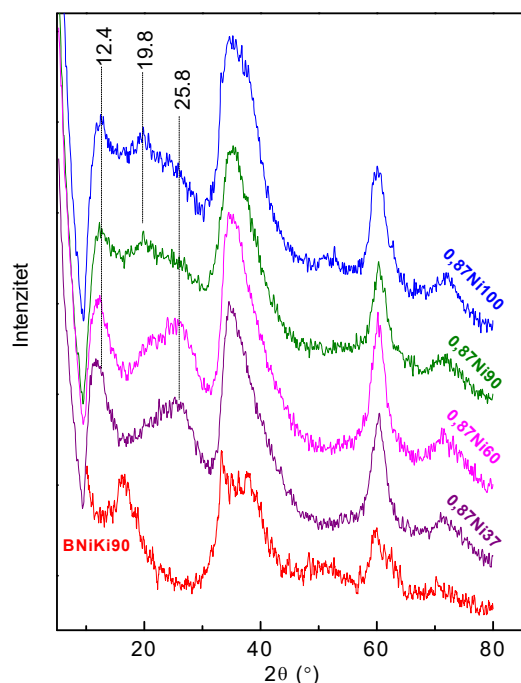
Ispoljavanje strukturnih promena prekursora nastalih kao posledica sinteza na različitim temperaturama, na osnovu IC spektara, govori u prilog kompletnog povezivanja niklenih vrsta sa silikatima na niskim temperaturama sinteze. Na višim

temperaturama sinteze, sasvim izvesno, jedan deo nikla zaostaje u formi Ni vrsta istaloženih tokom prve faze sinteze (pre dodavanja vodenog stakla). Na osnovu ovih merenja, pitanje moguće upotrebe nižih temperatura sinteza za dobijanje prekursora koji bi se mogli koristiti za dobijanje katalizatora, nije rešeno, a odgovor će biti dat tek nakon određivanja teksturalnih karakteristika prekursora ove serije.

3.5.2.5 Rendgeno-strukturna analiza

Rezultati merenja difrakcijom rendgenskih zraka na prahovima prekursora sintetisanih na temperaturama 37, 60, 90 i 100 °C dati su na slici 34. U cilju poređenja, na istoj slici, prikazan je i rendgenogram uzorka baznog nikl karbonata sintetisanog na 90°C (NiBK90). Difraktogram uzorka osušenog vodenog stakla izostavljen je iz prikaza, jer na njemu osim razvučenog porasta signala u regionu 2θ između 20° i 35° odnosno $4,44 \text{ \AA} > d > 2,98 \text{ \AA}$, nema bilo kakvih prepoznatljivih pikova. Ovakav difraktogram tipičan je za amorfnu SiO_2 fazu i relativno je čest u literaturi^{159,160}.

Difraktogrami sva četiri prekursora sintetisanih tokom starenja od 0,5 h poseduju nekoliko bitnih, zajedničkih karakteristika (asimetričnost pikova, velika širina, nedovoljna



Slika 34. Redgenogrami prekursora za temperature sinteze: 37, 60, 90 i 100 °C; početni molski odnos Ni:Si = 0,87; starenj 0,5h

profilisanost), koje ukazuju da je reč o izrazito amorfizovanim materijalima. Difraktogramima dominira široka, asimetrična traka sa pikom na oko 35°. Vrednost pika odgovara međuravanskom rastojanju od 2,55Å do 2,52 Å. Druga traka sa pikom na $2\theta \approx 60,3^\circ$, iako je veoma široka (gotovo 10°), ima veoma bliske odgovarajuće d vrednosti 1,53Å -1,54 Å za sve prekursore. Značaj postojanja pika na ovoj poziciji je veliki i on kod silikatnih materijala u slučaju odsutva kvarca izvesno potiče od filosilikata¹⁶¹⁻¹⁶⁵, i to ravni 060 filosilikata monoklinične ili 300 za heksagonalne strukture. Osim što omogućava pozitivnu identifikaciju

filosilikata, pozicija maksimuma ovog pika omogućava i diskriminaciju trioktaedarskih od dioktaedarskih filosilikata, jer je kod dioktaedarskih filosilikata međuravansko rastojanje uvek nešto manje ($1,48 \text{ \AA} < d_{060} < 1,52 \text{ \AA}$)¹⁶⁶. Takođe, i pik sa maksimumom na oko $71,2-72^\circ$ (međuravanskog rastojanja $1,32 - 1,31 \text{ \AA}$) postoji u difraktogramima sva četiri prekursora, a potiče od filosilikata, pa je sasvim izvesno da filosilikati postoje u svim prekursorima.

Difraktogram uzorka baznog nikl karbonata NiBK90 iako u regionu iznad 30° ima sličnu strukturu kao i difraktogrami prekursora, od njih se jasno razlikuje i po vrednostima međuravanskih rastojanja i po oblicima pikova. Ova razlika posebno je izražena kod najintenzivnije trake sa pikom $2\theta = 33,3^\circ$. On je veoma širok, složene strukture i sa maksimumom koji odgovara međuravanskom rastojanju od $2,69 \text{ \AA}$. Na platou trake jasno se uočava prisustvo još jednog pika na oko $2\theta = 38,1^\circ$, ($d = 2,36 \text{ \AA}$). Iako prisustvo ovog pika dodatno naglašava razliku u odnosu na pikove prekursora u ovom regionu, nije isključeno da bi upravo ovaj pik mogao biti odgovoran za uočenu asimetričnost pika najvećeg intenziteta kod prekursora (na strani većih uglova). Pik koji se kod prekursora javlja na oko $60,4^\circ$ ovde ima maksimum na $59,9^\circ$, što odgovara vrednosti međuravanskog rastojanja od $1,54 \text{ \AA}$, uz naznaku još jednog pika na $62,5^\circ$ tj. $d = 1,48 \text{ \AA}$. I ovaj pik NiBK90 karakteriše asimetričnost. Na pozicijama oko $71,2^\circ$ i $70,2^\circ$ na difraktogramima NiBK90, za razliku difraktograma prekursora, pikovi jedva da se naslućuju. Bitna karakteristika difraktograma NiBK90 je i egzistencija pika na oko 16° tj. $d = 5,47 \text{ \AA}$, koji ne postoji u difraktogramima prekursora, pa se iako nije najintenzivniji, može koristiti u cilju identifikacije faze nikla baznog karbonata.

Na osnovu iznetih zapažanja o oblicima difraktograma prekursora i NiBK90 u regionu $2\theta > 30^\circ$ moguće je zaključiti da prisustvo baznog nikl karbonata u prekursorima ne može biti apsolutno potvrđeno, osim možda kod prekursora $0,87\text{Ni}100$ kod koga postoji superponirani maksimum na poziciji $2\theta = 33,3^\circ$. Ovo svakako ne znači da bazni nikal karbonat nije prisutan u prekursorima, jer postoji i mogućnost da su domeni koherentnog rasejanja NiBK toliko mali da se signali pozitivne interferencije rendgenskog zračenja ne mogu registrovati, posebno zbog činjenice da su i sami prekursori izrazito amorfni. Opravdano se, međutim, može pretpostaviti da svi pikovi na difraktogramima prekursora za $2\theta > 30^\circ$ potiču od iste faze (ili faza) filosilikata velike neuređenosti, nastalih tokom sinteze.

Treba istaći da je pokušaj identifikacije faza na osnovu oblika difraktograma izrazito amorfnih nanočestičnih materijala skopčan sa ograničenjima koja proističu iz same strukture materijala, pre svega male periodičnosti strukture koja uzrokuje ogromna mikro-naprezanja što za posledicu ima izrazito širenje pikova. Upravo je ovo uočeno kod svih difraktograma prekursora. Dalje, prisustvo više pikova u nekom 2θ regionu, može voditi formama koje se ne mogu identifikovati u falovima International Centre for Diffraction Data¹⁶⁷ (ICDD), odnosno Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JPCDS) baza, jer usled porasta širine svakog pojedinačnog pika dolazi do njihove superpozicije što rezultira širokim oblikom u području 2θ (često širi od 15°). Takođe, za različite čestice jedne iste faze vrednosti međuravanskih rastojanja se menjaju, zbog lokalnih razlika u međuatomskim rastojanjima na subangstremskom nivou, što se manifestuje kao „testerasti“ signal difraktograma¹⁶⁸, imajući takođe za posledicu otežanu identifikaciju. Obe pojave, i širenje profila i testerasti oblik jasno se uočavaju kod signala svih prekursora. Dalje, kod materijala nanočestičnih dimenzija, uočljiva je izrazita asimetričnost traka: na strani manjih uglova 2θ postoji nagli skok intenziteta, dok sa strane većih vrednosti uglova postoji svojevrsno produženje trake (eng. tailing)^{169,170}. Iako je ovakav oblik najpre opisan kod komercijalnog karbonskog materijala lemela, turbostratične strukture¹⁷¹, referisan je i kod filosilikatnih i kod brucitnih struktura^{169,172}. Ovakav oblik pikova se jasno vidi na svim difraktogramima prikazanim na slici 34. Asimetričnost traka ovde nastaje usled rotacije i nasumičnog pomeranja (smicanja) susednih slojeva, što za posledicu ima ukidanje uređene trodimenzionalne strukture, nezavisno od toga da li su ti slojevi dobro definisani ili ne. Posledično, moguća je pojava promene merene vrednosti međuravanskog rastojanja u smislu njenog porasta, (pik se pojavljuje na manjim 2θ), a postoji mogućnost potpunog izostanka signala najintezivnije ravni refleksije na difraktogramu^{44,169,173} (001 kod filosilikata).

Na ukupnom prostoru 2θ difraktograma prekursora, a posebno u delu $2\theta < 30^\circ$ svaka od ovih karakteristika daje svoj doprinos, pa upravo zato treba zadržati dozu opreznosti prilikom pokušaja identifikacije vrsta prisutnih u ovakvim sistemima.

Ključna razlika difraktograma prekursora sintetisanih na 37 i 60 °C, u odnosu na difraktograme prekursora sintetisanih na 90 i 100 °C, je prisustvo široke nepravilne trake sa maksimumom na $2\theta = 25,8^\circ$. U radu Buratina i saradnika⁴⁴ dati su difraktogrami filosilikata dobijenih sintezom u hidrotermalnim uslovima na 25 °C i 150 °C. Prvi, sintetisani na nižoj temperaturi označeni su kao loše kristalisane, a oni sintetisani na 150 °C označeni kao dobro

kristalisane filosilikatne forme 1:1 i 2:1. Kod dobro kristalisanih formi razliku između filosilkata 1:1 i 2:1 moguće je načiniti na više načina. Na primer, ako na difraktogramima postoje pikovi koji odgovaraju međuravanskim rastojanjima na pozicijama 10,60 Å (ravan 001) i 3,16 Å (ravan 003) reč je o filosilkatima 2:1, a ako su vrednosti 7,68 Å (ravan 001) i 3,63 Å ravan (002), reč je o filosilkatima tipa 1:1. Ovakvo tumačenje u skladu je i sa rezultatima pretrage PDF-2 baze¹⁶⁷. Od posebnog je značaja, međutim, da autori navode dokaze da se usled loše kristaličnosti prekursora dobijenih pri blagim hidrotermalnim uslovima, referentni pikovi pomeraju ka manjim uglovima, dok pojedine trake potpuno izostaju. Ako se ova konstatacija primeni na rezultate prikazane na slici 34 može se reći da rezultati indentifikacije i pozicije pika na oko 35 ° govore u prilog prisustva filosilkata 2:1 kod prekursora sintetisanih na 37 i 60 °C, a kod prekursora sintetisanih na 90 i 100 °C rezultati ukazuju na prisutvo filosilkata tipa 1:1. Važno je, dakle, razumeti da se usled velike neuređenosti, vrednosti međuravanskog rastojanja ravni 001 rastu, (pozicije maksimuma 2θ su manje), pa je nemoguće da na difraktogramima prekursora 0,87Ni37 i 0,87Ni60 pikovi na poziciji $2\theta \approx 28,5^\circ$ (odnosno $d=3,45\text{Å}$) pripadaju filosilkatima 1:1. Zapravo, signal koji dogovara međuravanskim rastojanjima $3,16\text{Å} < d < 3,63\text{Å}$, mora poticati od refleksije ravni 003 filosilkata 2:1, a ne od refleksije ravni filosilkata 1:1. Zato pikovi na difraktogramima prekursora 0,87Ni37 i 0,87Ni60 na poziciji $2\theta \approx 28,5^\circ$ (odnosno $d=3,45\text{Å}$) moraju poticati od ravni 003 filosilkata 2:1, koja je daleko od idealnog uređenja (kao uostalom i ravan 001 čije se prisustvo na difraktogramu manifestuje kao stalno rastući signal).

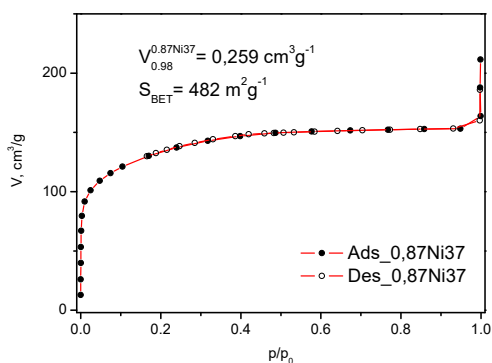
Ovo ne znači da prekursori 0,87Ni37 i 0,87Ni60 u svom sastavu nemaju filosilikatnu fazu 1:1. Na protiv, indikacija maksimuma na $2\theta \approx 12,4^\circ$ govori u prilog postojanja ravni refleksije sa $d=7,13\text{Å}$ što govori u prilog egzistencije filosilkata 1:1 u ovim uzorcima. Ipak, na osnovu svega se može zaključiti da tokom sinteze na 37 i 60 °C nastaju mešoviti filosilikati 2:1 i 1:1, dok kod sinteze na 90 i 100 °C nije moguće utvrditi postojanje filosilkata 2:1. Kod svih prekursora nije moguće isključiti postojanje faze nikel baznog karbonata, a čini se da je ova faza kod prekursora 0,87Ni100 izvesna.

3.5.2.6 Uticaj temperature sinteze – fizisorpcija azota –196 °C

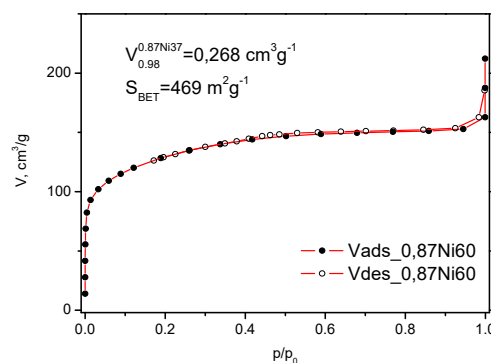
Na slikama 35-38 prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme azota na –196 °C za četiri prekursora 0,87Ni37; 0,87Ni60; 0,87Ni90 i 0,87Ni100. Na svakom od grafika nalazi se vrednost zapremine pora određena po pravilu Gureviča ($V_{0,98}$) i specifična površina određena BET metodom (S_{BET}). Tabela 6 sadrži vrednosti svih teksturalnih

veličina datih prekursora izračunatih na osnovu merenja fizisorpcije N₂, kao i stvarne gustine određene helijumskim piknometrom

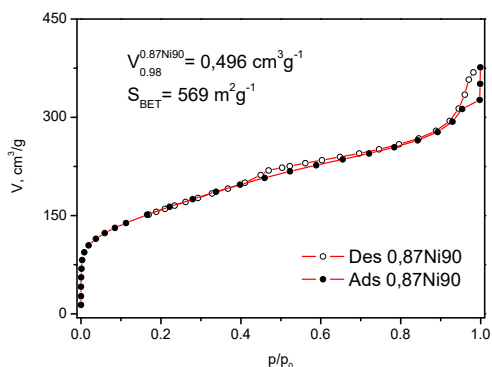
Na slikama 35-38 prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme azota na -196 °C za četiri prekursora 0,87Ni37; 0,87Ni60; 0,87Ni90 i 0,87Ni100. Na svakom od grafika nalazi se vrednost zapremine pora određena po pravilu Gureviča ($V_{0,98}$) i specifična površina određena BET metodom (S_{BET}). Tabela 6 sadrži vrednosti svih teksturalnih veličina datih prekursora izračunatih na osnovu merenja fizisorpcije N₂, kao i stvarne gustine određene helijumskim piknometrom.



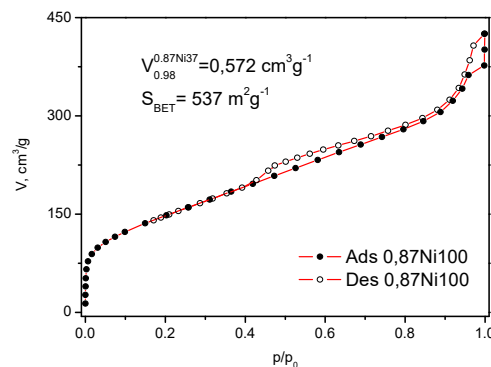
Slika 35. N₂ izoterma prekursora 0,87Ni37



Slika 36. N₂ izoterma prekursora 0,87Ni60



Slika 37. N₂ izoterma prekursora 0,87Ni90



Slika 38. N₂ izoterma prekursora 0,87Ni100

Razlika u obliku izoterme prekursora sintetisanih na nižim temperaturama (37 i 60 °C) i oblika izoterme prekursora sintetisanih na višim temperaturama (90 i 100 °C) je očigledna i sledi razlike prethodno određivanih svojstava.

Izoterme prekursora 0,87Ni37 i 0,87Ni60 tipični su predstavnici tipa izoterme - Ib, karakterističnog za mikroporozne materijale. Preko 70% ukupne zapremine pora u mikroporoznom regionu ($d < 2$ nm), visoka vrednost konstante BET jednačine ($C > 300$), dug horizontalni plato u najvećem delu regiona p/p_0 , kod oba ova prekursora, potvrđuje ovakvu klasifikaciju izoterme. Jedina razlika između njih predstavlja jedva primetan

histerezis kod uzorka koji je sintetisan na 60 °C. Sadržaj mezopora ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) je mali i nemoguće je utvrditi da li je rezultat intračestične ili međučestične poroznosti. Po svojim teksturalnim karakteristikama, ova dva prekursora su veoma slični prekursoru 0,87Ni90_24, od koga se tek neznatno razlikuju po nešto većoj ukupnoj zapremini pora (4 i 7 %). Iako ova dva prekursora imaju izoterme slične po obliku izoterme nikla baznog karbonata, oni imaju značajno drugačije vrednosti teksturalnih parametra u odnosu na NiBK90, pre svega veću specifičnu površinu (35%) i sadržaj mikropora (60 %), pa je isključeno da su prekursori dominantno izgrađeni od nikl baznog karbonata.

Tabela 6. Teksturalni parametri na osnovu fizisorpcije N_2 na 77 K i stvarne gustine četiri prekursora sintetisani na temperaturama 37, 60, 90 i 100°C za početni molski odnos Ni :Si = 0,87 i starenje 0,5h

Merena veličina	Oznaka prekursora			
	0,87Ni37	0,87Ni60	0,87Ni90	0,87Ni100
$V_{0,98}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,259	0,268	0,496	0,572
$V_{\text{mez-Ads}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,050	0,052	0,343	0,446
$V_{\text{mez-Des}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,058	0,067	0,405	0,520
$V_{\text{mik-DR}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0,188	0,185	0,200	0,187
$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	482	469	569	537
C_{BET}	362	363	131	94

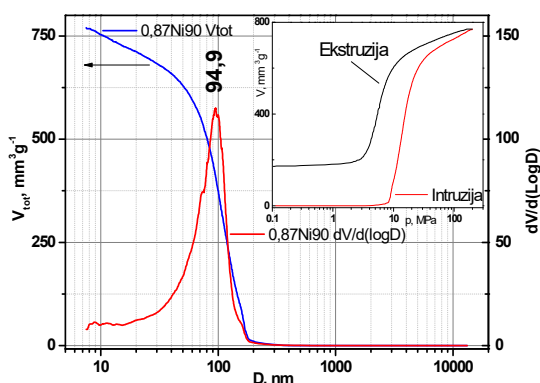
Pre analize izoterme dva prekursora sintetisanih na višim temperaturama (90 i 100 °C), treba podsetiti da je izoterma uzorka 0,87Ni90 već analizirana u delu koji se tiče uticaja promenljivog molskog odnosa Ni:Si na teksturalna svojstva prekursora. Rečeno je da ona pripada tipu IV karakterističnom za mezoporozne materijale. Izoterme prekursora 0,87Ni100 i 0,87Ni90 su veoma slične i pripadaju istom tipu izoterme. Nešto veći nagib u regionu p/p_0 koji odgovara mezoporama i viša pozicija završne tačke adsorpcione grane upućuje na doprinos temperature sinteze kao faktora u modifikaciji teksture ovog prekursora. Poređenjem rezultata datih u tabeli 6, postaje očigledno da porastom temperature sa 90 na 100 °C, zapremina mezopora raste za oko 30% uz redukciju zapremine mikropora za oko 7 % i neznatnu redukciju specifične površine (manje od 6 %). Ovo znači da povišena temperatura u primenjenom postupku sinteze promoviše nastanak mezoporozne strukture, što je potencijalno veoma značajno sa stanovišta sinteze katalizatora za hidrogenizacije ulja.

Potpuni uvid u teksturalna svojstva ovih prekursora nije moguće dobiti samo na osnovu N_2 fizisorpcionih merenja, pre svega zbog tehničkih ograničenja koja se tiču merenja u regionu velikih mezopora, a posebno makro pora. Zato je za potpuno

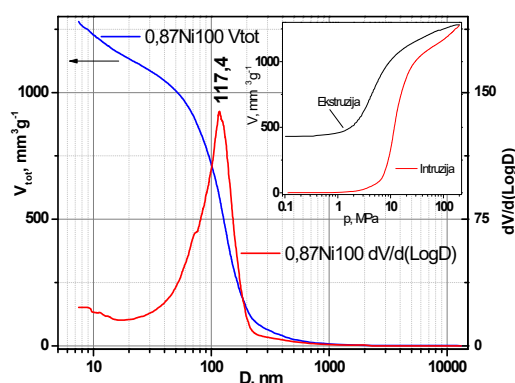
definisanje teksturalnih svojstava prekursora podrazumevalo i njihovo karakterisanje upotrebom Hg porozimetrije.

3.5.2.7 Hg porozimetrija

Rezultati Hg-porozimetrijskih merenja prekursora sintetisanih na temperaturama 37, 60, 90 i 100 °C dati su u tabeli 7. Za prekursore sintetisane na 90 i 100 °C, na slikama 39 i 40 prikazane su specifična zapremina utisnute Hg (plava linija) i raspodela pora (crvena linija), obe u funkciji prečnika sa numeričkom vrednošću maksimuma raspodele. Kao detalj na svakoj slici date su i intruziona-ekstruziona kriva u funkciji primenjenog pritiska. Odgovarajuće krive prekursora sintetisanih na 37 i 60 °C izostavljene su, jer njihovo predstavljanje ne bi nosilo nove informacije u odnosu na one koje su prikazane u tabeli 7, zbog izuzetno malih vrednosti intruzije Hg.



Slika 39. Prekursor 0,87Ni90 – Specifična zapremina utisnute Hg i raspodela u funkciji prečnika; detalj intruziono-ekstruziona kriva



Slika 40. Prekursor 0,87Ni100 – Specifična zapremina utisnute Hg i raspodela u funkciji prečnika; detalj intruziona i ekstruziona kriva

Razlika među prekursorima sintetisanih u ovoj seriji sinteza, uočena prilikom karakterizacije fizisorpcijom N₂, potvrđena je i na osnovu numeričkih podataka Hg merenja prikazanih u Tabeli 7. Dva prekursora sintetisana na temperaturama 37 i 60 °C, koji su na osnovu N₂ izoterme klasifikovana kao mikroporozni, ovde su praktično neporozni (ili zanemarljive poroznosti). Zaista, količina ukupno utisnute žive 2000 bara jedva da prelazi 30 mm³ po gramu uzorka i to kod višestruko poroznijeg od ova dva prekursora (0,87Ni60). Vrednosti poroznosti iznose svega 1,5 % za prekursor 0,87Ni37 i 5,9 % za 0,87Ni60, a i specifične površine su veoma male i iznose 2,1 i 2,6 m²/g. Razlika između vrednosti merenih veličina dobijenih metodama fizisorpcije N₂ na i Hg porozimetrije (pa prema tome i klasifikaciji koje iz njih proizilaze), nipošto nisu

kontradiktorne, već govore o pravoj prirodi teksture ova dva prekursora. Hg porozimetrija je ograničena maksimalnim intruzionim pritiskom ($p_{\max} = 2000$ bar) na prečnike pora koji su veći ili jednaki 7,5 nm. Zato pore ispod prečnika 7,5 nm nisu merljive ovom tehnikom, a one su dominantna grupa pora za prekursore 0,87Ni37 i 0,87Ni60, (fizisorpcija) zbog čega su ovi prekursori i klasifikovani kao mikroporozni materijali. Nedostupnost mikropora još je očiglednija poređenjem rezultata merenja gustine živinom porozimetrijom ($\rho_{\text{Hg-prz}}$) sa rezultatima stvarnih gustina određenih helijumskim piknometrom (ρ_{He}) koje su uvek značajno manje (35-50%). S druge strane, podatak da iznad prečnika od 50 nm (nesporna gornja granica N_2 fizisorpcionih merenja) kod ova dva prekursora Hg porozimetrijom nije utvrđeno prisustvo pora, zajedno sa rezultatima SEM merenjima, potvrđuje teksturalnu i morfološku kompaktnost prekursora iz kojih, čini se, i proizilazi njihova tvrdoća.

Tabela 7. Rezultati merenja Hg porozimetrijom za prekursore sintetisane na četiri različite temperature

Merena veličina	Oznaka prekursora i vreme starenja			
	0,87Ni37	0,87Ni60	0,87Ni90	0,87Ni100
^a $V_{\text{tot-Hg}}$, $\text{mm}^3 \text{g}^{-1}$	8,1	32,3	770	1281
^b S_{Hg} , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	2,1	2,6	54,9	103,3
^c D_{max} , nm	9,3	8,2	94,9	119,0
^e $\rho_{\text{Hg-prz}}$, g cm^3	1,92	1,95	1,55	1,54
^f $\rho_{\text{Hg-pik}}$, g cm^3	1,89	1,84	0,71	0,52
Poroznost, %	1,5	5,9	54,4	66,3
^g ρ_{He} , g cm^3	2,93	2,93	2,97	3,01

^a $V_{\text{tot-Hg}}$ Specifična zapremina pora; ^b S_{Hg} Specifična površina; ^c D_{max} prečnik dominantnih pora; ^e $\rho_{\text{Hg-prz}}$ gustina pri maks. intruzionom pritisku; ^f $\rho_{\text{Hg-pik}}$ Hg piknometrijska gustina, ^g ρ_{He} He piknometrijska gustina

Na osnovu Hg merenja (baš kao i na osnovu N_2 fizisorpcionih merenja), teksturalna svojstva preostala dva prekursora iz ove grupe (0,87Ni90 i 0,87Ni100) bitno se razlikuju od teksturalnih svojstava prekursora sintetisanih na 37 i 60 °C. Prekursori su izrazito porozni, malih vrednosti balk gustina i jasno definisanih raspodela pora, što podvlači mogućnost upotrebe ovih prekursora kao kandidata za dobijanje katalizatora za hidrogenizaciju ulja. Novost u odnosu na rezultate N_2 fizisorpcije predstavlja podatak da povećanje temperature sinteze sa 90 na 100 °C izrazito povećava sve teksturalne parametre, pa na primer zapremina mezopora u merljivom delu (7,5 do 50 nm) raste gotovo dvostruko, uz jednovremeno pomeranje maksimuma raspodele pora na bezmalo 120 nm, pa se može reći da ovi materijali imaju prisutnu poroznost u sva tri regiona pora: i mikro, i mezo, i makropora.

Razlike u prekursorima koje su prepoznate kroz boju, tvrdoću, morfologiju strukturu i teksturu, a zbog kojih su prekursori svrstani u dve grupe: (a) prekursori sintetisani na nižoj temperaturi i (b) prekursori sintetisani na višoj, mogu se videti i u vrednostima stvarnih gustina. Prekursori sintetisani na 37 i 60 °C imaju manju gustinu od prekursora sintetisanih na 90 i 100 °C. Iako ova razlika nije velika, ona je indikativna i podvlači razliku među prekursorima. Ovaj porast gustine sa porastom temperature mogao bi biti indikator doprinosa neizreagovalog NiBK čija je gustina veća od gustine filosilikata.

3.5.3 Prekursori sintetisani na različitim temperaturama - metanol kao sredstvo za ispiranje

3.5.3.1 Opis i hemijski sastav prekursora

Prekursori ispirani metanolom (MeOH) sintetisani su na četiri iste temperature kao i serija prekursora ispiranih isključivo vodom što omogućava da se oceni doprinos ispiranja metanolom, ali i uticaj temperature na ove prekursore. Zato su na slici 41 iznad



Slika 41. Prekursori sintetisanih na 37, 60, 90 i 100°C (sleva na desno) - ispiranje metanolom (donji red) ispiranje vodom (gornji red)

prekursora dobijenih ispiranjem metanolom prikazani i prekursori sintetisani pri istim uslovima, ali ispirani vodom. Iako se boja svih prekursora može okarakterisati kao zelena, razlike u nijansama su očigledne. Prekursor 0,87Ni37_MeOH, intenzivno je zelene boje, a intenzitet zelene boje „metanolske“ serije opada sa porastom temperature, pri čemu je razlika između

prekursora 0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH jedva primetna. Osim prekursora 0,87Ni37_MeOH uzorci „metanolske“ serije su na dodir veoma meki, a poslednja dva ostavljaju utisak jako „laganih“ materijala (kao stiropor). Ovo posebno važi za prekursor 0,87Ni100_MeOH, čiji komadi od par cm³ jedva da imaju masu od stotina miligrama. Tačna merenja nasipne gustine nisu vršena, ali će na osnovu budućih rezultata Hg-piknometrijskih merenja podatak o bulk gustini svih uzoraka biti egzaktn.

Kod prekursora sintetisanih na 37 i 60 °C, poređenjem bilo koja dva prekursora sintetisana na istoj temperaturi, od kojih je jedan ispiran metanolom a drugi vodom, uočava se razlika u nijansama zelene boje. Još preciznije, staklasti izgled prekursora

0,87Ni37 se gubi kod uzorka 0,87Ni37_MeOH, oštih ivica i bridova gotovo da nema, boja postaje svetlija, a prekursor je pod prstima na izgled znatno mekši. Kod uzorka 0,87Ni60_MeOH, nepostojanje dve nijanse zelene boje, kod uzorka 0,87Ni60. Prekursor 0,87Ni60_MeOH ima bledo zelenu boju koja je vizuelno slična nijansama uzorka sintetisanih na 90 i 100 °C. Najveća razlika između dva prekursora 0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH i prekursora 0,87Ni90 i 0,87Ni100 je u tome što su metanolski prekursori veoma lagani i naizgled mnogo mekši.

Iako je rano za bilo kakvu procenu uticaja ispiranja metanolom, na osnovu rezultata prikazanih u prethodnim poglavljima može se očekivati da je ispiranje metanolom značajno izmenilo i morfologiju i teksturu sintetisanih prekursora.

Rezultati hemijske analize sadržaja Ni, Mg, Si i Na, kao i sadržaja karbonata i gubitak žarenjem za sva četiri prekursora ispirana metanolom dati su u tabeli 8. U tabeli su prikazani i odnosi $n_{Ni} : n_{SiO}$ i $n_{Ni} : n_{Mg}$ dobijeni na osnovu rezultata hemijskih analiza.

Tabela 8. Rezultati hemijske analize prekursora sintetisanih na četiri različite temperature; inicijalni molski odnos u polaznim rastvorima Ni:Si=0,87, vremenima starenja 0,5h

Oznaka prekursora	Analit, %				CO ₂ , %	Gž, %	Molski odnos	
	Ni	Mg	Si	Na			Ni : Mg	Ni : Si
0,87Ni37_MeOH	34,21	1,41	18,92	0,16	0,77	13,38	10,04	0,865
0,87Ni60_MeOH	34,02	1,41	17,93	0,22	0,86	15,66	9,98	0,908
0,87Ni90_MeOH	33,94	1,39	15,58	0,20	5,30	20,86	10,09	1,042
0,87Ni100_MeOH	33,88	1,39	15,06	0,19	5,25	22,10	10,07	1,077

Osnovne karakteristike hemijskog sastava MeOH prekursora su: (a) prisustvo Na je nešto manje nego kod serije prekursora ispiranih vodom, (b) blagi pad koncentracije Ni i Mg i (c) pad koncentracije Si. Iz ovoga proizilazi da postoji blagi pad koncentracije sadržaja katjona u odnosu na prekursora ispirane vodom.

Porast sadržaja karbonata bio bi objašnjenje za smanjenje sadržaja silicijuma, ali nije dovoljan da objasni pad koncentracija nikla posebno kod prekursora 0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH. Iako utvrđivanje dominantnog uzročnika uočenog pada sadržaja katjona, nije posebno ispitivano, najverovatnije je reč o uzajamnom delovanju porasta sadržaja nevezanih karbonata u prekursorima (porastu karbonatnih na račun -OH grupa) i mogućeg doprinosa porasta sadržaja fizisorbovane H₂O (uprkos čuvanju u eksikatoru sa bezvodnim CaCl₂ i silkagelom) i strukturne vode.

Moguće je takođe pretpostaviti da se deo metanola (zapravo metil grupa) nalazi u okviru prekursora u formi $\equiv Si-O-CH_3$, na pozicijama SiO-H koje iz nekog razloga

prethodno nisu reagovale sa niklom preko hidroksidnih ili krabonatnih grupa iz NiBK. Naravno, moguće je da deo metanola ostane fizisorbovan u sitemu pora prekursora čak i nakon sušenja na 110 °C. Iako malo verovatne obe ove hipoteze biće ispitane kasnije upotrebom infracrvene spektroskopije.

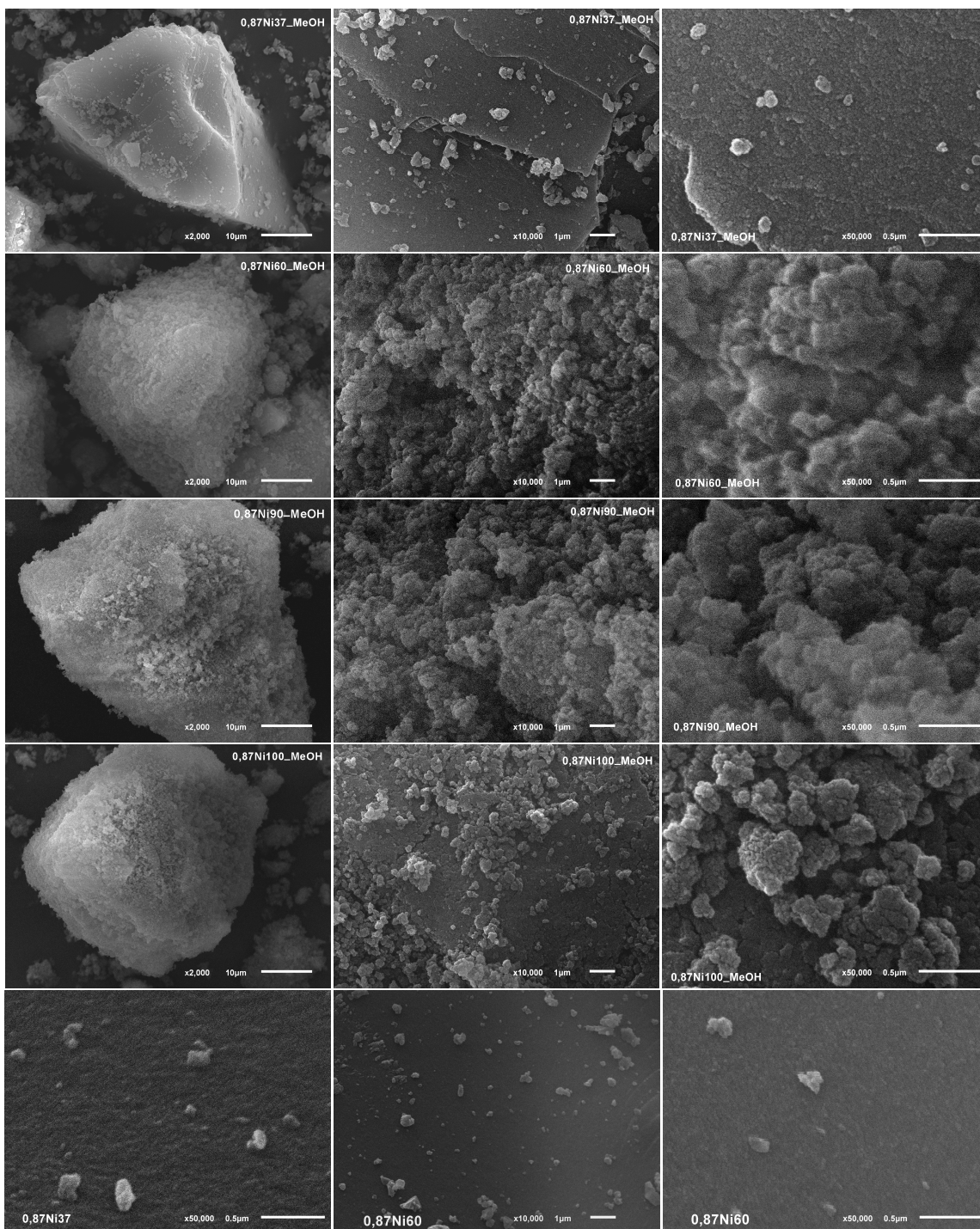
3.5.3.2 SEM mikrografije

Na slici 42, u prva četiri reda, prikazane su mikrografije prekursora 0,87Ni37, 0,87Ni60, 0,87Ni90 i 0,87Ni100 koji su ispirani metanolom. U prvoj koloni nalaze se mikrografije sva četiri prekursora uvećanja 2000 puta, a u drugoj i trećoj koloni su mikrografije istih prekursora uvećanja 10 000 i 50 000 puta. Iako su mikrografije prekursora ispiranih vodom date i ranije, za potrebe poređenja u poslednjem redu date su mikrografije prekursora 0,87Ni37 (uvećanje 50 000 puta) i 0,87Ni60 (uvećanje 10 000 i 50 000 puta).

Mikrografija prekursora 0,87Ni37_MeOH uvećanja 2000 puta (gore levo na slici 42), značajno se razlikuje od mikorografije preostala tri prekursora na ovom uvećanju. Zapravo, ona je slična mikrografijama prekursora sintetisanih na temperaturama 37 i 60 °C ispiranih vodom, (posebno prekursora 0,87Ni60), što se vidi poređenjem sa mikrografijama na slici 31. Na mikrografiji prekursora 0,87Ni37_MeOH, na gornjoj, najdominantnijoj ravni uočljivi su geometrijski pravilni, gotovo paralelni slojevi, a pravilnost se uočava i na desnoj bočnoj strani zrna. Na ovoj bočnoj strani, bliže posmatraču, vidljiva je i oštra ivica čija dužina nije manja od 30 μm. Čitavo zrno ima oblik trostrane prizme. Ovakave forme mogu nastati prilikom lomljenja ili umerenog mlevenja materijala koji imaju kruti lom. Na mikrografiji su uočljivi i sitniji komadići, čija morfologija podseća na glatke površi, ali to pri ovom uvećanju nije moguće nedvosmisleno utvrditi.

Mikrografije preostala tri prekursora međusobno su veoma slične, a slične su i mikrografijama prekursora 0,87Ni90 i 0,87Ni100 (slika 31). I dok za dva prekursora sintetisana na istim temperaturama to i ne čudi, sadržaj mikrografije prekursora 0,87Ni60_MeOH, uzimajući u obzir temperaturu sinteze, može se tumačiti kao neočekivan.

S druge strane, boja i konzistencija prekursora 0,87Ni60_MeOH slična je prekursorima 0,87Ni90 i 0,87Ni100, a potpuno različita od uzorka 0,87Ni60.



Slika 42. Četiri reda odzgo na dole - mikrografije različitih uvećanaj prekursora sintetisanih na 4 različite temperature ispirane metanolom (identičan nominalni molski odnos Ni:Si 0,87 i starenje 0,5 h; poslednji red - odabrane mikrografije prekursora ispiranih isključivo vodom

Sličnost mikrografije 0,87Ni60_MeOH sa mikrografijama 0,87Ni90_MeOH; 0,87Ni100_MeOH; 0,87Ni90 i 0,87Ni100 nije iznenađenje kada se u obzir uzmu prethodne karakterizacije na osnovu kojih je utvrđeno da postoji pozitivna korelacija između tvrdoće i morfologije i kasnije teksture. Što je uzorak mekši izgrađivačke jedinice su sitnije, a tekstura postaje raznovrsnija, i obratno, što su uzorci tvrdi, to su zrna pravilnijeg geometrijskog oblika glatkih površina i oštih ivica, a tekstura postaje isključivo mikroporozna.

Morfološke razlike postaju još očiglednije pri uvećanjima od 10 000 puta. Zrno prekursora 0,87Ni37_MeOH izgrađeno je od glatkih paralelnih slojeva naslaganih jedan preko drugog. Iako postoje brojne male čestice svuda oko ravni, jasno je da su oni nastali sekundarnim deponovanjem najfinije mlevene faze (submikronskih dimenzija) na površini velikog zrna (dimenzija više desetina mikrona). Nema nikakve naznake sfernih formi manjih izgrađivačkih jedinica, (aglomerata), koji su na mikrografijama preostala tri prekursora ispirana MeOH dominantne izgrađivačke jedinice.

Pri ovom uvećanju razlika između prekursora sintetisanih na 60 °C ispiranih metanolom i vodom (0,87Ni60) je očigledna (druga i peta mikrografija u srednjoj koloni). I pri ovom uvećanju mikrografija 0,87Ni60_MeOH je sličnija mikrografijama 0,87Ni90 i 0,87Ni100 (slika 31).

Mikrografije preostala dva uzorka sintetisana na 90 i 100 °C su slične mikrografijama uzoraka sintetisanih na istim temperaturama dobijenih ispiranjem vode, a zapravo su sličnije mikrografijama baznog nikel karbonata sintetisanog na 90 °C. Iako se savim jasno uočavaju sitnije izgrađivačke jedinice, mikrografijama dominiraju veći agregati baš kao u slučaju mikrografije NiBK90 (slika 31).

Mikrografija uvećanja od 50 000 puta, potvrđuje razliku između prekursora 0,87Ni37_MeOH i ostala tri prekursora. Pri ovom uvećanju na naizgled ravnoj i glatkoj površini prekursora 0,87Ni37_MeOH (uvećanja 2000 i 10 000 puta) jasno se vidi postojanje nižih izgrađivačkih jedinica kompaktno zbijenih na samoj površini. Korišćenjem programa (Screen Calipers - IconiCo) i upotrebom originalnih mikrografija rezulucije 2560 x 1920 bilo je moguće konstatovati prisustvo velikog broja čestica kružnog profila prečnika ispod 10 nm što je i bila okvirna granica određivanja upotrebom ovog softvera. Gornja granica dijametara sličnih čestica iznosila je oko 50 nm, a jasno su bile vidljive i pukotine između čestica čije dimenzije nije bilo moguće utvrditi (a značajan broj njih bio je manji od 10 nm).

Mikrografije prekursora 0,87Ni60_MeOH i 0,87Ni90_MeOH veoma su slične i međusobno i sa mikrografijama prekursora 0,87Ni90 i 0,87Ni100 ovog uvećanja (sl. 19 i sl. 31). Dakle razlika između ova dva prekursora koja se činila izvrsnom kod uvećanja 10 000 x ovde se ne može potvrditi. Naravno da kod ovako velikih uvećanja informacije na osnovu SEM mikrografija mogu donekle biti pogrešno interpretirane usled potencijalne nereprezentativnosti pojedinačnih mikrografija. Ovde to sigurno nije slučaj, jer pored prikazanih mikrografija postoje i one dobijene sa tri različite lokacije za svaki od prekursora 0,87Ni60_MeOH i 0,87Ni90_MeOH koje ovde nisu prikazane i sve one navode na isti zaključak: prekursori sintetisani na 60 i 90 °C i ispirani metanolom, morfološki su najbliži prekursorima ispiranim vodom sintetisanim na 90 i 100 °C.

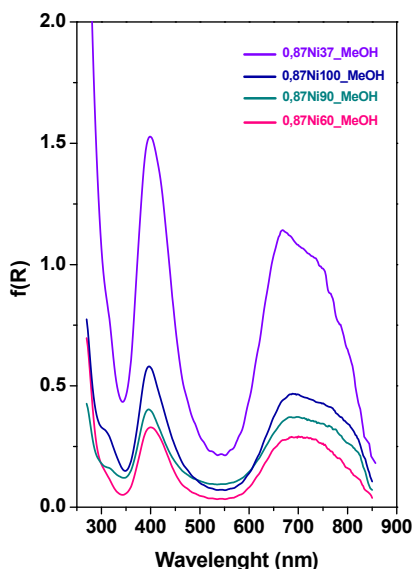
Pored informacije o nanodimenzionim česticama u slučaju uzorka 0,87Ni37_MeOH nova je i informacija o morfologiji prekursora 0,87Ni100_MeOH. Postupkom koji je opisan prethodno (program Screen Calipers), za uzorak 0,87Ni100_MeOH je utvrđeno da na površini svakog sferičnog aglomerata postoji i čitav grozd manjih hijerarhijski osnovnijih struktura, najverovatnije agregata, za koje postoje naznake da su izgrađene od još sitnijih čestica. Naravno, ni ovde nije bilo moguće vršiti analizu dimenzija čestica ispod 10 nm.

Morfološke karakteristike svakog pojedinačnog prekursora sintetisanog ispiranjem metanolom, nemaju svoje parnjake u prekursorima sintetisanim na istoj temperaturi dobijenih ispiranjem vodom, već je ta sličnost pomešana prema višim temperaturama. Na primer, prekursor sintetisan na 37 °C ispiran metanolom sličniji je prekursoru sintetisanom na temperaturi 60 °C ispiranog vodom, i još značajnije prekursor 0,87Ni60_MeOH sličan je 0,87Ni90 i morfološki se potpuno razlikuje od prekursora 0,87Ni60. Značajno je primetiti da identična saglasnost postoji i po pitanju prividne tvrdoće (npr. 0,87Ni60_MeOH nije prividno tvrd kao 0,87Ni60, već je sličniji sa 0,87Ni90).

Na osnovu do sada izvršenih karakterizacija za prethodne serije prekursora morfologija kakva se vidi kod 0,87Ni60_MeOH morala bi voditi i promeni teksture u smislu nastajanja mezo i makropora, pa sa tim u vezi ovaj prekursor pored prekursora sintetisanih na 90 i 100 °C postaje zanimljiv za dalju sintezu katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja.

3.5.3.3 Difuziono refleksioni spektri

Difuziono refleksioni spektri prekursora sintetisanih na 37, 60, 90 i 100 °C ispiranih metanolom dati su na slici 43. Svi spektri imaju istu strukturu od dve složene trake kao i



Slika 43. DR UV-Vis spektari prekursora sintetisanih na 37, 60, 90, i 100 °C ispiranih metanolom

spektri prekursora ispiranih vodom (sl. 32). Prva traka nalazi se u oblasti talasnih dužina između 350 i 520 nm, a druga u oblasti iznad 560 nm. Iako slični, spektri prekursora među sobom nisu sasvim isti, a razlika je pre svega očigledna sa stanovišta intenziteta traka. Najintenzivnije trake nalaze se u spektru prekursora sintetisanog na najnižoj temperaturi. Istovremeno 0,87Ni37_MeOH je i prekursor najintenzivnijeg zelenog obojenja. Traka čiji se maksimum nalazi na većim talasnim dužinama (662 nm) izrazito je asimetrična i upućuje na složenost ligandne strukture oko centralnog jona. Ova asimetričnost je intenzivnija u odnosu na asimetričnost trake kod odgovarajućeg prekursora

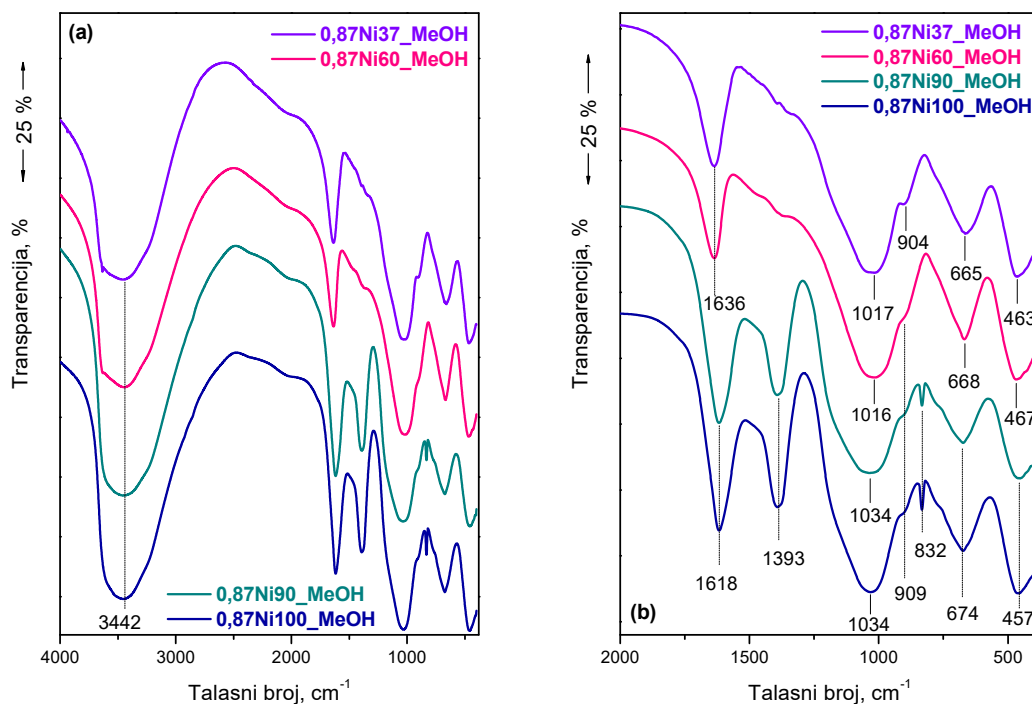
sintetisanog na 37 °C ispiranog vodom i donekle je sličnija prekursoru te serije sintetisanog na 60 °C.

Razlika između spektara tri preostala prekursora je manja, a tiče se pozicije maksimuma traka i delimično izgleda druge trake. Kod uzorka 0,87Ni60_MeOH maksimum prve trake je na 400 nm, dok je kod preostala dva prekursora maksimum na 396 nm. Ako posmatramo doprinose ispiranja metanolom u odnosu na prekursora ispirane vodom (Sl. 32), za iste temperature sinteze, svakako najveća je promena kod prekursora sintetisanog na 60 °C, baš kao i prilikom poređenja SEM mikrografija.

Umesto zaključka o mogućoj eventualnoj strukturalnoj (re)organizaciji koja je uzrokovana ispiranjem prekursora metanolom, koje suštinski i nije moguće izvesti na osnovu ovde prezentiranih rezultata, može se reći da je i ovde potvrđena oktaedarska koordinacija Ni^{2+} u svim prekursorima^{155,156} i da bar u jednom slučaju (0,87Ni60_MeOH) postoje dokazi o izvesnoj izmeni ove oktaedarske strukture, u odnosu na prekursor koji je sintetisan na istoj temperaturi, a ispiran je vodom.

3.5.3.4 Infracrveni spektri

Infracrveni spektri prekursora sintetisanih na 37, 60, 90 i 100 °C ispiranih metanolom dati su na dva grafika na slici 44. Način prikazivanja i označavanja spektara identičan je prethodnim delovima koji su se ticali IC karakterizacija.



Slika 44. Infracrveni spektri prekursora ispiranih MeOH temperatura sinteze 37, 60, 90 i 100 °C; $n_{Ni} : n_{Ni} = 0,87$; starenje 30 minuta. levo opseg 4000-400 cm⁻¹, desno opseg 2000-400 cm⁻¹

Uticaj temperature sinteze na IC spektre prekursora ispiranih metanolom ispoljava se na sličan način kao kod serije prekursora ispiranih vodom. I kod ovih prekursora uticaj temperature sinteze je prepoznatljiv u regionu slobodnih i vezanih –OH grupa. Porastom temperature široka dominantna traka koja potiče od istežućih O-H vibracija, dobija na intenzitetu. Minimum ove trake jedva da je hipsohromno pomeren na 3442 cm⁻¹, u odnosu na minimume traka prekursora ispiranih vodom (3449 cm⁻¹). Ova traka svedoči o prisustvu značajne količine vodonično vezanih –OH grupa, a hipsohromni pomeraj govori da je reč o vodoničnim vezama koje su jačeg intenziteta nego one kod prekursora ispiranih vodom.

I ovde je porast njenog intenziteta praćen porastom trake fizisorbovane vode tj. deformacionih vibracija na oko 1636 cm⁻¹ (sinteze na 37 i 60 °C), odnosno 1618 cm⁻¹ (sinteze na 90 i 100 °C). Razlike u pozicijama ovih traka i njihovo odstupanje od

pozicije 1630 cm^{-1} , mogu poslužiti za ocenu površine prekursora. Deo fiziosorbovane vode delom se može vezivati za površinu vodoničnim vezama. Statistički u slučaju neutralne površine postoji potpuna ravnopravnost između broja molekula vode koji uspostavljaju vezu sa površinom čvrste faze preko kiseonika koji se nalazi na toj površini (voda je akceptor elektronskog para vodonične veze) i broja molekula vode koji se ponašaju kao donori elektronskog para u vodoničnoj vezi (voda je donor vodonične veze tj. učestvuje u njenom građenju preko kiseonika). Samo u tom slučaju vrednost savijajućih vibracija fiziosorbovane vode iznosi 1630 cm^{-1} . U slučaju da više molekula vode učestvuje kao akceptor elektronskog para dolazi do hipsohromnog pomeraja, a u slučaju da više molekula vode učestvuje u izgradnji vodonične veze kao donor elektronskog para dolazi do batohromnog pomeraja¹⁷⁴. Zato se na osnovu položaja traka u odnosu na 1630 cm^{-1} može reći da je u slučaju prekursora sintetisanih na 37 i 60 °C ona hipsohromno pomerena (na 1636 cm^{-1}), te da se voda ponaša kao akceptor vodonične veze, dok je u slučaju prekursora sintetisanih na 90 i 100 °C traka batohromno pomerena (na 1618 cm^{-1}) pa se voda ponaša kao donor elektronskog para. Razlog ovakvog ponašanja je svakako površina prekursora, pa se može reći da je površina prekursora 0,87Ni37_MeOH i 0,87Ni60_MeOH baznija (bogatija kiseonikom), nego površina prekursora 0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH.

Istovremeno, baš kao i kod serije ispirane vodom na 37 i 60 °C, kod prekursora ispiranih metanolom i sintetisanih na istim temperaturama, postoje jasne naznake oštre trake na 3436 cm^{-1} , koja je takođe hipsohromno pomerena u odnosu na prekursore ispirane vodom, a koje potiču od O-H vibracija slobodnih –OH grupa.

Pored gore navedenih razlika spektara, intenzivna traka sa minimumom na 1393 cm^{-1} podvlači razliku između prekursora sintetisanih na 90 i 100 °C i onih koji su sintetisani na 37 i 60 °C, kod kojih naznake ove trake jedva da postoje. Kao što je već rečeno u pitanju je traka koja potiče od karbonata prisutnih u prekursorima. Ispravnost ovog stava potvrđena je oštrom trakom sa minimumom na 832 cm^{-1} za prekursore 0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH, kao i rezultatima hemijske analize prikazne u tabeli 8. Odsustvo ove trake u spektrima prekursora sintetisanih na 60 i 37 °C ne čudi jer je njen intenzitet inače mali, pa se pri koncentracijama karbonata ispod 1% teško može registrovati.

I dalja asignacija preostalih traka može se izvršiti u skladu sa tumačenjima datim u prethodnim poglavljima koji se tiču IC analiza. Ispod 2000 cm^{-1} najintenzivnija traka u spektru, sa minimumima koji se hipsohromno pomeraju sa porastom temperature sinteze od 1017 cm^{-1} do 1034 cm^{-1} , potiču od trodimenzionalne silikatne strukture istežućih asimetričnih O-Si-O vibracija. Poređenjem sa uzorcima koji su ispirani samo vodom, uočavamo sličnu tendenciju hipsohromnog pomeraja minimuma sa porastom temperature, ali i mali hipsohromni pomeraj za sve parove temperatura sinteza. Silikatna struktura (istežuće Si-OH) prepoznatljiva je i u postojanju jasno uočljivog kolena na oko 904 cm^{-1} kod 0,87Ni37_MeOH, koje je kod ostalih prekursora nešto slabije profilisano i hipsohromno pomereno na 907 cm^{-1} .

I u domenu traka karakterističnih za Ni-filosilikatne vrste ($720\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) u svakom spektru postoji po jedna traka sa minimumom, čija se pozicija sa porastom temperature menja, od 664 do 674 cm^{-1} što postojanje filosilikata posebno tipa 1:1 čini vrlo verovatnim. Ipak, ne treba zaboraviti da Ni-OH vibracija daje traku sa minimumom na 658 cm^{-1} , a usled moguće izomorfne izmene nikla magnezijumom, te promene redukovane mase, konačni efekat može biti hipsohromni pomeraj trake na pozicije bliske pozicijama trake filosilikata.

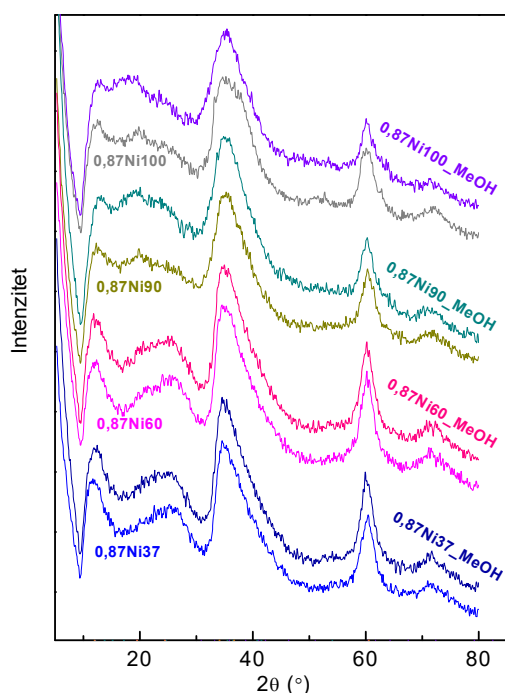
Sa stanovišta rezultata IC merenja, prisustvo metanola u prekursorima može biti odbačeno, do na granicu detekcije primenjene tehnike. Nepostojanje traka u prostoru od 2990 cm^{-1} do 2916 cm^{-1} (2990 cm^{-1} istežuća C-H slabo adsorbovanog metanola; 2950 i 2850 cm^{-1} simetrične istežuće C-H; asimetrične istežuće Si-OCH₃; 2916 cm^{-1} overton savijajuće iz CH₃; 2930 cm^{-1} C-H istežuća vibracija metoksi vrste vezane za katjon) postojanje metanola u prekursorima čini malo verovatnim, bilo kao slabo adsorbovane vrste bilo kao metoksida^{175,176}.

3.5.3.5 Rendgeno strukturna analiza

Rezultati merenja difrakcijom rendgenskih zraka na prahovima prekursora sintetisanih na temperaturama 37, 60, 90 i 100 °C ispiranih metanolom dati su na slici 45. Zajedno sa njima dati su i redgenogrami prekursora koji su sintetisani na istim temperaturama, a ispirani su vodom.

Difraktogrami serije ispirane metanolom, u svim regionima 2θ nesporno su slični sa difraktogramima svojih parova sintetisanih na istoj temperaturi ispiranih vodom.

Pozicije maksimuma na oko 35° kod prekursora sintetisanih u „metanolskoj“ seriji su slične pozicijama odgovarajućih temperaturskih parova prekursora sintetisanih



Slika 45. Rendgenogrami prekursora ispiranih metanolom i vodom za različite temperature sinteze: odozgo na dole 100, 90, 60 i 37°C ; $n_{\text{Ni}} : n_{\text{Si}} = 0,87$; vremena starenja 0,5h

ispiranjem H_2O . Istina, za prekursore sintetisane na temperaturama 37 i 60°C uočava se blago pomeranje pika najintenzivnije refleksije, ali promena njihove pozicije odgovara tek neznom povećanju međuravanskog rastojanja (za $0,01 \text{ \AA}$) u odnosu na odgovarajuće parove ispirane H_2O . Pikovi su takođe nezatno širi i nešto većeg intenziteta, ali promene su toliko male da je nemoguće izvesti bilo kakav validan zaključak po pitanju faza. Slično je i za odgovarajuća međuravska rastojanja (d) za dva prekursora „metanolske“ serije sintetisanih na nižim temperaturama (37 i 60°C) čije se vrednosti međuravanskih rastojanja razlikuju od d

uzoraka sintetisanih na 90 i 100°C vrlo malo ($2,55 \text{ \AA}$ vs. $2,53 \text{ \AA}$). Ipak, postojanje pikova na oko $60,3 \pm 0,3^\circ$ i u opsegu od $71,2 - 72^\circ$ kao i kod uzoraka ispiranih sa vodom, potvrđuje da je reč o pikovima koji potiču od neuređene filosilikatne strukture.

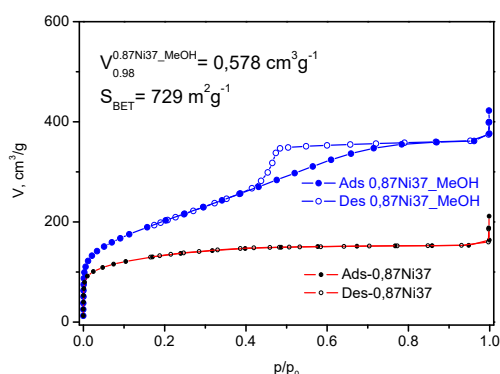
I u regionu $2\theta \leq 30^\circ$ profili difraktograma prekursora sintetisanih ispiranjem metanolom slični su profilima odgovarajućih prekursora sintetisanih na istim temperaturama ispiranih vodom. Uz zadržavanje svih do sada iznetih ograda o (ne)mogućnostima analize difraktograma zbog izrazite nepravilnosti signala, jasne naznake postojanja pika na oko $2\theta = 25,3^\circ$ za $0,87\text{Ni}37_MeOH$ i $0,87\text{Ni}60_MeOH$ nisu sporne. Zato, se za ove prekursore, a na osnovu prethodno navedenih rezultata Buratina i saradnika⁴⁴ može reći da ovo upućuje na prisustvo filosilkata tipa 2:1 izrazito neuređene strukture.

Sve ostalo što bi se o ovim difraktogramima moglo reći bilo bi ponavljanje već rečenog kod opisa prekursora ispiranih vodom jer su obe grupe prekursora sintetisane

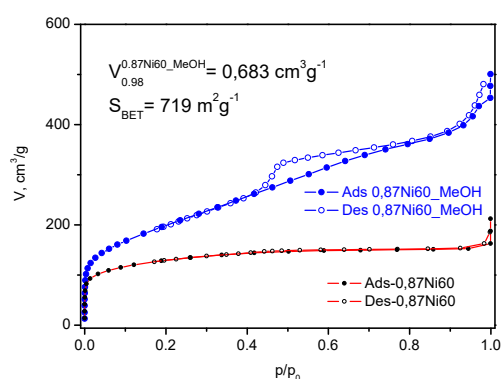
na potpuno isti način. Razlikuju se samo u načinu ispiranja taloga, a to očigledno nije dovoljno da izvrši bilo kakvu prepoznatljivu strukturnu promenu.

3.5.3.6 Fizisorpcija azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

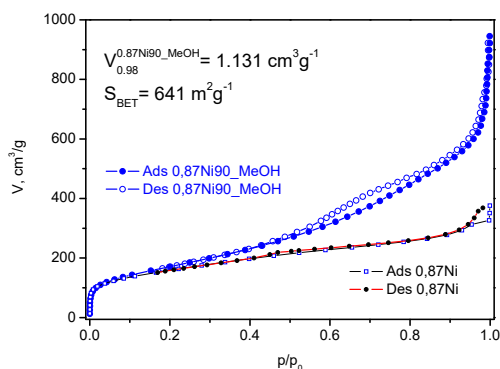
Na slikama 46-49 prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ za četiri prekursora sintetisanih na 37, 60, 90 i 100 $^{\circ}\text{C}$, ispiranih metanolom pri uslovima početnih molskih odnosa Ni : Si = 0,87 i vremena starenja 0,5h.



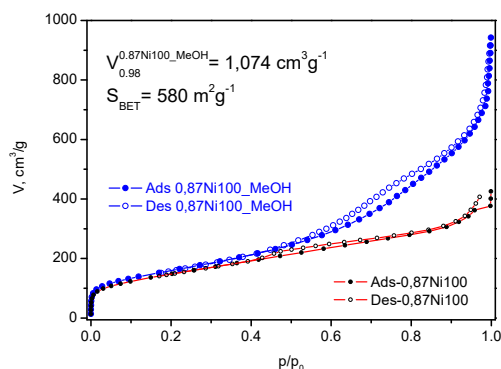
Slika 46. N_2 izoterme prekursora 0,87Ni37 ispiranih metanolom (plavo) i vodom (crveno)



Slika 47. N_2 izoterma prekursora 0,87 Ni60 ispiranih metanolom (plavo) i vodom (crveno)



Slika 48. N_2 izoterme prekursora 0,87Ni90 ispiranih metanolom (plavo) i vodom (crveno)



Slika 49. N_2 izoterme 0,87Ni100 ispiranih metanolom (plavo) i vodom (crveno)

Tabela 9, sadrži vrednosti svih teksturalnih veličina izračunatih na osnovu merenja fizisorpcije N_2 , kao i rezultate merenja stvarne gustine određene helijumskim piknometrom. U svrhu poređenja, u okviru svake pojedinačne slike data je adsorpciono-desorpciona izoterma prekursora sintetisanog na istoj temperaturi ispiranog isključivo vodom (crveno-crno). Numeričke vrednosti veličina teksturalne karakterizacije ovih prekursora nalaze se u tabeli 6.

Tabela 9. Teksturalni parametri na osnovu fizisorpcije N₂ na 77 K i stvarne gustine četiri prekursora sintetisanih na temperaturama 37, 60, 90 i 100 °C ispirana metanolom

Merena veličina	Oznake prekursora			
	0,87Ni37_MeOH	0,87Ni60_MeOH	0,87Ni90_MeOH	0,87Ni100_MeOH
V _{0,98} , cm ³ g ⁻¹	0,578	0,683	1,131	1,074
V _{mez-Ads} , cm ³ g ⁻¹	0,391	0,496	0,982	0,950
V _{mez-Des} , cm ³ g ⁻¹	0,462	0,581	1,070	1,078
V _{mik-DR} , cm ³ g ⁻¹	0,255	0,251	0,221	0,203
S _{BET} , m ² g ⁻¹	729	719	641	580
C _{BET}	105	98	79	84

U okviru serije uzoraka ispiranih metanolom, sličnosti oblika izotermi po dva prekursora sintetisana na nižim temperaturama (0,87Ni37_MeOH i 0,87Ni60_MeOH) i dva prekursora sintetisana na višim temperaturama (0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH), je očigledna. Zapravo, sličnost između izotermi sintetisanih na 90 i 100 °C je toliko velika da se tek pažljivim posmatranjem uočavaju razlike između njih. Obe pripadaju izotermama tipa IV po IUPAC nomenklaturi, obe poseduju histerezisnu petlju kombinovanog tipa, jače izraženu za vrednosti relativnog pritiska u regionu od 0,42 do 0,85. Takođe, obe pokazuju sličnu vrednost relativnog pritiska ($p/p_0 \approx 0,97$) pri kojoj izoterma menja nagib (i adsorpcione i desorpcione grane), uz gotovo vertikalni porast sadržaja pora na koji otpada oko 30 % ukupne zapremine pora.

Posledično, numeričke vrednosti obračunatih teksturalnih parametara prikazanih u tabeli 9 gotovo su identične, a jedina bitna razlika tiče se nešto veće vrednosti S_{BET} i V_{mic-DR} prekursora sintetisanog na 90 °C (oko 10 %). Zato se može reći da su teksturalno ova dva prekursora vrlo slična. I oblik njihovih izotermi i vrednosti u tabeli 6. upućuju na teksturalnu raznovrsnost ova dva prekursora u sva tri regiona pora (mikro, mezo i makro), a od posebnog značaja je zapremina mezopora koje iznosi gotovo 1 cm³/g. Uporedimo li ove vrednosti sa, na primer vrednostima dobijenim za čiste silikagelove sintetisane pomoću rastvora vodenog stakla, azotne i sumporne kiseline^{33,177} (zapremina pora $\leq 0,8$ cm³/g) postaje jasno koliko su ove vrednosti velike, posebno, ako se u obzir uzme činjenica da se u prekursorima nalazi preko 35 % divalentnih katjona (Ni+Mg). Vrednosti mezopora kvalifikuju ova dva prekursora kao glavne kandidate za dalju redukciju u cilju dobijanja katalizatora za hidrogenaciju ulja.

I izoterme uzoraka sintetisanih na 37 i 60 °C su međusobno vrlo slične, ali je njihova sličnost manja nego kod izotermi prekursora sintetisanih na višim temperaturama, što svedoči

o ponešto različitim teksturalnim svojstvima ova dva prekursora. Zaista, iako obe izoterme po svojim karakteristikama pripadaju tipu IV (odnos $V_{mez}/V_{mik} > 1$, postojanje hiterezisne petlje, postojanje platoa u regionu visokih p/p_0), adsorpciona grana izoterme prekursora sintetisanog na 37 °C poseduje plato već na $p/p_0 \approx 0,8$ što odgovara prečnicima pora oko 10 nm. Ovo nije slučaj sa izotermom prekursora 0,87Ni60_MeOH koja i nema horizontalni plato sve do najvećih vrednosti relativnih pritisaka. Takođe, 50 % ukupne zapremine pora 0,87Ni37_MeOH prekursora, nalazi se u regionu $p/p_0 < 0,23$, dok je kod izoterme prekursora 0,87Ni60_MeOH 50 % zapremina na poziciji $p/p_0 < 0,53$. Samo na osnovu ova dva podatka može se reći da uzorak sintetisan na 60 °C ima „mezoporoznija“ svojstva. Zaista, zapremina mezopora, bilo da se one računaju iz adsorpcione ili desorpcione grane, pokazuju da uzorak sintetisan na 60 °C ima oko 25% veću zapreminu mezopora. Konačno, razlike se vide i u profilima histerezisa, mada su one nešto suptilnije. Izoterma prekursora sintetisanog na 37 °C ima trougaoni oblik histerezisa (referisan od strane IUPAC kao tip H2) koji se povezuje sa egzistencijom složenog sistema pora oblika bočica za mastilo ili neuniformnih pora povezanih užim kanalima, široke distribucije prečnika, uvek u okviru neke gornje granične vrednosti. Kod izoterme prekursora 0,87Ni60_MeOH histerezisna petlja egzistira u čitavom regionu prostora do 0,42 kada i inače dolazi do kolapsa kondenzata N₂ nezavisno od materijala, na temperaturi od 77 K. Uprkos gore navedenim razlikama, nesporna je činjenica da ova dva materijala imaju bezmalo istu vrednost zapremine mikropora, kao i specifične površine, dok se razlika pre svega tiče mezoporoznog regiona, a posebno prečnika većih od 10 nm.

U odnosu na prekursore ispirane isključivo vodom, prekursori dobijeni sintezom uz ispiranje metanolom, ispoljavaju porast svih teksturalnih parametara za ma koju od četiri izabrane temperature sinteze. Ovo se jasno vidi već prostim poređenjem izotermi na slikama 46-49. Iako je već ovo samo po sebi dovoljno ubedljivo, numerički podaci (tabela 9 i tabela 6) su još eksplicitniji. Na primer dva prekursora sintetisana na nižim temperaturama ispirana isključivo vodom, su tipični mikroporozni materijali (izoterma tipa I), praktično bez mezopora (oko 0,05 cm³/g). Ispiranjem metanolom zapremina mezopora ova dva prekursora povećava se između 7,8 i 9,5 puta, a raste i zapremina mikropora (V_{mik-DR}) za oko 35 %. Istovremeno i S_{BET} raste za oko 50% (zapravo apsolutna vrednost porasta specifičnih površina je bezmalo ista 247 m²/g za uzorak sintetisan na 37 °C i 250 m²/g za uzorak sintetisan na 60 °C). Na osnovu neujednačene promene porasta dva teksturalna parametra, zapremine

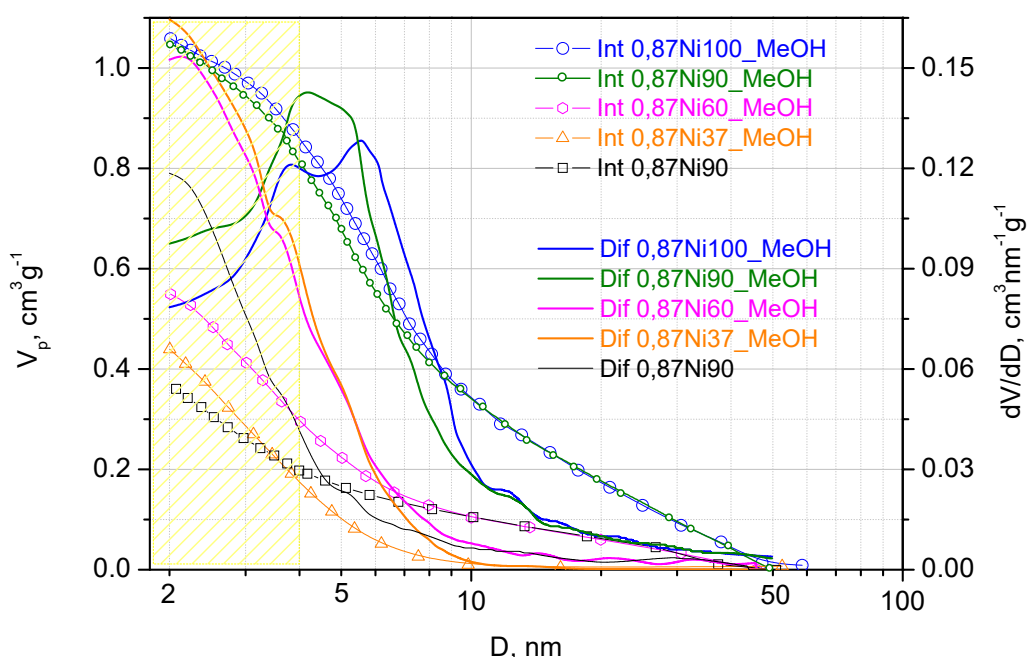
mikropora ($\Delta V_{\text{mik-DR}} \approx +35\%$) i specifične površine ($\Delta S_{\text{BET}} \approx +52\%$), jasno je da ispiranje metanolom povećava specifičnu površinu kroz mehanizam porasta sadržaja najmanjih merljivih mikropora (ultra mikropora $D < 0,7\text{nm}$) koje imaju najveći uticaj na površinu i istovremeno kroz porast sadržaja mezopora.

Može se istaći da se postupkom ispiranja prekursora metanolom sintetisanog na $37\text{ }^\circ\text{C}$ dobija materijal veće specifične površine (oko $730\text{ m}^2/\text{g}$) od svih ostalih prekursora, premda ni S_{BET} prekursora 0,87Ni60_MeOH za ovim vrednostima ne zaostaje mnogo, tek $10\text{ m}^2/\text{g}$ (manje od $1,4\%$). Ipak, imajući na umu da je 50% ukupne specifične zapremine prekursora 0,87Ni37_MeOH u regionu p/p_0 ispod $0,23$ ($D_{\text{pora}} \approx 2,4\text{ nm}$) malo je verovatno da će njegova velika specifična površina biti dostupna molekulima triacilglicerola, što nije povoljan ishod sa stanovišta željenih svojstava katalizatora za hidrogenizaciju ulja. Ovo ne znači da prekursor 0,87Ni37_MeOH *a priori* treba da bude odbačen, jer su sasvim moguće promene teksture tokom faze redukcije. Čak i ukoliko bi redukcija uzrokovala promenu teksturalnih parametara u neželjenom smeru, ovo svakako ne znači da ovaj materijal ne bi mogao imati primenu u heterogenoj katalizi gde bi svi reaktanti bili mali gasoviti molekuli npr. u reakciji reforminga metana¹⁷⁸ pomoću CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$).

S druge strane prekursor 0,87Ni60_MeOH, koji preko 50% zapremine pora ima u regionu prečnika pora većih od $3,5\text{ nm}$ i još važnije, više od $0,33\text{ cm}^3/\text{g}$ zapremine pora koja se nalazi iznad ovih prečnika, mogao bi biti kandidat za dobijanje katalizatora za hidrogenizaciju ulja. Ne treba zaboraviti da su njegove teksturalne karakteristike superiorne u odnosu na uzorak 0,87Ni90 koji je na osnovu preliminarnih rezultata izabran kao osnovni prekursor za modifikaciju i buduće dizajniranje. Ključ moguće upotrebe i ovih prekursora biće merenje i razumevanje promena koje se dešavaju tokom redukcije.

Sa stanovišta teksture, prekursori sintetisani na 90 i $100\text{ }^\circ\text{C}$ ispirani metanolom izvrsni su kandidati za dobijanje aktivnog katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja. Iako je porast specifične zapremine mikropora i specifične površine za oba prekursora tek oko 10% u odnosu na prekursor ispirane vodom, vrednosti zapremina mezopora i ukupne zapremine pora rastu dva puta i dostižu vrednosti iznad $0,9\text{ cm}^3/\text{g}$, odnosno $1,0\text{ cm}^3/\text{g}$. Činjenica da je modifikacija najznačajnija u domenu relativnih pritisaka koji odgovaraju mezoporama većim od 4 nm , (a na osnovu rezultata prikazanih adsorpcionih izoterma za ova dva uzorka), jasno pokazuje njihov potencijal za upotrebu u cilju dobijanja katalizatora koji bi se koristio u hidrogenizaciji velikih molekula kao što su triacilgliceroli.

Iako je uticaj ispiranja metanolom vidljiv, u pokušaju vizuelizacije ovog uticaja u regionu koji je od posebnog interesa kod realizacije katalizatora za hidrogenizaciju ulja (tj. u mezoporozni region), na slici 50 predstavljene su integralne i diferencijalne krive promene sadržaja mezopora za sva četiri prekursora ispirana metanolom. Sve integralne krive date su sa odgovarajućim tačkama merenja preuzetih iz desorpcionih krivih. U cilju povećanja preglednosti, tačke krive prekursora 0,87Ni90_MeOH predstavljene su simbolima nešto manjih dimenzija kako bi se razlikovale od simbola izoterme 0,87Ni100_MeOH sa kojima imaju veliki stepen preklapanja. U svrhu poređenja sa krivima prekursora sintetisanih ispiranjem metanolom data je i integralna kriva i kriva raspodele pora za uzorke sintetisane na 90 °C ispirane vodom (0,87Ni90). Kod izračunavanja svih raspodela pora korišten je BJH model, a kao standardna izoterma ponovo je korištena izoterma Bhambhani i autora¹¹⁷ za hidratizane silikate.



Slika 50. Integralne krive mezopora (prefiks Int) i njihove raspodele (prefiks Dif) pet prekursora: četiri prekursora ispirana metanolom sintetisana na 37, 60, 90 i 100 °C i jednog ispiranog vodom sintetisana na 90 °C (0,87Ni90).

Na grafiku je šrafiranjem izdvojen region ispod 4 nm iz dva razoga. Prvi se tiče činjenice da su izračunavanja podatka iz desorpcionih grana, pa prema tome i postojanje eventualnih pikova u desorpciji u ovom regionu u regionu od 3,4 do 3,8 nm, treba uzeti sa rezervom jer najverovatnije potiču od kolapsa meniska u strukturi pora materijala, a ne samih pora. Naznake ovih pikova postoje kod svih diferencijalnih krivih, a

najprepoznatljiviji je na krivoj Dif 0,87Ni100_MeOH. Drugi razlog je mnogo važniji i tiče se doprinosa regiona ispod 4 nm pri hidrogenizaciji velikih molekula (kakav je triacil glicerol) gde unutar difuziona ograničenja postoje kao značajan inhibitori faktor aktivnosti katalizatora sve do ovih prečnika^{52,179}.

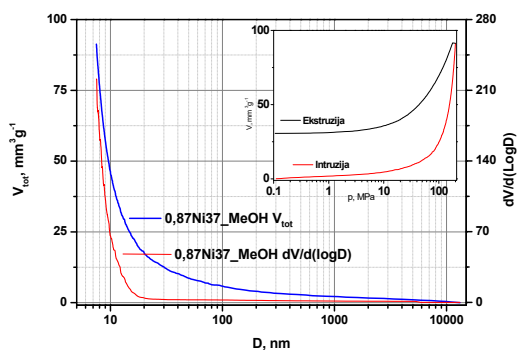
Integralne krive mezopora dva prekursora sintetisanih na 90 i 100 °C ispiranih metanolom ne samo da su bezmalo identične, već je i sadržaj njihovih mezopora veći od 4 nm sličan i iznosi oko 80% ukupne zapremine mezopora. Ukupna vrednost ove klase mezopora je zaista velika i iznosi oko 0,8 cm³.

Kod uzoraka sintetisanih na 37 i 60 °C pored činjenice da je ukupna zapremina mezopora značano manja, uočljivo je da se polovina njihove zapremine nalazi baš u regionu od 2 do 4 nm, pa su kao takve katalitički najverovatnije beskorisne za hidrogenizaciju ulja. S tim u vezi, ukoliko bi se kao jedini parametar u oceni potencijalno interesantnih katalizatora za hidrogenizaciju ulja koristila tekstura prekursora, uzorak sintetisan na 60 °C ispiran metanolom predstavljao bi boljeg kandidata od prekursora sintetisanog na 90 °C ispiranog vodom, jer je sadržaj zapremine pora većih od 4nm veća kod prekursora 0,87Ni90_MeOH. Da li je bolja tekstura dovoljna za dobijanje aktivnijeg katalizatora pokazaće tek katalitički testovi.

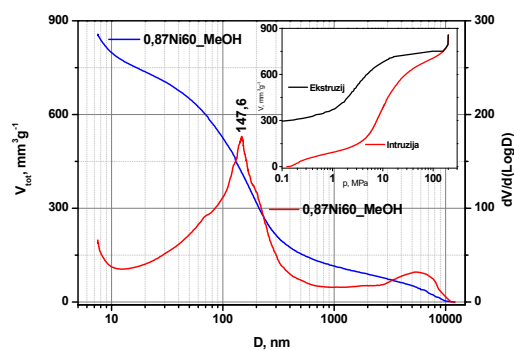
Teksturalna karakterizacija prekursora ispiranih metanolom bila bi nepotpuna, kada u obzir ne bi bile uzete i pore veće od 50 nm, iako one imaju (pri odgovarajućem mešanju) relativno mali uticaj na aktivnost katalizatora. Ipak, sa stanovišta razumevanja procesa sinteze prekursora i uticaja metanola kao sredstva za ispiranje u primenjenom postupku sinteze, neophodno je izvršiti i porozimetrijska merenja živom. Tim pre, jer je u regionu iznad 50 nm obe N₂ izoterme prekursora sintetisanih na višim temperaturama pokazuju značajan, vertikalni rast, što može biti ili znak velike eksterne površine i/ili indikacija velikog sadržaja makropora. Dodamo li ovome opažanje o naizgled zaista neobično maloj nasipnoj gustini ova dva prekursora izneto ranije (komadići od nekoliko cm³ imaju masu manju od sto miligrama), neophodnost Hg porozimetrijskih merenja nameću se kao imperativ.

3.5.3.7 Hg porozimetrija

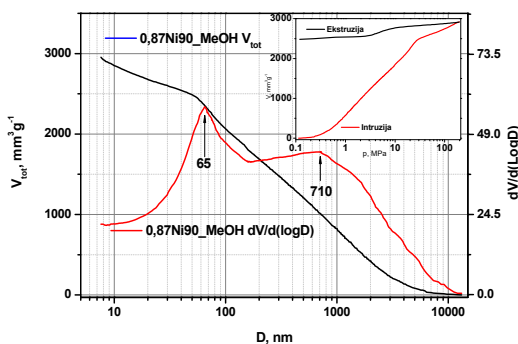
Rezultati Hg-porozimetrijskih merenja četiri prekursora sintetisanih na 37, 60, 90 i 100 °C ispiranih metanolom prikazani su na slikama 51-54 i tabeli 10.



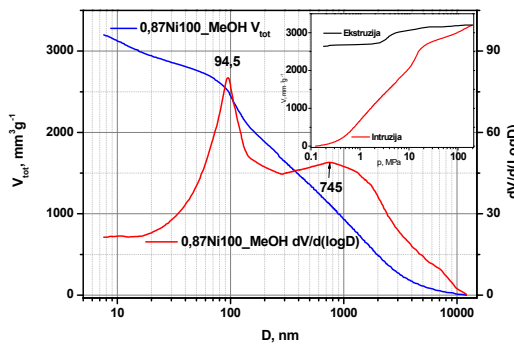
Slika 51. Specificna zapremina utisnute Hg i raspodela u funkciji precnika za prekursor 0,87Ni37_MeOH; Detalj intruziona-ekstruziona kriva



Slika 52. Specificna zapremina utisnute Hg i raspodela u funkciji precnika za prekursor 0,87Ni60_MeOH; Detalj intruziona-ekstruziona kriva



Slika 53. Specificna zapremina utisnute Hg i raspodela u funkciji precnika za prekursor 0,87Ni90_MeOH; Detalj intruziona-ekstruziona kriva



Slika 54. Specificna zapremina utisnute Hg i raspodela u funkciji precnika za prekursor 0,87Ni100_MeOH; Detalj intruziona-ekstruziona kriva

Odmah se primećuje izostanak maksimuma na krivoj raspodele pora za uzorak sintetisan na najnižoj temperaturi (0,87Ni37_MeOH). Kod ovog uzorka nešto više od polovine ukupne zapremine utisnute žive nalazi se u regionu pora manjih od 10 nm (preciznije između 7,5 i 10 nm) pri čemu je ova zapremina veoma mala (manja od 0,1 cm³/g), a takva je i odgovarajuća specifična površina (32 m²/g). Stalno rastuća kriva intruzije, sa strmim usponom pri završetku (mali prečnici), svedoči o verovatnom postojanju sistema pora ispod granice merenja metode. Već nakon SEM mikrografija bila je postavljena hipoteza o postojanju ovakvog sistema pora, a ona je prilično ubedljivo dokazana merenjima N₂ fizisorpcije. Sada se, na osnovu N₂ i Hg merenja može zaokružiti opisivanje teksturalne karakterizacije ovog prekursora tvrdnjom da se najveći deo mezopora nalazi u regionu od 2 do 10 nm, a da je zapremina pora većih od 10 nm (ne samo mezopora) gotovo beznačajna. Ipak, ne treba izostaviti činjenicu da je doprinos ispiranja metanolom, iako mali u apsolutnom iznosu, a na osnovu poređenja sa

teksturalnim parametrima prekursora 0,87Ni37 koji je ispiran samo vodom, jasno vidljiv. Zapremina utisnute žive veća je 10 puta, a bulk gustina ($\rho_{\text{Hg-pik}}$ određena Hg pikonometrom) i prividna gustina određena Hg porozimetrijom ($\rho_{\text{Hg-prz}}$) su znatno manje, što govori o porastu poroznosti, na velikih 11,2 % u odnosu na 0,87Ni37 čija poroznost jedva i da postoji (1,5 %).

Ovim je pokazano da se ispiranjem utiče i na sistem mikropora i na sistem mezopora, a da se taj uticaj smanjuje sa porastom prečnika pora. Zato kod ovog prekursora makropora gotovo da nema ($< 9 \text{ mm}^3/\text{g}$) i one zauzimaju manje od 1,5% ukupne zapremine svih pora (uključujući i rezultate merenja fizisorpcije).

Nasuprot prekursoru 0,87Ni37_MeOH, prekursor 0,87Ni60_MeOH, pokazuje maksimum na krivoj raspodele, i još važnije ima vrednosti utisnute žive od preko $0,87 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ovo je približno 27 puta veća zapremina u odnosu na zapreminu uzorka sintetisanog na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ispiranog vodom. Zapremina pora određena na ovaj način veća je od zapremine određene N_2 fizisorpcijom, iako se zna da značajan deo pora koje se mogu meriti fizisorpcijom nije dostupan živi pri intruziji (a taj sadržaj nije mali i iznosi bar $0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$ tj. zbir zapremina V_{mic} i $V_{\text{mez}} < 7,5 \text{ nm}$). Ovo dalje znači da je sadržaj živi nedostupnih pora kompenzovan prisustvom pora u regionu koje N_2 ne može da meri, a u koje Hg može da uđe. Dokaz tome je i činjenica da je vrednost $\rho_{\text{Hg-pik}}$ prekursora 0,87Ni60_MeOH bitno manja u odnosu na $\rho_{\text{Hg-pik}}$ prekursora 0,87Ni60 ispiranog isključivo vodom i iznosi tek $1/3$ njegove vrednosti. Značajan doprinos, dakle leži i u porama prečnika većih od 100 nm čija zapremina i iznosi preko $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Iako bar jedan deo poroznosti interčestičnog porekla (tj. utiskivanja žive u međučestični prostor, što se jasno vidi kroz bimodalni oblik intruziono-ekstruzione krive i značajan stepen zaostajanja žive nakon ekstruzionog ciklusa), pa se u užem smislu ne može smatrati delom stabilnog sistema pora i dalje je sadržaj mezo i makropora mnogo puta veći nego kod odgovarajućeg prekursora ispiranog samo vodom. Dakle, za razliku od prekursora koji je sintetisan na $37 \text{ }^\circ\text{C}$ i ispiran metanolom, gde uticaj ispiranja metanolom opada sa porastom prečnika pora, ovde to nije slučaj. Može se reći da ispiranje metanolom ovde deluje i u regionu mikropora (rezultati N_2 fizisorpcionih merenja) i u regionu mezopora (N_2 merenja i Hg merenja) i u regionu makropora (Hg merenja). Konačan rezultat ispiranja metanolom je višestruko uvećanje zapremine u sva tri regiona. Ovakav zaključak o razlici delovanja metanola na

prekursore 0,87Ni37 i 0,87Ni60 navodi na zaključak da metanol utiče na sistem pora samo ako taj sistem pora postoji, dok ne može usloviti njihovo stvaranje.

Zanimljivo je primetiti da su vrednosti gustina određenih porozimetrijski za uzorke ispirane metanolom sintetisane na temperaturi 37 i 60 °C jednake, što govori o fizičkoj jednakosti prostora nedostupnog živi prilikom intruzionog procesa kod ova dva uzorka, ali ne i o sadržaju pora u tom prostoru. Rezultati poređenja gustina određenih Hg porozimetrijom i He piknometrijom podvlače nemogućnost ulaska žive u prečnike manjih pora, upućujući na to da je stvarna poroznost prekursora veća od merene. Ipak, stepen modifikacije metanolom vidi se i na osnovu vrednosti poroznosti određene isključivo živom koja iznosi bezmalo 55 %, što je 9,3 puta više u odnosu na prekursor sintetisan na istoj temperaturi ispiran vodom.

Iako je ispiranje metanolom rađeno sa idejom povećanja poroznosti, za poslednja dva prekursora nije bilo sasvim jasno šta se može očekivati od rezultata Hg porozimetrijskih merenja, tim pre što su poroznosti uzoraka sintetisanih na 90 i 100 °C ispiranih vodom već bile velike (posebno uzorka 0,87Ni100 66,3 %), dok su vrednosti njihovih prividnih gustina ($\rho_{\text{Hg-pik}}$) značajno manje od 1 cm³/g. Zato su prva merenja ovih uzoraka predstavljala prilično veliko iznenađenje. Reč je o tome da, konstrukcija uređaja koji je korišćen za Hg porozimetrijska merenja omogućava registraciju ukupne zapremine pora nominalno do 400 mm³, a stvarno oko 380 mm³, što je zapravo merljivi deo zapremine kapilare držača uzorka (pikonometar).

Tabela 10. Rezultati merenja živinom porozimetrijom za prekursore sintetisane na četiri različite temperature ispiranih MeOH

Merena veličina	Oznaka prekursora			
	0,87Ni37_MeOH	0,87Ni60_MeOH	0,87Ni90_MeOH	0,87Ni100_MeOH
^a V _{tot} , mm ³ g ⁻¹	91,3	857	2938	3200
^b S _{Hg} , m ² g ⁻¹	32,0	73,0	186	170
^c D _{max} , nm	8,1	148	65,6	94,5
^e ρ _{Hg-prz} , g cm ³	1,38	1,38	1,37	1,22
^f ρ _{Hg-pik} , g cm ³	1,22	0,63	0,27	0,25
^g ρ _{Hg} , g cm ³	2,86	2,88	2,91	2,95
Poroznost, %	11,2	54,3	80,3	79,5

^aV_{tot} Specifična zapremina pora; ^bS_{Hg} Specifična površina; ^cD_{max} Dominantni prečnik pora;
^eρ_{Hg-prz} porozimetrijska gustina za maksimalni intruzioni pritisak; ^fρ_{Hg-pik} Hg piknometrijska gustina

Registrovana vrednost utisnute žive uvek je funkcija mase uzorka i poroznosti. Zato se kod uzoraka male poroznosti koristi velika masa uzorka i obratno, kod uzoraka velike

poroznosti koriste se male mase uzoraka. U svim merenjima korišten je minimalan broj komadića uzorka (najbolje jedan ili dva) ako je to moguće. Upotreba komadića predupređuje moguće greške koje se često javljaju pri merenju prahova, a koji mogu proizaći iz nekompletnog punjenja držača uzorka živom. Na osnovu prethodnih iskustava za uzorke koje imaju vrednosti specifične zapremine pora $\geq 0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ određene N_2 merenjima, utvrđeno je da masa uzorka za Hg porozimetrijska merenja ne sme da pređe 200 mg. U suprotnom, vrednost utisnute žive prevazilazila bi merni opseg instrumenta. Očekujući nešto veću poroznost, a predostrožnosti radi, masa prekursora 0,87Ni90_MeOH korištena za prvo merenje bila je oko 150 mg. Uprkos ovakvom pristupu proces merenja nije okončan uspešno jer je zapremina utisnute žive prelazila 400 mm^3 , i instrument je automatski prestajao sa prikupljanjem podataka. Ovo je bio jasan indikator izuzetno visoke poroznosti prekursora 0,87Ni90_MeOH. U novom pokušaju je odvaga prekursora za analizu smanjena, a uspešno merenje izvršeno je tek sa masom koje su bile $\approx 100 \text{ mg}$. Slična masa korišćena je pri porozmeriji prekursora 0,87Ni100_MeOH.

Oblik intruziono - ekstruzionih krivih ova dva prekursora je veoma specifičan i jedinstven u odnosu na Hg krive svih ostalih prekursora prikazanih u ovoj disertaciji. Vrednosti zapremine utisnute žive izuzetno su velike, a u literaturi za sinteze filosilikata nisu pronađeni podaci ovako visokih vrednosti zapremina pora, nezavisno od postupka sinteze ili njihove naknadne modifikacije. Nešto veću vrednost V_{tot} , za oko 9 % , pokazuje prekursor 0,87Ni100_MeOH (sintetisan na višoj temperaturi). Vrednosti specifičnih površina, međutim, odnose se drugačije, tj. prekursor sintetisan na $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ima veću S_{Hg} . Pozicija D_{max} prilično se razlikuje i veća je kod uzorka sintetisanog na $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Vrednosti poroznosti su izuzetno velike i iznose oko 80 % za oba uzorka.

Složen oblik intruzione krive materijala nije neuobičajen u literaturi i svedoči o složenim teksturalnim svojstvima ispitivanog materijala. Ipak, kombinacija izuzetno velike vrednosti intruzione zapremine (čak $3,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ za uzorak 0,87Ni90_MeOH) i oblika ekstruzionog segmenta obe krive (bezmalo horizontalni za pritiske do vrednosti oko 320 bara za prekursor sintetisan na $100 \text{ }^\circ\text{C}$ i oko 100 bara za prekursor sintetisan na $90 \text{ }^\circ\text{C}$) čine rezultat merenja toliko osobenim da u literaturi nije bilo moguće naći krivu sličnih oblika za ovako velike vrednosti specifične zapremine utisnute žive.

Iako analiza uzroka ovako visokih vrednosti V_{tot} za prekursore 0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH nisu tema ove disertacije ipak će biti rečeno da uočeni oblik intruziono-ekstruzionih krivih upućuje na nekoliko mogućih uzroka: doprinos pora oblika bočica za mastilo¹⁸⁰⁻¹⁸¹ izmenu ugla kvašenja žive¹⁸²⁻¹⁸⁵ u ekstruziji u odnosu na ugao kvašenja u intruziji i moguću kompresibilnost uzoraka.

Bilo kako bilo, ova dva prekursora po svojim teksturalnim karakteristikama mnogo više odgovaraju metal oksidnim aerogelovima, nego filosilikatima. Na primer, specifične zapremine pora veće su od aerogelova na bazi hrom-oksida ($3,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ vs $2,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ za najbolji uzorak aerogela¹⁸⁶). Isti autori¹⁸⁷, za prvi ikad dobijeni aerogel na bazi nikla (epoksidnim postupkom nakon čega je primenjeno natkritično sušenje) navode vrednosti bulk gustina od $0,098 \text{ g}/\text{cm}^3$ dobijene izračunavanjem geometrijske zapremine. Ova vrednost je manja od bulk gustine dobijene piknometrijski za dva prekursora, ali se vrednosti približavaju kada se za obračunavanje poroznosti prekursora uzme stvarna gustina određena He piknometrom (dakle kada se uračunaju pore nedostupne živi). U tom slučaju proznost oba prekursora iznosi oko 91%.

3.5.4 Temperaturno programirana redukcija prekursora (TPR)

3.5.4.1 TPR prekursora različitih molskih odnosa Ni : Si

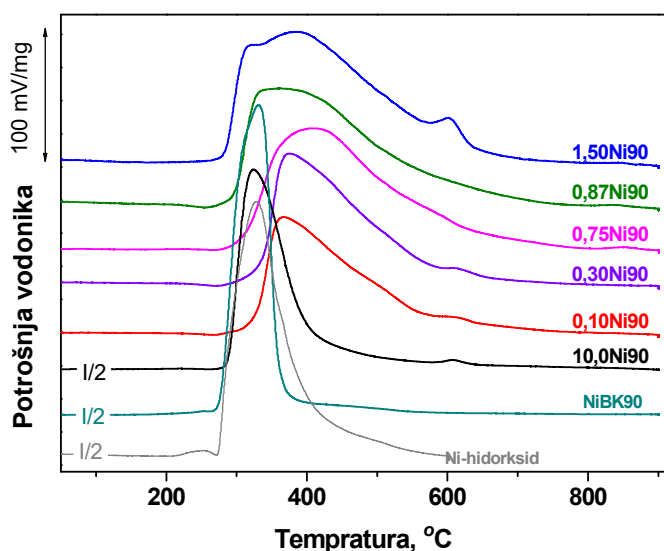
Temperaturno programirana redukcija (TPR) omogućava identifikovanje temperaturnog opsega u kome se ostvaruje redukcija nekog materijala. Na osnovu TPR profila moguća je i procena prisustva različitih reducibilnih vrsta ili faza prekursora¹⁸⁸. Detaljnije opisivanje ovih faza na osnovu TPR profila podrazumeva (a) poznavanje proizvoda mogućih hemijskih reakcija tokom sinteze i same redukcije i/ili (b) posedovanje informacije o vrstama i/ili fazama dobijenih na osnovu prethodnih karakterizacija. Različita reducibilnost među vrstama uočava se kroz različite oblike ukupnog TPR profila, a sadržaj tih vrsta uslovljavaće njihove doprinose TPR profilu, (a slično je i sa različitim fazama jedne vrste). Kad je sastav faza ispitivanog materijala kvalitativno poznat, moguće je TPR merenjima i semkvantitativno¹⁸⁹, a u nekim slučajevima i kvantitativno¹⁹⁰, odrediti udeo tih reducibilnih vrsta. Tamo gde sastav nije izvesno poznat uobičajeno je da se faze, na osnovu temperaturnog opsega u kojima se redukuju, imenuju kao lako i teško reducibilne^{192,193}.

Posebno značajnu informaciju TPR merenja predstavlja stepen reducibilnosti, tj odnos dela redukovane faze u ukupnoj, potencijalno reducibilnoj vrsti ili fazi.

Reducibilnost se uvek referiše uz parametre redukcije (brzinu grejanja, maksimalnu temperaturu, vreme zadržavanja na maksimalnoj temperaturi, sastav i protok redukcionog gasa itd). U cilju selekcije prekursora kao mogućih kandidata za dalju upotrebu, kao katalizatora, izvršena su TPR merenja svih sintetisanih prekursora.

Na slici 55 prikazani su TPR profili serije šest prekursora dobijenih sintezama sa različitim nominalnim molskim odnosima Ni:Si za vreme starenja od 0,5 h. Na ordinati se nalazi vrednost signala sa detektora koji meri termalnu provodljivost gasova (TCD) izražen po jedinici mase prekursora. Ovaj signal odgovara utrošku vodonika tokom redukcije po jedinici mase prekursora, izražene u mV/mg, (zbog čega bi bilo ispravnije ordinatu grafika 55 imenovati kao specifična potrošnja vodonika). Ovako izražen signal moguće je jednostavno konvertovati u signal apsolutne potrošnje vodonika na osnovu kalibracije instrumenta standardnim NiO uzorkom¹⁹⁴, a čiji je sastav određen nekim analitičkim postupkom (npr. dimetilglioksim metodom). Ovo dalje omogućava određivanje stepena redukcije tj. reducibilnost prekursora, a u slučaju potpune reducibilnosti za dati mereni opseg temperatura, ocenu tačnosti postupka merenja.

TPR profili svih prekursora prikazani na slici 55 su asimetrični sa visokotemperaturske strane, (eng. *peak tailing*). U TPR merenjima kod kojih je ispunjen Monti-Bejker uslov, ovakvi signali su indikacija nejednakog sastava analiziranog



Slika 55. TPR profil baznog nikel karbonata, nikel hidroksida sintetisanih na 90° i šest prekursora različitih početnih molskih odnosa Ni : Si za vreme starenja 0,5h

materijala, tj. prisustvo bar dve, a najčešće više faza prisutnih u uzorku od kojih je jedna teško reducibilna. Zato se može reći da TPR profili prekursora jasno upućuju na složen sastav prekursora uz postojanje visokotemperaturske faze. Takođe, može se zaključiti da su svi prekursori kompletno redukovani za dati temperaturni opseg, jer se signali svih merenja do 900 °C vraćaju na vrednost bazne linije.

Dodatno, izvršena su preračunavanja svih površina ispod TPR profila po jedinici mase

Ni. Utvrđeno je da odstupanje površine ma kog profila od srednje vrednosti površine svih profila, manje od 1,5 % što takođe ide u prilog tvrdnji da je redukcija potpuna (u protivnom površine po jedinici mase Ni bi se razlikovale).

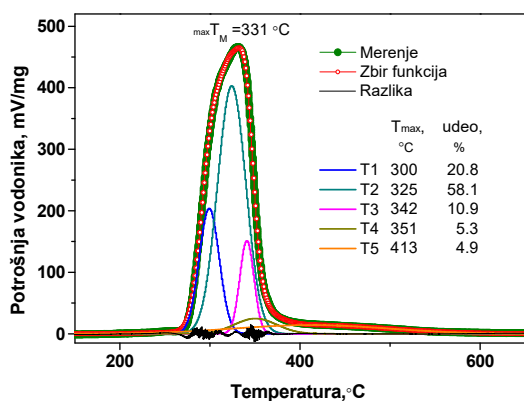
Iako cilj teze nije bilo tumačenje procesa taloženja baznog nikl karbonata, njegovo prisustvo u prekursorima kao i želja za razumevanjem procesa formiranja prekursora uzrokovao je potrebu da se zajedno sa TPR profilima prekursora na slici 55 prikažu i TPR profili nikl baznog karbonata sintetisanog na 90 °C (NiBK90) i uzorka koji je nominalno nazvan Ni-hidroksid (Ni-Hidr90). Uzorak Ni-Hidr90 dobijen je u postupku sinteze idetične sintezi NiBK90, ali je kao taložni agens korišćen NaOH. Kalcimetrijskim merenjem je utvrđeno da sadržaj karbonata u ovom uzorku iznosi svega 2,8 % što znači da se zbog postupka sinteze 3,75 % nikla (od 62,6 %) prisutnog u Ni-Hidr90 nalazi u formi nikl karbonata. Zato ovu oznaku treba razumeti kao indicaciju da je odnos $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$ značajno veći nego kod NiBK90, odnosno da u ovom uzorku hidroksid predstavlja dominantnu vrstu. Da bi se svi TPR signali svih merenja prikazali na jednoj slici, stvarna vrednost signala uzorka NiBK90, Ni-Hidr90 i prekursora 10,0Ni90 dvostruko je umanjena, što je na grafiku slike 55. označeno 1/2.

Poređenjem signala uzoraka NiBK90 i Ni-Hidr90 uočava se razlika u oblicima profila, pre svega u postojanju pojačanog tailing-a na visokotemperaturskoj strani pika za uzorak Ni-Hidr90. Treba znati da oblik profila ne zavisi isključivo od vrsta prisutnih u uzorcima, već i od njihovog rasporeda po dubini u zrnima (stratifikacija faza), zatim od vrsta koje nastaju u toku procesa redukcije, kao i od dimenzija zrna neredukovanih i redukovanih vrsta i njihove poroznosti, pa prema tome i od dostupnosti površine koja se redukuje. Ovi uticaji se u literaturi najčešće dele u dve grupe i referišu kao (a) hemijski i (b) transportni fenomeni¹⁸⁸. Za oba uzorka, nakon potpunog odsustva redukcije za temperature do ≈ 250 °C, redukcija započinje naglim skokom signala što svedoči o njenoj velikoj brzini. Ovakvo ponašanje predviđaju oba teorijska modela koji opisuju proces redukcije: i nukleacioni model (eng. *Nucleaction Model*) i model sažimajuće sfere (eng. *Contracting Sphere Model*). Veliki nagib profila signala, (čemu odgovara velika brzina redukcije), ukazuje da je u jednom delu proces redukcije najverovatnije autokatalisan atomskim vodonikom prisutnom na novoformiranoj površini Ni^0 . Ovaj vodonik nastaje dobro poznatim disocijativnim mehanizmom $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_{\text{ads}}$. Autokatalisana

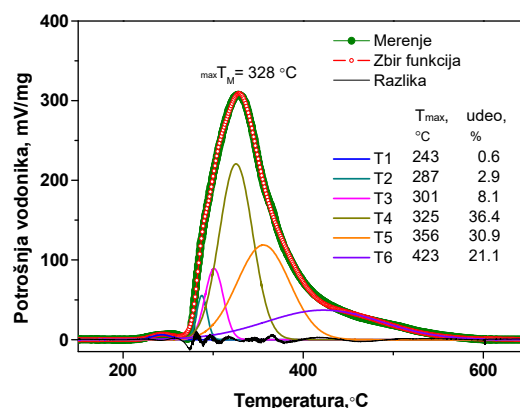
redukcija je fenomen koji je dokumentovan kod NiO još 1954. godine¹⁹⁵, (značajno pre uvođenja TPR tehnike u upotrebu), pa je i ovde vrlo verovatan.

Sličnosti i razlike između ova dva uzorka još su uočljivije ako se pogledaju slike 56 i 57. Na slikama su prikazani originalni i dekonvolucije originalnih TPR profila dobijenih pomoću programskog paketa MagicPlot Pro kombinacijom samo Gausovih funkcija.

Na svakom grafiku se, osim originalnih TPR profila dobijenih merenjem (označeni na slikama sa „Merenje“) nalaze i vrednosti temperatura kojima odgovaraju maksimalne potrošnje vodonika na tim profilima (označene $\max T_M$). Takođe, na graficima se nalaze i pojedinačne krive koje fituju originalni TPR profil, kao i profil dobijen zbirom svih pojedinačnih krivih (označen sa „Zbir funkcija“). Razlika između merenog i fitovanog TPR profila predstavljena je posebnom krivom (označeno sa „Razlika“). Krive dobijene fitovanjem označene su T_i , (i je broj krive) imaju i odgovarajući par podataka: maksimalnu vrednost temperature stepenima $^{\circ}\text{C}$ i doprinos površine te krive ukupnoj površini ispod krive dobijene fitovanjem. Isti postupak fitovanja i označavanja primenjen je i kasnije, pri analizi profila dobijenih redukcijom prekursora, a dodatno, vrednosti maksimuma temperatura pojedinačnih krivih dobijenih fitovanjem i njihovi udeli u površini celog profila dati su sumarno u tabeli 11.



Slika 56. TPR profili NiBK90



Slika 57. TPR profili Ni-Hidr90

Za fitovanje rezultata NiBK90 bilo je nepohodno 5 funkcija, a pri fitovanju signala uzorak Ni-Hidr90 dodata još jedna kriva sa maksimumom na 243°C , kako bi se proverio doprinos ovog dela ukupnoj površini ispod krive redukcije. Pokazalo se da ovaj doprinos iznosi svega 0,6 % i kao takav nema uticaj na sveukupnu sliku TPR

profila ovog uzorka. Ipak, zbog predefinisano g uslova fitovanja po kome se svaki doprinos iznad 0,5 % uzima u obzir, fitovanje Ni-Hidr90 je urađeno sa 6 funkcija.

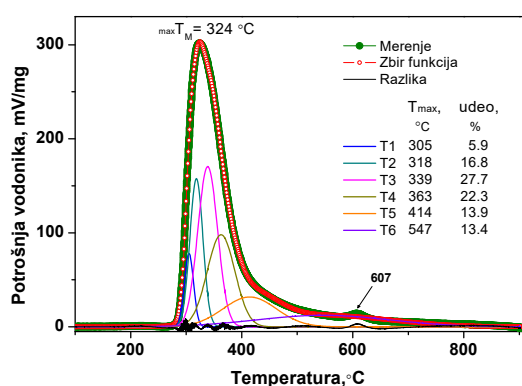
Iako su temperature maksimalne potrošnje vodonika kod oba uzorka slične (331 °C i 327 °C), razlike TPR profila su očigledne. Deo površina ispod eksperimentalne TPR krive do neke temperature u odnosu na ukupnu površinu je mera reducibilnosti uzorka do te temperature. Ta veličina je za NiBK90 do 300 °C gotovo 40 % veća nego za Ni-Hidr90 do 301 °C. Ipak, na ovaj način se ne vidi doprinos vrsta identifikovanih kroz postupak fitovanja. U regionu intenzivne redukcije promena površine je vrlo velika i tada je izbor temperature poređenja kritičan. Obično se bira maksimalna temperatura neke od krivih dobijenih dekonvolucijom. Izračunavanje ukupnog doprinosa je vršeno tako što se na sumu svih krivih koje su potpuno pozicionirane do T_{max} (ako ih ima), doda polovina površine krive koja sadrži T_{max} , kao i svi delovi površina svih krivih koji do T_{max} nisu dostigli maksimume. Na primer u slučaju NiBK90 izabrano T_{max} iznosi 300 °C, do ove temperature nema potpuno definisanih krivih, kriva T1 doprinosi do 300 °C sa 10,4 % (polovina od 20,8 %), a kriva T2 koja nije dostigla maksimum doprinosi sa 3,8 % (6,6 % ukupne površine krive T2, koja predstavlja 58,1 % ukupne reducibilne površine). Zato se može reći da se u uzorku NiBK90 do 300 °C redukuje 14,2 % ukupno prisutnog nikla. Za uzorak Ni-hidr90 ova vrednost iznosi 10,2 % (100%T1 + 100%T2 + 50%T3 + 7,4%T4). Nesumnjivo da ovako niske temperature redukcije odgovaraju NiBK, a činjenica da se odvijaju u istom temperaturskom regionu govori da je u oba slučaja reč o vrsti baznog nikl karbonata koji ima veoma sličan hemijski sastav tj. odnos $CO_3^{-2} : OH^-$. Naravno, razlike u ukupnim normiranim površinama govore da je ovog nikl baznog karbonata bilo više u uzorku NiBK90 nego u uzorku Ni-Hidr90.

Dalji porast temperature redukcije do 350 °C uzrokuje bezmalo kompletnu redukciju NiBK90. Neizredukovano ostaje manje od 14 % ukupno reducibilnog Ni (neizredukovano je 54 % T4 i oko 68 % T5). Kod uzorka Ni-hidr90, do 350 °C, gotovo 45 % redukcije nije završeno.

Nesumnjivo da različite vrste nikla i njihova stratifikacija utiču na oblike TPR profila, a ne treba zaboraviti ni doprinos različitih tekstura ova dva uzorka. Naime, uzorak NiBK ima gotovo 1,5 puta veću vrednost S_{BET} od uzorka Ni-Hidr90 (320 prema 210 m^2/g). Vrednosti specifične površine NiBK govore o mogućnosti jednovremene i brze redukcije po čitavom

prostoru materijala, što pokazuje da se ona odvija po nukleacionom modelu. Specifična površina Ni-Hidr90 takođe nije mala, ali verovatna pretpostavka o postojanju baznog nikel karbonata na njegovoj površini moguće objašnjava zašto se redukcija odvija drugim mehanizmom: jednovremenost je sprečena zbog razlike u fazama, a nikel nastao u inicijalnoj etapi redukcije (iz nikel baznog karbonata) zatvara fazu unutar zrna (nikel hidroksid) koja je uprkos značajnoj površini, reducibilna tek kada vodonik izdifunduje po dubini zrna. Čak i kada ne bi postojao doprinos različite stratifikacije hemijske vrste, postoje brojni dokazi prikazani u literaturi^{196,197} koji pokazuju da slično ponašanje pokazuje bulk NiO, a tumačenja se uglavnom tiču razlika u distribuciji dimenzija čestica prisutnih u uzorcima NiO, dakle teksture.

Analiza TPR profila prekursora sintetisanih na 90°C i starenjem tokom 30 min, može započeti nespornom činjenicom da je najveća sličnost TPR profila prekursora 10,0Ni90 sa profilima uzoraka NiBK90 i Ni-Hidr90. Dobijeni signal 10,0Ni90 gotovo da je superpozicija signala NiBK90 i Ni-Hidr90. Logično je da sličnost profila, potiče od sličnosti hemijskih vrsta prisutnih u sva tri materijala. Kada se zna da je sadržaj Ni u prekursoru 10,0Ni90 10 puta veći

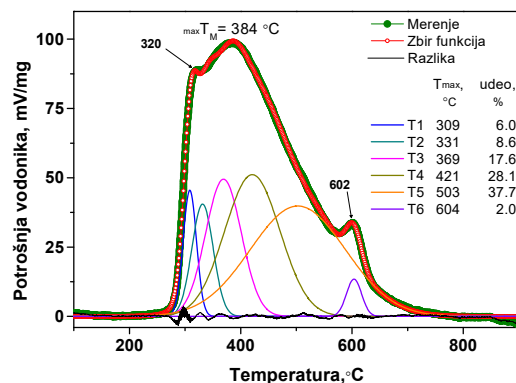


Slika 58. TPR profili prekursora 10,0Ni90

od sadržaja Si može se očekivati da je dominantna vrsta u ovom prekursoru upravo neka forma nikel baznog karbonata i/ili nikel hidroksida. Zaista, na početku redukcije pa sve do T_{max} 340 °C TPR profil prekursora (Sl. 58) pokazuje izrazitu sličnost sa profilom NiBK90 (Sl. 56), uprkos različitim doprinosima pojedinačnih krivih ukupnim površinama. Nakon ove temperature, a posebno na osnovu sličnosti pikova T₄ = 363 i T₅ = 414 °C sa pikovima T₅ i T₆ (356 i 423 °C) uzorka Ni-Hidr90 (sl 57), možemo reći da je TPR profil 10,0Ni90 sličan profilu uzorka dobijenog taloženjem pomoću NaOH. Zato je opravdana pretpostavka da je reč o nestehiometrijskom nikel hidroksidu koji u svom sastavu ima manji udeo karbonatnog anjona nego NiBK90. Za dobro slaganje fitovane i izmerene TPR krive prekursora 10,0Ni90 bilo je neophodno uvesti i krivu T₆. Reč je krivoj koja demonstrira postojanje visokotemperaturske faze nastale tokom sinteze i opravdano je pretpostaviti da je reč o filosilikatima. Njen udeo u ukupnoj površini je 13,4 %. Ako je deo Ni vezan u filosilikatu 1:1, udeo tog Ni u ukupnom

niklu je oko 15 % što je prilično dobro slaganje. Pik na 607 °C ima doprinos manji od 0,5 % u ukupnoj površini, pa je zbog toga ova kriva odbačena (nosila bi oznaku T7). Njeno odbacivanje odražava se na pojavu malog pozitivnog signala u krivoj razlike merenog i fitovanog signala.

Smanjivanje molskog odnosa Ni:Si rezultira smanjivanjem površine ispod TPR krive prekursora 1,50Ni90 (sl. 59). Menja se oblik merenog TPR profila koji postaje znatno širi, a dominantni makisimum se pomera sa 324 na 384 °C, uz postojanje još i dva lokalna maksimuma. Prvi je na 320 °C, što je gotovo identično vrednost od 324 °C za maxTM prekursora 10,0Ni90. Ovo pokazuje da faza identifikovana



Slika 59. TPR profili prekursora 1,50Ni90

kao nikel bazni karbonat postoji i u prekursoru 1,50Ni90. Ova faza predstavljena je u profilu 1,50Ni90 sa prve dve krive, ali je njen doprinos mali i iznosi svega 10 % ukupno reducibilnog nikla (100% krive T1 i manje od 50 % krive T2). Doprinos lokalnog maksimuma na 602 °C fitovan je udelom od samo 2 % ukupne površine, (kriva T6). Sav preostali profil fitovan je sa tri krive T3, T4 i T5, a za razliku od prethodno analiziranih TPR profila, njihov pojedinačni doprinos raste sa porastom Tmax (tj. udeo T3<T4<T5 i tabela 9).

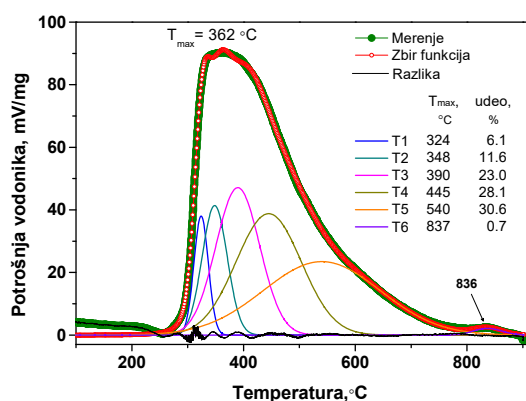
Tabela 11. Procentni udeo pojedinačnih komponenti u TPR profilima dobijenih dekonvolucijom merenog signala i njima pripadajuće maksimalne vrednosti temperatura

0,10Ni90		0,30Ni90		0,75Ni90		0,87Ni90		1,50Ni90		10,0Ni90		NiBK90	
T _{max} , °C	P _i , %	T _{max} , °C	P _i , %	T _{max} , °C	P _i , %	T _{max} , °C	P _i , %	T _{max} , °C	P _i , %	T _{max} , °C	P _i , %	T _{max} , °C	P _i , %
354	4,9	361	4,6	352	4,2	324	6,1	309	6,0	305	5,9	300	20,8
371	9,3	378	7,1	373	15,7	348	11,6	331	8,6	318	16,8	325	58,1
396	35,9	400	30,6	425	38,6	390	23,0	369	17,6	339	27,7	342	10,9
473	29,6	462	45,5	519	36,0	445	28,1	421	28,1	363	22,3	351	5,3
574	18,6	592	11,0	684	5,0	540	30,6	503	37,7	414	13,9	413	4,9
609	1,7	617	1,2	849	0,5	837	0,7	604	2,0	547	13,4	-	-

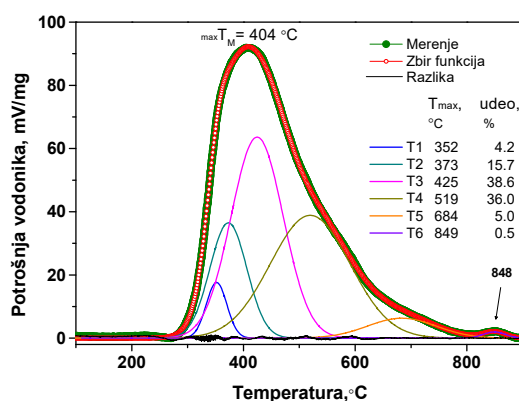
Po poziciji maksimuma, oblicima i poluširinama ove tri krive, moguće je, gotovo u potpunosti, odbaciti mogućnost da je reč o nikel baznom karbonatu. Ako krive T3 i T4, u profilu 1,50Ni90 i mogu biti prepoznate kao krive T5 i T6 u profilu 10,0Ni90 (zbog bliskosti maksimuma i širine na poluvisini) tada one potiču od Ni-hidroksidne faze, a ne od nikel baznog karbonata. Izvesno je, međutim da kriva T5 potiče od teško reducibilne faze,

najverovatnije filosilikata. Njen doprinos je preko 37 % ukupno reducibilnog nikla.

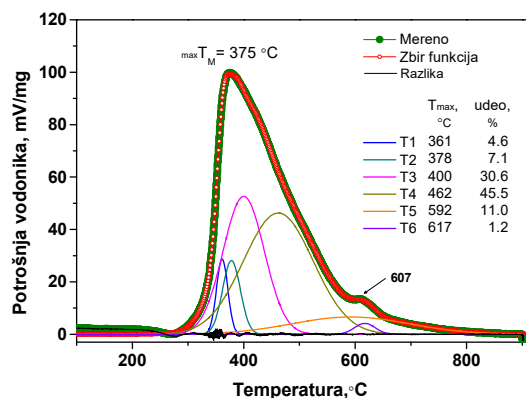
Dakle, može se zaključiti da u slučaju sinteze sa molskim odnosom Ni:Si=1,5 sadržaj nikl baznog karbonata prisutnog u prekursoru značajno opada (na oko 10%) dok količina teško reducibilnih faza raste. Iz činjenica da deo nikla nije istaložen kao filosilikati (inače bi eksperimentalna kriva bila fitovana isključivo viskotemperaturnim profilima), a da je ukupan silicijum istaložen, proizilazi da uprkos odnosu Ni:Si upotrebljenom u sintezi koji odgovara stehiometrijskom odnosu za formiranje filosilikata tipa 1:1, da bar jedan, istina mali deo, filosilikata mora biti faza 2:1. Činjenica da ova faza nije detektovana na IC spektrima ukazuje na njenu izuzetnu strukturnu neuređenost i mali sadržaj⁴⁴.



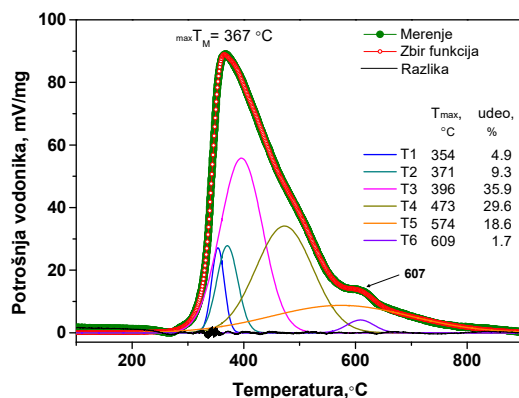
Slika 60. TPR profili prekursora 0,87Ni90



Slika 61. TPR profili prekursora 0,75Ni90



Slika 62. TPR profili prekursora 0,30Ni90



Slika 63. TPR profili prekursora 0,10Ni90

Daljim smanjivanjem sadržaja nikla (prekursor 0,87Ni90) TPR profil postaje nešto uži (sl. 60), a sve krive potrebne za fitovanje profila prekursora 1,50Ni90 postoje i ovde, osim što su pomerene ka nešto većim vrednostima temperatura. Pozicije maksimuma temperatura

odgovarajućih krivih pomerenje su značajnije za krive čiji su T_{max} veći (npr. T1 je pomerenje za 15 °C, T3 za 21 °C, a T5 za čak 37 °C). Pomeranje kod T_{max} za krivu T5 je toliko veliko da nije jasno da li je uopšte reč o istoj fazi kao kod T5 prekursora 1,50Ni90 ili je pomeranje profila doprinos različitim stratifikacija iste faze.

Nesporno je da sa porastom temperature postoji rastući trend doprinosa konstituenta ukupnoj redukovanoj površini (dakle, udeo $T_{i+1} > T_i$). Jedina očigledna razlika je odsustvo pika na oko 600 °C i pojava nove krive, malog intenziteta (udeo u površini 0,5%), sa maksimumom na oko 840 °C. Ne treba zaboraviti da kod ovog prekursora, taloženje silicijuma nije potpuno, pa je nešto veći sadržaj lako reducibilne faze (krive T1 i T2), kao i smanjivanje sadržaja viskoterature faze (krive T4 i T5), u odnosu na prekursor 1,50Ni90 zapravo očekivan. Činjenice, da molski odnos Ni:Si = 0,87 nije povoljan za građenje filosilikata 2:1 (tj. da se u prekursoru Ni nalazi u višku za taj tip filosilikata), i da je deo Ni vezan u fazi NiBK koja je slobodna, (što znači i manji sadržaj filosilikatne faze u odnosu na teorijski moguću), vode zaključku da je i ovde (kao i kod 1,50Ni90), dominantna reducibilna vrsta filosilikat tipa 1:1.

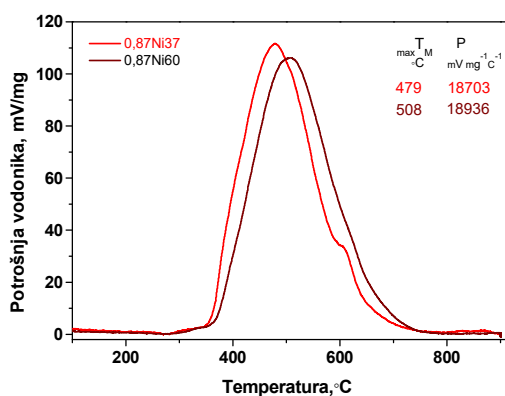
Smanjivanje molskog odnosa Ni:Si ispod 0,87, rezultira daljom evolucijom oblika TPR profila (sl. 61 - 63). Pre svega uočljiv je potpuni izostanak krivih sa pikovima u regionu ispod 350 °C. S druge strane, rezultati kalcimetrijske analize pokazuju da je sadržaj karbonata u ovim prekursorima (npr. 0,75Ni90 i 0,30Ni90), čak veći nego kod prekursora 0,87Ni90 i 1,50Ni90. Takođe, rezultati hemijske analize pokazuju da taloženje silicijuma nije kompletno i da smanjivanjem molskog odnosa Ni:Si procenat ukupno istaloženog silicijuma opada sa 56,4 % za 0,75Ni90; 45,4 % za 0,30Ni90 i svega 18,9 % za 0,10Ni90. Pad udela istaloženog silicijuma nema uticaja na stepen redukcije prekursora. Faza koja je teže reducibilna značajno je prisutna čak i kod prekursora 0,30Ni90 i 0,10Ni90. Pri temperaturama preko 420 °C redukuje se nešto više od polovine nikla prisutnog u prekursorima, što govori o sastavu ovih prekursora (tj. o udelu filosilikata u prekursoru). Što zbog stehiometrije, što zbog kratkog vremena sinteze, a i na osnovu rezultata prethodnih karakterizacija, ova faza može biti samo filosilikat tipa 1:1. Jednovremeno, doprinos krive T1 je gotovo nepromenjen i iznosi manje od 5% za sva tri prekursora molskih odnosa $Ni:Si \leq 0,75$ uz izostanak krivih sa T_{max} manjih od 350 °C.

Zato se na osnovu: izostanka TPR signala do 350 °C, nekompletnog taloženja silicijuma, kao i dokazanog prisustva karbonata u prekursoru 0,75Ni90, može zaključiti

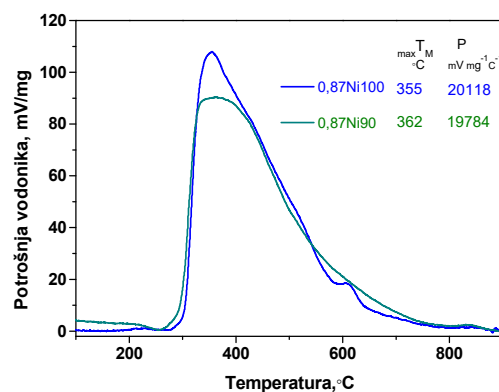
da se NiBK ne nalazi na površini precipitata, već u njegovoj dubini, delom zaštićen od redukcije, pokriven slojem filosilikata. Ova pokrivenost baznog karbonata ili hidroksida nikla filosilikatima uzrokuje i njihovu odloženu redukciju.

3.5.4.2 TPR prekursora sintetisanih na različitim temperaturama

TPR profili četiri prekursora sintetisanih na temperaturama 37, 60, 90 i 100 °C dobijeni u sintezama sa identičnim početnim molskim odnosom ($n_{Ni}:n_{Si} = 0,87$) i vremenima starenja (0,5 h) dati su po dva na slikama 64 (0,87Ni37 i 0,87Ni60) i 65 (0,87Ni90 i 0,87Ni100), a rezultati fitovanja eksperimentalnih profila dati su niže (slike 66-69). Iako je TPR profil uzorka 0,87Ni90 već prikazan prethodno i to dva puta, on je dat i ovde zbog potrebe poređenja sa TPR profilima preostala tri prekursora.



Slika 64. TPR profili prekursora inicijalnog molskog odnosa Ni:Si = 0,87 koji su starili 0,5h sintetisani na 37 i 60 °C

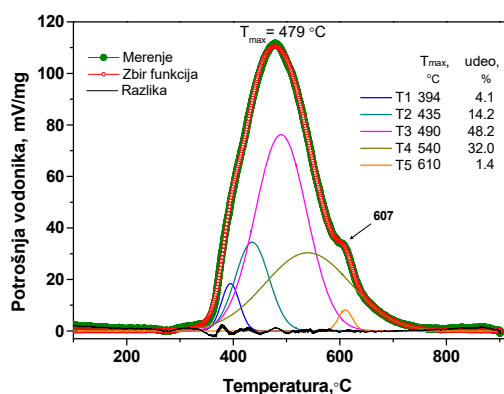


Slika 65. TPR profili prekursora inicijalnog molskog odnosa Ni:Si = 0,87 koji su starili 0,5h sintetisani na 90 i 100 °C

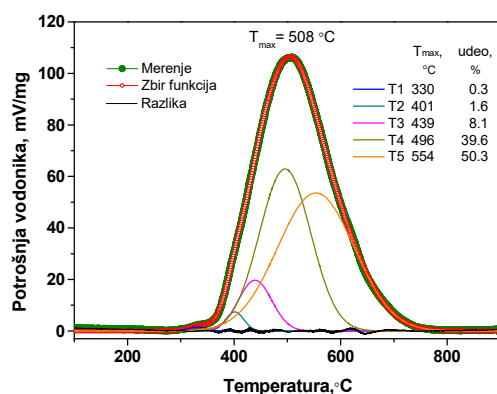
Najočiglednija razlika među TPR profilima prekursora sintetisanih na 37 i 60 °C i onih sintetisanih na 90 i 100 °C je u njihovoj različitoj simetričnosti. Zapravo profili prekursora 0,87Ni37 i 0,87Ni60 su najsimetričniji od svih do sada ispitivanih TPR profila (uprkos kolena na oko 610 °C kod profila prekursora 0,87Ni37), dok profil uzorka 0,87Ni100 baš kao i profil 0,87Ni90 pokazuju izrazitu asimetričnost usled „teilinga“ na visokotemperaturskoj strani. Poreklo asimetričnosti objašnjeno je na početku prikaza rezultata TPR analiza. Zato se čini da su prekursori sintetisani na nižim temperaturama uniformnijeg sastava, od onih sintetisanih na višim temperaturama što i jeste slučaj. Očigledno je i da vrednosti površina ispod krivih stalno rastu sa porastom temperature, što govori o porastu sadržaja Ni u prekursorima sa porastom temperature sinteze. Iako nije veliki, porast površine je jasno merljiv, a kada se u obzir uzmu i

rezultati hemijske analize koji pokazuju da koncentracija nikla u okviru serije raste sa porastom temperature sinteze, vidi se da površine ispod TPR profila prate isti trend. Još važnija razlika tiče se pozicije maksimuma merenih profila, kao i oblika i broja krivih kojima je potrebno fitovati profile da bi se dobila zbirna kriva koja ispunjava uslov $r^2 > 0,9995$.

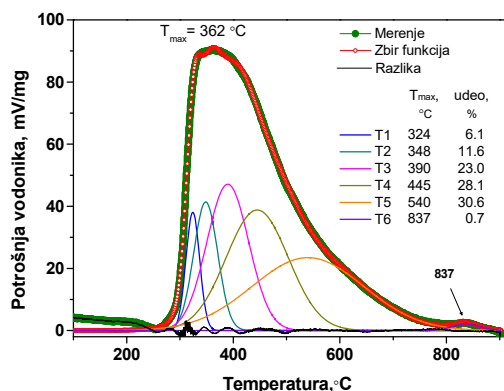
Kod uzoraka prekursora sintetisanih na niže dve temperature dovoljno je bilo po pet krivih da bi se uspešno predstavio eksperimentalni TPR profil. Zapravo kod prekursora



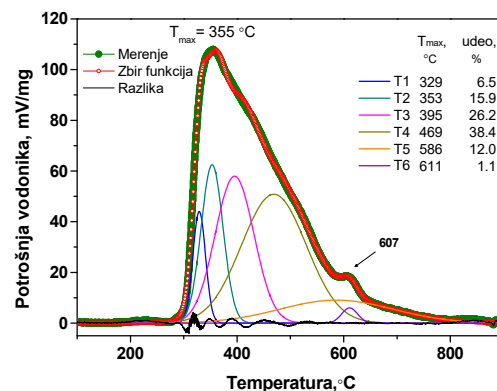
Slika 66. TPR profili prekursora 0,87Ni37



Slika 67. TPR profili prekursora 0,87Ni60



Slika 68. TPR profili prekursora 0,87Ni90



Slika 69. TPR profili prekursora 0,87Ni100

0,87Ni60 broj krivih je četiri, ali je u svrhu poređenja data i peta kriva (T1). Vidi se da je njen doprinos manji od 0,5 %, u normalnim okolnostima ona bi bila izostavljena) i zapravo se odnosi na korekciju TPR profila za početak redukcije. Kod uzoraka sintetisanih na 90 i 100 °C fitovanje po zadatom uslovu postignuto je sa po 6 krivih, mada je jasno da bi po još jedna kriva u regionu do 400 °C popravila rezultate fitovanja. Veći broj krivih, takođe indicira složeniji sistem. Razlike između temperatura ($\max T_M$)

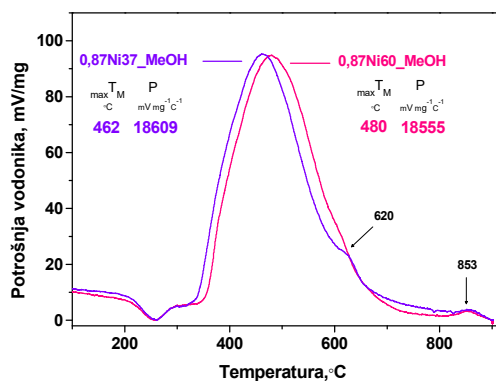
koje odgovaraju maksimalnim vrednostima potrošnje vodonika tokom redukcije za dva prekursora sintetisana na nižoj temperaturi u odnosu na prekursore sintetisane na 90 i 100 °C iznosi između 120 i 150 °C. Takođe, redukcija započinje ranije kod prekursora sintetisanih na višim temperaturama, bezmalo za 70 °C.

Konačno, na osnovu doprinosa pojedinačnih krivih fitovanim profilima može se zaključiti da čak 80% ukupne potrošnje vodonika kod prekursora 0,87Ni37 i gotovo 90% kod prekursora 0,87Ni60 može biti opisano sa po samo dve krive sa maksimumima u regionima oko 490 i oko 550 °C. Ovako nešto ni blizu nije moguće kod krivih prekursora 0,87Ni90 i 0,87Ni100, gde je za 80-90 % površine potrebna kombinacija bar tri odnosno četiri krive, što jasno govori o različitim vrstama i njihovim zastupljenostima u ovim grupama prekursora.

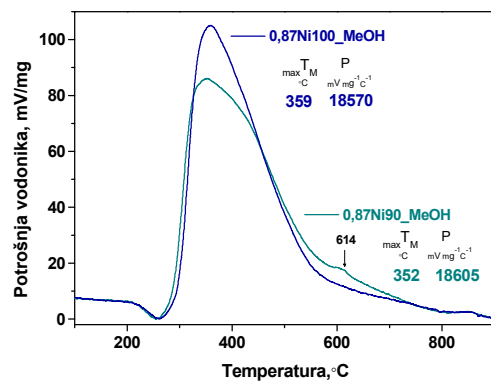
U poglavlju 3.5.2 ove teze, u kome su prikazane sve karakterizacije prekursora ove grupe, pokazano je da uočene vizuelne, hemijske, morfološke, teksturalne i strukturne razlike između prekursora sintetisanih na 37 i 60 °C s jedne strane, i prekursora sintetisanih na 90 i 100 °C s druge strane, ne mogu poticati od različitih vrsta NiBK prisutnih u sistemima pre dodavanja silicijuma. Pokazano je da su razlike između NiBK37 i NiBK90, iako postoje, isuviše male da bi objasnile veliku razliku među dobijenim prekursorima. Zato je pretpostavljeno da razlika mora dolaziti kao posledica promena koje se dešavaju u vodenom staklu tokom zagrevanja, a pre dodavanja u suspenziju koja sadrži bazni nikel karbonat na temperaturi sinteze. Ova izmena strukture, pretpostavljeno je, odvija se preko smanjivanja broja Q^0 - Q^2 formi Si na račun porasta Q^3 i Q^4 formi, što implicira promenu broja izgrađivačkih jedinica tj. pomeranje ravnoteže od monomernih i dimernih silikatnih jedinica inicijano prisutnih u rastvoru vodenog stakla, ka trimernim, tetramernim i višim oligomernim izgrađivačkim jedinicama prisutnim u trenutku dodavanja rastvora vodenog stakla u suspenziju NiBK. Ova pretpostavka podrazumeva da će, pri sintezama na nižim temperaturama, taloženje silicijuma iz vodenog stakla biti potpunije, uniformnost nastalih faza veća, a tekstura tako nastalih prekursora naginjaće mikroporoznosti (ili bar većem uređenju) uz novo svojstvo, a to je otežana reducibilnost. Prethodno je već pokazano da sve očekivne posledice gore navedene pretpostavke postoje, a sada je pokazano i da su ovako dobijeni prekursori zaista teže reducibilni.

3.5.4.3 TPR prekursora ispiranih metanolom

TPR profili četiri prekursora ispiranih metanolom, a sintetisana na temperaturama 37, 60, 90 i 100 °C, dobijeni u sintezama sa identičnim početnim molskim odnosom ($n_{Ni}:n_{Si} = 0,87$) i vremenima starenja (0,5 h) dati su, po dva, na slikama 70 (0,87Ni37_MeOH i 0,87Ni60_MeOH) i 71 (0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH), a rezultat fitovanja ekperimentalnih profila dat je niže (sl. 72-75).



Slika 70. TPR profili prekursora ispiranih metanolom molskog odnosa Ni:Si = 0,87 koji su starili 0,5 h sintetisani na 37 i 60 °C



Slika 71. TPR profili prekursora ispiranih metanolom molskog odnosa Ni:Si = 0,87 koji su starili 0,5h sintetisani na 90 i 100 °C

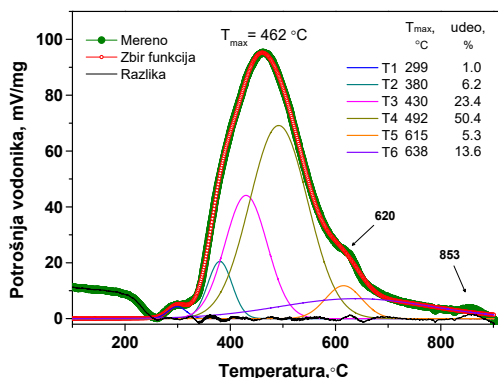
Zapažanja izneta u prethodnom poglavlju koja se tiču profila prekursora sintetisanih za iste temperature sinteze ispiranih isključivo vodom stoje i ovde, a pre svih međusobna sličnost profila prekursora sintetisanih 37 i 60 °C i njihova simetričnost, odnosno međusobna sličnost TPR profila prekursora sintetisanih na 90 i 100 °C i „tailing“ ka višim temperaturama. Ipak, postoje i očigledne razlike koje su evidentno posledica ispiranja metanolom. Najpre površine ispod krivih su puno ujednačenije i razlika između najveće i najmanje vrednosti iznosi manje od 0,3 %. Takođe, razlike pozicije maksimuma u okviru sličnijeg para prekursora postaju bliže ($\Delta \max T_M = 18$ °C za par 37-60 °C i $\Delta \max T_M = 7$ °C za par 90-100 °C). Dodatno, posebno u slučaju para sintetisanog na 37 i 60 °C maksimumi se značajno pomeraju ka nižim temperaturama (oko 25 °C), dakle uzorci postaju reducibilniji. Jedinствена, zajednička karakteristika TPR profila sva četiri prekursora, je postojanje minimuma signala u niskotemperaturskom regionu na poziciji oko 250 °C. Ovakav oblik postoji još samo kod prekursora (0,87Ni90), ali daleko manje izražen. U višestruko ponovljenim TPR merenjima sa „metanolskim“ prekursorima različitih masa koje ispunjavaju kriterijum Monti-Bejker-a ovakav signal je uvek postojao. U slučaju TCD detektora pad signala

znači višak vodonika u mernoj u odnosu na referentnu granu detektora. Iako interpretacija ovakvog oblika signala ni izbliza nije deo teme ove teze izvršena su probna merenja u redukcionoj atmosferi uz upotrebu masenog detektora. Na osnovu tih rezultata, iako nisu kvantifikovani, čini se verovatnim da su se stekli uslovi za odvijanje dve niskotemperaturske reakcije: direktnog pretvaranja metanola u vodonik i ugljen-dioksid¹⁹⁸ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ i pretvaranja ugljen-monoksida u vodonik i ugljen-dioksid¹⁹⁹ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$, na istim centrima na kojima prethodno dolazi do delimične redukcije Ni^{2+} . Ako se proces po prvoj reakciji zaista odigrava tokom redukcije, to bi značilo da se deo metanola ipak zadržava u prekursoru nakon procesa ispiranja i sušenja, uprkos nemogućnosti njegovog detektovanja na IC spektrima.

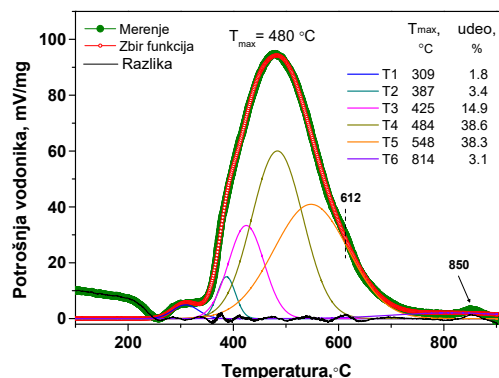
Razlika između prekursora ispiranih metanolom i ispiranih vodom najbolje se vidi u procesu fitovanja merenog signala. Odmah se uočava da je minimalni broj krivih kojima se ispunjava uslov fitovanja $r^2 > 0,9995$ za prekursore 0,87Ni37_MeOH i 0,87Ni60_MeOH povećan za jedan i sada iznosi šest. Za dva prekursora prethodno je pokazano da za ispiranje vodom postoje po dve dominantne krive (sa maksimumima na 493 ± 3 i 547 ± 7 °C) kojima se opisuje preko 89 % (0,87Ni60) odnosno 80 % (0,87Ni37) njihovih TPR profila. U istom ovom regionu, na bezmalo istim pozicijama postoje i kod prekursora 0,87Ni60_MeOH dve krive, ali je njihov doprinos ukupnom TPR profilu manji, ispod 77%. Kod prekursora 0,87Ni37_MeOH prisutna je tek jedna kriva, a pokrivenost je nešto veća od 50 %. Za oba prekursora ispirana metanolom, doprinos krivih sa maksimumima nižim od 430 °C se povećava, pokazujući da ispiranje metanolom realizuje veće količine vrsta koje se lakše redukuju.

Slično, je i sa profilima prekursora čija je sinteza vršena na 90 i 100 °C. Prekursori sintetisani na ovim temperaturama ispirani samo vodom imaju nešto niže T_{max} , što na prvi pogled otežava donošenje zaključka o uticaju ispiranja metanolom. Ovaj pomeraj T_{max} je vrlo mali i za 0,87Ni100_MeOH iznosi svega 3 °C. Poređenje pojedinačnih TPR profila sintetisanih na istoj temperaturi, jasno ukazuje na pomeranja profila ka nižim temperaturama za uzorke ispirane metanolom. Profili ne samo da se pomeraju ka nižim temperaturama, već postaju i nešto uži zahvaljujući većem pomeraju sa visokotemperaturske strane. Na primer, potrošnja vodonika za redukciju prekursora 0,87Ni100 na oko 525 °C ostvariće se na 40 °C nižoj vrednosti kod prekursora ispiranog metanolom (oko 485 °C). Pozicije najdominantnijih krivih u profilima 0,87Ni90_MeOH i

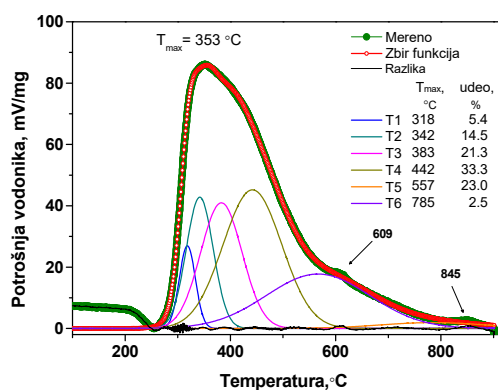
za 0,87Ni100_MeOH (u oba slučaja T4), pomerene su ka nižim temperaturama, u odnosu na najdominantnije krive odgovarajućih prekursora ispiranih vodom (T5 za 0,87Ni90 i T4 za 0,87Ni100), za skoro na 100°C odnosno 25 °C.



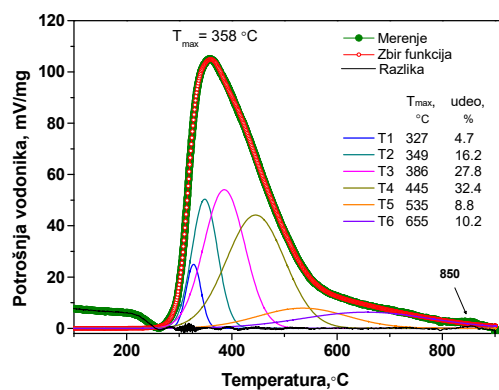
Slika 72. TPR profili prekursora 0,87Ni37_MeOH



Slika 73. TPR profili prekursora 0,87Ni60_MeOH



Slika 74. TPR profili prekursora 0,87Ni90_MeOH



Slika 75. TPR profili prekursora 0,87Ni100_MeOH

Činjenica da se ispiranje metanolom odvija u poslednjoj fazi sinteze, kada su svi reaktanti koji utiču na taloženje, a time i na uspostavljanje veza Si-O-Ni naizgled uklonjeni, upućuje na objašnjenje delovanja ispiranja MeOH kroz čisto fizički doprinos očuvanja raznovrsne teksture, sprečavanjem njenog kolapsa, (koja se dešava tokom sušenja kada se ispiranje vrši isključivo vodom). Ovo bi značilo da je snižavanje temperature redukcije ostvareno ne kroz nastanak nove lakše reducibilne faze, već kroz sprečavanje uređenja jedne iste faze.

Na osnovu svega prikazanog, može se reći da ispiranje metanolom u procesu sinteze ni na koji način ne otežava redukciju dobijenih prekursora, nezavisno od temperature sinteze, naprotiv, ono je čini lakšom. Ovo, sa stanovišta pripreme katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja, kombinovano sa činjenicama o unapređenju morfoloških i teksturalnih

karakteristika prekursora dobijenih ispiranjem metanolom čine bar dva prekursora (0,87Ni90_MeOH i za 0,87Ni100_MeOH) izvrsnim kandidatima za upotrebu u daljem postupku sinteze katalizatora.

Već je rečeno, da dobre teksturalne i strukturne karakteristike prekursora predstavljaju potreban, ali ne i dovoljan uslov za dobijanje aktivnih katalizatora. Takođe, iako reducibilnost prekursora jeste preduslov za dobijanje katalizatora koji sadrži aktivnu fazu, visoka reducibilnost prekursora ne vodi nužno i dobijanju katalizatora visoke aktivnosti. Aktivni katalizator uvek podrazumeva ispunjenje uslova velike površine aktivne faze (Ni^0) na površini katalizatora, odnosno uslova velike disperznosti aktivne faze. Ostvarivanje ovog uslova može se ispuniti ili sintezom pomoću malih količina aktivne komponente (kao što je to slučaj kod katalizatora sa platinom ili paladijumom na inertnom nosaču) ili pomoću velikih količina aktivne komponente (kao što je slučaj sa prelaznim metalima). Ipak, razlike u udelima aktivne faze usloviće donekle različite koncepte pojma „velika disperznost“ budući da se kod plemenitih metala, zbog njihove velike cene, teži njihovom minimalnom sadržaju uz disperznost i preko 90%, dok se kod katalizatora tranzicionih metala traži maksimum sadržaja na površini, makar po cenu manjih disperznosti. Zato će u delu koji sledi biti dati rezultati hemisorpcionih merenja, koji će pored odgovora na pitanje o disperznosti i dimenzijama kristalita, dati odgovor na pitanje o ukupnoj površini Ni^0 po jedinici mase redukovanoog prekursora i po jedinici mase nikla prisutnog u redukovanom prekursoru.

3.5.5 Merenja hemisorpcijom vodnika

Na osnovu do sada dobijenih rezultata karakterizacija, a pre svega hemijske analize, prinosa, teksture i reducibilnosti, bilo bi sasvim opravdano isključiti jedan broj prekursora iz karakterizacija hemisorpcionim merenjima, jer oni na osnovu rezultata tih karakterizacija ne predstavljaju odgovarajuće kandidate za dobijanje katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja. Ipak, zbog želje da se isprati uticaj postupka redukcije na nastajanje Ni^0 , a u cilju identifikovanja mogućih razlika između potencijalno aktivnih i potencijalno neaktivnih katalizatora, ovde će biti dati rezultati hemisorpcionih merenja za redukovane prekursore sve tri serije.

Priprema za hemisorpciona merenja sprovedena je postupkom redukcije datim u poglavlju 3.2. Hemisorpcija je vršena vodonikom na 35 °C, tokom dva merenja (R1 i R2), između kojih se primenjuje vakuum.

Rezultati hemisorpcije redukovanih prekursora prikazanih u tabelama 12 i 13 i dobijeni su izračunavanjima na osnovu vrednosti zapremine sorbovanog vodonika po masi redukovanog prekursora ($V_{H_2}^{r.prk}$), koja je određena ekstrapolacionim postupkom linearnog dela izoterme R1, (što predstavlja ukupnu sorpciju H_2). Istim postupkom, za rezultujuću izotermu (Δ_{R1-R2}) dobijenom iz razlike rezultata prvog i drugog merenja, dobijene su vrednosti koje se odnose samo na vodonik hemisorbovan na površini redukovanog prekursora (bez fizisorpcije).

U tabelama 12 i 13 pored zapremine sorbovanog vodonika po masi redukovanog prekursora ($V_{H_2}^{r.prk}$) date su i vrednosti izračunate količine broja molova nikla na površini redukovanog prekursora po gramu redukovanog prekursora ($n_{Ni}^{r.prk}$), disperznost nikla (D_{Ni}), površina metalnog Ni po gramu redukovanog prekursora ($SSA_{Ni}^{r.prk}$), površina nikla po gramu nikla u redukovanom prekursoru ($SSA_{Ni/gNi}$) i srednja dimenzija čestice nikla (\bar{d}_{Ni}) računata za sferni model čestice (sfr) i model kocke (kck) sa pet dostupnih strana.

3.5.5.1 Serije redukovanih prekursora nejednakog molskog odnosa i produženog vremena starenja

U tabeli 12 dati su rezultati serije redukovanih prekursora sintetisanih različitim inicijalnim molskim odnosima Ni:Si (0,10 do 10,0), sintetisanih na 90 °C i vreme starenja 0,5h. Redukcija ovih prekursora vršena je tokom 5 h, smešom 50% H_2/N_2 na temperaturi 430 °C, a brzina zagrevanja do Tmax iznosila je 1,5 °C/min. Oznaka „r“ ispred oznake prekursora ukazuje da je reč o redukovanim prekursorima.

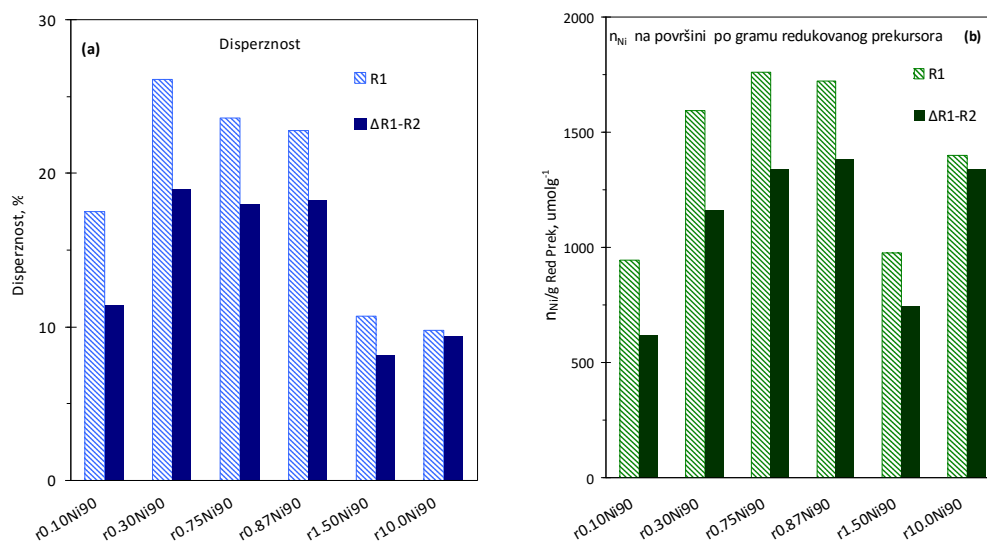
Zbog lakšeg praćenja diskusije koja sledi, izabrani podaci (D_{Ni} i $SSA_{Ni}^{r.prk}$) iz tabele 12 prikazani su i na slici 76. Izbor je izvršen na osnovu činjenice da dve grupe tabelarno prikazanih podataka imaju isti oblik promene: prvu grupu čine disperznost i $SSA_{Ni/gNi}$ jer imaju istu tendenciju promene, a razlikuju se samo njihove numeričke vrednosti, a identično je i sa drugom grupom veličina $V_{H_2}^{r.prk}$ i $n_{Ni}^{r.prk}$ i $SSA_{Ni}^{r.prk}$ čiji je način promene identičan, a menjaju se numeričke vrednosti kojima se ta promena iskazuje.

Tabela 12. Vrednosti veličina dobijenih hemisorpcionim merenjima vodonika na 35 °C

Oznaka		Merna veličina						
Redukovani prekursori	Ciklus merenja	$V_{H_2}^{r.prk}$, $cm^3 g^{-1}$	$n_{Ni}^{r.prk}$, $\mu mol g^{-1}$	D_{Ni} , %	$SSA_{Ni}^{r.prk}$, $m^2 g^{-1}$	$SSA_{Ni/gNi}$, $m^2 g^{-1}$	\bar{d}_{Ni} , nm	
							*sfr	#kck
r0,10Ni90	R1	10,6	945	17,5	36,9	116,3	5,8	4,8
	Δ_{R1-R2}	6,9	619	11,4	24,2	76,1	8,9	7,4
r0,30Ni90	R1	17,9	1593	26,1	62,3	173,8	3,9	3,2
	Δ_{R1-R2}	13,0	1159	19,0	45,3	126,4	5,3	4,4
r0,75Ni90	R1	19,7	1760	23,6	68,8	157,1	4,3	3,6
	Δ_{R1-R2}	15,0	1342	18,0	52,4	119,8	5,6	4,7
r0,87Ni90	R1	19,3	1723	22,8	67,3	152,1	4,4	3,7
	Δ_{R1-R2}	15,5	1383	18,3	54,1	122,1	5,5	4,6
r1,50Ni90	R1	10,9	974	10,7	38,1	70,9	9,5	7,9
	Δ_{R1-R2}	8,4	746	8,2	29,1	54,3	12,4	10,3
r10,0Ni90	R1	15,7	1399	9,8	54,7	65,6	10,3	8,6
	Δ_{R1-R2}	15,0	1341	9,4	52,4	62,8	10,7	8,9

*sferni model čestice; # kubni model čestice sa 5 dostupnih strana

Rezultati disperznosti dobijeni na osnovu prvog merenja (R1) sveže redukovanih prekursora se kreću u rasponu od 2,7 puta (najveća disperznost kod uzorka r0,30Ni90, a najmanja kod uzorka r10,0Ni90), što je gotovo 45 % više od odnosa sadržaja nikla dobijenih hemijskom analizom (1,86 puta). Ovo pokazuje da redukcijom nastali nikel nije samo prosto „nagomilavanje“ Ni^0 na površini proizašlo iz hemijskog sadržaja Ni^{2+} u prekursorima, već je funkcija različitih vrsta dobijenih u sintezama prekursora.



Slika 76. Uporedni rezultati: (a) disperznost i (b) količine nikla na površini po masi redukovanog prekursora za serije uzoraka dobijene sintezom za različite molske odnose Ni:Si šrafirani histogrami merenje R1, ispunjeni Δ_{R1-R2}

Pomalo iznenađuje rezultat da redukovani prekursor najmanjeg molskog odnosa Ni:Si u sintezi (r0,10Ni90) nema najveću disperznost. Očekivanje da manji sadržaj nikla u redukovanim prekursorima vodi većoj disperznosti utemeljen je na osnovu brojnih literaturnih podataka²⁰⁰⁻²⁰⁵. I nešto veći sadržaj karbonata u prekursoru 0,30Ni90 ide u prilog očekivanju da će disperznost r0,30Ni90 biti manja od r0,10Ni90. Naime, iako je NiBK lakše reducibilan savim je izvesno da se njegovom redukcijom dobijaju kristaliti nikla koji su većih dimenzija od kristalita dobijenih redukcijom filosilikata. Samim tim i disperznost uzroka sa većim sadržajem NiBK, očekuje se, biće manja. Činjenica je, međutim, da r0,30Ni90 ima gotovo 50% veću disperznost u odnosu na r0,10Ni90. Malo je verovatno da je ovoliko veća disperznost uzorka r0,30Ni90 posledica većeg stepena reducibilnosti, jer su TPR profili ova dva prekursora veoma slični. Šta više, reducibilnost uzorka r0,1Ni90, do temperature od 430 °C pri brzinama redukcije od 10 °C/min, je nešto veća.

Postoje dva moguća opšta uzroka pada disperznosti kod uzoraka manjeg sadržaja aktivne komponente. Prvi se tiče različitog sadržaja, pozicija i distribucije vrsta koje ulaze u sastav prekursora (filosilikata i baznog nikl karbonata), a čijom redukcijom nastaju metalne čestice Ni⁰ na površini redukovanih prekursora. Svaki od ovih činilaca može voditi sasvim različitim vrednostima disperznosti. Drugi uzrok niže disperznosti r0,10Ni90 tiče se doprinosa (dugog) vremena starenja (5 h) na maksimalnoj temperaturi redukcije. Ako interakcija redukovanog Ni⁰ sa neizredukovanim delom redukovanog prekursora slaba ili ako ne postoje održive prostorne barijere u vidu neizredukovane faze između različitih Ni⁰, tokom dugog vremena stajanja na maksimalnoj temperaturi redukcije, veće čestice će rasti na račun manjih (mehanizam Osvaldovo starenje), čime će se disperznost smanjivati. Sadržaj nikla u prekursoru 0,10Ni90 zapravo je značajno veći od očekivane vrednosti (tabela 4 u delu 6.5.1.1), i blizak sadržaju nikla u r0,30Ni90 (razlika manja od 2%), što je posledica izrazito malog taloženja silicijuma u sintezi 0,10Ni90. Značajno veći molski odnos Ni:Si od očekivanog (čak 5,5 puta) uz male prinose, indicira postojanje faze koja se lako redukuje. Nešto veći stepen redukcije prekursora 0,10Ni90 upućuje upravo na mogućnost slabe interakcije Ni⁰ sa neredukovanim silikatnim delom uzorka r0,10Ni90 što posledično može voditi porastu čestica Ni⁰ produženim izlaganjem na maksimalnoj temperaturi redukcije. Iako nisu rađeni eksperimenti kojima bi se potvrdila ili odbacila hipoteza o ukupnjivanju čestica tokom produženog starenja, ovaj efekat je opisan u literaturi^{81,205}.

Uzimajući u obzir dobijene vrednosti disperzije za različite redukovane prekursora postaje očigledno da nominalni stehiometrijski odnos Ni:Si za filosilikate 2:1 tokom inicijalne faze sinteze (prekursor 0,75Ni90), pa čak ni njegov umereni višak (prekursor 0,87Ni90), ne ometaju dobijanje redukovanih prekursora značajne disperznosti. Tek kada nominalni stehiometrijski odnos dostigne vrednosti filosilikata 1:1 (Ni:Si = 1,50), disperznost naglo pada na oko 11 %.

Zajedno sa vrednostima molskih odnosa Ni:Si u prekursorima, prikazanih u tabeli 5 delu 3.3.1.1, rezultati disperznosti iz R1 ukazuju na to da sve dok taloženje silicijuma nije potpuno (ili dok sadržaj nikla ne pređe 45% u redukovanim prekursorima) postoji neka forma reducibilne strukture koja obezbeđuje relativno visoku disperznost nikla. Važno je takođe razumeti, da uprkos velikoj koncentraciji nikla u r10,0Ni90 i deklarativno maloj vrednosti disperznosti od oko 9,8%, ova vrednost je i dalje značajno velika i govori o dimenzijama čestica srednjeg prečnika oko 10 nm što je vrednost uporediva sa rezultatima prikazanim u literaturi za nešto drugačiji sistem (Ni⁰ na karbonskom nosaču)^{206,207}. Ovo pokazuje veliki potencijal izabrane metode sinteze u pripremi katalizatora visokih sadržaja nikla i malih dimenzija čestica, a preko doprinosa filosilikatne faze i magnezijuma (uprkos njihovom relativno malom sadržaju u uzorku), u sprečavanju agregacija Ni⁰.

Računata na osnovu razlike merenih vrednosti prvog i drugog merenja (Δ_{R1-R2}), disperznost šest uzoraka, očekivano, pokazuju niže vrednosti od vrednosti disperznosti određenih pomoću R1. Disperznosti uzorka r0,30Ni90 i dalje je najveća (19 %), a prate je vrednosti disperznosti uzoraka r0,75Ni90 i r0,87Ni90 (18,0 i 18,3 %). Porastom molskog odnosa Ni:Si, vrednost apsolutne promene disperznosti se smanjuje, dostižući minimum kod uzorka sa najvećim molskim odnosom (uzorak r10,0Ni90) od jedva 0,4%.

Relativna promena vrednosti disperznosti pokazuje nešto drugačiju sliku. Sa stanovišta koncentracije nikla četiri centralna prekursora (od r0,30Ni90 do r0,50Ni90) imaju ujednačen pad vrednosti disperznosti od (76±4)%. Ova ujednačena promena disperznosti govori o ujednačenom doprinosu slabo vezujućih centara (određenih na osnovu samo R2) ukupnim H₂ vezujućim centrima za ove uzorke (određenih na osnovu R1). Ovo upućuje i na zaključak da redukcijom nastaju uzorci sličnih svojstava sa stanovišta hemisorpcije vodnika, uprkos širokom opsegu koncentracija nikla u prekursorima (od 28,5 do 41,7%). S druge strane, kod redukovano prekursora r10,0Ni90 bezmalo kompletna hemisorpcija vodonika ostvaruje se na poziciji jako

vezujućih centara (oko 96%), koji nesumnjivo potiču od redukcije baznog nikl karbonata, kao dominantne faze nastale tokom sinteze prekursora, što pokazuje uticaj vrste iz koje nikl potiče na sveukupna hemisorpciona svojstva redukovanih prekursora.

Iako je već rečeno da je trend promene disperznosti nikla (D_{Ni}) i površine metalnog Ni po gramu redukovanog prekursora ($SSA_{Ni/gNi}$) identičan, vredi istaći i numeričke vrednosti $SSA_{Ni/gNi}$ dobijene za R1 i Δ_{R1-R2} , stoga što se kod katalizatora za hidrogenizaciju najčešće ova vrednost dovodi u vezu sa aktivnošću. Razlog izbora $SSA_{Ni/gNi}$, a ne površine Ni^0 po gramu katalizatora, tiče se činjenice da katalizator može da sadrži značajnu količinu sredstava za impregnaciju (i do 60 %), a čija je funkcija sprečavanje pasivizacije nikla reoksidacijom sa atmosferskim kiseonikom. Različiti udeo sredstava za prevenciju pasivizacije u različitim katalizatorima, uticao bi na donošenje zaključaka o aktivnosti katalizatora bez ikakvog fundamentalnog osnova. S druge strane, izbor prikazivanja površine po gramu redukovanog prekursora $SSA_{Ni}^{r.prk}$ ima smisla jedino kada su koncentracije nikla (ili bilo koje druge aktivne komponente) jednake za različite redukovane prekursore. U protivnom, (što je najčešće slučaj), ne može se razdvojiti doprinos povećane koncentracije od doprinosa odgovarajućih uslova sinteze koji favorizuju veću izloženost čestica Ni^0 na površini.

Dakle, u seriji uzoraka sintetisanih postupkom različitih inicijalnih molskih odnosa Ni:Si, tri redukovana prekursora (r0,30Ni90 do r0,87Ni90), na osnovu merenja R1 imaju vrednosti $SSA_{Ni/gNi}$ već od 150 m²/g. Čak šta više uzorci r0,30Ni90 i r0,75Ni90 imaju $SSA_{Ni/gNi}$ veću od 150 m²/g, a uzorak r0,30Ni90 gotovo 174 m²/g. Osim r0,10Ni90, preostala tri redukovana prekursora ove podgrupe pokazuju i na osnovu rezultata Δ_{R1-R2} vrednosti $SSA_{Ni/gNi} \geq 119$ m²/g, sa maksimalnih 126,4 m²/g za r0,30Ni90. Značaj ovih vrednosti vidi se kada se one uporede sa najvećim javno dostupnim vrednostima $SSA_{Ni/gNi}$ zabeleženim u literaturi²⁰⁸ od 123 m²/g, i to u patentnoj prijavi, dok su po pravilu, u naučnim radovima ove vrednosti značajno niže. Ako bi sva ova površina Ni^0 bila dostupna, za molekule triacil glicerola, nema sumnje da bi ovi katalizatori morali biti veoma aktivni, nezavisno da li mehanizam hidrogenizacije uključuje samo jako vezujuće ili/i slabo vezujuće centre.

Analiza broja molova nikla na površini po gramu redukovanoj prekursora ($n_{Ni}^{r.prk}$), za ovaj tip katalizatora ima manje smisla, ali je dobro uočiti visoke vrednosti koje se za R1 kreću u granicama od 945 $\mu\text{mol/g}$ (r0,10Ni90) do 1760 $\mu\text{mol/g}$ (r0,75Ni90), odnosno u granicama od 619 $\mu\text{mol/g}$ (r0,10Ni90) do 1383 $\mu\text{mol/g}$ (r0,87Ni90) za merenja dobijena razlikom prvog i drugog ciklusa merenja. Naravno, redukovani prekursori nemaju jednake sadržaje nikla, pa dobijene vrednosti ne govore mnogo o efikasnosti izlaganja Ni^0 na površini primenjenim postupcima pripreme kroz sinteze redukovanih prekursora. Bilo kako bilo, značajno je zapaziti da bezmalo svi redukovani prekursori pokazuju sadržaj Ni^0 na površini u milimolskim količinama. Na osnovu dobijenih rezultata $n_{Ni}^{r.prk}$ proističe važan zaključak koji ima primenu u potencijalnoj optimizaciji metode pripreme katalizatora, i u fazi sinteze prekursora (kroz ocenu svrsishodnosti povećanja sadržaja nikla), i fazi njihove redukcije (kroz ocenu uticaja maksimalne temperature redukcije sa povećanjem sadržaja nikla). Na primer, u redukovanom prekursoru r10,0Ni90 ima skoro dvostruko više nikla po gramu redukovanoj prekursora u odnosu na r0,75Ni90 (83,4 % prema 43,8 %), dok je broj molova Ni^0 na površini računat na osnovu Δ_{R1-R2} praktično identičan. Ovo dalje znači da povećanje sadržaja nikla u fazi sinteze prekursora sa 41,7 % na 49,7 % Ni^{2+} iako vodi kompletnom taloženju silicijuma nema pozitivan efekat u smislu povećanja dostupnog broja molova Ni^0 .

Na kraju dela analize rezultata serije redukovanih prekursora, dobijenih u sintezi prekursora različitih molskih odnosa Ni:Si i vremena starenja 0,5 h, može se reći da je srednja vrednost dimenzija čestica \bar{d}_{Ni} , na osnovu R1 merenja računata po sfernom modelu, u naizgled uskom nanometarskom rasponu od 3,9 do 10,3 nm za celu seriju. Najmanju, vrednost \bar{d}_{Ni} ima uzorak r0,30Ni90, a dva redukovana prekursora sa najvećim sadržajem nikla, odnosno najvećim molskim odnosima Ni:Si tokom sinteze prekursora, imaju i najveće vrednosti \bar{d}_{Ni} .

Rezultati dobijeni na osnovu Δ_{R1-R2} ukazuju da vrednosti srednjih dimenzija čestica rastu, najviše za uzorak r0,10Ni90 gde porast iznosi oko 53 %, što zapravo predstavlja drugi način prikazivanja velikog doprinosa slabovezujućih centara H_2 za ovaj uzorak. Za sledeća četiri uzorka zaključno sa r1,50Ni90, porast je prilično ujednačen i iznosi između 25 i 30%. Po apsolutnoj vrednosti, najveću vrednost \bar{d}_{Ni} ima uzorak r1,50Ni90 i iznosi 12,4 nm. Sa stanovišta ocene potencijalne upotrebe prekursora za dobijanje katalizatora za hidrogenizaciju, najbolji kandidati su nesumnjivo prekursori 0,30Ni90,

0,75Ni90 i 0,87Ni90, sa vrednostima srednjeg prečnika kristalita nikla od 3,9 nm, 4,3 nm i 4,4 nm (računato iz R1), odnosno 5,3 nm, 5,6 nm i 5,5 nm (računato iz Δ_{R1-R2}).

Prilika je i da se kaže, da realno bez HRTEM nije moguće izvršiti stvarnu analizu oblika i još važnije distribucije čestica, ali je činjenica da bi u slučaju hemisfernog modela gore navedene vrednosti \bar{d}_{Ni} bile prepolovljene, a posebno ako se u obzir uzme nesporna činjenica da ukupan nikl koji se nalazi u prekursorima nije 100 % redukovan.

3.5.5.2 Serije redukovanih prekursora stalnog molskog odnosa sintetisanih na različitim temperaturama, ispiranih vodom i metanolom

Svi rezultati hemisorpcionih merenja vodonikom za dve serije po četiri redukovana prekursora, među sobom različitih po temperaturi sinteze prekursora (37, 60 90 i 100 °C) ispiranih vodom i metanolom dati su u tabeli 13, dok su u formi histograma na slici 77, u delu (a) date vrednosti dipernosti (D_{Ni}), a delu (b) vrednosti broja molova nikla na površini redukovanog prekursora po gramu redukovanog prekursora ($n_{Ni}^{r.prk}$).

Vrednosti prikazane histogramima za prekursore koji su ispirani vodom dati su plavo, a oni ispirani metanolom zeleno. Histogrami prvih merenja (R1) dati su šrafrano, nezavisno od načina ispiranja, a rezultati merenja Δ_{R1-R2} dati su ispunjenim histogramima.

Tabela 13. Tabela 10 Vrednosti veličina dobijenih hemisorpcionim merenjima vodonika na 35 °C

Oznaka		Merna veličina						
Redukovani prekursor	Ciklus merenja	$V_{H_2}^{r.prk}$, cm ³ g ⁻¹	$n_{Ni}^{r.prk}$, μmol g ⁻¹	D_{Ni} , %	$SSA_{Ni}^{r.prk}$, m ² g ⁻¹	$SSA_{Ni/gNi}$, m ² g ⁻¹	\bar{d}_{Ni} , nm	
							*sfr	#kck
r0,87Ni37	R1	4,7	422	6,4	16,5	42,6	15,8	13,2
	Δ_{R1-R2}	3,5	315	4,8	12,3	31,8	21,2	17,7
r0,87Ni60h	R1	4,9	437	6,4	17,1	42,6	15,8	13,2
	Δ_{R1-R2}	4,4	389	5,7	15,2	37,9	17,8	14,8
r0,87Ni90	R1	19,3	1723	22,8	67,3	152,1	4,4	3,7
	Δ_{R1-R2}	15,5	1383	18,3	54,1	122,1	5,5	4,6
r0,87Ni100	R1	21,8	1943	23,8	75,9	158,5	4,2	3,5
	Δ_{R1-R2}	17,6	1567	19,2	61,2	127,8	5,3	4,4
r0,870Ni37_MeOH	R1	11,5	1030	15,0	40,3	99,7	6,8	5,6
	Δ_{R1-R2}	9,5	851	12,4	33,3	82,4	8,2	6,8
r0,870Ni60_MeOH	R1	14,4	1287	18,0	50,3	119,7	5,6	4,7
	Δ_{R1-R2}	11,7	1045	14,6	40,8	97,2	6,9	5,8
r0,870Ni90_MeOH	R1	17,1	1529	20,5	59,7	136,4	4,9	4,1
	Δ_{R1-R2}	13,0	1164	15,6	45,5	103,9	6,5	5,4
r0,870Ni100_MeOH	R1	19,0	1696	22,0	66,3	146,2	4,6	3,8
	Δ_{R1-R2}	15,7	1397	18,1	54,6	120,4	5,6	4,7

* sferni model čestica; # kubni model čestice sa 5 dostupnih strana

Disperznost i $n_{Ni}^{r.prk}$ za grupu prekursora ispiranih vodom pokazuju veliku razliku u funkciji temperature sinteze. Redukovani prekursori sintetisani na 37 i 60 °C imaju oko 3,5 puta manje vrednosti oba parametra u odnosu na redukovane prekursore sintetisane na 90 i 100 °C.

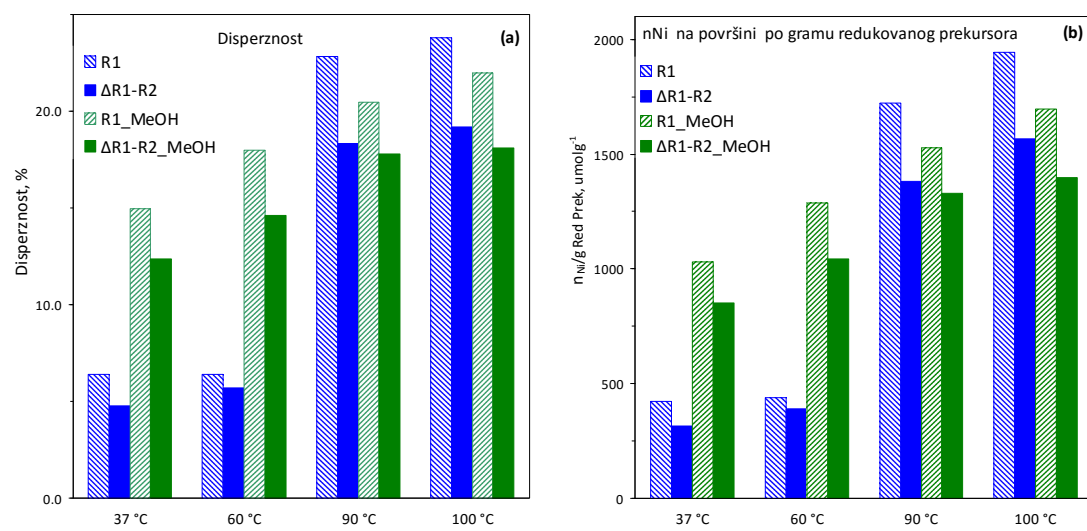
Zapravo, ovakve razlike postoje između svih veličina određenih na osnovu hemisorpcionih merenja vodonikom. Oblici TPR profila nastalih redukcijom prekursora 0,87Ni37 i 0,87Ni60 sa jedne strane, i prekursora 0,87Ni90 i 0,60Ni100 pokazuju odakle potiču ove razlike. Redukcijom prekursora sintetisanih na nižim temperaturama nastaju profili čiji su maksimumi pomereni ka višim vrednostima temperatura. Fitovanjem je utvrđeno, da je između 80 i 90 % ukupne površine ispod TPR krivih ovih prekursora, moguće predstaviti sa samo dve krive, čiji su Tmax na pozicijama 490 do 550 °C. Kod TPR profila prekursora sintetisanih na 90 i 100 °C, početak redukcije je pomeren ka nižim temperaturama za oko 70 °C, asimetričnost profila je očigledna, a temperature maksimuma znatno niže (između 355 i 365 °C). Može se zaključiti da nastali redukovani prekursori r0,87Ni37 i r0,87Ni60 jednostavno nemaju dovoljnu količinu Ni²⁺ prevedenu u Ni⁰ (na površini). Produženo vreme redukcije na maksimalnoj temperaturi nije pomoglo u povećanju stepena redukcije ovih prekursora. Treba znati i da koncentracija nikla u redukovanim prekursorima nije ista. Porastom temperature sinteze prekursora, koncentracija nikla raste, najmanja je kod r0,87Ni37 (oko 38,8 %), a najveća kod r0,87Ni100 (oko 47,9 %).

Ovo pokazuje da je doprinos nepotpune redukcije smanjenju vrednosti disperznosti veći nego što se na prvi pogled može zaključiti, zbog obrnute proporcionalnosti koncentracije nikla i njegove vrednosti disperznosti. Sve ovo ima za posledicu da deo Ni²⁺ koji se redukuje kod r0,87Ni37 i r0,87Ni60 završava kao velika čestica dimenzija između 15 i 22 nm, računato po sfernom modelu.

Hemisorpcione veličine redukovanog prekursora r0,87Ni90 analizirane su u prethodnoj seriji uzoraka, a redukovani prekursor r0,87Ni100 ima veoma slična hemisorpciona svojstva. Jedva primetna razlika između njih tiče se nekoliko procenata izraženijeg smanjenja sadržaja jako vezujućih centara (računato iz Δ_{R1-R2}), i većeg pada vrednosti $SSA_{Ni}^{r.prk}$, u odnosu na ukupan broj vodonik-vezujućih centara (računato iz R1). Vrednosti dimenzija kristalita su približno iste za oba redukovana prekursora i razlikuju se za 0,2 nm nezavisno od ciklusa merenja.

Za seriju četiri redukovana prekursora ispirana metanolom porast temperature sinteze prekursora, uzrokuje porast svih veličina određenih na osnovu hemisorpcionih merenja vodonikom, osim, naravno, dimenzija kristalita Ni^0 koji ima suprotan trend (tabela 13). Prvi put u nekoj grupi redukovanih prekursora promena disperznosti i promena broja molova Ni^0 po gramu redukovanog prekursora pokazuju istu tendenciju, usled promena nekog od parametra sinteze. Dok su koncentracije Ni^{2+} u prekursoru približno iste (tabela 8), vrednosti koncentracija ukupne količine nikla u redukovanom prekursoru rastu sa porastom temperature sinteze.

Kada bi tokom redukcije rastao samo sadržaj redukovanog nikla, konačni rezultat bi bio pad vrednosti disperznosti, ukoliko taj redukovani nikl nije na površini (tj. ukoliko nije dostupan vodoniku). Uslov porasta disperznosti aktivne komponente nekog redukovanog prekursora (ili katalizatora) jeste da porast količine aktivne komponente po gramu redukovanog prekursora, bude veći od porasta koncentracije te aktivne komponente u redukovanom prekursoru.



Slika 77. Uporedni rezultati merenja disperznosti (a) i količine nikla na površini po masi redukovanog prekursora (b) za serije uzoraka dobijene sintezom na različitim temperaturama ispiranih vodom (plavo) i metanolom (zeleno); šrafirani histogrami R1, ispunjeni ΔR1-R2

Dakle, identičan trend promene D_{Ni} i $n_{\text{Ni}}^{r.prk}$ u funkciji promene temperature sinteze, moguć je samo ako naporedo sa porastom koncentracije nikla u redukovanom prekursoru raste i broj molova redukovanog nikla (Ni^0) na površini, koji je dostupan vodoniku za hemisorpciju.

Dodatno, ako raste D_{Ni} za neki prekursor ispiran metanolom u odnosu na D_{Ni} prekursora ispiranog vodom, a sintetisanih na istoj temperaturi, onda taj porast mora da potiče od porasta $n_{Ni}^{r.prk}$ koji ne samo da kompenzuje smanjivanje za deo porasta koncentracije nikla, već i za deo koji se vidi kao porast disperznosti. Upravo je ovo slučaj za parove r0,87Ni37 i r0,87Ni37_MeOH, odnosno r0,87Ni60 i r0,87Ni60_MeOH. Porast koncentracije nikla nastaje usled eliminacija dela mase prekursora tokom redukcije, pa se ova promena može posmatrati i kao sredstvo ocene vrste koja se redukuje. Hemijska analiza prekursora pokazala je da sadržaj karbonata u sintetisanim prekursorima raste sa porastom temperature sinteze, pa deo porasta $n_{Ni}^{r.prk}$ izvesno je potiče od olakšane redukcije ove vrste. S druge strane, da bi porast $n_{Ni}^{r.prk}$ prevazišao doprinos porasta koncentracije nikla, nastale čestice Ni^0 kod redukovanih prekursora dobijenih postupkom ispiranih metanolom moraju biti manje od onih, koje nastaju kod redukovanih prekursora ispiranih vodom. Zaista, čestice Ni^0 na uzorcima r0,87Ni37_MeOH i r0,87Ni60_MeOH su značajno manje od čestica Ni^0 na površini r0,87Ni37 odnosno r0,87Ni60.

Redukovani prekursori r0,87Ni90_MeOH i r0,87Ni100_MeOH imaju manje vrednosti disperznosti i $n_{Ni}^{r.prk}$ od r0,87Ni90 i r0,87Ni100. Smanjivanje $n_{Ni}^{r.prk}$ nije isto i nešto je izraženije je kod uzorka r0,87Ni100_MeOH. Za ovaj redukovani prekursor i pad disperznosti je veći, ali samo za vrednost računatu iz $\Delta R1-R2$ (-5,8 prema -2,9 %). S druge strane na osnovu izračunavanja iz prvog ciklusa merenja pad disperznosti je veći kod prekursora r0,87Ni90_MeOH. Iako smanjivanja nisu velika, ona rezultiraju povećanjem dimenzija čestica Ni^0 , računato po sfernom modelu, za 0,4-0,5 nm na osnovu R1, odnosno 0,2-0,3 nm za $\Delta R1-R2$.

Zbog načina izvođenja katalitičkih testova, gde se odvaga mase katalizatora, u cilju sprovođenja katalitičkih testova i ocene aktivnosti katalizatora, vrši u testovima stalnog masenog odnosa nikla u katalizatoru i ulja, najbolje je selekciju prekursora-kandidata za dobijanje aktivnog katalizatora vršiti na osnovu vrednosti specifične površine Ni^0 po gramu ukupno redukovanog prekursora ($SSA_{Ni/gNi}$). Naime, eksperimentator može samo posedovati podatak o koncentraciji nikla u katalizatoru, nezavisno od njegovog valentnog stanja, pa da odvagom stalnog odnosa nikla i ulja uspostavi uslove za poredjenje aktivnosti katalizatora sasvim različitih sadržaja nikla. Već je rečeno da je ova veličina proporcionalna D_{Ni} , pa je

dovoljno baciti pogled na slike 76 i 77 da bi se izdvojili sledećih osam kandidata za sintezu potencijalno aktivnog katalizatora za hidrogenizaciju, a to su: 0,10Ni90_170; 0,30Ni90; 0,30Ni_24; 0,75Ni90; 0,87Ni90; 0,87Ni100; 0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH. Dugačka vremena sinteze prekursora 0,10Ni90_170, 30Ni90_24 i gotovo 55 % i 45 % neistaloženog silicijuma tokom sinteze prekursora 0,30Ni90 i 0,75Ni90 eliminišu ova četiri prekursora kao moguće kandidate za dobijanje ekonomski opravdanog katalizatora za hidrogenizaciju jestivog ulja.

Gore navedeni izbor vršio bi se na osnovu rezultata merenja ukupne količine hemisorbovanog vodnika, dakle na osnovu merenja R1. I kada bi se kao kriterijum uzela vrednost $n_{Ni}^{r.prk}$ (odnosno $SSA_{Ni}^{r.prk}$) dobijena iz razlike prvog i drugog merenja, izbor prekursora se ne bi promenio. Ipak, odnos vrednosti njihovih $n_{Ni}^{r.prk}$ nešto je drugačiji nego odnosa ovih vrednosti računatih iz R1 merenja. Ovo potencijalno omogućava, davanje odgovora na pitanje da li je za dobijanje aktivnog katalizatora važno sintetisati redukovani prekursor velikog ukupnog hemisorpcionog kapaciteta ili su bitni isključivo jako vezujući centri.

Na kraju ovog dela, treba istaći da je ostalo otvoreno pitanje koje se tiče moguće razlike teksture prekursora i odgovarajućih redukovanih prekursora usled redukcije. Gornja selekcija izvršena je na osnovu nedokazane pretpostavke da neredukovani i redukovani prekursori imaju slična teksturalna svojstva. Bilo kakva promena sistema pora u smislu reorganizacije ka manjim prečnicima usled redukcije (posebno u porastu sadržaja mezopora ispod 4 nm i mikropora), uprkos velikim hemisorpcionim vrednostima za $SSA_{Ni}^{r.prk}$, zbog veličine molekula triacil glicerola i mogućih difuzionih ograničenja, sigurno bi vodilo smanjenju aktivnosti katalizatora. Takođe, postoji i mogućnost da redukcija uzrokuje nastanak faza koje mogu posedovati sistem pora takav da se njihova raspodela pomera ka većim prečnicima (npr. na račun smanjivanja zapremine mikropora i pada površine). Ovo bi za posledicu imalo smanjenje difuzionih ograničenja za triacil glicerole, pa bi uprkos manjim vrednostima $SSA_{Ni}^{r.prk}$ aktivnost ovakvih katalizatora mogla biti veća od očekivane. Zato će u poglavlju koje sledi, na primeru nekoliko redukovanih prekursora, biti date adsorpciono-desorpcione izoterme kojima će se odgovoriti na pitanje o eventualnoj promeni teksture i načinu te promene kod redukovanih prekursora u odnosu na prekursora iz kojih su dobijeni redukcijom.

3.5.6 Fizisorpcija azota na -196 °C na redukovanim prekursorima

Uprkos temeljnoj pretrazi literature koja se tiče redukovanih prekursora i to ne samo za sistem nikla - vodeno staklo, već bilo kojeg Ni/SiO₂ sistema uopšte, nisu pronađeni radovi koji sadrže niskotemperaturske N₂ izoterme redukovanih prekursora. Dostupni su jednino podaci teksturalne karakterizacije redukovanih prekursora nakon pasivizacije kiseonikom^{67,209}.

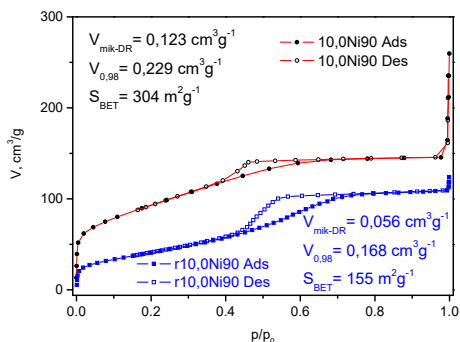
Postupak dobijanja redukovanih prekursora, primenjen za potrebe merenja hemisorpcionih parametara u izradi ove teze, omogućava da se redukovani prekursor, bez pasivizacije, podvrgne i merenju fizisorpcije N₂ -196 °C.

Iako su merenja N₂ fizisorpcije nakon okončanih merenja hemisorpcije, vršena za sve redukovane prekursore, već je rečeno da prekursori dobijeni u sintezama sa produženim vremenima starenja nisu od interesa za dobijanje katalizatora. Zato će ovde biti prikazani samo rezultati za redukovane prekursore koji su korišćeni za dobijanje katalizatora, a dodatno biće prikazane i odabrane izoterme redukovanih prekursora koji reprezentuju teksture više redukovanih prekursora (slike 78-87). Na svakoj slici, nalaze se po dve izoterme: izoterma odabranog redukovanog prekursora (predstavljen plavo) i izoterma odgovarajućeg prekursora (predstavljen creveno). Pored njih nalaze se i tri veličine računate iz N₂ merenja: specifična zapremina mikropora po Dubinjin-Raduškevič metodi ($V_{\text{mik-DR}}$), specifična zapremina pora po metodi Gureviča ($V_{0,98}$) i specifična površina po BET metodi (S_{BET}), a koje će pored promene oblika izotermi poslužiti u analizi promena teksture usled redukcije.

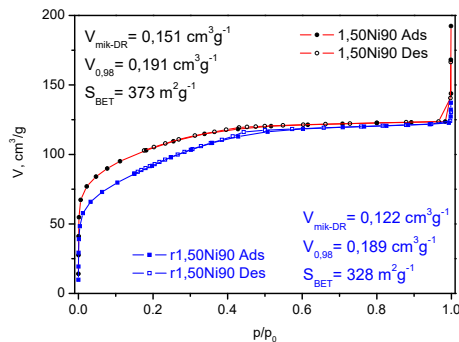
Očigledna je razlika u položajima između izotermi svakog para redukovanog-neredukovanog prekursora, i to tako što je izoterma redukovanog prekursora ispod odgovarajuće izoterme polaznog prekursora. Ova razlika najuočljivija je za prekursor 10,0Ni90 (slika 78). Numerički, vrednosti $V_{\text{mik-DR}}$ redukovanog prekursora r10,0Ni90 jedva da dostižu 45 % vrednosti prekursora 10,0Ni90, a vrednost S_{BET} opada na 51% vrednosti S_{BET} prekursora (sa početnih 304 na 155 m²/g). Poređenjem vrednosti ukupne zapremine pora za neku izabranu vrednost p/p_0 izotermi, vidi se da odstupanje izoterme redukovanog prekursora od izoterme prekursora nije konstantno i da se smanjuje kako raste vrednost relativnog pritiska. O ovome svedoči i činjenica da $V_{0,98}$ uzorka r10,0Ni90 opada tek malo više od četvrtine početne vrednosti uzorka $V_{0,98}$, za razliku od redukcije vrednosti V_{mic} ili S_{BET} . Dakle, razlika je najizraženija u oblasti relativnih pritisaka $p/p_0 \leq 0,5$, što odgovara regionu

mikropora i regionu mezopora prečnika manjih od 4,5 nm, a ovo gotovo da se može reći za sve uzorke, mada je očiglednost ekspresije ovog odstupanja donekle različita.

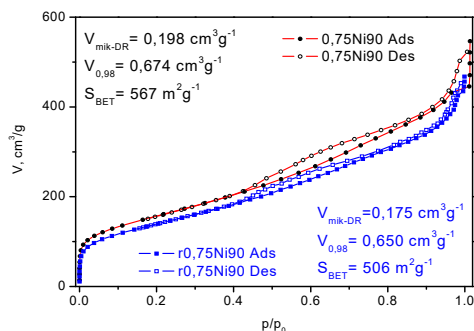
Pored izoterme uzorka r10,0Ni90 region negativnog odstupanja najuočljiviji je kod izoterme još dva redukovana prekursora: r1,50Ni90 i r0,87Ni37 (Slike 79 i 81).



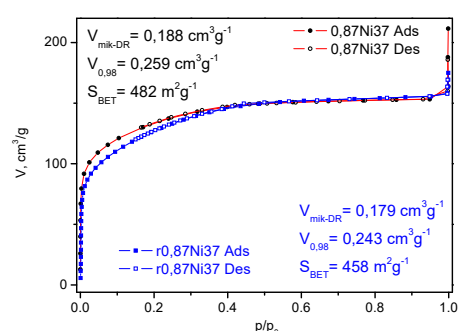
Slika 78. N₂ izoterme 10,0Ni90 i r10,0Ni90



Slika 79. N₂ izoterme 1,50Ni90 i r1,50Ni90



Slika 80. N₂ izoterme 0,75 Ni90 i r0,75Ni90



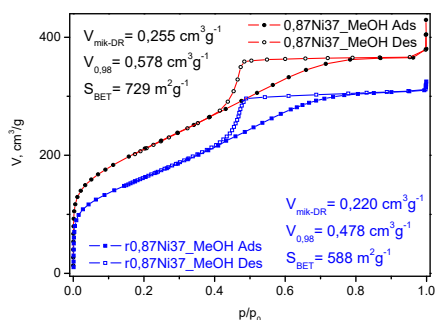
Slika 81. N₂ izoterme 0,87Ni37 i r0,87Ni37

Iako različiti po molaskom odnosu Ni:Si, promene njihovih izoterma pokazuju bezmalo istu tendenciju, u istim regionima. Izoterme oba redukovana prekursora su tipa Ib, (karakterističnog za mikroporozne materijale), nešto zaobljenijeg oblika u regionu mikropora i malih mezopora, baš kao i izoterme prekursora od kojih potiču.

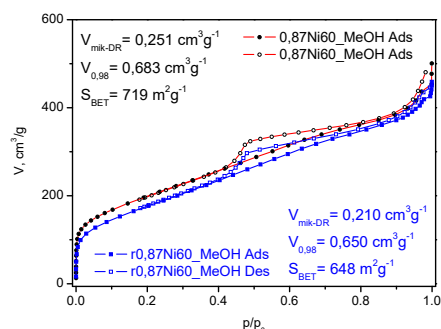
Pomeraj u odnosu na njih najočigledniji je u nižim vrednostima p/p_0 . Za vrednosti $p/p_0 \geq 0,5$, izoterme redukovanih prekursora poziciono gotovo da sustižu izoterme prekursora po vrednostim V_{ads} . Zapravo, izoterme svih redukovanih prekursora pokazuju ovu tendenciju smanjivanja razlike sa porastom p/p_0 , (osim dve dobijene merenjima redukovanih prekursora r0,87Ni37_MeOH - sl. 82 i uzorka r0,87Ni60 čija izoterma nije prikazana). U oba ova slučaja razlika nastala u mikroporoznom regionu jednostavno je isuviše velika da bi bila nadoknađena za više vrednosti p/p_0 .

Izjednačavanje izoterma redukovanih i neredukovanih prekursora znači da postupak redukcije vodonikom ima dvojak uticaj na teksturalna svojstva redukovanih prekursora. U

regionu mikropora i dela malih mezopora, postupak redukcije vodonikom uzrokuje pad vrednosti teksturalnih karakteristika, dok u preostalom regionu mezopora dolazi do porasta zapremina pora u odnosu na zapreminu pora pre redukcije. Moguće objašnjenje verovatno se tiče mehanizma nastanka kristalita nikla i njihove pozicije. Tokom redukcije, deo nikla koji potiče iz slabo kristalisane filosilikatne struture, nakon redukcije Ni^{2+} uzrokuje delimičnu promenu tekture usled „izdvajanja“ Ni^0 iz strukture filosilkata. Ovo izdvajanje, čak i bez nastanka masivnih kristalita nikla, na atomskom nivou uzrokuje promenu tekture filosilkata. Zajedno sa Ni^0 koji potiče od baznog nikl karbonata, oni čine kristalite nikla koji su, sudeći prema rezultatima hemisorpcije, dovoljno velikih dimenzija da blokiraju makar deo neizredukovane filosilikatne matrice. Nema nikakve sumnje da osim u slučaju ekstremno malih čestica Ni^0 (manjih od 1,5 nm), površina metalnog nikla nastalog redukcijom, ne može da kompenzuje nestanak površine filosilikatnog prekursora, koja je evidentna bilo kroz blokiranje mikropora, bilo kroz delimično transliranje raspodele u regionu mikropora (o čemu npr. svedoče umerenije promene V_{ads} kod r1,50Ni90 i r0,87Ni37 u odnosu na V_{ads} odgovarajućih prekursora).



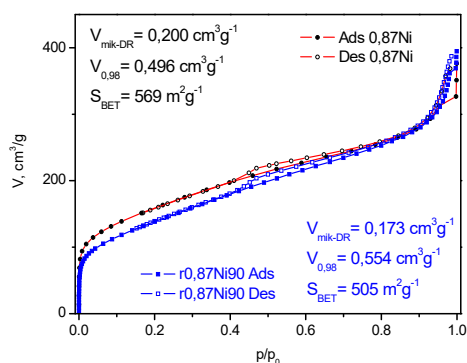
Slika 82. N_2 izoterme 0,87Ni37_MeOH i r0,87Ni37_MeOH



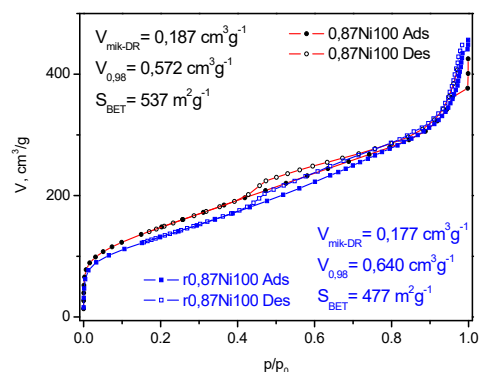
Slika 83. N_2 izoterme 0,87Ni60_MeOH i r0,87Ni60_MeOH

Kada bi se analiza uticaja redukcije na promenu tekture prekursora vršila samo na osnovu redukovanih prekursora dobijenih iz serije uzoraka gde je ispitivan uticaj molskog odnosa Ni:Si, ovaj deo disertacije bi mogao biti zaključen konstatacijom da redukcija nema uticaj na suštinsku izmenu oblika izoterme, uz isticanje činjenice da u svim redukovanim prekursorima ove serije (čak i kod onih čije izoterme nisu prikazane ovde) ukupna vrednost zapremina pora je manja ili jednaka zapremini pora sistema prekursora. I izoterme dva od četiri prekursora serije ispirane metanolom (r0,87Ni37_MeOH i r0,87Ni60_MeOH, slike 82 i 83), potpuno bi se uklapale u ovakav zaključak trenda redukcije ukupnih teksturalnih parametara. Zapravo tek izoterme redukovanih prekursora sintetisane na 90 i 100 °C (sl 84 i 85), koje osim što su izuzetno

slične i malo se menjaju u odnosu na izoterme odgovarajućih prekursora pokazuju neznatan, sličan porast vrednosti $V_{0,98} \approx 12\%$.



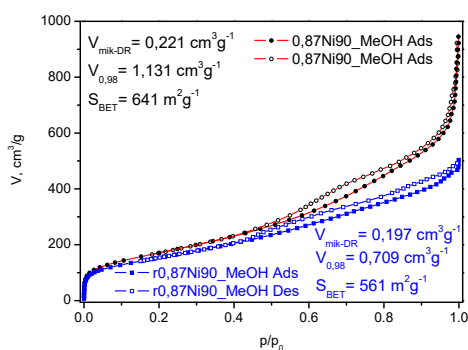
Slika 84. N₂ izoterme 0,87Ni90 i r0,87Ni90



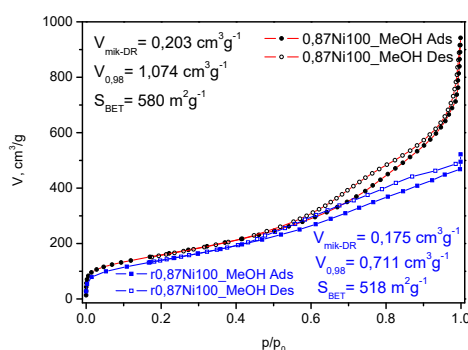
Slika 85. N₂ izoterme 0,87Ni100 i r0,87Ni100

Iako ovo ne izgleda mnogo, sveukupni porast zapremine pora kompenzuje umanjena u mikroporoznom regionu, a posebno u potencijalno značajnom regionu mezopora. Ovakva reorganizacija, koja za posledicu ima smanjivanje sadržaja mikropora na račun porasta većih mezopora, principijelno, treba da ima povoljan uticaj na aktivnost katalizatora dobijenih iz ovakvih redukovanih prekursora. Eventualni kristaliti Ni⁰ prisutni u mikroporama koji i onako nisu dostupni za reakciju, umanjuju sadržaja V_{mik} i ne doprinose aktivnosti (ako ovo umanjjenje uopšte i potiče od blokiranja česticama Ni⁰), dok porast sadržaja pora većeg prečnika, kroz umanjivanje difuzionih ograničenja, može u slučaju jednakog sadržaja aktivne vrste imati za posledicu veću aktivnost.

Značajno odstupanje od gore uočenog očuvanja oblika izoterme redukovanih prekursora u odnosu na izoterme odgovarajućih prekursora, pokazuju samo dva redukovana prekursora i to sintetisana na 90 i 100 °C i ispirana metanolom (sl. 86 i 87).



Slika 86. N₂ izoterme 0,87Ni90_MeOH i r0,87Ni90_MeOH



Slika 87. N₂ izoterme 0,87Ni100_MeOH i r0,87Ni100_MeOH

Stalan, stabilan porast vrednosti adsorpciono-desorpcione izoterme u čitavom regionu p/p_0 , sa značajno manjim nagibom u odnosu na izotermu odgovarajućeg prekursora, razvijena histerezisna petlja, i gotovo odsustvo skoka vrednosti V_{ads} na poziciji saturacije ($p/p_0 \approx 1$) govori o obliku pora tipa prskotina u strukturi sačinjenoj od formi oblika izraženih paralelnih slojeva. Pore postoje u regionu svih prečnika pora, a najvećim delom u regionu mezopora, i to bez pora dominantnog prečnika. Redukcija je ovde značajno uticala na izmenu teksturalnih svojstava, pa iako se čini da je ugrozila moguću upotrebu ovih redukovanih prekursora u dobijanju aktivnih katalizatora, to zapravo nije slučaj. Tačno je da su teksturalni parametri smanjeni u odnosu na odgovarajuće veličine prekursora, ali to nije slučaj u čitavom regionu pora. Vrednost zapremine mikropora, a posebno vrednosti S_{BET} su takve da promene koje nastaju redukcijom ova dva prekursora ostaju uporedive sa promenama koje postoje usled redukcije kod prekursora sintetisanih na istoj temperaturi ispiranih vodom. Takođe, uprkos smanjivanju $V_{0,98}$ za 1/3 u odnosu na vrednosti $V_{0,98}$ odgovarajućih prekursora, one ostaju preko $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$, a ovako velike vrednosti specifične zapremine pora ne postoje ni kod jednog drugog redukovanog prekursora, ma koje serije. Otvoren mezoporozni histerezis u svim regionima mezopora, sa posledično velikim vrednostima zapremina mezopora, u kombinaciji sa odličnim rezultatima hemisorpcije prekursore čini prekursore 0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH dobrim kandidatima za dobijanje aktivnih katalizatora.

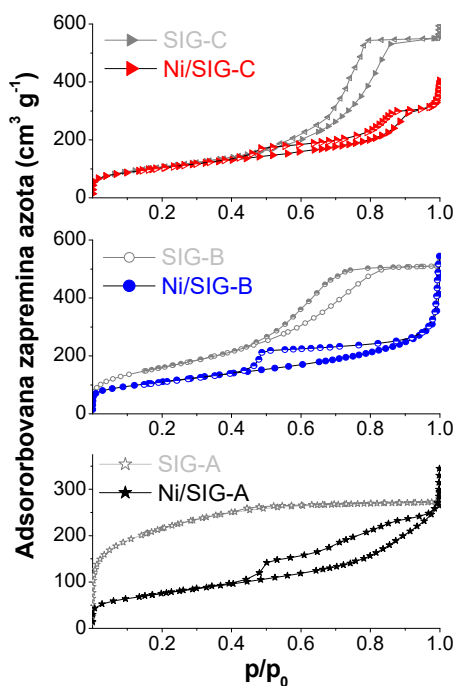
3.5.7 Prekursori na bazi silikagela

Za potrebe analize mogućeg praćenja procesa hidrogenizacije merenjem indeksa refrakcije, kao provere primenljivosti kinetičkog modela izvan okvira katalizatora sintetisanih na vodenom staklu (model će biti prikazan kasnije), sintetisana su i tri katalizatora uz upotrebu silikagela kao nosača. Izbor silikagelova izvršen je sa ciljem dobijanja katalizatora značajno različitih svojstava u reakciji hidrogenizacije biljnog ulja. Pretpostavljeno je da će različita tekstura silikagelova uzrokovati dobijanje katalizatora različitih svojstava^{52,78}. Na osnovu karakterizacije desetak silika gelova fiziosorpcijom N₂ na 77 K, odabrana su tri (označena kao SIG-A, SIG-B i SIG-C,) koja su imala najveći raspon razlika vrednosti S_{BET} (777, 581 i 387 m²/g) i maksimalnog dijametra pora (2,8 nm, 4,9 nm i 7,3 nm) od svih ispitivanih silika gelova. Postupak sinteze prekursora katalizatora sa silikagelovima bio je sličan, ali ne i sasvim isti kao postupak sinteze sa vodenim staklom. Zapremina i koncentracija rastvora nikla i masa silika gela izabrani su tako da molski odnos bude Ni:Si=1. Postupak sinteze započinjao je pripremom vodene suspenzije silika gela uz stalno mešanje i zagrevanje do 90 °C uz podešavanje na pH = 9 i naknadno jednovremeno ukapavanje rastvora nikl nitrata i natrijum karbonata. Režim ukapavanja bio je takav da se sinteza odigrava na konstantnoj pH = 9,0±0,2. Nakon starenja od 30 min, postupci odvajanja suspenzije filtriranjem, ispiranje taloga vodom, režim sušenja prekursora, njihova redukcija i impregnacija, bili su nepromenjeni u odnosu na seriju prekursora sa vodenim staklom sintetisanih u sintezama sa različitim molskim odnosom. Vredi istaći da su svi dobijeni prekursori imali očekivane prinose i da su molski odnosi Ni:Si bili 1:1, što znači da je i sav Ni²⁺ i sav SiO₂ iz silika gela u sastavu prekursora¹³⁰.

U skladu sa postavljenim zadatkom upotrebe Ni katalizatora sintetisanog uz pomoć silikagela, jedini suštinski neophodan podatak bio je sadržaj nikla u katalizatoru. Ipak ovde će, ukratko, biti predstavljeni i rezultati karakterizacije prekursora fiziosorpcijom azota, kao i njihovi TPR profili, dobijeni redukcijom u struji 4,9% H₂/Ar.

Izoterme polaznih silikagelova i sintetisanih prekursora date su na slici 88. Oblici izoterme polaznih silikagelova jasno upućuju na njihovu različitu teksturu. Oblik izoterme SIG-A može se svrstati u tip I-b^{118,149}, tipičnu za mikroporozne materijale čije mikropore imaju produženu tranziciju prema regionu malih mezopora. Značajan nagib

izoterme u regionu $0,2 \leq p/p_0 \leq 0,4$ potvrda je egzistencije malih mezopora. Gotovo horizontalni deo u nastavku izoterme govori o odsustvu pora u regionu mezopora većih od 3,5 nm. Zaista, na osnovu odnosa $V_{\text{mik-DR}}/V_{0,98} = 0,284/0,720$, oko 70 % svih pora nalazi se u regionu mikropora. Kod silikagelova SIG-B i SIG-C ovaj odnos je 26%,



Slika 88. Izoterme silikagelova i odgovarajućih Ni/SiO₂ prekursora

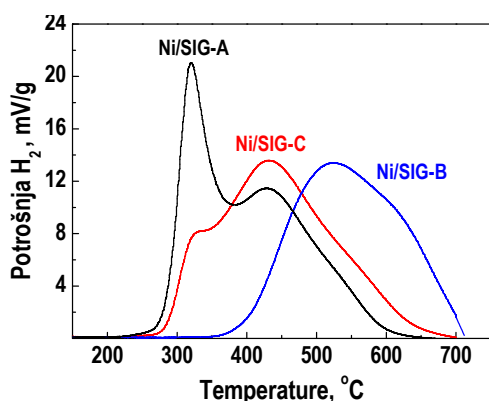
odnosno 17%, što govori o dominantnom uticaju zapremine mezopora u njihovoj ukupnoj poroznosti. Zaista, sa razvijenim histerezisom i postojanim platoom na strani visokih p/p_0 , izoterme SIG-B i SIG-C tipične su izoterme kategorije IV karakteristične za mezoporozne materijale¹¹⁸. Ipak, organizacija mezopora kod ova dva materijala je različita, što je očigledno na osnovu razlika oblika njihovih histerezisnih petlji. Ovo takođe upućuje da su i pozicija maksimuma distribucije mezo pora donekle različita, a što i jeste slučaj, kako se može zaključiti na osnovu izračunavanja iz desorpcionih grana BJH metodom (4,9 nm za SIG-B, prema prema 7,3 nm za SIG-B).

Izoterme sintetisanih prekursora Ni/SIG-A, Ni/SIG-B i Ni/SIG-C upućuju na značajnu promenu teksture nastalih kao posledice primenjenog postupka sinteze. Prekursor Ni-SIG-A pokazuje nereverzibilnu izotermu tipa II, (ili kako je Roukerol i Sing¹¹⁸ definišu kao pseudo tip II, a označavaju kao II-b). Ovakva izoterma koja poseduje i histerzisnu petlju tipa H3 upućuje na osnovne izgrađivačke jedinice oblika u formi površi koje poseduju slabo uređene pore oblika prskotina. Značajno manja zapremina pora prekursora u odnosu na polazni silikagel, u ovom slučaju može da znači da je nastala faza deponovana po površini čestice uzrokujući potpuno zatvaranje mikropora. Vrednost S_{BET} se redukuje tek na trećinu početne vrednosti polaznog silikagela i ove mikropore, može se pretpostaviti, potiču od faze deponovane na površini, a ne od samog nosača. Ako je tačno da se na površini nalazi faza koja nije

izreagovala sa nosačem, onda to mora biti NiBK. Prisustvo trake na oko 1380 cm^{-1} IC spektrima prikazanim u radu¹³⁰ pokazuje da to i jeste slučaj.

Preostala dva prekursora pokazuju izoterme tipa IV, baš kao i silikagelovi iz kojih su dobijeni, ali je oblik njihovih histerezisnih petlji izmenjen. Kod izoterme prekursora Ni/SIG-B pojavljuje se petlja tipa H2 tipična za kompleksne sisteme međusobno povezanih pora (pore oblika bočica za mastilo). Redukcija specifične površine ovog prekursora je značajna ($392\text{ m}^2/\text{g}$), ali ne tako izražena kao kod prekursora Ni/SIG-A. Gotovo identična vrednost $V_{0,98}$ kao i silikagela iz koga je nastao pre upućuje na veliku eksternu površinu, dakle male dimenzije izgrađivačkih jedinica – interčestična poroznost, nego na pravi sistem očuvanih mezopora. Drugim rečima, novonastala faza koja u okviru inicijalnog sistema pora definiše teksturalna svojstva, ispoljava se kroz oblik histerezisne petlje tipične za pore oblika bočice za mastilo.

Kod izoterme prekursora Ni/SIG-C reč je o petlji složenog oblika H1 (potiču od pora paralelnih zidova) i H3 (pore oblika prskotina). Jasno definisan plato na poziciji visokih p/p_0 ovde je očuvan, pa bi se moglo očekivati da je nastanak nove faze posledica



Slika 89. TPR profili tri prekursora sintetisana na različitim silikagelovima

reakcije Ni^{2+} sa silikatnom matricom. Višak NiBK deponuje se preko filosilikatne faze što uzrokuje i korekciju vrednosti prečnika pora u odnosu na polazni silika gel (sa $7,3\text{ nm}$ na $7,0\text{ nm}$). Rezultati teksturalnih karakteristika upućuju i na verovatan različit sastav faza dobijenih prekursora. Ako je ovo tačno i reducibilnost prekursora biće različita, a posledično može se očekivati i različita disperznost, što će neminovno voditi različitim

aktivnostima katalizatora.

Potvrda očekivanja različitih reducibilnosti prekursora vidi se na slici 89, gde bimodalni TPR porfili uzoraka Ni/SIG-A i Ni/CIG-C jasno ukazuju na koegzistenciju visokotemperaturske i niskotemperaturske faze (ove potonje izraženije kod Ni/SIG-A). Različite vrednosti reducibilnosti prekursora do 430 °C (oko 64% za Ni/SiG-A, oko 46% Ni/CIG-C i jedva 5% za Ni/CIG-B), daju za pravo očekivanju da će i aktivnosti ovih kataliazotra biti značajno različite.

3.6 Katalitički testovi - hidrogenizacija suncokretovog ulja

3.6.1 Rezultati merenja potrošnje vodonika i indeksa refrakcije

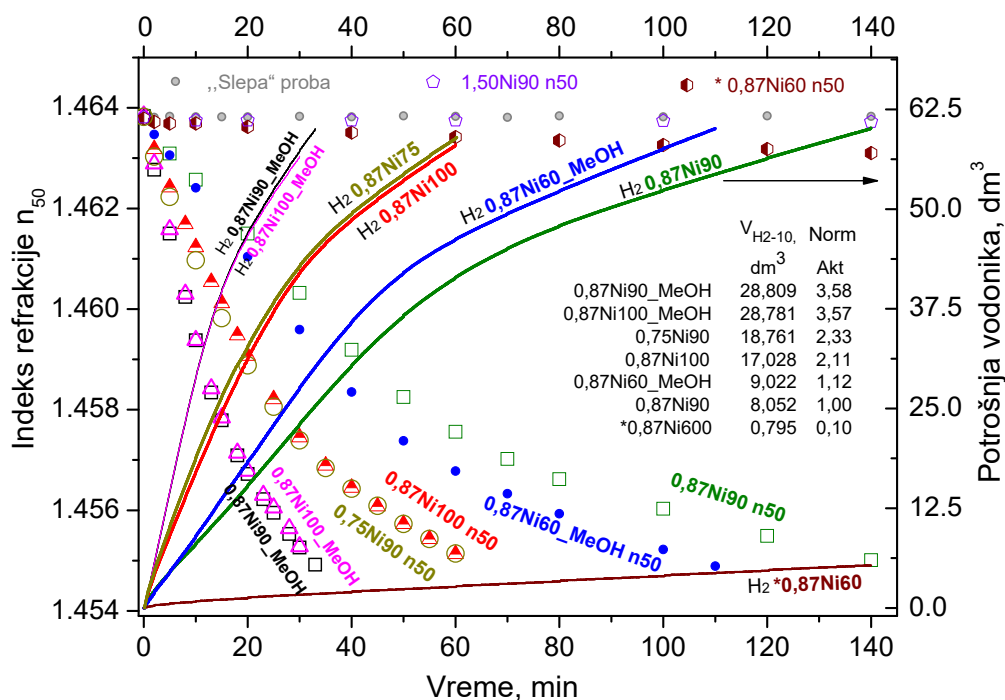
Rezultati preliminarnih testova hidrogenizacije analizirani su tek po njihovom završetku integracijom vrednosti utrošenog vodonika dobijenog sa elektronskog protokomera, a naknadno i na osnovu rezultata GC analize. Ovo nije rešavalo problem praćenja hidrogenizacije tokom katalitičkog testa, premda su se neke informacije mogle naslutiti na osnovu učestalosti otvaranja i zatvaranja kontrolnog manometra tokom trajanja testa. Ključni problem predstavljao je nedostatak informacija o stepenu hidrogenizacije ulja. Pokazalo se da je u pojedinim slučajevima hidrogenizacija bila isuviše „duboka“, što je rezultiralo onečišćenjem dovodne linije vodonika sadržajem produkta hidrogenizacije, a preko slavine za uzorkovanje. U industriji ovaj problem bio bi ekvivalentan problemu previše hidrogenizovanih ulja do vrednosti koje su ispod zahtevane vrednosti jodnog broja. U pokušaju rešenja ovog problema tražene su metode čiji bi rezultati merenja omogućili donošenje ispravne odluke o trenutku zaustavljanja procesa hidrogenizacije. Vršena su merenja tačke topljenja, gustine i indeksa refrakcije nekih od uzoraka parcijalno hidrogenizovanih ulja. Na osnovu uočene zavisnosti između merenih vrednosti indeksa refrakcije na 50 °C (n_{50}), zapremine utrošenog vodonika (V_{H_2}) i jodnog broja (J_b) računatog na osnovu GC analize, (detalji ove zavisnosti biće dati kasnije), odlučeno je da se proces napredovanja hidrogenizacije u svim testovima prati merenjem n_{50} periodično uzetih uzoraka iz reaktora tokom testa.

Na osnovu rezultata ovako postavljenih testova i upotrebom komercijalnog katalizatora (PRICAT 9908) utvrđeno je da je za praćenje svojstava aktivnih katalizatora pad n_{50} do vrednosti 1,45510 optimalan, kako za praćenje toka hidrogenizacije (hidrogenizuje se oko 60 % svih dvostrukih veza i gotovo 100 % početne C18:2_{9,12-cis,cis}), tako i sa stanovišta održavanja reaktorskog sistema u smislu prevencije onečišćenja dovodne linije vodonika delimično hidrogenizovanim uljem. Zato su katalitički testovi za sve ispitivane katalizatore sintetisane prethodno opisanim postupcima sprovedeni uglavnom do ove vrednosti n_{50} .

Merenjem n_{50} za svaki katalitički test, dobija se set diskretnih opadajućih vrednosti n_{50} , a rezultati merenja za izabrane katalizatore, prikazani su simbolima na slici 90. Na istoj slici predstavljene su i krive potrošnje H_2 dobijenih naknadnom integracijom

vrednosti prikupljenih tokom katalitičkih testova. Boja krive potrošnje H_2 i boja tačaka vrednosti n_{50} za neki predstavljeni katalizator, datih na slici 90, su iste.

Da bi se ocenio uticaj uzorkovanja na potrošnju vodonika (i eventualnu promenu indeksa refrakcije) izvršen je test u kome su primenjeni svi postupci pripreme i uzorkovanja kao i kod uobičajenih katalitičkih testova, ali bez katalizatora. Na slici 90 serija vrednosti n_{50} ovog testa nazvana je „slepa proba“.



Slika 90. Indeks refrakcije (simboli) i potrošnje vodonika (linije) u funkciji vremena hidrogenacije za izabrane katalitičke testove

Pokazano je da ne dolazi ni do kakve merljive promene u indeksu refrakcije ulja i da ona iznosi $1,46382 \pm 0,00002$, što je ujedno i vrednost indeksa refrakcije polaznog suncokretovog ulja (n_{50}) u svim sprovedenim katalitičkim testovima. Takođe, utvrđeno je da ukupna količina vodonika koja napušta reaktor kroz slavinu za uzorkovanje, tokom 14 uzorkovanja za period od 140 minuta, ne prelazi 80 ml. Uzimajući u obzir malu vrednost merene „potrošnje“ H_2 tokom testa slepe probe u odnosu na vrednost utorošenog H_2 u realnim katalitičkim testovima, korekcija za vrednost slepe probe nije vršena.

Na slici 90. predstavljeni su rezultati merenja promene n_{50} za 8 katalizatora, među kojima se nalaze i dva katalizatora (1,50Ni90 i 0,87Ni60) za koja je na osnovu rezultata karakterizacije prekursora i redukovanih prekursora, pretpostavljeno da neće biti

aktivni. Zapravo, aktivnost katalizatora 1,50Ni90 toliko je mala da se vrednosti n_{50} (petougaoni simboli) gotovo poklapaju sa vrednostima merenja slepe probe. Tokom čitavog testa (140 min) uz upotrebu ovog katalizatora potrošnja vodonika iznosila je manje od $0,12 \text{ dm}^3$, iz kog razloga ona i nije ucrtana na slici 90.

Potpuno odsustvo aktivnosti pokazao je i katalizator 0,87Ni60, pa rezultati merenja n_{50} i potrošnje H_2 za ovaj katalizator nisu ni prikazani, ali su prikazani rezultati merenja n_{50} i potrošnje H_2 za katalizator označen *0,87Ni60. Ovaj katalizator je dobijen postupkom pripreme i redukcije koji je identičan postupku pripreme i sinteze svih ostalih katalizatora, ali uz izmenu maksimalne temperature redukcije koja je, umesto $430 \text{ }^\circ\text{C}$, u ovom slučaju iznosila $520 \text{ }^\circ\text{C}$. Razlog za njegovu sintezu bilo je eventualno dobijanje odgovora na pitanje koji se tiče ispitivanja mogućeg uticaja temperature redukcije prekursora na katalitičku aktivnost. Izbor temperature izvršen je na osnovu rezultata TPR merenja, jer je procenjeno da će na ovoj temperaturi više od 55 % nikla prisutnog u prekursoru biti izredukovano (koliko se na osnovu TPR rezultata redukuje u najaktivnijim katalizatorima).

Jasno se vidi da ovako pripremljen katalizator nije sasvim neaktivan (braon linija potrošnje H_2), ali je njegova aktivnost izuzetno mala (ukupna potrošnja vodonika $5,33 \text{ dm}^3$). Iz ovoga proizilazi zaključak da ni povećana temperatura redukcije ne doprinosi dobijanju aktivnih katalizatora, ako su njihove teksturalne karakteristike neodgovarajuće (tj. ako su dominantno mikroporozni) i ako imaju malu disperznost (manju od 10%). Ovo svakako ne znači da optimizacija redukcionih uslova ne vodi poboljšanju svojstava katalizatora u reakciji hidrogenizacije ulja, ali ta poboljšanja za ispitivani katalizator nisu od suštinskog značaja i nemaju upotrebnu vrednost.

Preostalih šest katalizatora mogu se svrstati u aktivne katalizatore različitih aktivnosti. Kako su katalitički testovi realizovani do približno istih vrednosti potrošnje vodonika (oko 59 dm^3) vreme za koje je ostvarena ova potrošnja (vreme hidrogenizacije) može da posluži za procenu aktivnosti katalizatora. Može se reći da se aktivnost katalizatora menja sledećim redosledom:

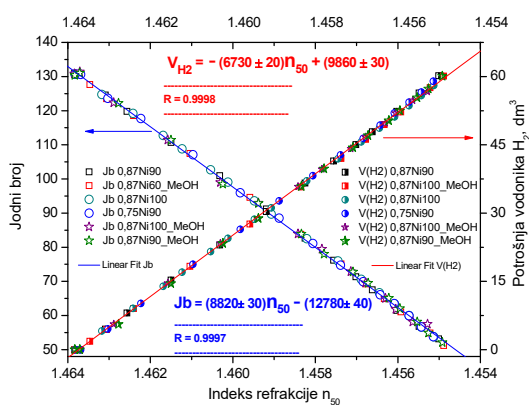
$0,87\text{Ni}90_ \text{MeOH} \approx 0,87\text{Ni}100_ \text{MeOH} > 0,75\text{Ni}90 \approx 0,87\text{Ni}100 > 0,87\text{Ni}60_ \text{MeOH} > 0,87\text{Ni}90$

Tačne vrednosti aktivnosti katalizatora moguće je odrediti samo za male promene sastava ulja (dakle za gotovo nepromenjen sastav reakcione smeše), što u konkretnom slučaju semi-šaržnog reaktora nije moguće, ali se dobra ocena može ostvariti određivanjem odnosa utrošenog vodonika za jednaka vremena trajanja različitih katalitičkih testova.

Na primer, ako se za vreme poređenja potrošnje vodonika odabere 10 min (vrednosti date V_{H_2-10} u insertu slike 90), postaje očigledno da redosled dobijenih vrednosti odgovara redosledu u prethodno datom nizu katalizatora dobijenom na osnovu ocene vremena i vrednosti potrošnje vodonika na kraju katalitičkih testova. Istovremeno numeričke vrednosti odnosa V_{H_2-10} i-tog katalizatora i katalizatora najmanje aktivnosti (kolona Norm Akt na slici 90.) govori o rasponu aktivnosti katalizatora u 10 minutu. Dobijene vrednosti pokazuju da je raspon aktivnosti šest aktivnih katalizatora 3,58, tj katalizator 0,87Ni90_MeOH je 3,58 puta aktivniji od katalizatora 0,87Ni90.

Sa slike 90 je jasno da se sličan zaključak može izvesti i na osnovu praćenja pada vrednosti indeksa refrakcije. U ovom slučaju završne vrednosti indeksa refrakcije (n_{50} -kraj) su slične (oko 1,45510) pa kraće vreme dostizanja ove vrednosti upućuju na aktivniji katalizator. Ocenu o odnosima aktivnosti katalizatora moguće je doneti na sličan način kao i kod ocene na osnovu potrošnje H_2 , tj. izborom nekog konkretnog istog vremena za sve katalizatore tokom testa za upoređivanje vrednosti n_{50} . Reč je o tome da su početne vrednosti n_{50} ulja u svim testovima iste, pa je merena vrednost u nekom trenutku istovremeno proporcionalna promeni n_{50} , pa prema tome i aktivnosti katalizatora.

U industrijskoj praksi kao i u brojnim radovima iz ove oblasti, uobičajeno je aktivnost katalizatora pratiti promenom jednog broja. Šta više, bezmalo sve analize



Slika 91. Jedni broja i zapremina utrošenog vodonika u funkciji indeksa refrakcije

ispitana je veza između tri veličine: J_b , V_{H_2} i n_{50} i to tako da su rezultati merenja jednog broja i potrošnje vodonika dati u funkciji indeksa refrakcije n_{50} , (slika 91.) za svih šest aktivnih katalizatora. Jasno je da tačke $J_b=f(n_{50})$ i $V_{H_2}=f(n_{50})$ prikazane na slici 91, pokazuju linearnu zavisnost, te se mogu predstaviti jednačinama 10 i 11 sa visokim stepenom korelacije 0,9997 za $J_b=f(n_{50})$ i 0,9998 za $V_{H_2}=f(n_{50})$.

rezultata hidrogenizacije vrše se na osnovu merenja J_b , u novije vreme dobijenog na osnovu rezultata GC analize. Mogućnost praćenja procesa katalitičke hidrogenizacije upotrebom merenja indeksa refrakcije predložena je i ranije, ali za sojino ulje^{17,210}. U želji da se ispita moguća upotreba merenja vrednosti indeksa refrakcije za praćenje postupka hidrogenizacije suncokretovog ulja,

$$J_b = 8823 \cdot n_{50} - 12784 \quad (10)$$

$$V_{H_2} = -6733 \cdot n_{50} + 9855 \quad (11)$$

Jednačinu (10) moguće je preurediti u jednačinu (12) koja osim što može poslužiti za određivanje indeksa refrakcije u funkciji jednog broja, može da se iskoristiti za ocenu moguće minimalne vrednosti indeksa refrakcije korištenog suncokretovog ulja (dakle ulja koje bi bilo potpuno hidrogenizovano, odnosno čiji bi jodni broj bio nula).

$$n_{50} = 1,44894 + 0,0001133 \cdot J_b \quad (12)$$

Unošenjem vrednosti $J_b=0$ u jednačinu 12, direktno se dobija da minimalna vrednost indeksa refrakcije (n_{50}^{\min}) potpuno hidrogenizovano ulja iznosi 1,44894. Već je rečeno da je početna vrednost indeksa refrakcije ulja ($n_{50}^{\text{poč}}$) korištenog u katalitičkim testovima iznosila 1,46382, pa je prema tome ukupni mogući pad indeksa refrakcije $\Delta n_{50}^{\max} = n_{50}^{\text{poč}} - n_{50}^{\min} = 0,01488$.

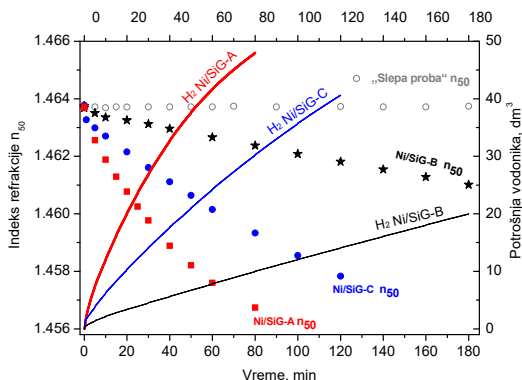
Valjanost jednačine 10 moguće je oceniti na osnovu maksimalne vrednosti promene jednog broja (ΔJ_b^{\max}), koju dobijamo upotrebom jednačine za potpuno hidrogenizovano ulje ($\Delta J_b^{\max} = 8823 \cdot \Delta n_{50}^{\max}$). Izračunata vrednost ΔJ_b^{\max} iznosi 131,3 što predstavlja razliku manju od 0,3% u odnosu na vrednosti dobijene na osnovu rezultata više desetina puta sprovedene GC analize polaznog ulja ($J_b = 131,6$) i pokazuje ispravnost predložene jednačine 10.

Jednačina 11 nema univerzalni karakter jer je zapremina utrošenog vodonika povezana sa masom ulja koje se hidrogenizuje. Zbog činjenice da su svi testovi rađeni sa 900 g ulja, moguće je jednostavnim deljenjem koeficijenata jednačine sa 9, dobiti novu jednačinu (13), koja povezuje potrošnju vodonika za 100 g ulja ($\text{spec}V_{H_2}$) u funkciji n_{50} .

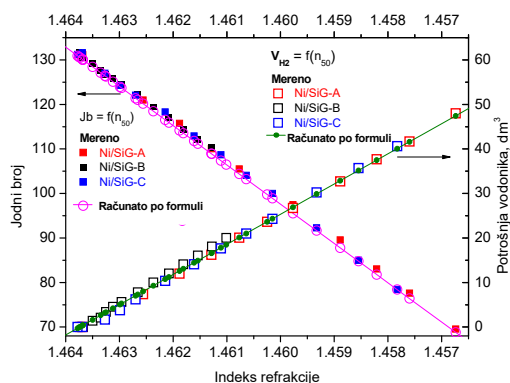
$$\text{spec}V_{H_2} = -748 \cdot n_{50} + 1095 \quad (13)$$

Na osnovu ove jednačine, lako je izračunati da je za potpunu hidrogenizaciju 100 g korištenog suncokretovog ulja potrebno oko 11,2 dm³ ili oko 0,5 molova vodonika.

Moguća primena opisanog postupka praćenja hidrogenizacije katalizatorima dobijenim različitim postupcima sinteze i aktivnosti ispitana je u tri katalitička testa na katalizatorima sintetisanim na silikagelu (Ni/SiG-A, Ni/SiG-B i Ni/SiG-C).



Slika 92. Indeks refrakcije i potrošnja vodonika u funkciji vremena hidrogenizacije za tri katalizatora sintetisana upotrebom silikagela



Slika 93. Jodni broj i potrošnja vodonika u funkciji indeksa refrakcije: ekperimentalne tačke i predviđanja na osnovu jednačina 3.6.1 i 3.6.2

Na slici 92. su prikazani indeks refrakcije (simboli) i potrošnja vodonika (linije) u funkciji vremena hidrogenizacije za ova tri katalizatora. Katalitički testovi rađeni su pri istim uslovima kao i testovi serije katalizatora opisanih prethodno, ali je maseni odnos nikla prema ulju iznosio 0,06%. Aktivnost katalizatora prati redosled Ni/SiG-A < Ni/SiG-C < Ni/SiG-B, a na osnovu potrošnje u 10 minuta moguće je utvrditi da odnos aktivnosti najaktivnijeg i najmanje aktivnog katalizatora iznosi 5,72. Ovo pokazuje da je očekivanje o različitim aktivnostima ovih katalizatora izneto u delu 3.5.7, a koje se zasnivalo samo na različitim reducibilnostima prekursora ovih katalizatora, na temperature 430 °C, bilo ispravno.

Značajno je i primetiti da odnos aktivnosti najaktivnijeg katalizatora prethodne serije (0,87Ni90_MeOH) i najmanje aktivnog katalizatora ove serije iznosi čak 13,74. Uzimajući u obzir dvostruko veću količinu nikla korišćenog u testovima serije katalizatora sa silikagelom proizilazi da razlika u aktivnosti iznosi preko 27 puta. Može se reći da se testiranje valjanosti primenjenog metoda praćenja procesa hidrogenizacije merenjem indeksa refrakcije i izmenjivosti veličina n_{50} , J_b i V_{H_2} , na ovaj način ispituje u veoma širokom radnom intervalu, širem od onoga koji se može očekivati u realnoj industrijskoj praksi.

Na slici 93. date su ekperimentalne vrednosti rezultati merenja jodnog broja, dobijenog iz GC analize, (puni kvadrati) i zapremna vodonika preuzeti sa integralne

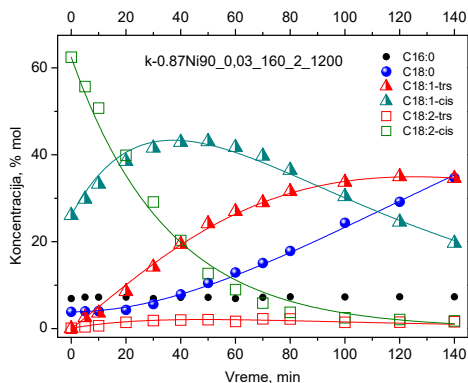
krive potrošnje vodonika (prazni kvadrati) u funkciji indeksa refrakcije n_{50} , za sva tri katalizatora sintetisana upotrebom silikagela. Na slici se nalaze i rezultati vrednosti predviđenih za J_b i V_{H_2} na osnovu jednačina 10 (linija i prazani krugovi) i 11 (linija i ispunjeni krugovi.) Saglasnost predviđenih i eksperimentalno određenih veličina je očigledna, pa se može reći da je primenjeni postupak praćenja hidrogenizacije merenjam indeksa refrakcije korektan.

3.6.2 Kinetički model – reakcioni putevi

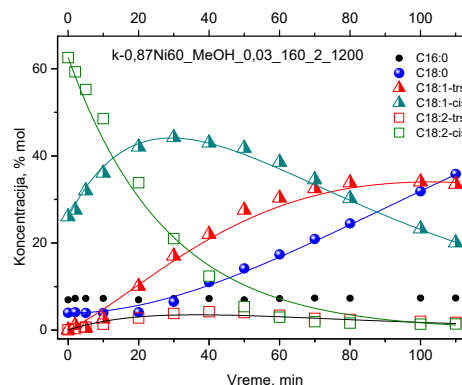
Upotreba kapilarne kolone visoke moći razdvajanja omogućila je analizu svih masnih kiselina koje ulaze u sastav TAG početnog i delimično hidrogenizovanog ulja. Na ovaj način u pojedinim fazama hidrogenizacije utvrđeno je prisustvo i određen sadržaj 27 različitih masnih kiselina koje ulaze u sastav pojedinačnog uzorka hidrogenizacionog produkta. Iako je prikazivanje rezultata svih GC analiza sprovedenih katalitičkih testova moguće, ono bi za samo jedan katalitički test predstavljalo skup od preko 350 podataka, pa bi za testove prikazane na slici 90 ovaj broj narastao na nekoliko hiljada. Zato su rezultati sadržaja pojedinih masnih kiselina prikazani po grupama. Sve masne kiseline koje sadrže samo jednu dvostruku vezu nezavisno od njene pozicije ukoliko su u *trans* konformaciji (ukupno 7 izomera) označene se C18:1-*trs*, a ukoliko su u *cis* konformaciji (4 izomera) označene su C18:1-*cis*. Sve dvostruko nezasićene kiseline koje u svom sastavu sadrže bar jednu dvostruku vezu u *trans* konformaciji (ukupno 8 izomera) označene su kao C18:2-*trs* (ili kraće 18:2-*trs*). Takođe, iz prikazivanja rezultata izostavljene su kiseline sa više od 18 C atoma čiji je sadržaj u početnom ulju bio ispod 0,2%, ali je kiselina C18:3-*cis* korištena za izračunavanje jednog broja. Konačno, kiselina C16:0 prikazana je za sva merenja, jer je njena koncentracija tokom hidrogenizacije nepromenljiva, pa se praćenjem njenih vrednosti može oceniti i tačnost merenja.

Ovo nije jedini način predstavljanja rezultata GC analize, ali se za potrebe izrade kinetičkog modela i analize rezultata dobijenih na osnovu GC merenja, on pokazao najpraktičniji.

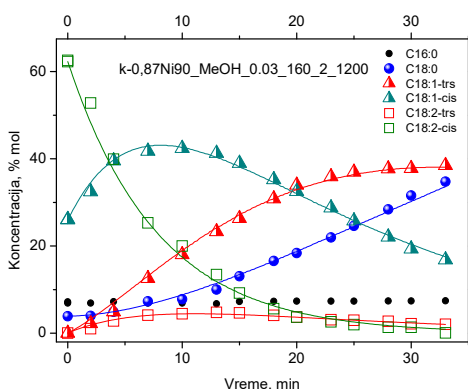
Rezultati sadržaja masnih kiselina grupisanih na ovaj način, za četiri izabrana katalitička testa katalizatorima k-0,87Ni90; k-0,87Ni60_MeOH; k-0,87Ni90_MeOH i k-0,87Ni100 dati su na slikama 94-97.



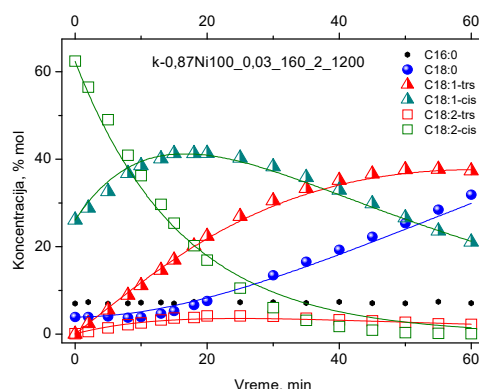
Slika 94. Sadržaj masnih kiselina u funkciji vremena hidrogenizacije za k-0,87Ni90; tačke-rezultati GC analize, linije-model



Slika 95. Sadržaj masnih kiselina u funkciji vremena hidrogenizacije za k-0,87Ni60_MeOH; tačke-rezultati GC analize, linije-model



Slika 96. Sadržaj masnih kiselina u funkciji vremena hidrogenizacije za k-0,87Ni90_MeOH; tačke-rezultati GC analize, linije-model



Slika 97. Sadržaj masnih kiselina u funkciji vremena hidrogenizacije za k-0,87Ni100; tačke-rezultati GC analize, linije-model

Uočljiva je slična tendencija promene sadržaja kiselina u svim katalitičkim testovima. Sadržaj C18:2-cis, sve vreme hidrogenizacije postojano opada, dok sadržaj C18:0 (zasićene kiseline) stalno raste. Vidi se, međutim, da te promene nisu jednake i da je pad sadržaja C18:2-cis mnogo brži od porasta sadržaja C18:0.

Istovremeno sa padom C18:2-cis, u prvoj etapi hidrogenizacije rastu i sadržaji C18:1-cis i C18:1-trs. Ni brzine njihove promene nisu jednake, a posle nekog vremena, različitog za različite katalizatore, sadržaj *cis* formi kiselina dostiže maksimum, nakon čega počinje da se smanjuje. Vremenska pozicija ovog maksimuma karakteristična je za svaki katalizator pojedinačno i što je katalizator aktivniji ovo vreme je kraće (npr. 50

min za najmanje aktivan katalizator k-0,87Ni90 i 10 min za najaktivniji katalizator za k-0,87Ni90_MeOH). Vrednost sadržaja C18:1-*cis* kiselina na maksimumima kreću se u okviru 5% (od 39 do 44%). Zanimljivo je da i sadržaj kiselina C18:2-*trs* ima maksimum na sličnoj poziciji premda je ukupni sadržaj ovih kiselina tokom čitavog testa mali i ne prelazi 4%. Nakon dostizanja maksimalne vrednosti sadržaja C18:1-*cis* monotono opada dostižući minimalne sadržaje za sve katalizatore u krajnjim vremenskim tačkama hidrogenizacije (u opsegu od 21,1 do 16,8%).

Već je rečeno da sadržaj C18:1-*trs* stalno raste, a zanimljivo je da on u poslednjoj etapi katalitičkih testova, (koja odgovara poslednjoj trećini vremena samog trajanja testa), dostiže vrednost iznad koje slabo raste (oko 2% za sve katalizatore). Po pravilu od tog trenutka sadržaj C18:1-*trs* je veći od sadržaja C18:1-*cis*, a vrednosti njihove razlike na kraju testova nalaze se u rasponu od 13,5%, do 21,5%, a najveća je kod najaktivnijeg katalizatora 0,87Ni90_MeOH.

U želji identifikacije mogućih reakcionih puteva tokom izvršenih katalitičkih testova pretpostavljen je kinetički model (slika 15) koji se sastoji od pet vrsta kiselina (C18:2-*cis*, C18:2-*trs*, C18:1-*cis*, C18:1-*trs* i C18:0) i 12 mogućih reakcionih puteva sa odgovarajućim konstantama brzine datih reakcija.

Unošenjem izraza za brzinu reakcije zajedno sa parovima podataka koncentracija odgovarajuće kiseline - vreme uzorkovanja, za svaki katalitički test posebno, postupkom integracije sistema običnih diferencijalnih jednačina zasnovan na Runge-Kutta algoritmu četvrtog i petog reda uz upotrebu Nelder-Mead simpleks algoritma, upotrebom programskog paketa MatLab, višestrukim iterativnim postupkom dobijena su optimalna rešenja konstanti brzina. Optimalno rešenje odgovara onoj kombinaciji konstanti brzina koja je okarakterisana minimalnom vrednošću ciljne funkcije odnosno, minimalnim odstupanjem u odnosu na eksperimentalno izmerene vrednosti koncentracija. Pored vrednosti konstanti brzina postupak simulacija obezbeđuju i vrednosti rezultata koncentracija za realni (ili simulirani) vremenski period trajanja katalitičkog testa. Ovi rezultati predstavljeni su na slikama 87-90 u formi linija. Vidi se da je saglasnost sa eksperimentalnim rezultatima dobra, što potvrđuje mogućnost primenjenog postupka za izračunavanje konstanti brzina.

Vrednosti konstanti brzina dobijenih na ovaj način date su u tabeli 14. Prvi broj u oznaci konstante predstavlja broj nezasićenih veza kiseline koja u reakciji učestvuje kao

reaktant, a drugi broj predstavlja broj nezasićenih veza u kiselini koja je produkt reakcije. Slova pored brojeva u konstanti predstavljaju konformaciju kiseline (t za trans i c za cis). Ako je produkt zasićena kiselina slovo iza drugog broja je izostavljeno. U istoj koloni koja sadrži podatke o konstantama brzine, za svaku konstantu svakog katalizatora pojedinačno, data je vrednost odnosa te konstante (k_i) i najveće konstante (k_{\max}) tog katalizatora izražena u procentima (k_i/k_{\max}).

Tabela 14. Konstante brzina za četiri katalizatora i odnosi i-te i maksimalne konstante brzine za svaki pojedinačni katalizator

Konstanta brzine	Oznaka katalizatora							
	0,87Ni90		0,87Ni60_MeOH		0,87Ni100		0,87Ni90_MeOH	
	k_i , min ⁻¹	k_i/k_{\max} , %	k_i , min ⁻¹	k_i/k_{\max} , %	k_i , min ⁻¹	k_i/k_{\max} , %	k_i , min ⁻¹	k_i/k_{\max} , %
k_{2c-0}	$9,23 \cdot 10^{-9}$	0,0	$8,81 \cdot 10^{-9}$	0,0	$2,54 \cdot 10^{-8}$	0,0	$2,34 \cdot 10^{-5}$	0,0
k_{2c-1c}	$2,39 \cdot 10^{-2}$	100,0	$3,20 \cdot 10^{-2}$	100,0	$4,91 \cdot 10^{-2}$	100,0	$1,10 \cdot 10^{-1}$	100,0
k_{2c-1t}	$2,84 \cdot 10^{-3}$	11,9	$2,00 \cdot 10^{-3}$	6,3	$8,28 \cdot 10^{-3}$	16,9	$6,30 \cdot 10^{-9}$	0,0
k_{2t-0}	$1,38 \cdot 10^{-2}$	57,7	$1,80 \cdot 10^{-2}$	56,3	$2,59 \cdot 10^{-2}$	52,7	$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,0
k_{2t-1t}	$3,89 \cdot 10^{-6}$	0,0	$3,08 \cdot 10^{-6}$	0,0	$9,20 \cdot 10^{-6}$	0,0	$6,08 \cdot 10^{-2}$	55,3
k_{2t-1c}	$1,92 \cdot 10^{-5}$	0,1	$6,38 \cdot 10^{-5}$	0,2	$1,42 \cdot 10^{-4}$	0,3	$9,77 \cdot 10^{-5}$	0,1
k_{2c-2t}	$1,86 \cdot 10^{-3}$	7,8	$4,25 \cdot 10^{-3}$	13,3	$6,81 \cdot 10^{-3}$	13,9	$1,80 \cdot 10^{-2}$	16,4
k_{2t-2c}	$5,79 \cdot 10^{-8}$	0,0	$1,00 \cdot 10^{-7}$	0,0	$4,26 \cdot 10^{-7}$	0,0	$5,68 \cdot 10^{-9}$	0,0
k_{1t-1c}	$4,56 \cdot 10^{-9}$	0,0	$4,75 \cdot 10^{-9}$	0,0	$5,75 \cdot 10^{-9}$	0,0	$1,31 \cdot 10^{-7}$	0,0
k_{1c-1t}	$1,18 \cdot 10^{-2}$	49,4	$1,49 \cdot 10^{-2}$	46,6	$2,58 \cdot 10^{-2}$	52,5	$4,99 \cdot 10^{-2}$	45,4
k_{1c-0}	$2,07 \cdot 10^{-5}$	0,1	$4,07 \cdot 10^{-5}$	0,1	$1,38 \cdot 10^{-8}$	0,0	$6,46 \cdot 10^{-3}$	5,9
k_{1t-0}	$8,14 \cdot 10^{-3}$	34,1	$1,01 \cdot 10^{-2}$	31,6	$1,46 \cdot 10^{-2}$	29,7	$2,75 \cdot 10^{-2}$	25,0

Rezultati određivanja konstanti upućuju na izvesne sličnosti između katalizatora. Na primer, najveću vrednost za svaki korišćeni katalizator ima konstanta (k_{2c-1c}) koja odgovara hidrogenizaciji linolne (C18:2-cis) u oleinsku (C18:1-cis) kiselinu. Sličnost između različitih katalizatora postoji i za konstante (k_{2t-2c} i k_{1t-1c}) koje reprezentuju povratne reakcije dobijanja C18:2-cis i C18:1-cis iz odgovarajućih *trans* formi kiselina, a koje su minimalne upućujući na mali doprinos ovih reakcionih puteva. Dalje, konstanta k_{2t-1c} za sva četiri katalizatora ima male vrednosti, što pokazuje da forme kiselina nastale „neuspelim“ hidrogenizacijama veoma malo ili nikako hidrogenizuju na poziciji *trans* veze. Konačno, i reakcija potpune hidrogenizacije C18:2-cis u C18:0 je malo verovatna obzirom na male vrednosti konstante reakcija sva četiri katalizatora.

Čini se da ovde prestaju sličnosti između najaktivnijeg katalizatora (0,87Ni90_MeOH), sa jedne strane i preostala tri katalizatora sa druge strane. Na

primer, vrednosti najveće konstante k_{2c-1c} za različite katalizatore, značajno se razlikuju. Za najaktivniji katalizator konstanta k_{2c-1c} je 4,6 puta veća od k_{2c-1c} , najmanje aktivnog katalizatora (0,87Ni90), a vrednosti k_{2c-1c} imaju tendenciju stalnog pada u skladu sa padom aktivnosti katalizatora. Slično, iako je vrednost k_i/k_{mak} za konstantu k_{1c-1t} za sva četiri katalizatora približno jednaka (oko 50 %), apsolutne vrednosti se ponovo značajno razlikuju: preko 4,2 puta za 0,87Ni90_MeOH vs. 0,87Ni90. Dalje, druga po vrednosti najveća konstanta najaktivnijeg katalizatora k_{2c-1c} nije ista kao druga najveća konstanta tri preostala katalizatora manje aktivnosti (k_{2t-0}). Šta više, vrednost k_{2t-0} za katalizator 0,87Ni90_MeOH je gotovo 3 reda veličine manja nego vrednost ove konstante za preostala tri katalizatora. Ovo je na prvi pogled neobično jer bi se očekivalo da samo aktivan katalizator ima sposobnost da potpuno hidrogenizuje kiseline sa dve nezasićene veze, a to ovde nije slučaj. Naprotiv, katalizatori manje aktivnosti (mada i dalje aktivni!) hidrogenizuju C18:2-*trans* izomere, dok katalizator značajno aktivniji od njih to ne čini. Moguće objašnjenje ove pojave biće dato kasnije.

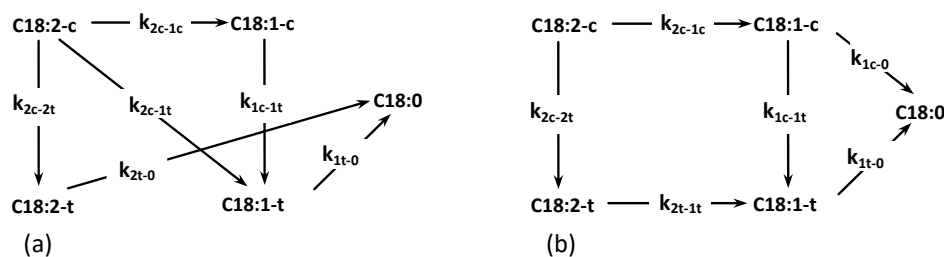
Konačno, jedna od najvećih razlika tiče se i činjenice da za najaktivniji katalizator konstanta k_{2c-1t} ima izuzetno malu vrednost kako po apsolutnom iznosu, tako i u poređenju sa vrednostima k_{2c-1t} za preostala tri katalizatora. Istovremeno, konstanta k_{1c-0} , značajno je veća kod aktivnog katalizatora. U odnosu na istu konstantu manje aktivnih katalizatora od oko 150 do čak 50000 puta.

Generalno, opseg vrednosti konstanti brzina za svaki pojedinačni test izuzetno je veliki (čak 6-7 redova veličine), nezavisno od aktivnosti katalizatora što upućuje na različite doprinose pojedinačnih reakcija za pretpostavljeni mehanizam. Postavlja se pitanje da li je moguće redukovati broj mogućih konstanti, što odgovara smanjivanju broja reakcionih puteva, u cilju pojednostavljivanja mehanizma datog na slici 15, bez gubitka tačnosti predviđanja vrednosti sadržaja masnih kiselina tokom katalitičkog testa.

U svrhu odabira konstanti, (pa samim tim i reakcionog puta koji svaka od njih predstavlja) korištena je vrednost 1% najveće vrednosti konstante datog katalizatora ($1\%k_{\text{mak}}$). Sve konstante brzine nekog katalizatora koje su veće ili jednake vrednosti $1\%k_{\text{mak}}$ proglašene su za značajne (njihove vrednosti u tabeli 14 date su „masnim“ slovima). Na osnovu ovako izdvojenih značajnih konstanti moguće je dati nove reakcione mehanizme (slika 98), redukovane u odnosu na polazni mehanizam dat u 3.2.5. Pokazuje se da sva tri manje aktivna katalizatora, uprkos različitim numeričkim

vrednostima konstanti, imaju iste značajne konstante. Zato se proces hidrogenizacije upotrebom ovih katalizatora može predstaviti jedinstvenom reakcionim mehanizmom čija je šema data na slici 98 a.

S druge strane, značajne konstante aktivnijeg katalizatora su nešto drugačije od vrsta značajnih konstanti manje aktivnih katalizatora, pa su reakcioni putevi, prema tome drugačiji kao što je prikazano na slici 98 b.



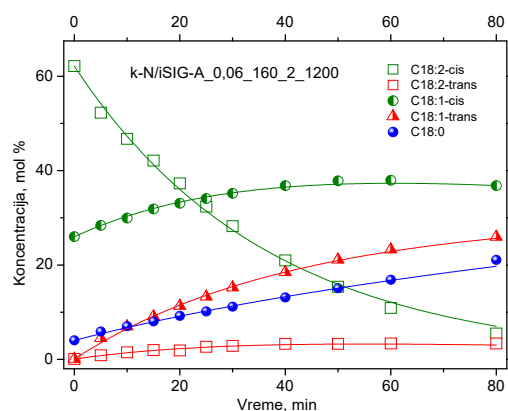
Slika 98. Šema redukovanih reakcionih mehanizama za različite katalizatore:
(a) k-0,87Ni90; k-0,87Ni60_MeOH i k-0,87Ni100; b) katalizator k-0,87Ni90_MeOH

U cilju provere opravdanosti redukcije polaznog reakcionog mehanizma svi izrazi za brzine hemijskih reakcija datih (jednačine 5-9) napisani su u novim oblicima koji su uključivali samo značajne konstante. Dobijene jednačine brzina, za svaki mehanizam posebno dati su u (Prilog C). Ovi izrazi za brzine uneti su u program MatLab i ponovo je pokrenut postupak simulacije. Ideja je bila da se na osnovu vrednosti odstupanja konstanti utvrdi koliko redukovani model odstupa od početnog modela, odnosno da se utvrdi da li simulirane veličine promene koncentracije kiselina odstupaju od stvarnih vrednosti koncentracija određenih GC analizom. Rezultati simulacija su pokazali da ne postoji nikakva merljiva razlika numeričkih vrednosti konstanti brzina dobijenih upotrebom redukovanih modela i konstanti brzina dobijene upotrebom početnog (velikog) modela, ni kod jednog od ispitivanih katalizatora. Ovo znači da je selekcija značajnih reakcionih puteva na osnovu kriterijuma $1\%k_{\text{mak}}$ u potpunosti opravdana.

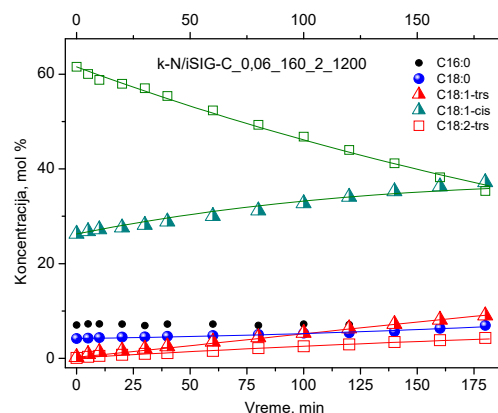
Uočena razlika u reakcionim putevima katalizatora različitih aktivnosti mogla bi da objasni veliki broj predloženih mehanizama koji se mogu naći u literaturi¹⁰⁷⁻¹¹⁰, a koji se tiče pručavanja hidrogenizacije biljnih ulja.

Kako bi se proverila ova pretpostavka, postupak simulacije uz korišćenje velikog mehanizma primenjen je na katalizatorima dobijenih na silikagelu, (postupkom identičnim postupku primenjenom za rezultate katalitičkih testova četiri katalizatora sintetisana pomoću vodenog stakla). Vrednosti koncentracija masnih kiselina (simboli)

dobijenih GC analizom, kao i rezultati simulacije dobijenih upotrebom modela (linije) predstavljeni su za najaktivniji i najmanje aktivan katalizator na slikama 99 i 100.



Slika 99. Sadržaj masnih kiselina u funkciji vremena hidrogenizacije za katalizator k-Ni/SiG-A; tačke-rezultati GC analize , linije-model



Slika 100. Sadržaj masnih kiselina u funkciji vremena hidrogenizacije za katalizator k-Ni/SiG-B; tačke-rezultati GC analize , linije-model

I ovde su fitovane vrednosti u saglasnosti sa rezultatima GC analize, nezavisno od različitih aktivnosti katalizatora i vremena trajanja katalitičkih tetsova. Uzimajući u obzir granične vrednosti aktivnosti serije katalizatora sintetisanih upotrebom vodenog stakla i silikagela, kao i odnose njihovih aktivnosti, može se reći da primenjeni postupak uspešno fituje rezultate promene sadržaja masnih kiselina u širokom opsegu ukupnih brzina hidrogenizacije ulja.

Vrednosti 12 konstanti brzina za sva tri katalizatora na silikagelu dati su u table 15. I ovde je primenjen kriterijum značajnih vrednosti konstanti, pa su konstante veće od $1\%k_{\max}$ u

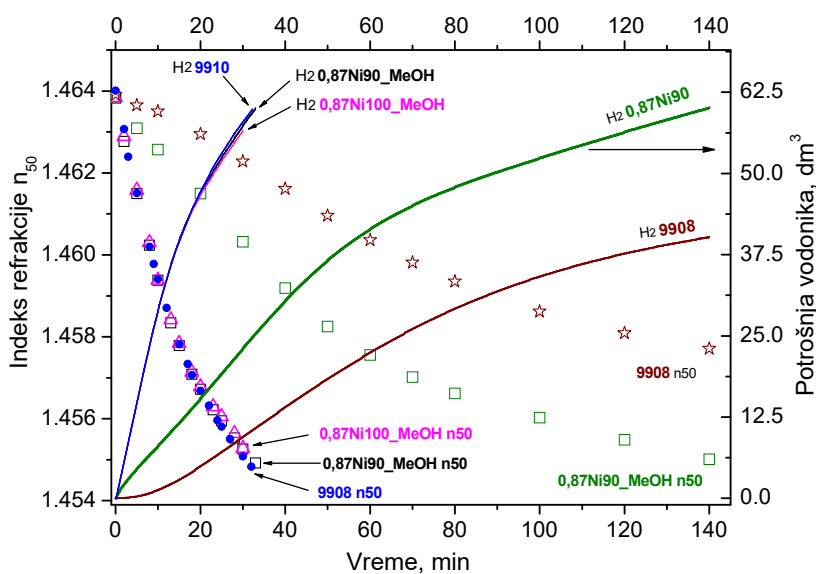
Tabel 15 Konstante brzina za tri katalizatora dobijenih sintezama pomoću silikagela

Konstante brzina, min^{-1}	Katalizator		
	Ni/SiG-A	Ni/SiG-B	Ni/SiG-C
k_{2c-1c}	$9.58 \cdot 10^{-3}$	$2.26 \cdot 10^{-3}$	$2.77 \cdot 10^{-3}$
k_{2c-1t}	$1.08 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-7}$	$2.16 \cdot 10^{-3}$
k_{2c-0}	$4.29 \cdot 10^{-3}$	$8.04 \cdot 10^{-9}$	$2.70 \cdot 10^{-3}$
k_{2t-1t}	$8.47 \cdot 10^{-7}$	$1.02 \cdot 10^{-7}$	$2.43 \cdot 10^{-7}$
k_{2t-1c}	$1.99 \cdot 10^{-7}$	$6.66 \cdot 10^{-7}$	$1.41 \cdot 10^{-6}$
k_{2t-0}	$1.11 \cdot 10^{-2}$	$4.69 \cdot 10^{-3}$	$9.21 \cdot 10^{-3}$
k_{2c-2t}	$2.61 \cdot 10^{-3}$	$6.34 \cdot 10^{-4}$	$7.96 \cdot 10^{-4}$
k_{2t-2c}	$1.22 \cdot 10^{-5}$	$5.26 \cdot 10^{-7}$	$2.57 \cdot 10^{-7}$
k_{1c-0}	$8.20 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-7}$	$9.22 \cdot 10^{-8}$
k_{1t-0}	$1.82 \cdot 10^{-3}$	$8.66 \cdot 10^{-4}$	$3.61 \cdot 10^{-3}$
k_{1c-1t}	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$1.70 \cdot 10^{-3}$	$2.01 \cdot 10^{-3}$
k_{1t-1c}	$2.52 \cdot 10^{-8}$	$9.33 \cdot 10^{-10}$	$4.59 \cdot 10^{-10}$

samo 5 za katalizator najmanje aktivnosti (k-Ni/SiG-B).

tabeli istaknute masnim slovima. Vidi se da broj konstanti za katalizatore nije jednak. Ta razlika je još izraženija u odnosu na seriju katalizatora analiziranih prethodno. Pokazuje se da što je katalizator aktivniji to je veći broj značajnih konstanti, što znači i veći broj reakcionih puteva. Čak 8 konstanti potrebno je za opisivanje svih reakcionih puteva koji se ostvaruju upotrebom katalizatora k-Ni/SiG-A, a

Iako su dva katalizatora sintetisana na 90 i 100 °C i ispirana metanolom pokazala odlične katalitičke aktivnosti, pitanje je kakva je njihova aktivnost u industrijskim uslovima. Kako nije bilo mogućnosti za industrijsko ispitivanje sintetisanih katalizatora odlučeno je da se poređenje izvrši na osnovu rezultata hidrogenizacije upotrebom dva komercijalna katalizatora PRICAT 9908 i PRICAT 9910 (Johnson Matthey) u reaktorskom sistemu i pri uslovima koji su u potpunosti bili identični testovima izvršenim upotrebom katalizatora dobijenih sintezama sa vodenog stakla. Katalizator 9908 dobijen je iz fabrike za proizvodnju ulja, masti i margarina „Dijamant“ iz Zrenjanina i predstavlja uzorak radnog katalizatora koji je korišćen za potrebe parcijalne hidrogenizacije u visokotonažnim reaktorima. Katalizator 9910 dobijen je iz istraživačke laboratorije proizvođača. Vrednosti promena indeksa refrakcije i potrošnje vodonika praćeni u katalitičkim testovima za ova dva katalizatora, zajedno sa tri odabrana katalizatora sintetisana upotrebom vodenog stakla, dati su na slici 101.



Slika 101. Vrednosti indeksa refrakcije i ukupne potrošnje vodonika za katalizatore 0,87Ni90_MeOH, 0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni90_MeOH i dva komercijalna katalizatora PRICAT 9908 i 9910

Sa grafika se vidi da katalizator 9908 ispoljava nižu aktivnost čak i od katalizatora 0,87Ni90 koji je ocenjen kao najmanje aktivan među aktivnim sintetisanim katalizatorima. Moguće objašnjenje slabije aktivnosti ovog katalizatora tiče se činjenice da se katalizator 9908 industrijski koristi za dobijanje visokog sadržaja *tran* formi u parcijalno hidrogenizovanim uljima, što podrazumeva i nešto višu radnu temperaturu, od temperature primenjene u testu. Nesporno je međutim da bi povećanje temperature i

za seriju sintetisanih katalizatora imalo za posledicu porast njihove aktivnosti, pa ostaje konstatacija o manjoj aktivnosti katalizatora 9908 u odnosu na svih šest aktivnih katalizatora prikazanih na slici 90.

S druge strane aktivnost katalizatora 9910 je velika i uporediva sa aktivnošću najaktivnijih katalizatora prikazanih u ovoj disertaciji (0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH). Krive potrošnje vodonika gotovo se preklapaju i jasno je da su aktivnosti ovih katalizatora veoma bliske. Potrošnja vodonika toliko je bliska da se do prvih 17 min ne može ustanoviti nikakva merljiva razlika i ona za sva tri katalizatora u tom trenutku iznosi 42,8 dm³. Razlika u potrošnja H₂ je jedva merljiva i u 30 minutu testa, i iznosi tek -1,1 i -2,3 %, za katalizatore 0,87Ni90_MeOH i 0,87Ni100_MeOH u odnosu na komercijalni katalizator. Slično je i sa merenim vrednostima n₅₀. One su toliko bliske da je razlike između testova jedva moguće registrovati. Zato je sproveden još jedan katalitički test upotrebom katalizatora 9910 kako bi uzorkovanja za potrebe određivanja indeksa refrakcije bilo vršeno sa vremenskim pomerajem u odnosu na uzorkovanja u testovima sintetisanih katalizatora (kada je to bilo moguće). Tek ovako uzorkovanje omogućava razlikovanje vrednosti indeksa refrakcije komercijalnog i dva najaktivnija katalizatora (simboli na slici 101).

Za kraj ostaje i pitanje zašto je aktivnost katalizatora dobijenih ispiranjem metanolom velika (npr. zašto aktivnost 0,87Ni90_MeOH čak 3,86 puta veća od aktivnosti katalizatora 0,87Ni90. Ili šire, zašto se aktivnosti katalizatora sintetisanih na sličan način međusobom toliko razlikuju? Moguće objašnjenje tiče se reducibilnosti svakog pojedinačnog prekursora. U svrhu ispitivanja ove hipoteze izračunate su površine ispod TPR krivih do temperature 430 °C svakog od prekursora (Tabela prilog B). Prethodno je već pokazano da je reducibilnost svih prekursora do 900 °C kompletna. Stoga odnos površine ispod krivih do 430 °C i ukupne površinu ispod krive (do 900 °C), može da posluži u oceni reducibilnosti prekursora do 430 °C. Ustanovljeno je da tri katalizatora koja nisu aktivna (k-0,87Ni37, k-0,87Ni60, k-0,87Ni37_MeOH) zaista imaju slabo reducibilne prekursore (reducibilnost manja od 28%). Opravdano je dakle pretpostaviti, da mali stepen redukcije Ni²⁺ prisutnog u katalizatoru, vodi dobijanju katalitički neaktivnog materijala. S druge strane, povećanje temperature redukcije za prekursor k-0,87Ni60 na 520 °C uprkos povećanju njegove reducibilnosti na preko 50% nije rezultiralo dobijanjem aktivnog katalizatora. Takođe, dva prekursora najvećeg

molskog odnosa Ni:Si (1,50Ni90 i 10,0Ni90) sa reducibilnošću 55,2 i 83,2 % nisu aktivna. Istovremeno svi prekursori aktivnih katalizatora, imaju vrednosti reducibilnosti koje se ne razlikuju bitno od reducibilnosti neaktivnog katalizatora k-1,50Ni90. Zato, iako je očigledno da bez redukcije Ni^{2+} do Ni^0 nema aktivnosti, jasno je da to predstavlja potreban, ali ne i dovoljan uslov za dobijanja aktivnih katalizatora.

Dalja analiza razlika aktivnosti katalizatora upućuje na rezultate hemisorpcionih merenja. Zbog primenjenog postupka volumetrijskog određivanja količine hemisorbovanog vodonika dobijene su dve grupe podataka, za ukupnu hemisorpciju (R_1 - i jako i slabo vezujući centri) i samo jakovezujući centri ($\Delta_{R_1-R_2}$), a svaka od njih može se odnositi na disperznost nikla. Na osnovu ovih rezultata sasvim je izvesno da je disperznost značajan parametar ocene aktivnosti katalizatora za hidrogenizaciju ulja. Svi aktivni katalizatori imaju vrednosti disperznosti veću od 18 % računato iz R_1 ili 14,5 % računato iz $\Delta_{R_1-R_2}$, što odgovara dimenzijama čestica između 4 i 7 nm, (po sfernom modelu). S druge strane, neaktivni katalizatori imaju vrednosti disperznosti koje odgovaraju dimenzijama čestica nikla od 9,5 do preko 20 nm.

Vredi istaći i da je parametar disperznosti značajniji za ocenu moguće aktivnosti katalizatora od veličine broja molova nikla na površini redukovanoog prekursora po gramu redukovanoog prekursora ($n_{\text{Ni}}^{r.prk}$). Naime, iako katalizator 10,0Ni90 ima veliku vrednost $n_{\text{Ni}}^{r.prk}$, uporedivu sa vrednostima aktivnih katalizatora i značajno veću od katalizatora 1,50Ni90, na osnovu činjenice da ni 10,0Ni90 ni 1,50Ni90 nisu aktivni, proizilazi da se na osnovu vrednosti veličine $n_{\text{Ni}}^{r.prk}$ ne može predvideti buduća aktivnost katalizatora. Zato se može reći da je sa pozicije ocene aktivnosti (ili neaktivnosti) budućeg katalizatora izbor parametra disperznosti Ni u redukovanom prekursoru sasvim opravdan. Redukovani prekursori malih disperznosti i dimenzija čestica nikla većih od 10 nm neće biti aktivni u reakciji hidrogenizacije ulja.

Ipak, samo izbor disperznosti kao veličine za ocenu međusobnog odnosa aktivnosti aktivnih katalizatora nije dovoljan. Ovo se najbolje vidi za vrednosti disperznosti redukovanih prekursora molskih odnosa 0,87 dobijenih na temperaturi 90 °C ispiranih vodom i metanolom. Iako je izmerena disperznost za oba redukovana prekursora velika (22,8 i 20,5 %), a dimenzije čestica Ni^0 u granicama 4,4 i 4,9 nm, aktivnost katalizatora

nije saglasna sa disperznošću redukovanih prekursora: aktivniji je onaj katalizator koji ima nešto manju dispeznost.

Osnovna pretpostavka upotrebe disperznosti Ni^0 dobijene na osnovu hemisorpcije vodonika, u oceni aktivnosti katalizatora, bazira se na konceptu da će sve vrste koje učestvuju u katalitičkom aktu hidrogenizacije imati istu mogućnost pristupa aktivnom centru Ni^0 , na način na koji to ima molekul H_2 tokom hemisorpcije u gasnoj fazi. Realno čitava površina Ni^0 i nije dostupna za reakciju, (reakcija se može odvijati i na veoma malom delu te površine), ali se uvek pretpostavlja postojanje nekog stepena proporcionalnosti između ukupne površine Ni^0 i površine Ni^0 koja je učesnik u reakciji. U slučaju katalitičkih reakcija malih molekula u gasnoj fazi (npr. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) ovo svakako i jeste slučaj, a slično je i sa molekulom H_2 rastvorenim u ulju tokom hidrogenizacije, ta proporcionalnost je očuvana za fizičke parametre testa (pritisak, temperatura, brzina mešanja ili protoci). Međutim, u reakciji hidrogenizacije ulja veliki molekul triacilglicerola neće uvek biti u mogućnosti da dođe do površine Ni^0 kako to čini molekul H_2 . Ostvarivanje ove mogućnosti zavisice od teksturalnih osobina katalizatora. Ukoliko se čestice nikla nalaze duboko u sistemu pora vreme potrebno da molekul TAG priđe površini Ni^0 biće povećano usled difuzionih ograničenja. Što je sistem pora kompleksniji, a čestica Ni^0 dalja od „usta“ pore, difuziona ograničenja biće veća. Dodatno ukoliko se čestica nikla nalazi u sistemu pora bočica za mastilo, a „vratovi“ tih pora imaju prečnik ispod 2 nm katalitičke hidrogenizacije neće ni biti, jer molekul TAG fizički ne može da priđe čestici Ni^0 . Ovo je, uz slabu reducibilnost i malu disperznost, dodatni razlog zašto ispitivani katalizatori koji pokazuju izrazitu mikroporoznost nisu aktivni u reakciji hidrogenizacije ulja. Čak i kada TAG uđe u sistem pora manjih od 4-5 nm, pa se onde i hidrogenizuje, nastali delimično hidrogenizovani produkt teško izlazi iz sistema pora. Posledično on će sprečavati i ulazak novog, nehidrogenizovanog molekula TAG sveukupno doprinoseći smanjivanju aktivnosti. S druge strane kod katalizatora sistema većih mezopora dostupnost čestica Ni^0 je velika, a nakon inicijalnog akta hidrogenizacije C18:2-c u C18:1-c usled kinetike energije oslobođene aktom hidrogenizacije, molekul TAG napušta površinu katalizatora (odlazi u dubinu ulja), čineći je dostupnim za sledeći molekul TAG.

Ako je ovo tačno, osnovna razlika između katalizatora uporedivih dispeznosti a različitih aktivnosti, morala bi se ispoljavati u reakcionim mehanizmima, kroz

postojanje odgovarajućih različitih reakcionih puteva. Upravo se ovo i vidi na osnovu vrednosti konstanti datih u tabeli 14. Svi katalizatori velike disperznosti su i aktivni i najveća vrednost konstante odgovara uspešnoj hidrogenizaciji C18:2-c u C18:1-c. Umesto da se hidrogenizacija nastavi ovim smerom, zarobljeni hidrogenizovani molekul C18:1 ostaje u neposrednoj blizini nikla i ulazi u akt neuspele hidrogenizacije doprinoseći rastu sadržaja C18:1-t. S druge strane, ako neuspeli produkt hidrogenizacije C18:2-t uđe u sistem pora ili se tamo formira, on će u njemu ostati sve dok se ne hidrogenizuje, što se ispoljava kroz veliku vrednost konstante brzine k_{2t-0} (za ove katalizatore to je druga najveća konstanta).

S druge strane, najaktivniji katalizator 0,87Ni90_MeOH pored najveće vrednosti konstante k_{2c-1c} kao drugu najveću konstantu ima konstantu k_{2t-1t} dok konstanta k_{2t-0} uopšte ne pripada grupi značajnih konstanti (dakle ovaj reakcioni put i ne postoji). Prisustvo većeg udela mezopora većih prečnika rezultira smanjenim difuzionim ograničenjima svih TAG, pa jednom nastali produkt može lako da napusti površinu (nezavisno da li je hidrogenizovan ili ne). Posledično, aktivnost katalizatora nije umanjena blokirajućim efektima prisustva faze TAG, a proces hidrogenizacije C18:2-t ide preko nastanka C18:1-t (kada on efikasnim sudarom dođe na površinu Ni^0 koji sadrži vodonik).

Razlika u teksturi prekursora i redukovanih prekursora sintetizovanih na 90 i 100°C ispiranih metanolom koji daju aktivne katalizatore, u odnosu na ostale redukovane prekursore, ogleda se u postojanju potpuno otvorene mezoporozne petlje sa značajno većim udelom pora u regionu iznad 0,42 p/p₀ (tj. 4 nm). U literaturi postoji jasna potvrda stava o uticaju tekture na aktivnosti Ni-katalizatora za hidrogenizaciju ulja^{52,211}. Autori navode da difuziona ograničenja kod katalizatora uskih pora (≤ 4 nm) uzrokuju smanjivanje aktivnosti i preko 50% u odnosu na katalizatore koji poseduju preovlađujuće prečnike pora u regionu iznad 6 nm, odnosno 8 nm.

Zato se može reći da je za sintezu aktivnog Ni-katalizatora za hidrogenizaciju ulja potrebno ispuniti sva tri uslova: reducibilnost prekursora, dovoljna disperznost Ni^0 i dostupnost Ni^0 .

4. ZAKLJUČAK

U disertaciji su prikazani rezultati ispitivanja mogućnosti sinteze aktivnog katalizatora na bazi nikla na silikatnom nosaču (Ni/SiO₂), za reakciju hidrogenizacije suncokretovog ulja, upotrebom vodenog stakla (rastvornog silikata) kao izvora silikatnog nosača katalizatora.

Postupak sinteze katalizatora podrazumevao je dve faze: fazu sinteze prekursora katalizatora i fazu redukcije prekursora koja je nakon impregnacije redukovanog prekursora vodila dobijanju katalizatora. U svim sintezama korišten je taložni postupak sinteze pomoću Na₂CO₃. U svim sintezama kao promotor je korišten Mg uz molski odnos prema Ni 1:10.

Ispitivani su uticaji četiri različita parametra na fizičko-hemijske karakteristike dobijenih prekursora: molski odnos Ni:Si (0,10; 0,30; 0,75; 0,87; 1,50 i 10,0), vremena starenja (0,5 h; 24 h i 170 h), temperatura sinteze (37, 60, 90 i 100 °C) i sredstvo za ispiranje (H₂O i metanol).

Utvrdeno je sledeće:

- Vizuelno, morfološki, teksturalno i strukturno prekursori različitih serija među sobom se razlikuju, premda među pojedinim članovima serije postoje sličnosti.
- U svim sintezama, nezavisno od uslova sinteze, taloženje Mg i Ni je potpuno.
- Na osnovu rezultata hemijske analize sadržaja utvrđeno je da taloženje Si nije potpuno u svim sintezama i funkcija je: molskog odnosa Ni : Si, vremena starenja i temperature na kojoj je vršena sinteza.
- U seriji sinteza različitog molskog odnosa, vremena starenja od 0,5 i temperature sinteze 90 °C taloženje Si je potpuno samo za dva najveća molska odnosa Ni : Si. Za prekursore molskih odnosa 0,87 i 0,75 moguće je istaložiti sav silicijum produženjem starenja od 24 h. Za dva prekursora najmanjih molskih odnosa nije moguće izvršiti potpuno taloženje Si čak ni za vremena starenja od 170 h.
- Potpuno taloženje silicijuma ostvareno je pri temperaturi sinteze od 37 °C (za molski odnos Ni : Si = 0,87 i vremenu starenja 0,5 h), nezavisno od sredstva upotrebljenog za ispiranje taloga. Za iste uslove sinteze, a na temperaturama 60, 90 i 100 °C, taloženje silicijuma je nepotpuno. Sadržaj istaloženog silicijuma opada sa porastom temperature sinteze.
- U svim prekursorima potvrđena je oktaedarska koordinacija nikla (DR-UV-Vis).
- U svim sintezama dolazi do hemijske interakcije između nikl baznog karbonata (NiBK) i silikatnih vrsta iz vodenog stakla, pri čemu nastaju filosilikati (FTIR, XRD), a deo NiBK ostaje u višku.

- Pri višim temperaturama sinteze nastaju filosilikati tipa 1:1, a na temperaturama sinteze 37 i 60 °C nastaju i filosilikati tipa 2:1
- Količina nevezanog NiBK funkcija je temperature sinteze i vremena starenja. Sintezama na nižim temperaturama i produženjem vremena starenja sadržaj NiBC u prekursorima opada.
- Morfološki i teksturalno prekursori sintetisani na 90 °C i 100 °C molskog odnosa Ni : Si \leq 0,87 dobijeni starenjem od 0,5 h i ispirani vodom, značajno se razlikuju od prekursora dobijenih pri istim uslovima sintetisanih na 37 i 60 °C. Prvi pripadaju grupi mezoporoznih materijala, a drugi su dominantno mikroporozni. Drugoj grupi slična su dva prekursora sintetisana za molske odnose 1,50 i 10,0 na 90 °C koji su takođe mikroporozni.
- Pokazano je da ispiranje metanolom ne utiče na strukturu prekursora (FTIR, XRD) nezavisno od temperature njihove sinteze, ali ima izražen uticaj na morfologiju (povećanje neuređenosti površine) i teksturu (promena teksturalnih veličina u smislu porasta udela pora većih prečnika).
- Za prekursore ispirane metanolom dva prekursora sintetisana na 90 i 100 °C pokazuju najveće vrednosti specifične zapremine pora 2,9 i 3,2 cm³/g i poroznost od oko 80 % (Hg porozimetrija). Takođe, sadržaj mezopora većih od 4 nm kod ovih prekursora je najveći i iznosi preko 0,8 cm³/g (N₂ fizisorpcija).
- Reducibilnost Ni²⁺ u svim prekursorima do temperature od 900 °C je potpuna, a dobijeni TPR profili funkcija su različitih vrsta, faza i njihovog sadržaja u sintetisanim prekursorima.
- Rezultatima merenja ukupne hemisorpcije vodonika na 35 °C pokazana je značajna razlika između redukovanih prekursora. Disperznost Ni⁰ za seriju različitih molskih odnosa nalazi se u opsegu od 2,7 puta, tj. dimenzije Ni⁰ nalaze se u opsegu 3,9 do 10,3 nm (računato po sfernom modelu). Još veću razliku pokazuje serija redukovanih prekursora sintetisana za različite temperature (za molske odnose 0,87 i vremena starenja 0,5 h), gde raspon vrednosti disperznosti iznosi 3,7 puta i najniža je za prekursor koji je sintetisan na 37 °C (6,4 %), a najveća za prekursor sintetisan na 100 °C (23,8 %).
- Hemisorpciona merenja prekursora ispiranih metanolom na četiri različite temperature pokazuju značajno manju razliku u disperznosti (svega 47%), a dimenzije Ni⁰ iznose od 6,8 nm (0,87Ni37_MeOH) do 4,6 nm (0,87Ni100_MeOH).
- Na onovu rezultata fizisorpcije N₂ redukovanih prekursora, pokazano je da redukcija ima dvojak uticaj na teksturu prekursora. U regionu mikropora i dela malih mezopora, postupak redukcije vodonikom uzrokuje pad vrednosti teksturalnih karakteristika, dok u

preostalom regionu mezopora dolazi do porasta njihove zapremine (u odnosu na zapreminu pora pre redukcije).

Nakon sinteze prekursori su, redukcijom na 430 °C u smeši 50% H₂/N₂, prevođeni u redukovane prekursore, a dalje impregnacijom parafinskim uljem dobijeni su katalizatori. Aktivnost katalizatora ispitana je u testu hidrogenizacije suncokretovog ulja. Tokom svih katalitičkih testova prikupljani su podaci o utrošku vodonika, koji u naknadnoj obradi omogućavaju određivanje ukupne potrošnje vodonika u bilo kom trenutku hidrogenizacije.

U cilju izbegavanja indukcionog perioda, uobičajenog zbog nemogućnosti dodavanja katalizatora u reaktor u trenutku dostizanja željenih procesnih parametara, konstruisan je originalni dodavač katalizatora koji omogućava prevazilaženje ovog problema.

Za sve uzorke parcijalno hidrogenizovanih ulja preuzetih iz reaktora tokom hidrogenizacije meren je indeks refrakcije na 50 °C (n₅₀), a naknadno je određen i sastav masnih kiselina (MK) gasno hromatografskom analizom (GC). Analiza ovih rezultata zajedno sa podacima V_{H2} omogućila je sledeće:

- Prikazivanje jednačina kojima su u linearnu vezu dovedene veličine n₅₀, potrošnja vodonika i vrednost jednog broja (dobijenog na osnovu GC analize).
- Praćenje procesa hidrogenizacije suncokretovog ulja merenjem n₅₀ čime je ostvarena njegova jednostavna i efikasna kontrola gotovo u realnom vremenu.
- Postavljanje početnog kinetičkog modela koji je sadržavao pet različitih vrsta MK i 12 odgovarajućih konstanti brzina. Korišćenjem postupka integracije sistema običnih diferencijalnih jednačina zasnovanog na Runge-Kutta algoritmu, uz optimizaciju Nelder-Mead simpleks metodom, višestrukim iterativnim postupkom dobijene su vrednosti svih 12 konstanti brzina.
- Utvrđeno je da je na osnovu vrednosti konstanti brzina za početni model, uvođenjem kriterijuma značajne konstante (konstante čija je vrednost veća od 1% vrednosti maksimalne konstante brzine za dati katalizator), moguće izvršiti selekciju reakcionih puteva kojima se proces hidrogenizacije odvija. Pokazano je da vrsta i broj značajnih konstanti zavisi od aktivnosti katalizatora.

Aktivnosti sintetisanih katalizatora upoređene su sa aktivnostima komercijalnih katalizatora. Pokazano je da su dva katalizatora sintetisana na 90 i 100 °C ispirani MeOH veoma bliski aktivnosti aktivnijeg od dva komercijalna katalizatora i značano aktivniji od komercijalnog katalizatora manje aktivnosti.

5. LITERATURA

- 1 M. Bockisch, *Fats and Oils Handbook*, AOCS Press (1998).
- 2 G. Knothe and R. O. Dunn, Biodiesel: An Alternative Diesel Fuel from Vegetable, u knjizi: *Oils or Animal Fats, Industrial Uses of Vegetable Oil Hardcover*, Ed. Sevim Z. AOCS Press (2005)
- 3 L. D. Do, A. Withayyapayanon, J. H. Harwell, and D. A. Sabatini, Environmentally friendly vegetable oil microemulsions using extended surfactants and linkers, *Journal of surfactants and detergents*, 12, No. 2 (2009), 91-99.
- 4 U.S. Patent 4,557,734, Schwab, Arthur W., and Everett H. Pryde, Microemulsions from vegetable oil and lower alcohol with octanol surfactant as alternative fuel for diesel engines, (1985).
- 5 Rudnick Leslie R, Ed. *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants: chemistry and technology*, CRC press, (2013).
- 6 Y. Xia and R. C. Larock, Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications, *Green Chemistry*, 12, No. 11 (2010), 1893-1909.
- 7 Regulation (EC) No 1924/2006 of the European Parliament and of the Council of 20 December 2006 on nutrition and health claims made on foods
- 8 P. Sabatier and J. B. Senderens, Action du nickel sur l'éthylène. Synthèse de l'éthane, *CR Acad Sci Paris*, 124, (1897), 1358-1360.
- 9 German Patent 139,457, W. Norman, Verfahren zur Umwandlung ungesättigter Fettsäuren and deren Glyceride in gesättigte Verbindungen, (1902).
- 10 British patent Application, 1, 515, W. Norman, Process for converting unsaturated fatty acids or their glycerides into saturated compounds, (1903).
- 11 Hoffmann Géza, *The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products*, Academic Press, (2013).
- 12 Firestone David, Ed. *Physical and chemical characteristics of oils, fats, and waxes*, Vol. 3. Champaign, USA: AOCS press, (1999).
- 13 J. Rigaudy and S. P. Klesney, Ed. *Nomenclature of organic chemistry: sections A, B, C, D, E, F and H* (1979).
- 14 The Nomenclature of Lipids. Recommendations 1976, *European Journal of Biochemistry*, 79, No.1, (1977), 11–21.
- 15 M. W. Balakos and E. E. Hernandez, Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation, *Catalysis Today*, 35, No. 4 (1997), 415-425.
- 16 Frank D. Gunstone, Ed. *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*, 2nd Edition, Blackwell Publishing Ltd. (2011).
- 17 R. D. O'Brienu, *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*, 3rd edition., CRC Press, Boca Raton — London — New York, (2009).
- 18 E. Dimić, J. Turkulov, *Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja*, Tehnološki fakultet Novi Sad, (2000).
- 19 B. Kowalski, K. Ratusz, D. Kowalska, W. Bekas, Determination of the oxidative stability of vegetable oils by differential scanning calorimetry and rancimat measurements. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106, (2004), 165–169.
- 20 Proposed EN 14112, Fat and Oil Derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test), European Committee for Standardization, CEN/TC 307 Publication of ISO 6886

- 21 WHO, Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation: *Fats and Oils in Human Nutrition*, paper 57, Rome (1994).
- 22 WHO, Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation: *Diet, Nutrition and the Prevention of Chronic Diseases*, Geneva (2003).
- 23 K. J. Laidler, A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996), *Pure and Applied Chemistry*, 68, No. 1, (1996), 149–192.
- 24 J. Haber, Manual on catalyst characterization, *Pure and Applied Chemistry*, 63, No. 9, (1991), 1227-1246.
- 25 J. Haber, J. Block, and B. Delmon, Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical report), *Pure and Applied Chemistry* 67, No. 8-9 (1995), 1257-1306.
- 26 D. Jovanović, U. Mioč, M. Dabović, Hidrogenizacioni Ni katalizator prekursor: IC spektroskopska ispitivanja, III Konferencija Društva fiziko hemičara Srbije, Fizička hemija '96, Knjiga proširenih apstrakta, Beograd, (1996), 89-90.
- 27 D. Jovanović, D. Jovanović, S. Mitrovski, Ž. Jovanović, Uticaj prirode nosača na redukciju prekursora niklovog hidrogenizacionog katalizatora, III Konferencija Društva fiziko hemičara Srbije, Fizička hemija '96, Knjiga proširenih apstrakta, Beograd, (1996), 135-136.
- 28 D. Jovanović, R. Radovic, Lj. Mares, M. Stankovic, and B. Markovic, Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil, *Catalysis Today*, 43, No. 1, (1998), 21-28.
- 29 J. Krstić, Uticaj uslova sinteze na fizičko-hemijske karakteristike prekursora Ni-katalizatora, Magistarski rad, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, (2007).
- 30 M. Nele, A. Vidal, D. L. Bhering, J. C. Pinto, V. M. Salim, Preparation of high loading silica supported nickel catalyst simultaneous analysis of the precipitation and aging step, *Applied Catalysis A: General*, 178, No. 2, (1999), 177-189.
- 31 C. T. G. Knight, R. J. Kirkpatrick, E. Oldfield, Silicon-29 multiple quantum filtered NMR spectroscopic evidence for the presence of only six single site silicate anions in a concentrated potassium silicate solution, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 14, (1989), 919-921.
- 32 J. B. Van Eijk Van Voorthuijsen and P. Franzen, Structure and properties of compounds formed during the preparation of nickel-on-silica catalysts, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 70, (1951), 793-812.
- 33 K. Titulaer, J.B.H. Jansen, J.W. Geus, The preparation and characterization of sol-gel silica spheres, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 168, No. 1, (1994), 1-13.
- 34 J. Yatabe, M. Kumada, T. Ikawa, T. Kageyama, Synthesis of nickel silicate using nickel nitrate and water glass as raw materials, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 103, No. 3, (1995), 293-297.
- 35 F. Castillon, N. Bodganchikova, S. Fuentes, M. Avalos, Effect of preparation parameters on the microporous structure of Ni/SiO₂ catalysts, Material Research Society Symposium – Proceedings, 1996, Vol. 431, 379-384.
- 36 US Patent 4 014 818, J. H. Tabben, C. M. Wetering, High surface area catalyst compositions, (1977).
- 37 US Patent 4 014 819, J. H. Tabben, C. A. M. Wetering, Nickel catalyst, (1977).
- 38 US Patent 5 087 599, M. Botman, P. Nootenboom, J. Oudejans, D. Verzijl, Nickel/silica catalysts and their preparation, (1992).
- 39 US Patent 5 616 531, B. Feldhauser, W. Koetsier, C. Lok, Nickel/silica catalysts for hydrotreating unsaturated organic compounds, (1997).
- 40 M. Feldman and P. Desrochers, Research Universities and Local Economic Development: Lessons from the History of the Johns Hopkins University, *Industry and Innovation* 10, No. 1 (2003), 5–24.
- 41 W.A. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Chapter II, Cornell University Press, Ithaca, New York (1956).

- 42 Kirk Othmer Ed, *Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 21*, Wiley-Interscience, (1996), 984-1023.
- 43 D. Dollimore and G. R. Heal, The influence of pH on the surface characteristics of silica gel soaked in aqueous solutions, *Journal of Applied Chemistry*, 12, No. 10, (1962), 445-450.
- 44 Burattin, P., Che, M., Louis, C. Characterization of the Ni(II) phase formed on silica upon deposition-precipitation, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, No. 36, (1997), 7060-7074.
- 45 P. B. Larsen and H. Tyler, *European Union Risk Assessment Report*, Danish Environmental Protection Agency, (2008).
- 46 J. Michael Davidson and Donald H. Glass, Nucleation Kinetics in the Reactions of Nickel Basic Carbonates with Hydrogen Sulfide: The Carbonate Precipitation Reactions of Divalent Nickel, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, (2007), 4772-4777.
- 47 J.W.E. Coenen and B.G. Linsen, Structure and activity of silica supported nickel catalysts, u knjizi: *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents*, Ed. B. Linsen Academic Press, London, (1970), 471-527.
- 48 Chemical Abstracts Service, pomoću elektronskog pretraživača SciFinder® Scholar
- 49 A. Infantes-Molina, J. Merida-Robles, P. Braos-Garcia, E. Rodriguez-Castellon, E. Finocchio, Nickel supported on porous silica as catalysts for the gas-phase hydrogenation of acetonitrile, *Journal of Catalysis*, 225, No. 2, (2004), 479-488.
- 50 A. Jasik, R. Wojcieszik, S. Monteverdi, M. Ziolek, M.M. Bettahar, Study of nickel catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ oxides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242, No. 1, (2005), 81-90
- 51 J. Rynkowski, D. Rajski, I. Szyszka, J. Grzechowiak, Effect of platinum on the hydrogenation activity of nickel catalysts, *Catalysis Today*, 90, No.1, (2004), 159-166.
- 52 J. W. Coenen, Catalytic hydrogenation of fatty oils, *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 25, No. 1 (1986), 43-52.
- 53 S. M. Echeverria, V. Muñoz Andres, Effect of the method of preparation on the activity of nickel-Kieselguhr catalyst for vegetable oil hydrogenation, *Applied Catalysis*, 66, No. 1, (1990), 73-90.
- 54 M. M. Selim, I. H. Abda el-Maksoud, Spectroscopic and catalytic characterization of Ni nano-size catalyst for edible oil hydrogenation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 85, No. 3, (2005), 273-278.
- 55 F. Benoit, B. I. Morsi, K. R. Heier, and R. M. Machado, Kinetics, gas-liquid mass transfer, and modeling of the soybean oil hydrogenation process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, No. 4 (2002), 697-709.
- 56 Y. H. Chu and L. H. Lin, An evaluation of commercial nickel catalysts during hydrogenation of soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists Society* 68, no. 9 (1991), 680-683.
- 57 J. R. Sohn, Catalytic activities of nickel-containing catalysts for ethylene dimerization and butene isomerization and their relationship to acidic properties, *Catalysis Today*, 73, No. 1, (2002), 197-209.
- 58 M Perez-Luna, J. A. Toledo Antonio, A. Montoya, R. Rosas-Salas, n-Hexane Isomerization over NiO/SO₂⁻⁴/ZrO₂ Catalysts. Effect of Nickel Loading, *Catalysis Letters*, 97, No. 1-2, (2004) 59-64.
- 59 S. Tomiyama, R. Takahashi, S. Sato; T. Sodesava, S. Yoshida, Preparation of Ni/SiO₂ catalyst with high thermal stability for CO₂ reforming of CH₄, *Applied Catalysis A: General*, 241, No. 1, (2003), 349-361.
- 60 M. K. Hardiman, T. T. Ying, A. A. Adesina, M. K. Eric, Z. B. Dlugogorski, Performance of a Co-Ni catalyst for propane reforming under low steam-to-carbon ratios, *Chemical Engineering Journal*, 102, No. 2, (2004), 119-130.
- 61 A. N. Fatsikostas, X. E. Verykios, Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalyst, *Journal of Catalysis*, 225, No. 2, (2004), 439-452.
- 62 Japan Patent 004196691 S. Yoshio, O. Toshinobu, K. Yoichi, Y. Masaru, Preparation of high-purity cis,cis-decahydro-2-naphthol, (2004).

- 63 R. Vieira, L. M. Ledoux, C. Pham-Huu, Synthesis and characterization of carbon nanofibres with macroscopic shaping formed by catalytic decomposition of C_2H_6/H_2 over nickel catalyst, *Applied Catalysis, A: General*, 274, No. 1, (2004), 1-8.
- 64 S. A. Moshkalyov, A. L. Moreau., H. R. Guttierrez, M. A Cotta., J. W. Swart, Carbon nanotubes growth by chemical vapor deposition using thin film nickel catalyst, *Materials Science & Engineering:B*, 112, No. 2, (2004), 147-153.
- 65 C. H. Bartholomew and R. J. Farrauto, Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts, *Journal of Catalysis*, 45, No. 1, (1976), 41-43.
- 66 C. H. Bartholomew, and R. B. Pannell, The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina-and silica-supported nickel, *Journal of Catalysis*, 65, No. 2, (1980), 390-401.
- 67 M. Montes, C. Penneman de Bosscheyde, B. K. Hodnett, F. Delannay, P. Grange, B. Delmon, Influence of metal-support interaction on the dispersion, distribution, reducibility and catalytical activity of Ni/SiO₂ catalysts, *Applied Catalysis*, 12, No. 4, (1984), 309-330.
- 68 E. Zagli and J. L. Falconer, Preparation of highly-reduced and highly-dispersed nickel catalysts, *Applied Catalysis*, 4, No. 2 (1982), 135-143.
- 69 K. Morikawa, T. Shirasaki, M. Okada, Correlation among methods of preparation of solid catalysts, their structure and catalytic activities, *Advances in Catalysis*, 20, (1969), 97-133.
- 70 Y. Nita, O. Yamanishi, F. Sekina, T. Imanaka, S. Teranishi, Conversion dependance of enantioselective hydrogenation of methyl acetoacetate with modified Ni-SiO₂ catalyst, *Journal of Catalysis*, 79, No.1, (1983), 211-214.
- 71 Y. Nitta, F. Sekine, J. Sasaki, T. Imanaka, S. Teranishi, Effect of supports on enantioselectivity of modified Ni catalyst, *Journal of Catalysis*, 79, No. 2, (1983), 475-480.
- 72 Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, Preparation chemistry of precipitated Ni-SiO₂ Catalysts for Enantioselective hydrogenation, *Journal of Catalysis*, (1985), 96, No. 2, 429-438.
- 73 Y. Nitta, T. Utsumi, T. Imanaka, S. Teranishi, Effects of additives on morphological and catalytic properties of Ni-SiO₂ catalysts for enantioselective Hydrogenation, *Journal of Catalysis*, 101, No. 2, (1986), 376-388.
- 74 G. P. Babu, K. D. Ghuge, S. V. Rammohan, V. Krishnan and A. N. Bhat, Characterization of silica supported Ni and Mg basic carbonate catalyst precursors, *Catalysis Letters*, 15, No. 1-2, (1992), 95-103.
- 75 K. D. Ghuge, A. N. Bhat and G. P. Babu, Identification of nickel species and their interaction with the support in Ni-silica catalyst precursor, *Applied Catalysis A: General*, 103, No. 2, (1993), 183-204.
- 76 K. D. Ghuge, G. P. Babu, Infrared Investigations on Metal-Support Interactions in Ni-SiO₂ Catalyst Precursors: Role of Silica, *Journal of Catalysis*, 151, No. 2, (1995), str. 453-455.
- 77 M. P. Gonzalez-Marcos, J. I. Gutierrez-Ortiz, C. G. de Elguea, J. A. Delgado, J. R. Gonzalez-Velasco, Effect on thermal treatments on surface chemical distribution and catalyst activity in nickel on silica systems, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 120, No. 1, (1997), 185-196.
- 78 M. P. Gonzalez-Marcos, J. I. Gutierrez-Ortiz, C. G. de Elguea, J. A. Delgado, J. R. Gonzalez-Velasco, Nickel on silica systems. Surface features and their relationship with support, preparation procedure and nickel content, *Applied Catalysis A: General*, 162, No.1, (1997), 269-280.
- 79 P. Burattin, M. Che, C., Louis, Molecular approach to the mechanism of deposition - Precipitation of the Ni(II) phase on silica, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, No. 15, (1998), 2722-2732
- 80 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, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, No. 30, (1999), 6171-6178

-
- 81 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 The Journal of Physical Chemistry B*, 104, No. 45, (2000), 10482-10489
- 82 G. C. A. Schuit, L. L. van Reijen, The structure and activity of metal-on—silica catalysts, *Advances in Catalysis*, 10, (1958), 242-317
- 83B. G. Linsen, The Texture of Nickel-Silica Catalysts, Doktorska disertacija, Utigeverij Waltman-Delft, (1964)
- 84 U.S. Patent 6,673,743 B2, C. M. Lok, Nickel catalysts on transition alumina, (2004)
- 85 U.S. Patent 4,591,579, C. M. Lok, K. L. Ganguli, Process for preparing a transition metal-silicate catalyst, (1986).
- 86 U.S. Patent 3,235,515 A, J. E. Taylor, Method of preparing a hydrogenation catalyst composition consisting of the oxides of zirconium and an iron group metal, (1966).
- 87 U.S. Patent 5,463,096 A, C. M. Lok, Nickel/silica catalyst and the preparation and use thereof, (1995).
- 88 U.S. Patent 6,534,436 C. M. Lok, S. Bailley, G. Gray, Method for the production of cobalt catalysts supported on silicon dioxide and their use, (2003).
- 89 U.S. Patent Application Publication 2003/0150774, C. M. Lok, G. Gray, S.D. Roger, S. Bailley, Hydrogenation catalysts, (2003).
- 90 U.S. Patent 5,356,851 A, P. Sarrazin, J. P. Boitiaux, Catalyst containing a group VIII metal and a group IIIa metal deposited on a support, (1994)
- 91 U.S. Patent Application Publication 2005/0027136, H. van Toor, G. J. van Rossum, M. Kruidenberg, Low Trans-Fatty Acid Fat Compositions; Low-Temperature Hydrogenation, e.g., of Edible Oils, (2005).
- 92 U.S. Patent 4,666,635, H. Klimmek, G. Klauenberg, Nickel-based catalyst, its preparation and its application", (1985).
- 93 U.S. Patent 4,670,416, H. Klimmek, G. Klauenberg, Nickel-based catalyst, its preparation and its application, (1987)
- 94 I. L. Simakova, O. A. Simakova, A. V. Romanenko, D. Y. Murzin, Hydrogenation of Vegetable Oils over Pd on Nanocomposite Carbon Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, No. 19, (2008), 7219-7225.
- 95 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)
- 96 C. M. Piqueras, G. Tonetto, S. Bottini, D. E. Damiani, Sunflower oil hydrogenation on Pt catalysts: Comparison between conventional process and homogeneous phase operation using supercritical propane, *Catalysis Today* 133, (2008), 836-841.
- 97 K. Belkacemi, S. Hamoudi, Low Trans and Saturated Vegetable Oil Hydrogenation over Nanostructured Pd/Silica Catalysts: Process Parameters and Mass-Transfer Features Effects, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, No. 3, (2009), 1081-1089.
- 98 P. A. Graf, S. Lemke, M. DiRienzo, Reducing the Trans Fatty Acid Content in Foods: Regulatory and Food Industry Approaches, *Nutrition today*, 43, No. 2, (2008), 46-51.
- 99 J. W. Veldsink, M. J. Bouma, N. H. Schöön, and Antonie ACM Beenackers, Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils: a literature review, *Catalysis Reviews*, 39, No. 3, (1997), 253-318
- 100 W. N. Ratnayake, S. L. Hansen, and M. P. Kennedy, Evaluation of the CP-Sil 88 and SP-2560 GC columns used in the recently approved AOCS official method Ce 1h-05: Determination of cis-, trans-, saturated, monounsaturated, and polyunsaturated fatty acids in vegetable or non-ruminant animal oils and fats by capillary GLC method, *Journal of the American oil chemists' society*, 83, no. 6 (2006), 475-488.

-
- 101 W. N. Ratnayake, L. J. Plouffe, E. Pasquier, C. Gagnon, Temperature-sensitive resolution of cis-and trans-fatty acid isomers of partially hydrogenated vegetable oils on SP-2560 and CP-Sil 88 capillary columns, *Journal of AOAC international*, 85, No. 5, (2002), 1112-1118.
- 102 G. C. M. Colen, G. Van Duijn, H. J. Van Oosten, Effect of pore diffusion on the triacylglycerol distribution of partially hydrogenated trioleoylglycerol, *Applied Catalysis*, 43, No. 2, (1988), 339-350.
- 103 R. J. Grau, A. E. Cassano, M. A. Baltanás, Catalysts and network modeling in vegetable oil hydrogenation processes, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 30, No. 1, (1988), 1-48.
- 104 I. Horiuti and M. Polanyi, Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts, *Transactions of the Faraday Society*, 30, (1934), 1164-1172
- 105 P. Galleyot., Hydrogenation – Heterogeneous, u knjizi: *Encyclopedia of Catalysis*, Vol. 4, Ed. I. T Horvath, John Wiley & Sons, (2003).
- 106 A. J. Dijkstra, Kinetics and mechanism of the hydrogenation process – the state of the art, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114, No. 9, (2012), 985–998
- 107 A. E. Bailey, Theory and mechanics of the hydrogenation of edible fats, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 26, No. 10, (1949), 596-601.
- 108 A. A. Susu, Kinetics, mass transfer and scale-up in nickel-catalyzed oil hydrogenators, *Applied Catalysis*, 4, No. 4, (1982), 307-320.
- 109 G. Gut, J. Kosinka, A. Prabucki, A. Schuerch, Kinetics of the liquid-phase hydrogenation and isomerisation of sunflower seed oil with nickel catalysts. *Chemical Engineering Science*, 34, No. 8, (1979), 1051-1056.
- 110 M. Plourde, K. Belkacemi, J. Arul, Hydrogenation of sunflower oil with novel Pd catalysts supported on structured silica, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, No. 10, (2004), 2382-2390.
- 111 Ethos - 1 Digestion Cookbook - Method DG_CE-13 Melestone Italy
- 112 L. A. Sherrod, G. Dunn, G. A. Peterson, R. L. Kolberg, Inorganic carbon analysis by modified pressure-calimeter method, *Soil Science Society of America Journal*, 66, No. 1, (2002): 299-305.
- 113 S. Tamari, Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles, *Measurement Science and Technology*, 15, No. 3, (2004), 549-558.
- 114 S. Brunauer, P. H. Emmett i E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American chemical society* 60, No. 2 (1938), 309-319.
- 115 M.M. Dubinin, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, *Chemical Reviews*, 60, No. 2, (1960), 235–241.
- 116 E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical society*, 73, No. 1, (1951), 373-380.
- 117 M. R. Bhambhani, P. A. Cutting, K. S. W. Sing, D. H. Turk, Analysis of nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous silicas by the BET and α_s methods." *Journal of Colloid and Interface Science*, 38, No. 1, (1972), 109-117.
- 118 F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids - Principles, Methodology and Applications* - Academic Prees (1999).
- 119 D. A. Monti, and A. Baiker, Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters, *Journal of Catalysis* 83, No. 2, (1983), 323-335.
- 120 A. Mortensen, Ed. *Concise encyclopedia of composite materials*, Elsevier, (2006).
- 121 Standard Test Method for Determination of Iodine Value of Tall Oil Fatty Acids, ASTM D5768-02, Vol. 05.01. ASTM International, (2002).

-
- 122 C. M. G. Santander, S. M. G. Rueda, N. D. L. da Silva, C. L. de Camargo, T. G. Kieckbusch, M. R. Wolf Maciel, Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis, *Fuel*, 92, No. 1, (2012), 158–161.
- 123 M. B. Fernández, G. M. Tonetto, G. H. Crapiste, D. E. Damiani, Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst, *Journal of food engineering* 82, No. 2, (2007), 199-208.
- 124 H. Iida, D. Itoh, S. Minowa, A. Yanagisawa, A. Igarashi, Hydrogenation of soybean oil over various platinum catalysts: Effects of support materials on trans fatty acid levels, *Catalysis Communications* 62, (2015), 1-5.
- 125 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, Runge-Kutta Method and Adaptive Step Size Control for Runge-Kutta, §16.1 and 16.2, u knjizi: *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, 704-716, (1992).
- 126 C. Runge, Über die numerische Auflösung von Differentialgleichungen, *Mathematische Annalen*, 46, No. 2, (1895), 167-178.
- 127 J. A. Nelder, R. Mead, A simplex method for function minimization, *The computer journal*, 7, No. 4 (1965), 308-313.
- 128 C. W. Gear, Numerical initial value problems in ordinary differential equations, Prentice Hall PTR, (1971).
- 129 R. E. Stone, C. A. Tovey, The simplex and projective scaling algorithms as iteratively reweighted least squares methods, *SIAM review*, 33, No. 2 (1991), 220-237.
- 130 M. Gabrovska, J. Krstić, P. Tzvetkov, K. Tenchev, M. Shopska, N. Vukelić, and D. Jovanović, Effect of the support and the reduction temperature on the formation of metallic nickel phase in Ni/silica gel precursors of vegetable oil hydrogenation catalysts, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85, No. 13 (2011), 2392-2398.
- 131 D. Nikolova, J. Krstić, L. Spasov, D. Simeonov, D. Lončarević, P. Stefanov, D. Jovanović, Surface properties of the Ni-silica gel catalyst precursors for the vegetable oil hydrogenation process: N₂ sorption and XPS studies, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85, No. 13 (2011), 2380-2385.
- 132 M. Stanković, M. Gabrovska, J. Krstić, P. Tzvetkov, M. Shopska, T. Tsacheva, P. Banković, R. Edreva-Kardjieva, D. Jovanović, Effect of silver modification on structure and catalytic performance of Ni-Mg/diatomite catalysts for edible oil hydrogenation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 297, No. 1, (2009), 54-62.
- 133 A. Packter and S. C. Uppaladinn, The precipitation of basic nickel carbonate powders from aqueous solution. Crystallite numbers, composition and final sizes, *Kristall und Technik*, 10, No. 9, (1975), 985–994.
- 134 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, *The Journal of Physical Chemistry*, 98, No. 46, (1994), 12008-12017.
- 135 R. O. Kagelm, R. A. Nyquist, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm⁻¹)*, Academic Press, New York and London, (1971).
- 136 P. Lu, Y. Lei, S. Lu, Q. Wang, Q. Liu, Three-dimensional rose-like α -Ni(OH)₂ assembled from nanosheet building blocks for non-enzymatic glucose detection, *Analytica chimica acta*, 880, (2015), 42-51.
- 137 V. Y. Davydov, Adsorption on Silica Surfaces, Ed. E. Papirer, *Surfactant science series*, New York : Dekker, (2000), 63-118.
- 138 F. Portemar, A. Delahaye-Vidal, M. Figlarz, Characterization of active material deposited at the nickel hydroxide electrode by electrochemical impregnation, *Journal of the Electrochemical Society*, 139, No. 3, (1992), 671-678.

- 139 B. C. Smith, *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*, CRC Press, (1998), 75.
- 140 R. L. Frost, J. Kristof, G. N. Paroz, J. T. Klopogge, Role of water in the intercalation of kaolinite with hydrazine, *Journal of Colloid and Interface Science* 208, No. 1, (1998), 216–225.
- 141 J. J. Stevens, S. J. Anderson, An FTIR study of water sorption on TMA-and TMPA-montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, 44, No. 1, (1996), 142-150.
- 142 S. Kaufhold, A. Reese, W. Schwiebacher, R. Dohrmann, G. H. Grathoff, L. N. Warr, M. Halisch, C. Müller, U. Schwarz-Schampera, K. Ufer, Porosity and distribution of water in perlite from the island of Milos, Greece, *SpringerPlus*, 3, No. 1, (2014), 598-607.
- 143 I. ul Haq, K. Akhtar, Preparation and characterization of uniformly coated particles by homogeneous precipitation (cobalt compounds on nickel compounds), *Advanced Powder Technol*, 11, No. 2, (2000), 175–186
- 144 F. A. Miller, C. H. Wilkins, Infrared Spectra and Characteristic Frequencies, of Inorganic Ions, Their Use in Qualitative Analysis, *Analytical chemistry*, 24, No. 8, (1952), 1253-1294.
- 145 K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi, Infrared spectra of metallic complexes. IV. Comparison of the infrared spectra of unidentate and bidentate metallic complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 79, No. 18, (1957), 4904 – 4908.
- 146 P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316, No. 2 (2003), 309-319.
- 147 C. M. Parler, J. A. Ritter, M. D. Amiridis, Infrared spectroscopic study of sol–gel derived mixed-metal oxides, *Journal of non-crystalline solids*, 279, No. 2, (2001), 119-125.
- 148 M. Kermarec, A. Decarreau, M. Che, and J. Y. Carriat, Identification of supported phases produced in the preparation of silica-supported Ni catalysts by competitive cationic exchange, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 91, (1995), 967-976.
- 149 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87, No. 9-10, (2015), 1051-1069.
- 150 S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic, New York, (1982).
- 151 T. P. M. Beelen, W. H. Dokter, H. F. Van Garderen, R. A. Van Santen, Aggregation, gelation and aging in silica, *Advances in colloid and interface science*, 50, (1994), 23-37.
- 152 J. Schneider, V. R. Mastelaro, H. Panepucci, E. D. Zanotto, ²⁹Si MAS–NMR studies of Qn structural units in metasilicate glasses and their nucleating ability, *Journal of non-crystalline solids*, 273, No. 1 (2000), 8-18.
- 153 F. Farges, M. Munoz, R. Siewert, V. Malavergne, G. E. Brown, H. Behrens, M. Nowak, P.-E. Petit, Transition elements in water-bearing silicate glasses-melts. Part II. Ni in water-bearing glasses, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, No. 10, (2001), 1679-1693.
- 154 W. Wang, M. Song, Z. Y. Zhang, and M. Richardson, Synthesis and characterization of high nickel-containing mesoporous silica via a modified direct synthesis method, *Journal of non-crystalline solids*, 352, No. 21, (2006), 2180-2186.
- 155 D. Brühwiler, H. Frei, Structure of Ni(II) and Ru(III) Ammine Complexes Grafted onto Mesoporous Silicate Sieve, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, No. 33, (2003), 8547-8556.
- 156 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, *Journal of Catalysis*, 185, No.2, (1999), 314-323.

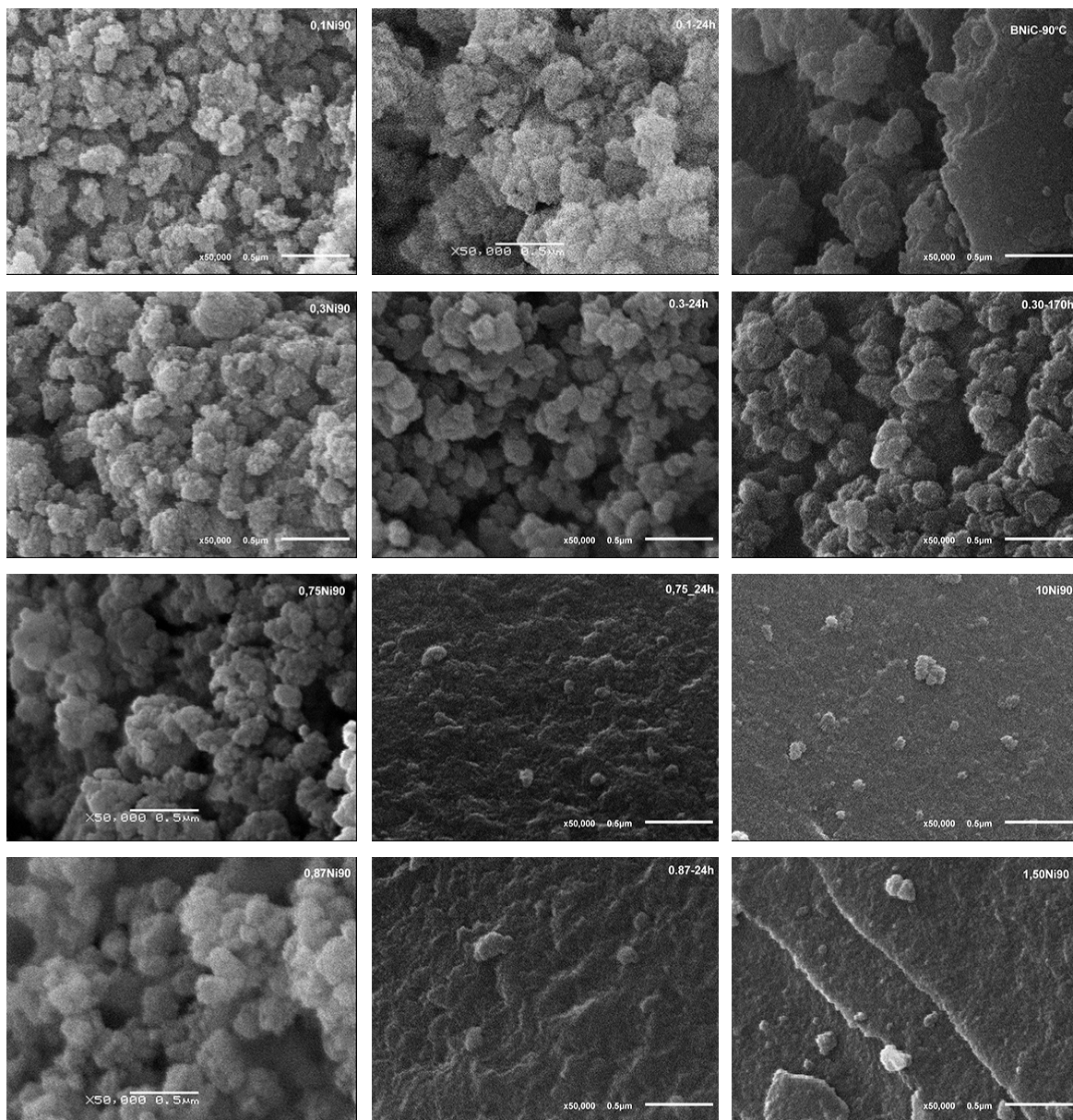
- 157 P. Kukula, L. Červený, "Characterization of chirally modified Raney nickel and compounds of tartaric acid and nickel", *Applied Catalysis A: General*, 223, No. 1, (2002), 43-55.
- 158 D. Reinen, Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen. VIII [1] B. Die Lichtabsorption des zweiwertigen Nickels in den Mischkristallen $Mg_{1-x}Ni_xO$ und in tetraedrischer Koordination, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 69, No. 1, (1965), 82-87.
- 159 M. A. Rida, F. Harb, Synthesis and characterization of amorphous silica nanoparticles from aqueous silicates using cationic surfactants, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 24, No. 1, (2014), 37-42
- 160 S. Musić, N. Filipović-Vinceković, L. Sekovanić, Precipitation of amorphous SiO_2 particles and their properties, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28, No. 1, (2011), 89-94.
- 161 A. I. Becerro, M. Mantovani, A. Escudero, Mineralogical stability of phyllosilicates in hyperalkaline fluids: Influence of layer nature, octahedral occupation and presence of tetrahedral Al, *American Mineralogist*, 94, No. 8-9, (2009), 1187-1197.
- 162 A. Wiewióra, B. Lacka, P. Giresse, Characterization and origin of 1:1 phyllosilicates within peloids of the Recent, Holocene and Miocene deposits of the Congo Basin, *Clays and clay minerals*, 44, No. 5, (1996), 587-598.
- 163 M. G. da Fonseca, C. R. Silva, J. S. Barone, and C. Airoidi, Layered hybrid nickel phyllosilicates and reactivity of the gallery space, *Journal of Materials Chemistry*, 10, No. 3, (2000), 789-795.
- 164 G. Chandrasekaran, H. K. Han, G. J. Kim, H. J. Shin, Antimicrobial activity of delaminated aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicates, *Applied Clay Science*, 53, No. 4, (2011), 729-736.
- 165 W. Schreyer, O. Medenbach, K. Abraham, W. Gebert, W. F. Müller, Kulkeite, a new metamorphic phyllosilicate mineral: Ordered 1:1 chlorite/talc mixed-layer, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80, No. 2, (1982), 103-109.
- 166 M. L. Jackson, *Soil chemical analysis: Advanced course*. UW-Madison Libraries Parallel Press, (2005).
- 167 File Powder Diffraction, International centre for diffraction data, *Swarthmore*, (2000).
- 168 M. Aghazadeh, A. N. Golikand, Mehdi Ghaemi, Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ultrafine β -Ni(OH)₂ nanoparticles, *International journal of hydrogen energy*, 36, No. 14, (2011), 8674-8679.
- 169 C. Roosz, S. Grangeon, P. Blanc, V. Montouillout, B. Lothenbach, P. Henocq, P., E. Giffaut, P. Vieillard, S. Gaboreau, Crystal structure of magnesium silicate hydrates (MSH): The relation with 2:1 Mg-Si phyllosilicates, *Cement and Concrete Research*, 73, (2015), 228-237.
- 170 P. Jeevanandam, Y. Koltypin, A. Gedanken, Synthesis of nanosized α -nickel hydroxide by a sonochemical method, *Nano Letters*, 1, No. 5, (2001), 263-266.
- 171 B. E. Warren, X-ray diffraction in random layer lattices, *Physical Review*, 59, (1941), 693-698.
- 172 A. Dumas, F. Martin, Phyllosilicates synthesis: a way of accessing edges contributions in NMR and FTIR spectroscopies. Example of synthetic talc, *Physics and Chemistry of Minerals*, 40, No. 4, (2013), 361-373.
- 173 M. Sivaiah, S. Petit, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, S. Valange, CO₂ reforming of CH₄ over Ni-containing phyllosilicates as catalyst precursors, *Catalysis Today*, 157, No. 1, (2010), 397-403.
- 174 O. Fesenko, L. Yatsenko, M. Brodin, Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications, *Springer Proceedings in Physics*, 146, (2012), 85.
- 175 A. G. Pelmeshnikov, G. Morosi, A. Gamba, A. Zecchina, S. Bordiga, E. A. Paukshtis, Mechanisms of methanol adsorption on silicalite and silica: IR spectra and ab-initio calculations, *The Journal of Physical Chemistry*, 97, No. 46, (1993), 11979-11986.
- 176 R. Zhang, Y. Sun, S. Peng, In situ FTIR studies of methanol adsorption and dehydrogenation over Cu/SiO₂ catalyst, *Fuel*, 81, No. 11, (2002), 1619-1624.

- 177 S. Ülkü, D. Balköse, H. Baltacıoğlu, Effect of preparation pH on pore structure of silica gels, *Colloid and Polymer Science*, 271, No. 7 (1993), 709-713.
- 178 D. Treacy, J. R. H Ross, The potential of the CO₂ reforming of CH₄ as a method of CO₂ mitigation. A thermodynamic study, *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 49, No. 1 (2004), 127-128.
- 179 L. M. Granados, M. D. Poves, D. Alonso, R. Mariscal, F. C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J. Fierro, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, No. 3, 2007, 317-326.
- 180 G. P. Androutsopoulos, R. Mann, Evaluation of mercury porosimeter experiments using a network pore structure model, *Chemical Engineering Science*, 34, No. 10 (1979), 1203-1212.
- 181 M. Sahimi, *Flow and transport in porous media and fractured rock: from classical methods to modern approaches*, John Wiley & Sons, (2011).
- 182 P. Klobes, K. Meyer, R. G. Munro, Porosity and specific surface area measurements for solid materials, NIST recommended practice guide, *NIST - Special Publications*, (2006).
- 183 G. Zgrablich, S. Mendioroz, L. Daza, J. Pajares, V. Mayagoitia, F. Rojas, W. C. Conner, Effect of porous structure on the determination of pore size distribution by mercury porosimetry and nitrogen sorption, *Langmuir*, 7, No. 4, (1991), 779-785.
- 184 S. P. Rigby, K. J. Edler, The influence of mercury contact angle, surface tension, and retraction mechanism on the interpretation of mercury porosimetry data, *Journal of colloid and interface science*, 250, No. 1, (2002), 175-190.
- 185 R. J. Good, R. S. Mikhail, The contact angle in mercury intrusion porosimetry, *Powder Technology*, 29, No. 1, (1981), 53-62
- 186 A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher Jr, L. W. Hrubesh, R. L. Simpson, New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, No. 1, (2001), 22-28.
- 187 A. E. Gash, J. H. Satcher Jr., R.L. Simpson, Monolithic nickel(II)-based aerogels using an organic epoxide: the importance of the counterion, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350, (2004), 145-151.
- 188 A. Jones, B. McNicol, *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, Marcel Dekker Inc., New York, (1986).
- 189 Z. Gabelica, A. Fernandes, M. F. Ribeiro, J. P. Lourenco, S. Valange, A. Louati, D. M. Murphy, Unusual framework stabilization of Cu (II) and Cu (I) ions in a novel copper-substituted aluminophosphate with AEN topology prepared by one pot synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170, (2007), 185-192.
- 190 O. J. Wimmers, P. Arnoldy, J. A. Moulijn, Determination of the reduction mechanism by temperature-programmed reduction: application to small iron oxide (Fe₂O₃) particles, *The Journal of Physical Chemistry*, 90, No. 7, (1986), 1331-1337.
- 191 A. Pintar, J. Batista, S. Hočevar, TPR, TPO and TPD Examination of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_{2-y} mixed oxide catalyst prepared by co-precipitation synthesis, *Micromeritics-Repository*, 15, No. 3, (2008), 1-6.
- 192 L. M. Madeira, M. F. Portela, C. Mazzocchia, Nickel molybdate catalysts and their use in the selective oxidation of hydrocarbons, *Catalysis Reviews*, 46, No. 1, (2004), 53-110.
- 193 I. Balint, A. Miyazaki, Preparation of monodispersed Ru Supported on Al₂O₃ and its Catalytic Activity for Ammonia Synthesis and for Methane Oxidative Conversion, u knjizi: *Leading Edge Catalysis Research*, Ed. Lawrence Bevy, Nova Publishers, (2005), 97-128.
- 194 F. Davar, Z. Fereshteh, M. Salavati-Niasari, Nanoparticles Ni and NiO: synthesis, characterization and magnetic properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 476, No. 1, (2009), 797-801.
- 195 A. Benton, F. Arthur, P. H. Emmett, The reduction of nickelous and ferric oxides by hydrogen, *Journal of the American Chemical Society*, 46, No. 12, (1924), 2728-2737.

-
- 196 J. Bandrowski, C. R. Bickling, K. H. Yang, O. A. Hougen, Kinetics of the reduction of nickel oxide by hydrogen, *Chemical Engineering Science*, 17, No. 5, (1962), 379-390.
- 197 K. H. Tonge, Particle size effects in temperature programmed topochemical reactions, *Thermochimica acta*, 74, No. 1, (1984), 151-166.
- 198 , K. M. K. Yu, W. Tong, A. West, K. Cheung, T. Li, G. Smith, Y. Guo, S. C. E. Tsang, Non-syngas direct steam reforming of methanol to hydrogen and carbon dioxide at low temperature, *Nature communications*, 3, (2012), 1230.
- 199 L. Yue, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, No. 3, (2000), 179-191.
- 200 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, *Journal of Catalysis*, 170, No. 2, (1997), 217-226.
- 201 A. Renouprez, C. Hoang-Van, P. A. Compagnon, Supported platinum catalysts—Small angle X-ray scattering and chemisorption, *Journal of Catalysis*, 34, No. 3, (1974), 411-422.
- 202 A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar, Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine, *Journal of Catalysis*, 221, No. 2, (2004), 325-334.
- 203 R. G. Ding, Z. F. Yan, Adsorption properties studies of the nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Division of Fuel Chemistry Preprints*, 46, (2002), 103-105.
- 204 J. R. Sietsma, H. Friedrich, H., A., Broersma, M. Versluijs-Helder, A. J. Van Dillen, P. E. de Jongh, de K. P. Jong, How nitric oxide affects the decomposition of supported nickel nitrate to arrive at highly dispersed catalysts, *Journal of Catalysis*, 260, No. 2, (2008), 227-235.
- 205 J. T. Richardson, R. J. Dubus, Preparation variables in nickel catalysts, *Journal of Catalysis*, 54, No. 2, (1978), 207-218.
- 206 J. H. Bitter, M. K. Van der Lee, A. G. T. Slotboom, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong, Synthesis of highly loaded highly dispersed nickel on carbon nanofibers by homogeneous deposition-precipitation, *Catalysis letters*, 89, No. 1-2, (2003), 139-142.
- 207 C. Z. Hu, Chang, F. Y. Li, L. Hua, B. R. Zhang, A study concerning the pretreatment of CNTs and its influence on the performance of NiB/CNTs amorphous catalyst, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 71, No. 11, (2006), 1153-1160.
- 208 U.S. Patent Application Publication WO 2008043060 A3, Subramani, S. K. Gangwal, T. O. Nelson, Highly dispersed nickel hydrogenation catalysts and methods for making the same (2008)
- 209 A. Gil, A. Diaz, M. Montes, Passivation and reactivation of nickel catalysts, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87, No. 5, (1991), 791-795.
- 210 C. F. Cole, G. M. Hill, A. J. Adams, Automated refractive index measurement of catalyst-laden edible oils undergoing partial hydrogenation, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71, No. (1994), 1339-1342.
- 211 G. H. Jonker, J. W. Veldsink, A. A. C. M. Beenackers, Intraparticle diffusion limitations in the hydrogenation of monounsaturated edible oils and their fatty acid methyl esters, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, No. 12, (1998), 4646-4656.

6. PRILOZI TEZE

6.1 PRILOG A



Slika A-1. Mikrografije Baznog nikal karbonata (BNiC - gore desno) i prekursora različitih nominalnih molskih odnosa Ni:Si sintetisanih na 90 °C; (a) starenje 0,5 h - prva kolona i poslednje dve mikrografije u trećoj koloni (b) starenje 24 h druga kolona c) starenje 170 h - druga mikrografija u trećoj koloni; uvećanje 50 000 X, dužina markera 0,5 μm

6.2 PRILOG B

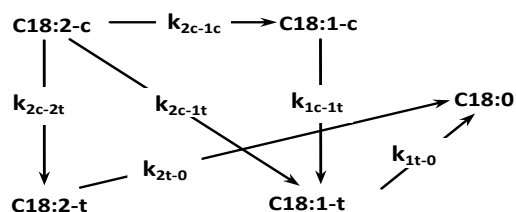
Tabela B-1. Temperatura redukcije polovine ukupne količine Ni prisutnog u prekursoru (T50) i stepen redukcije prekursora za temperaturu od 430 °C (R430), pri brzini grejnja od 10 °C/min

Ispitivani uticaj	Prekursor	T50	R430C
Različiti molski odnosi	0,10Ni90	426	51,7
	0,30Ni90	429	50,6
	0,75Ni90	443	45,4
	0,87Ni90	423	53,1
	1,50Ni90	445	55,2
	10,0Ni90	349	83,2
Temperatura sinteze, ispiranje vodom	0,87Ni37	489	18,6
	0,87Ni60	513	11,0
	0,87Ni90	423	53,1
	0,87Ni100	418	55,3
Temperatura sinteze, ispiranje metanolom	0,87Ni37	478	27,2
	0,87Ni60	491	20,8
	0,87Ni90	418	54,6
	0,87Ni100	415	59,3

6.3 PRILOG C

Redukovani kinetički modeli i odgovarajuće jednačine brzina

1) Katalizatori k-0,87Ni90, k-0,87Ni100 i k-0,87Ni60_MeOH



Slika 1. Šema redukovanog reakmehanizma
za katalizatore k-0,87Ni90, k-0,87Ni100 i
k-0,87Ni60_MeOH

$$v_{18:0} = k_{1t-0}[18:1-t] + k_{2t-0}[18:2-t] \quad (5)$$

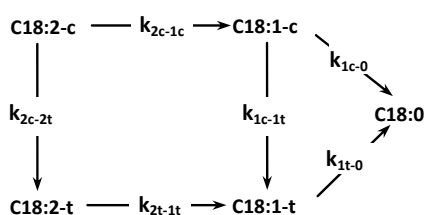
$$v_{18:1-t} = -k_{1t-0}[18:1-t] + k_{1c-1t}[18:1-c] + k_{2c-1t}[18:2-c] \quad (6)$$

$$v_{18:1-c} = k_{2c-1c}[18:2-c] - k_{1c-1t}[18:1-c] \quad (7)$$

$$v_{18:2-t} = k_{2c-2t}[18:2-c] - k_{2t-0}[18:2-t] \quad (8)$$

$$v_{18:2-c} = -k_{2c-1c}[18:2-c] - k_{2c-1t}[18:2-c] - k_{2c-2t}[18:2-c] \quad (9)$$

2) Katalizator k-0,87Ni90_MeOH



$$v_{18:0} = k_{1c-0}[18:1-c] + k_{1t-0}[18:1-t] \quad (5)$$

$$v_{18:1-t} = k_{2t-1t}[18:2-t] - k_{1t-0}[18:1-t] + k_{1c-1t}[18:1-c] \quad (6)$$

$$v_{18:1-c} = k_{2c-1c}[18:2-c] - k_{1c-0}[18:1-c] - k_{1c-1t}[18:1-c] \quad (7)$$

$$v_{18:2-t} = -k_{2t-1t}[18:2-t] + k_{2c-2t}[18:2-c] \quad (8)$$

$$v_{18:2-c} = -k_{2c-1c}[18:2-c] - k_{2c-2t}[18:2-c] \quad (9)$$

7. OBAVEZNI PRILOZI

7.1 Изјава о ауторству

Потписани Југослав Б. Крстић

број индекса 5/99

Изјављујем

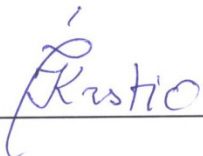
да је докторска дисертација под насловом

Катализатор на бази никла на силикатном носачу за хидрогенизацију биљног
уља - синтеза, карактеризација и каталитичка својства

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

Потпис докторанда

У Београду, 1. 8. 2016.



7.2 Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Југослав Б. Крстић

Број индекса 5/99

Студијски програм _____

Наслов рада Катализатор на бази никла на силикатном носачу за идрогенизацију биљног уља - синтеза, карактеризација и каталитичка својства

Ментор др Никола Вукелић и др Душан Јовановић

Потписани/а Крстић Б. Југослав

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 1. 8. 2016.

Крстић

7.3 Изјава о коришћењу

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

Катализатор на бази никла на силикатном носачу за хидрогенизацију биљног уља - синтеза, карактеризација и каталитичка својства

која је моје ауторско дело.

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

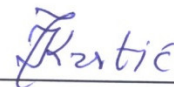
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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

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

У Београду, _____ 1.8.2016 _____

Потпис докторанда



7.4 BIOGRAFSKI PODACI KANDIDATA

Jugoslav B. Krstić, je rođen 28. 10. 1968. god u Beogradu. gde je završio osnovnu i srednju školu. Na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, diplomirao je 1999. god. sa prosečnom ocenom 8,62 , a 2007. god. na istom fakultetu je i magistrirao.

Od 1. 6. 2000. god. radio je kao istraživač-pripravnik u “Geoinstitut”-u, u Beogradu, a od 1. 10. 2002. god. je zaposlen u NU Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo. U zvanje istraživača-saradnika izabran je 17.12.2007. god. a reizabran 28. 2. 2011. god. U zvanje stručni savetnik izabran je 26.12.2014 god.

Od 2002 Jugoslav Krstić je neprekidno učestvovao u realizaciji šest projekata osnovnog razvoja i tehnoloških istraživanja finansiranih od strane Ministarstva za nauku Republike Srbije, a od 2011 god. učestvuje u realizaciji naučnoistraživačkog projekta iz programa integralnih i interdisciplinarnih istraživanja „Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima” (broj III45001) finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Jugoslav Krstić je rezultate iz oblasti osnovnih, primenjenih i razvojnih istraživanja publikovao u **150** radova i saopštenja. Od ovog broja **90** publikacije je štampano u **celosti (60 radova i 30 saopštenja)** i to: **1** rad koji pripada monografskoj seriji (M14), **16** radova **M21a** (međunarodni časopis izuzetnih vrednosti), **18** radova **M21** (vrhunski međunarodni časopis), **9** radova **M22** (istaknuti međunarodni časopisi), **11** radova **M23** (međunarodni časopisi), **1** rad **M51** (časopis vodećeg nacionalnog značaja), **4** rada **M52** (časopis nacionalnog značaja), 24 saopštenje M33 (sa međunarodnih skupova štampana u celosti) i 6 saopštenja M63 (sa nacionalnog skupa štampana u celosti).

Na dan 1. maja 2016. god. uvidom u bazu Web of Scinece (Thomson Reuters Scientific Inc) utvrđeno je da Jugoslav Krstić ima više od 400 citata bez autocitata, h-indeks 12, ukupni impakt faktor radova je veći od 100, a zbir bodova prema Pravilniku o postupku i načinu vrednovanja, i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata istraživača veći je od 400.

Koautor je jednog novog proizvoda (M81) i jednog laboratorijskog postrojenja (M83).

Član je Društva fizikohemičara Srbije i Srpskog hemijskog društva.