

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Vojkan D. Radonjić, master fizikohemičar

**Karakteristike niklenog katalizatora na perlitu
sintetisanog pri različitim molskim odnosima
nikla i magnezijuma**

doktorska disertacija

Beograd, 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Vojkan D. Radonjić, MSc

**Characteristics of nickel catalyst on perlite
synthesized at different molar ratios of nickel
and magnesium**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022.

Mentori:

dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizičku hemiju

dr Jugoslav Krstić, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, IHTM,
Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo

Članovi komisije:

dr Maja Milojević-Rakić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizičku hemiju

dr Bojana Nedić-Vasiljević, docent

Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizičku hemiju

dr Davor Lončarević, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, IHTM,
Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo

DATUM ODBRANE _____

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena pod mentorstvom redovnog profesora dr Dragomira Stanisavljeva Fakulteta za fizičku hemiju i dr Jugoslava Krstića višeg naučnog saradnika Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju. Njima bih želeo da se zahvalim na trudu, vremenu, pomoći, podršci, motivaciji, strpljenju i korisnim sugestijama kojima su omogućili da se ova disertacija realizuje od jedne ideje do konačnog oblika. Takođe velika zahvalnost i redovnom profesoru u penziju dr Nikoli Vukeliću Fakulteta za fizičku hemiju koji je kao prethodni komentor puno doprineo izradi ove disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Dušanu Jovanoviću, rukovodiocu Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u penziji koji je svojom podrškom omogućio realizaciju eksperimentalnog dela koji su prezentovani u ovoj disertaciji, kao i na savetima u izradi disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Davoru Lončareviću višeg naučnog saradnika Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, koji je, zajedno sa komentorom dr Jugoslavom Krstićem, od same ideje prošao gotovo sav eksperimentalni deo disertacije, najvećim delom urađenim u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, tokom realizacije projekta finasiranog od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj. Ovom prilikom se zahvaljujem svim kolegama, zaposlenim u okviru Centra, sa kojima sam kroz inspirativne razgovore stekao jasnu sliku o brojnim aspektima sinteze katalizatora odgovarajućih karakteristika.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Maji Milojević-Rakić i dr Bojani Nedić-Vasiljević, Fakulteta za fizičku hemiju, na korisnim savetima u konačnoj izradi teksta disertacije.

Takođe se zahvaljem i dr Željku Čupiću za pomoć pri modelovanju rezultata katalitičkih testova i dr Predragu Bankoviću, rukovodiocu centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, na savetima i motivaciji tokom izrade disertacije.

Zahvalnost dugujem i dr Miroslavu Stankoviću, u odabiru relevantne literature koju je tokom više od dve decenije rada na ovoj problematici nesebično delio i u inspirativnim razgovorima analizirao problematiku rezultata nastalih tokom izrade ove disertacije.

Zahvalnost dugujem i kolegini dr Jasmini Dostanić na brojnim savetima, sugestijama i zajedničkim radom tokom izrade disertacije, kao i dr Sanji Marinović na brojnim savetima i inspirativnim razgovorima.

Zahvaljujem se i koleginicama Instituta za katalizu, Bugarske Akademije Nauka, dr Margargiti Gabrovskoj i dr Dimitrinki Nikolovoj na korisnim savetima i zajedničkim radom tokom izrade doktorske disertacije.

Ovu doktorsku disertaciju bih želeo da posvetim svojoj majci Dragani na svoj njenoj podršci i razumevanju kao i svom bratu Bobanu koji je uvek verovao u mene.

Naslov teze**Karakteristike niklenog katalizatora na perlitu
sintetisanog pri različitim moljskim odnosima nikla i magnezijuma****Sažetak**

U okviru ove doktorske disertacije ispitivana je mogućnost sinteze aktivnog niklenog katalizatora modifikovanog magnezijumom u reakciji hidrogenizacije suncokretovog ulja, upotrebom perlita kao nosača katalizatora. Da bi se ispitala moguća aktivacija odabranog perlitnog nosača (PF-295), on je tretiran u destilovanoj vodi na 90 °C, u 10 % rastvoru Na₂CO₃ na 90 °C i u 9 mol/dm³ HCl-u uz refluks na 100 °C. Karakterizacijom nosača nisu uočene značajne razlike u morfologiji, teksturi i strukturi dobijenih materijala.

Za sintezu prekursora na različito tretiranim nosačima korišćen je precipitaciono-depozicioni postupak, upotrebom čvrstog Na₂CO₃ kao taložnog agensa nikl ($n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2} = 1$) i magnezijum ($n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}} = 0,1$) vrsta. Rezultati karakterizacija prekursora su pokazali da među njima ne postoje značajne razlike, osim u vrednostima disperznosti (određene hemisorpcijom H₂). Takođe su uočene manje razlike u aktivnosti sintetisanih katalizatora u katalitičkim testovima hidrogenizacije suncokretovog ulja.

Upotrebom različitih moljskih odnosa ($n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2}$ i $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}}$) dobijene su dve serije prekursora koje su okarakterisane morfološki, teksturalno i strukturno. Prekursori serije sa različitim sadržajem Ni pokazali su razlike u rezultatima svih karakterizacionih tehnika, a ove razlike su bile još izraženije kod serije sa različitim sadržajem Mg, naročito vrednosti disperznosti Ni⁰. Primenom različitih temperatura redukcije (270 °C, 300 °C, 330 °C, 360 °C i 460 °C) i određivanjem vrednosti disperzije Ni⁰ redukovanih prekursora, utvrđen je optimalni moljski odnos $n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2}$. Optimalna temperatura redukcije ovog prekursora ($n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2} = 0,25$) određena je na osnovu rezultata katalitičkih testova parcijalne hidrogenizacije suncokretovog ulja. Na ovoj temperaturi (345 °C) su redukovani svi prekursori i ispitani su u katalitičkim testovima, nakon čega je određivan sadržaj masnih kiselina parcijalno hidrogenizovanog suncokretovog ulja gasno-hromatografskom analizom. Utvrđeno je da najveću aktivnost pokazuje katalizator sa moljskim odnosom $n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2} = 0,25$ i $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}} = 0,1$. Ovim je pokazano da je moguće sintetisati aktivni nikleni katalizator za hidrogenizaciju suncokretovog ulja upotrebom perlita kao nosača i magnezijuma kao promotora.

Ključne reči: Perlit; Ni katalizator, magnezijum, hidrogenizacija, suncokretovo ulje

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala, Kataliza i hemijska kinetika, Fizička hemija u kontroli i zaštiti životne sredine

UDK broj:

Title**Characteristics of nickel catalyst on perlite
synthesized at different molar ratios of nickel and magnesium****Abstract**

Within the scope of this doctoral dissertation, the synthesis of a nickel catalyst modified with magnesium on perlite as support for the process of hydrogenation of sunflower oil was investigated. To examine the possible activation of the selected perlite support (PF-295), it was treated in distilled water at 90 °C, in 10% solution of Na₂CO₃ at 90 °C and in 9 mol/dm³ HCl with reflux at 100 °C. No significant differences in the morphology, texture or structure of the obtained materials were observed.

For precursor synthesis, precipitation-deposition method was used with solid Na₂CO₃ as a precipitating agent of nickel ($n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2} = 1$) and magnesium ($n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}} = 0.1$) species. Synthesis of Ni²⁺ precursors on various supports, using Mg as a modifier, no significant differences in the synthesized precursors were also shown, except the differences observed in the dispersion values (measured by chemisorption of H₂). Minor differences in the activity of afterwards synthesized catalysts were observed in catalytic tests of the hydrogenation of sunflower oil.

Variation of the values of two synthesis parameters ($n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2}$ and $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}}$) yielded a series of precursors, later characterized by morphological, textural and structural techniques. For different Ni contents, precursors showed an obvious difference in their characterization, while differences in characterization, especially in Ni⁰ dispersion, were more obvious for different Mg contents in precursors. Measuring the dispersion of Ni⁰ at different temperatures (270 °C, 300 °C, 330 °C, 360 °C and 460 °C), the optimal molar ratio of $n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2}$ was obtained. Optimal reduction temperature of this precursor ($n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2} = 0.25$) was established by their catalytic activity in partial hydrogenation of sunflower oil. At this temperature (345 °C), all precursors were reduced and tested in catalytic hydrogenation of sunflower oil, after which fatty acid composition was determined by gas chromatography. The catalyst with the molar ratio $n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2} = 0.25$ and $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}} = 0.1$ showed the highest activity. With this it was shown that it is possible to synthesize an active nickel catalyst for the hydrogenation of sunflower oil using perlite as support and magnesium as promotor.

Key words: Perlite; Ni catalyst, magnesium, hydrogenation, sunflower oil

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Materials physical chemistry, Catalysis and chemical kinetics, Environmental physical chemistry

UDC number:

Sadržaj

| | |
|--|----|
| UVOD | 1 |
| 1. TEORIJSKI DEO | 4 |
| 1.1. Pojam i postupci dobijanja katalizatora | 4 |
| 1.2. Perlit - mogući nosač u sintezi katalizatora..... | 5 |
| 1.2.1. <i>Aktivacija perlitog nosača</i> | 7 |
| 1.3. Promotori katalizatora i njihov uticaj..... | 7 |
| 1.4. Katalizatori za hidrogenizaciju biljnih ulja i masti | 8 |
| 1.4.1. <i>Reducibilnost i disperznost aktivne faze na nosaču</i> | 9 |
| 1.5. Sastav biljnih ulja i njihova upotreba..... | 9 |
| 1.6. Hidrogenizacija biljnih ulja..... | 10 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DEO | 13 |
| 2.1. Hemikalije i priprema materijala | 13 |
| 2.2. Karakterizacija materijala | 13 |
| 2.3. Postupak sinteze prekursora i katalizatora | 16 |
| 2.3.1. <i>Sinteza prekursora</i> | 16 |
| 2.3.2. <i>Sinteza katalizatora</i> | 17 |
| 2.4. Postupak hidrogenizacije suncokretovog ulja | 18 |
| 2.4.1. <i>Katalitički testovi</i> | 18 |
| 2.4.2. <i>Gasnohromatografska analiza parcijalno hidrogenizovanog ulja</i> | 20 |
| 2.4.3. <i>Određivanje konstanti brzina</i> | 21 |
| 3. REZULTATI I DISKUSIJA | 22 |
| 3.1. Nosač i prekursori katalizatora..... | 22 |
| 3.1.1. <i>Hemijska analiza</i> | 23 |
| 3.1.2. <i>Skenirajuća elektronska mikroskopija</i> | 25 |
| 3.1.3. <i>Difuziono refleksiona spektroskopija</i> | 25 |
| 3.1.4. <i>Infracrvena spektroskopija</i> | 26 |
| 3.1.5. <i>Niskotemperaturna fizisorpcija azota</i> | 27 |
| 3.1.6. <i>Živina porozimetrija</i> | 29 |
| 3.1.7. <i>Temperaturno programirana redukcija</i> | 30 |
| 3.1.8. <i>Hemisorpcija vodonika</i> | 31 |
| 3.1.9. <i>Katalitički testovi</i> | 31 |
| 3.2. Prekursori sa različitim sadržajem nikla – karakterizacija..... | 34 |
| 3.2.1. <i>Hemijska analiza</i> | 34 |
| 3.2.2. <i>Skenirajuća elektronska mikroskopija</i> | 35 |
| 3.2.3. <i>Difuziono refleksiona ULj-Vid spektroskopija</i> | 36 |
| 3.2.4. <i>Infracrvena spektroskopija</i> | 37 |
| 3.2.5. <i>Niskotemperaturna fizisorpcija azota</i> | 38 |
| 3.2.6. <i>Živina porozimetrija</i> | 40 |
| 3.2.7. <i>Temperaturno programirana redukcija</i> | 42 |
| 3.2.8. <i>Rendgeno-strukturna analiza redukovanoog prekursora</i> | 42 |
| 3.2.9. <i>Analiza hemisorpcionih merenja</i> | 43 |
| 3.3. Katalitički testovi – Optimizacija temperature redukcije prekursora | 45 |
| 3.4. Katalitički testovi – Uticaj različitog sadržaja nikla..... | 46 |
| 3.5. Prekursori sa različitim sadržajem magnezijuma – karakterizacija | 48 |
| 3.5.1. <i>SEM mikrografije prekursora različitog sadržaja magnezijuma</i> | 48 |
| 3.5.2. <i>Infracrveni spektri prekursora različitog sadržaja magnezijuma</i> | 49 |
| 3.5.3. <i>Fizisorpcija azota na -196 °C prekursora različitog sadržaja magnezijuma</i> | 50 |
| 3.5.4. <i>Hg porozimetrija različitog sadržaja magnezijuma</i> | 52 |

| | |
|--|----|
| 3.5.5. Redukcija prekursora i hemisorpcija redukovanih prekursora različitog sadržaja magnezijuma | 53 |
| 3.6. Prekursori sa različitim sadržajem magnezijuma – katalitički testovi | 55 |
| 3.7. Analiza kinetike i kinetičkih parametara uticaja katalizatora na mehanizam procesa hidrogenizacije suncokretovog ulja | 56 |
| 3.7.1. Analiza kinetike i kinetičkih parametara uticaja katalizatora redukovanih na različitim temperaturama | 57 |
| 3.7.2. Analiza kinetike i kinetičkih parametara uticaja katalizatora serije 0,1Mg-yNi/PF i xMg-0,25Ni/PF | 59 |
| 4. ZAKLJUČAK | 67 |
| 5. LITERATURA | 70 |
| 6. PRILOG A | 78 |
| 7. PRILOG B | 83 |
| 8. OBAVEZNI PRILOZI | 92 |
| 8.1. Izjava o autorstvu | 92 |
| 8.2. Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije | 93 |
| 8.3. Izjava o korišćenju | 94 |
| <i>Biografija</i> | 95 |
| <i>Spisak objavljenih radova</i> | 96 |

UVOD

Biljna ulja su sastavni deo svakodnevne ljudske ishrane zbog svojih energetskih i hranljivih vrednosti. Dobra kulinarska i organoleptička svojstva, lak način dobijanja i niska cena učinili su da biljna ulja danas postanu jedan od najrasprostranjenijih proizvoda. Biljna ulja se mogu ekstrahovati iz plodova ili semenja od oko 300 vrsti biljnih kultura. Biljna ulja [1] zbog prisustva zasićenih i nezasićenih masnih kiselina imaju visoku biološku aktivnost i niz antisklerotičnih svojstava. Masne kiseline ulaze u sastav svih životno važnih kompleksa: ćelijskih membrana, fosfatida, lipoproteina itd.

Pored masovne upotrebe u ishrani, biljna ulja se koriste kao goriva (npr. ulje za grejanje) i proizvodnju mnogih vrsta boja, plastika i drugih materijala [2,3,4,5]. Neke od vrsta ulja u isharini su suncokretovo ulje, maslinovo ulje, sojino ulje, ulje kukuruza, ulje kukuruznih klica, itd. Tradicionalno u Srbiji je u ishrani najzastupljenije suncokretovo ulje u čijem prosečnom sastavu dominiraju polinezasićene (oko 60 %) i mononezasićene (oko 30 %) masne kiseline, a značajno se koristi i maslinovo ulje (polinezasićene ≈ 9 %, mononezasićene ≈ 78 % i zasićene masne kiseline ≈ 13 %), mada su i mnoga druga prisutna [6].

Visoki sadržaj polinezasićenih masnih kiselina i drugih lako oksidirajućih materija prisutnih u ulju stajanjem na vazduhu dovodi do lakog stvaranja produkata koji, osim što nepovoljno menjaju ukus i miris ulja, mogu biti štetni po ljudsko zdravlje. Problem oksidacione nestabilnosti tokom obrade i skladištenja biljnih ulja rezultiralo je različitim rešenjima uključujući: a) stvaranje biljnih sorti hibrida sa visokim sadržajem oleinske kiseline (posebno kukuruza i suncokreta), b) frakcionisanje ulja (posebno palmino ulje i ulje palmine koštice) [7], c) dodavanje lakooksidujućih supstanci koje imaju funkciju „žrtvujućeg“ agensa (npr. vitamina E) i d) pakovanje ulja u kiseonično nepropusnu ambalažu pod inertnim gasom (azot). Uprkos tome što ovi postupci zauzimaju svoje mesto u industriji proizvodnje ulja, dominantni postupak za ostvarivanje oksidacione stabilnosti biljnih ulja, kao i njihove modifikacije u smislu dobijanja različitih proizvoda primenljivih za ljudsku ishranu je postupak parcijalne katalitičke hidrogenizacije.

Katalizator na bazi nikla kao aktivnom komponentom predstavlja jedan od prvih industrijskih katalizatora uopšte [8] i dalje je najzastupljeniji katalizator u procesu hidrogenizacije jestivih ulja [9,10,11,12,13]. Brojni postupci sinteze niklenog katalizatora i njegova jednovekovna primena u reakciji hidrogenizacije jestivog ulja, doveli su do dizajniranja katalizatora zadovoljavajućih svojstava, kao i dobrog razumevanja tehnologije ovog procesa [14,15,16]. Iako su početci njegove upotrebe vezani za primenu čistog metalnog nikla [17] danas se, u industrijske svrhe, gotovo isključivo koristi nikleni katalizator na nosačima, koji mogu biti prirodnog porekla ili industrijski sintetisani [18,19,20], a najčešće su na bazi silicijum oksida (dijatomit, silikagel) [15,21, aluminijum oksida (γ -Al₂O₃) [22] i alumosilikata (glina) [23,24,25]. Pored značajne vrednosti poroznosti ovih nosača, osobenost njihove primene tiče se visokog stepena interakcije njihove površine sa Ni²⁺ vrstama tokom sinteze prekursora katalizatora. Posledično, dolazi do značajnog razvijanja specifične površine produkata sinteze uz jednovremeno čvrsto vezivanje Ni²⁺, što u sledećim etapama sinteze katalizatora stvara preduslove za realizaciju aktivnog (visoka disperznost i dostupnost Ni⁰) i stabilnog katalizatora (nema izluživanja nikla u reakcionu suspenziju).

Upotreba uobičajenih nosača Ni-katalizatora nije lišena problema i oni se mogu sagledati kroz: 1) problem zagađenja životne sredine tokom proizvodnje i pripreme nosača za upotrebu u sintezi katalizatora i 2) problem maskirajućeg efekta pojačane interakcije Ni²⁺ vrste-nosač, usled čega je otežana analiza promene svojstava katalizatora delovanjem promotora i modifikatora. Stoga bi nosač koji nudi rešenje oba tipa problema trebalo da ispunjava uslov malog eksploatacionog uticaja na životnu sredinu (idealno, sporedni proizvod ili otpad već postojeće industrijske proizvodnje) uz posedovanje izbalansiranog kapaciteta za ostvarivanje interakcije sa Ni²⁺ vrstama (dovoljno jakim da nema izluživanja, a dovoljno slabim da se uticaj promotora ili modifikatora može identifikovati i tumačiti).

Upravo iz ovih razloga sporedni proizvod industrijske proizvodnje ekspaniranog perlita mogao bi biti dobar kandidat za ispunjavanje oba navedena uslova. Posebno, jer se u industrijskim okvirima pripreme ekspaniranog perlita može voditi na ograničenom prostoru male površine upotrebom cevne peći malih dimenzija, a značajnih proizvodnih kapaciteta [26]. Zanimljivo je da su primeri upotrebe prirodnog ili ekspaniranog perlita kao nosača katalizatora izuzetno retki [27,28,29,30], a ne postoji ni jedan primer upotrebe prirodnog ili ekspaniranog perlita kao nosača katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja.

Najčešći primeri upotrebe katalizatora sa Ni^0 kao aktivnom fazom prikazani u literaturi sadrže neki promotor (supstancu koja ne menja prirodu aktivnih centara, a svojim prisustvom povećava aktivnost katalizatora) [31,32,33,34,35,36]. Jedan od najčešćih promotora niklenog katalizatora jeste magnezijum [37,38]. Osim u patentnoj literaturi [39,40], ispitivanje uticaja različitog sadržaja magnezijuma na teksturalna i/ili strukturalna svojstva niklenog katalizatora za proces hidrogenizacije jestivog ulja publikovano je samo u jednom radu [35]. Primer upotrebe neporoznog nosača za proizvodnju niklenog katalizatora u reakciji hidrogenizacije ulja ne postoji u otvorenoj literaturi.

Zato ispitivanje mogućnosti upotrebe perlita kao neporoznog nosača za sintezu aktivnog katalizatora za hidrogenizaciju suncokretovog ulja i definisanje optimalnog sadržaja aktivne komponente (nikla) i promotor komponente (magnezijuma) predstavlja značajan doprinos proučavanju ove problematike.

Razumevanje uticaja doprinosa pojedinačnih promenljivih tokom sinteze prekursora i/ili katalizatora (npr. molski odnos aktivna vrsta - nosač, molski odnos promotor-aktivna vrsta, temperatura redukcije prekursora i sl.) i reakcionih uslova nije moguće bez detaljnog poznavanja hemijskog sastava proizvoda katalitičke reakcije. Zato, predviđanje sastava proizvoda parcijalne hidrogenizacije i vremena za koji će se on ostvariti, zahteva identifikaciju svih reakcionih puteva i utvrđivanje njihovih pojedinačnih i ukupnih kvantitativnih doprinosa, a sve u cilju ispunjenja zahteva o sastavu parcijalne hidrogenizovane masnoće za potrebe krajnjeg korisnika [41,42,43].

Na osnovu svega navedenog, mogu se odrediti naučni ciljevi ove doktorske disertacije povezani sa sintezom, karakterizacijom magnezijumom promotovanog niklenog katalizatora na perlitnom nosaču i njegovom upotrebom u reakciji parcijalne hidrogenizacije suncokretovog ulja:

- Definisanje postupka sinteze koji vodi uspešnoj upotrebi perlita kao nosača niklenog katalizatora,
- Utvrđivanje uticaja različitog molskog odnosa $n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2}$ i $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}}$ na teksturu, strukturu i reducibilnost prekursora katalizatora na neporoznom (perlitnom) nosaču,
- Ispitivanje uticaja temperatura redukcije prekursora na disperznost i dimenzije kristalita Ni^0 ,
- Utvrđivanje uticaja različitih molskih odnosa $n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2}$ i $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}}$ i određivanje njihovih najpovoljnijih vrednosti u cilju dobijanja visoko aktivnog katalizatora,
- Postavljanje reakcionog modela kojim se definišu dominantni reakcioni putevi u procesu hidrogenizacije suncokretovog ulja u prisustvu sintetisanih katalizatora, čime bi se omogućilo predviđanje sastava finalnog proizvoda za izabrane reakcione uslove.

Za ostvarivanje ovih ciljeva, pored definisanja uslova sinteze, kao nosač svih prekursora niklenog katalizatora biće korišten lomljeni perlit, komercijalne oznake Perfit PF-295 (Termika, Zrenjanin [44]), sporedni proizvod u industriji proizvodnje ekspaniranog perlita. Pre sinteze prekursora biće primenjena tri različita tretmana polaznog PF-295 (ispiranje destilovanom vodom, aktivacija rastvorom natrijum karbonata i aktivacija rastvorom hlorovodonične kiseline).

Biće sintetisane serije prekursora različitih molskih odnosa $n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2}$ i $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}}$, a njihova karakterizacija biće ostvarena upotrebom sledećih tehnika: spektroskopijom induktivno spregnute plazme (ICP-OES) za određivanje hemijskog sastava, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) za određivanje morfologije, fizisorpcija azota na 77 K i živina porozimetrija za određivanje tekture, difuziono-refleksiona spektroskopija u vidljivoj i ultraljubičastoj oblasti (DR ULj-Vid) i infracrvena spektroskopija (IC) za određivanje strukture, temperaturno-programirana redukcija

(TPR) za određivanje reducibilnosti prekursora. Određivanje disperznosti Ni⁰ biće ostvareno hemisorpcijom vodonika redukovanih prekursora.

Katalitički testovi parcijalne hidrogenizacije suncokretovog ulja biće rađeni u polu-šaržnom reaktoru. Uticaj ispitivanih parametara sinteze prekursora katalizatora na njegova katalitička svojstva biće analizirani nakon katalitičkih testova na osnovu rezultata gasno-hromatografske analize. Konstante brzina biće određene na osnovu modela parcijalne hidrogenizacije suncokretovog ulja [21].

1. TEORIJSKI DEO

1.1. Pojam i postupci dobijanja katalizatora

Prema IUPAC-u (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), katalizator se definiše kao supstanca koja dovodi do ubrzanja hemijske reakcije, na način da ukupna promena standardne Gibsove energije ostaje nepromenjena [45].

Postoje brojne klasifikacije katalizatora (prema agregatnom stanju katalizatora, vrsti reakcije u kojoj se koriste itd.), ali se najčešće primenjuje ona po kojoj se katalizatori dele na osnovu međusobnog odnosa agregatnih stanja katalizatora i reaktanata. Po ovoj podeli homogeni katalizatori predstavljaju katalizatore koji su istog agregatnog stanja kao i reaktanti, a heterogeni katalizatori su različitog agregatnog stanja u odnosu na učesnike reakcije. U praktičnoj primeni i homogeni i heterogeni katalizatori imaju svoje prednosti i nedostatke. Iz razloga jednostavnije industrijske primene postoje nastojanja da se svi katalizatori homogeno katalisanih procesa zamene heterogenim katalizatorima [46].

U cilju uklanjanja terminološke zabune treba istaći da se u heterogenoj katalizi pod pojmom katalizator podrazumeva jedinstveni materijal koji se sastoji od primarne tj. aktivne faze, sekundarne faze (promotor ili modifikator) i nosača. Pored navedenih komponenti, sastavni deo katalizatora može biti i faza čija je funkcija prevencija deaktivacije aktivne faze usled izloženosti katalizatora atmosferi (kiseoniku, H₂O ili CO₂). Najčešće se u ove svrhe koristi parafinsko ulje ili stearin. Naravno, prisustvo sekundarne faze i nosača nije neophodno, pa tako postoje i katalizatori bez sekundarne faze i nosača (npr. platina, vanadijum-oksidi, zeoliti, Rejni niki itd.) kao i katalizatori bez sekundarne faze sa nosačem (V₂O₅, Ni/TiO₂, Ni/SiO₂ itd.). Upravo iz ovih razloga uvek je neophodno jasno definisati sve konstituente katalizatora, posebno vodeći računa o predupređivanju mogućih terminoloških zabuna.

Aktivna faza katalizatora je supstanca koja direktno interaguje sa reaktantima, promotor potpomaže aktivnost ili selektivnost katalizatora, dok je nosač inertna, najčešće porozna, termički stabilna supstanca, na kojoj je deponovana aktivna faza.

Pored zadovoljavajuće aktivnosti i stabilnosti, industrijski katalizator mora ispunjavati i određene zahteve (npr. termička stabilnost, mehanička svojstva, filtrabilnost) koji proizilaze iz njegove primene u nekom specifičnom tehnološkom procesu. Ispunjavanje ekoloških i ekonomskih zahteva dva su ključna i ne uvek saobrazna kriterijuma razvoja novih i modifikacije postojećih tehnoloških procesa. U slučaju hemijskih tehnologija, dizajniranje katalizatora odgovarajućih svojstava često je ključni „alat“ koji omogućava ispunjenje ovih zahteva.

Savremena laboratorijska i tehnološka praksa prepoznaje brojne postupke pripreme, odnosno sinteze katalizatora, kao što su: impregnacija, adsorpcija iz rastvora, sol-gel metoda, mehanohemijska metoda, depozicija iz rastvora, depozicija plamenom hidrolizom [47], precipitacija i ko-precipitacija, jonoizmenjivačka/ravnotežna adsorpcija, heterogenizacija homogenih katalizatora, kalemljenje (eng. grafting)[48], imobilizacija metalnih čestica i klastera, depozicija hemijskih para (chemical vapor deposition - CVD) [15,49,50,51,52,53,54,55,56,57].

Principijelno, priprema katalizatora se odvija u dve faze. U prvoj fazi se nanosi jedinjenje potencijalno aktivne komponente na površinu nosača, dok se u drugoj fazi prevodi jedinjenje na nosaču u aktivnu formu. Prva faza se obično postiže impregnacijom, adsorpcijom iz rastvora, ko-precipitacijom ili depozicijom, dok se druga faza, u zavisnosti od atmosfere pri termalnom tretmanu, često postiže kalcinacijom (u atmosferi bogatoj kiseonikom ili inertnoj atmosferi) ili redukcijom (atmosfera H₂) [50]. Trenutno su u praksi najzastupljenije dve metode sinteze katalizatora: impregnacija i precipitacija [58].

Već pomenuta u prethodnom pasusu, impregnaciona metoda podrazumeva pripremu prekursora katalizatora na nosaču rastvorom metalne soli tako da dolazi do punjenja pora ili međučestičnog prostora nosača napanjanjem ili potapanjem nosača u rastvor metalne soli. Dobijeni prekursor najčešće podleže tretmanu na povišenoj temperaturi (termalna dekompozicija ili

redukcija u H_2). Ova metoda je vrlo jednostavna, pa se zbog toga i dosta često koristi za pripremu katalizatora [58,59].

Precipitacija i ko-precipitacija se zasnivaju na taloženju jona iz rastvora promenom pH ili nekog drugog reakcionog uslova. Taloženjem jednog jona na nosač proces je precipitacija, dok je taloženje više od jednog jona ko-precipitacija. Formiranje čvrste faze nakon precipitacije nastaje formiranjem nukleusa i daljim rastom stabilnih čestica. Procesom precipitacije se mogu kontrolisati različite osobine katalizatora: hemijski sastav, morfologija, disperznost čestica, specifična površina itd [60]. Velika prednost metode precipitacije jeste da je jednostavna i reproducibilna.

U ovoj disertaciji je korišćen precipitaciono-depozicioni postupak za sintezu prekursora. Sinteza prekursora katalizatora za hidrogenizaciju jestivog ulja je rađena precipitacijom iz rastvora promenom pH vrednosti čvrstim Na_2CO_3 u rastvor nikl (aktivna faza) i magnezijum (promotor) soli, pa je dobijeni precipitat (nikl bazni karbonat) deponovan na odabranom (perlitnom) nosaču [58,59].

Kako je predmet ove doktorske disertacije sinteza niklenog katalizatora promotovanog magnezijumom na perlitu kao nosaču, dalje će biti date osnovne informacije o nosačima i promotorima koji se koriste u sintezi niklenog katalizatora, kao i informacije koji se tiču samog niklenog katalizatora, a posebno Ni katalizatora za hidrogenizaciju ulja.

1.2. Perlit - mogući nosač u sintezi katalizatora

Nosač katalizatora je inertna supstanca koja treba da obezbedi dobre fizičke osobine i omogući formiranje katalizatora, ali osnovna funkcija nosača je da obezbedi dobru disperznost aktivne vrste po njegovoj površini [61].

Pri izboru nosača treba obratiti pažnju na individualne osobine nosača koje doprinose povećanju aktivnosti katalizatora kroz porast disperznosti aktivne vrste uz istovremeno unapređenje

fizičkih svojstava katalizatora (mehaničkih, termičkih itd.), a i na sposobnost nosača da u interakcijama sa ostalim komponentama sistema modifikuje osobine finalnog katalizatora. Sposobnost interakcije sa ostalim komponentama ne mora uvek biti od koristi jer otežava analizu i razumevanje doprinosa uticaja aktivne, a posebno modifikatorske komponente.

U nauci o materijalima, tekstura je respedela kristalografskih orijentacija polikristalnog uzorka (takođe je deo geološke formacije). Ako kristalografske orijentacije nisu nasumične, već imaju neku preferiranu orijentaciju, onda uzorak ima slabu, umerenu ili jaku teksturu. Od individualnih svojstava nosača katalizatora posebno se uzima u obzir njegova tekstura, jer ona ima neposredan uticaj na kapacitet deponovanja aktivne vrste, a time i na aktivnost, selektivnost i stabilnost finalnog katalizatora. Dok se u teoriji [62], pore ispitivanog materijala, pa i katalizatora, grupišu u tri grupe (mikro, mezo i makro pore), tipični nosači katalizatora obično se



Slika 1. Različiti tipovi perlita [63]

svrstavaju u dve grupe. U prvoj grupi su neporozni ili makroporozni nosači sa malom specifičnom površinom (kordieritna keramika, mulit, $\alpha-Al_2O_3$, dijatomit, itd.). U drugoj grupi su neporozni ili

porozni materijali velike specifične površine (oksidi silicijuma, aluminijuma i magnezijuma, gline, zeoliti, karbonski materijali, itd.) [61].

Perlit je mineral vulkanskog porekla (Slika 1), nastao naglim hlađenjem lave, u čijem se sastavu nalazi i kristalna voda (od 2 % do 5 %) [64]. Sirovi perlit se nalazi u geološkim formacijama povezanim sa vulkanskim aktivnostima koje se eksploatišu površinskim kopovima. Nalazišta postoje na Siciliji, na severu Mađarske, u Bugarskoj, Grčkoj i Turskoj, a najveća su u Severnoj Americi [65]. Hemijski sastav sirovog perlita razlikuje se zavisno od nalazišta, a boja, koja može varirati od svetlo do tamno sive uključujući i drap, zavisi kako od hemijskog sastava tako i od količine kristalne vode. Najčešći hemijski sastav perlita iznosi: SiO_2 (68-75) %, Al_2O_3 (10-12) %, Fe_2O_3 (1-2,5) %, CaO (1,5-2) %, MgO (0,2-1,5) %, Na_2O (2,8-4,5) %, K_2O (3,2-4,5) % [66]. Nasipna gustina rude perlita se kreće u gamicama $(1,05-1,30) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Kada se sirovi perlit izloži temperaturama od $\approx 700 \text{ }^\circ\text{C}$ do $\approx 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ [67,68,69], dolazi do naglog isparavanja kristalne vode, koje dovodi do ekspaniranja sirovine i nastajanja tzv. ekspaniranog perlita. Primenjenim postupkom nasipna zapremina se može povećati od 20 do 40 puta, a vrednost njenog porasta je funkcija uslova ekspaniranja i količine vezane vode prisutne u polaznom materijalu [70,71,72,73].

Konvencionalna industrijska tehnika ekspanzije perlita pati od nedostatka (loša uniformnost temperaturske zone peći, vreme zadržavanja u peći, gubitak toplote koji uzrokuje energetski gubitak zagrevanjem peći itd.) koje posledično utiču na kvalitet proizvoda, a time i oblast moguće upotrebe ekspaniranog perlita. Novi postupak ekspanzije perlita upotrebom vertikalno postavljene električne peći omogućio je bolju kontrolu uslova ekspaniranja, a time i vođenje procesa u cilju dobijanja željenih proizvoda u skladu sa fizičko-hemijskim svojstvima polaznog, neekspaniranog perlita [26].

Ekspanirani perlit ima fizička svojstva koja se drastično razlikuju od svojstava polazne sirovine: bele je boje, nasipne gustine $(40-120) \text{ kg/m}^3$ (zavisno od granulometrijskog sastava), ima makroporoznu strukturu, vatrostalan je, pH neutralan $(7,0 \pm 0,5)$, mikrobiološki sterilan, hemijski inertan i nerastvoran u vodi. Dobijene čestice ekspaniranog perlita su sfernog oblika i male nasipne gustine, po čemu je perlit i dobio ime (*perl* – perla, *lite* – lako) [69].

Poslednja etapa proizvodnje perlita podrazumeva prosejavanje u sitima, čime se dobijaju frakcije čestica predefinisanih prečnika, koje nalaze upotrebu u različitim privrednim oblastima [69,74], a pre svega: u građevinarstvu kao termoizolacioni materijal, u hortikulturi za poboljšanje karakteristika zemljišta, u proizvodnji alkoholnih i bezalkoholnih pića kao pomoćno filtraciono sredstvo, u proizvodnji abrazivnih sredstava za poliranje metalnih površina, u proizvodnji kućne hemije i kozmetici, a ima primenu i kao sakupljač nečistoća u industriji proizvodnje livenog gvožđa. Dobre apsorpcione osobine omogućavaju njegovu primenu, bilo direktno, bilo nakon modifikacije njegove površine hidrofobnim molekulima, za sakupljanje izlivenog ulja, nafte i benzina, iz zemljišta, reka i okeana [75]. Međutim, uprkos mnogostrukim oblastima primene, najsitnije frakcije ($d_{50} < 15 \text{ } \mu\text{m}$) ekspaniranog perlita praktično su neupotrebljive. Ove frakcije, zajedno sa frakcijama koje se zadržavaju na filterima peći tokom procesa proizvodnje ekspaniranog perlita, tretiraju se kao sporedni proizvod industrijske proizvodnje. Nezavisno od granulometrijskog sastava perlita, u literaturi su veoma retki primeri njegove upotrebe kao nosača katalizatora [30,76,77,78,79].

U ovoj disertaciji su prikazani rezultati moguće upotrebe najsitnije frakcije ekspaniranog lomljenog perlita (industrijske oznake Perfit PF-295), kao nosača niklenog katalizatora dobijenim od strane domaćeg proizvođača Termika D.O.O. Zrenjanin.

Pored analize interakcije Ni^{2+} sa nosačem, smanjena interakcija metal-nosač, usled neporozne prirode Perfit PF-295, omogućava i bolje razumevanje uticaja promotora (Mg^{2+}) na aktivnu fazu (Ni^0). Potencijalna uspešna primena ovog materijala kao nosača niklenog katalizatora može doprineti i njegovoj daljoj upotrebi u proizvodnji različitih katalizatora, što je značajno ne samo sa stanovišta upotrebe do sada neiskorošćenog industrijskog proizvoda, već i zbog supstitucije uobičajenih prirodnih i sintetičkih silikatnih nosača (dijatomit i silikagelovi). Ovim bi se ostvarilo i pozitivan uticaj u domenu zaštite životne sredine.

1.2.1. Aktivacija perlitog nosača

Potpuno odsutvo literaturnih podataka o mogućoj upotrebi perlita kao nosača niklenog katalizatora, pored njegove karakterizacije, nameće potrebu analize njegove moguće aktivacije iz dva razloga: 1) polazni Perfit PF-295 nije industrijski čist proizvod, već sporedan proizvod industrijske proizvodnje sa mogućim onečišćenjima nastalim tokom procesa sakupljanja sa filtera i manipulativnih radnji tokom odlaganja (i na mestu odlaganja) i 2) termička obrada je jedini industrijski tretman polazne sirovine neekspandiranog perlita. Zato bi sirovi perlitni nosač katalizatora, kao i ma koji drugi materijali prirodnog porekla, mogao sadržati različite katjone ili anjone koji mogu negativno uticati na aktivnost katalizatora (kao katalitički otrovi), kao i na osobine proizvoda katalitičke hidrogenizacije ulja.

Dodatno, funkcionalizacija nosača može omogućiti adekvatnu interakciju aktivna komponenta-nosač što omogućava dizajniranje željenih svojstava katalizatora.

U disertaciji će biti prikazana tri postupka tretiranja polaznog perlitnog materijala. Prvi postupak podrazumeva uklanjanje eventualnih rastvornih nečistoća prisutnih u polaznom materijalu ispiranjem destilovanom vodom uz grejanje tokom predefinisiranog vremenskog perioda. Drugi postupak je kiselinska aktivacija, rastvorom hlorovodonične kiseline, u pokušaju da se odstrane katjoni koji bi predstavljali potencijalne otrove katalizatora. Istovremeno, uklanjanje katjona kiselinskom aktivacijom može dovesti do povećanja specifične površine samog nosača, što po pravilu povoljno utiče na povećanje disperznosti deponovane faze. Treći postupak je bazna aktivacija rastvorom natrijum karbonata, čiji bi cilj bilo povećanje broja funkcionalnih grupa (pre svega –OH grupa) na površini, što je preduslov bolje interakcije površine nosača i deponovane faze.

1.3. Promotori katalizatora i njihov uticaj

Aktivnost katalizatora može da varira usled prisustva drugih supstanci poznatih kao inhibitori ili otrovi (koje redukuju katalitičku aktivnost), ili promotori (koji povećavaju aktivnost) [45].

Promotori se u literaturi često navode kao strukturni promotori, teksturalni promotori, elektronski promotori, promotori aktivnosti, selektivnosti, itd [80]. Promotori aktivnosti modifikuju aktivne centre koji katališu glavnu reakciju, dok promotori selektivnosti blokiraju centre nepoželjnih reakcija [61].

Strukturni promotori su supstance koje modifikuju aktivne centre katalizatora u procesu glavne reakcije. Efekat ovakvih promotora često je primetan i kada njihov mehanizam nije potpuno jasan. Utvrđeno je da strukturni promotori uzrokuju promenu kristalne strukture aktivne faze kao i promenu njene elektronske strukture. Takođe, jedan od efekata prisustva strukturnog promotora je i da reguliše kiselo-bazne osobine površine. Da li se neka supstanca ponaša kao strukturni promotor može se videti po tome što u njenom prisustvu dolazi do promena efektivne energije aktivacije [61].

Teksturalni promotori su neutralne supstance koje inhibiraju sinterovanje mikrokristala primarne komponente. Fino dispergovani, oni razdvajaju aktivne faze i sprečavaju njihovo srastanje. Na taj način sprečavaju smanjivanje aktivne površine i potpomažu održavanje geometrijske konfiguracije na površini katalizatora. Idealan teksturalni promotor treba da ispunjava sledećih nekoliko uslova: da su njegove čestice znatno manje od čestica primarne komponente, da je homogeno raspoređen po površini katalizatora, da hemijski ne reaguju sa primarnom komponentom i da imaju relativno visoku temperaturu topljenja. Uobičajeni teksturalni promotori su: Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 i MgO [81,82,83,84,85,86]. Da li se neka supstanca ponaša kao teksturalni promotor može se oceniti promenom specifične površine katalizatora, kao i potvrdom da u njenom prisustvu ne dolazi do promene efektivne energije aktivacije [61].

Broj promotora u formulaciji hemijskog sastava katalizatora može biti veći od jednog. Sa razvojem industrijske katalize ovaj broj je rastao, pa tako savremeni katalizatori obično sadrže više

promotora. Budući da tehnologija proizvodnje ne predviđa upotrebu apsolutno čistih hemikalija, u industrijskim katalizatorima su prisutne primese koje takođe mogu delovati kao promotori [87].

Postoje brojni primeri niklenih katalizatora sintetisanih upotrebom različitih modifikatora ili promotora u cilju poboljšanja disperznosti nikla, a posledično i njegove aktivnosti ili selektivnosti [36,88,89]. U sintezi i upotrebi niklenog katalizatora za hidrogenizaciju jestivnog ulja, posebno mesto kao promotor zauzima magnezijum [39]. Magnezijum je lako dostupan, ekonomski prihvatljiv i ne redukuje se u vodoniku na temperaturama redukcije aktivne komponente. Magnezijum je kao promotor katalizatora velikog broja različitih reakcija dosta ispitivan [90,91,92,93,94,95], a u dostupnoj literaturi nema puno podataka o njegovom uticaju kao promotora, na nikleni katalizator za proces hidrogenizacije [18,19,37,96].

Veliki deo ove disertacije posvećen je utvrđivanju uticaja različitih koncentracija magnezijuma na disperznost nikla i utvrđivanje njegove optimalne koncentracije pri stalnoj koncentraciji nikla u cilju dobijanja najaktivnijeg i/ili selektivnijeg katalizatora.

1.4. Katalizatori za hidrogenizaciju biljnih ulja

Katalizatori sa metalnim niklom na silikatnim nosačima različitog porekla predstavljaju najčešće primenljive komercijalne katalizatore u procesu hidrogenizacije biljnih ulja, zbog njihove visoke aktivnosti i niske proizvodne cene [97]. Razvoj i istraživanje niklenih katalizatora je još uvek značajni predmet istraživanja [98,99,100,101,102].

Najzastupljeniji postupak modifikacije fizičkih i hemijskih osobina biljnih ulja je proces njihove katalitičke parcijalne hidrogenizacije. Ovim postupkom sadržaj nezasićenih masnih kiselina, prevođenjem u nezasićene ili manje zasićene forme, vodi povećanju oksidativne i termičke stabilnosti proizvoda [103].

Pogodan katalizator za hidrogenizaciju biljnih ulja mora jednovremeno ispunjavati dva uslova: 1) da ostvaruje efikasnu interakciju aktivne faze katalizatora sa lancima nezasićenih masnih kiselina preko π elektrona njihovih dvostrukih veza, čime se „otključava“ dvostuka veza i nastaje aktivna vrsta i 2) da adsorbuje molekule H_2 rastvorene u ulju na aktivnoj fazi katalizatora, kako bi disocijativnim mehanizmom nastala realna aktivna vrsta H_{ads} . Oba ova uslova ispunjavaju elementi male zapremine atoma sa nepopunjenim d orbitalama. Aktivnost katalizatora koji se koriste u reakcijama hidrogenizacije se može predstaviti redosledom $Pd > Pt > Rh > Ru, Ni$ [42,104,105,106,107,108]. Iako je specifičnost grupe platinskih metala veliki kapacitet adsorpcije vodonika, njihova upotreba, u reakciji hidrogenizacije biljnih ulja, ograničena je njihovom visokom cenom. Pored nikla, kao katalizatori za hidrogenizaciju biljnih ulja koriste se srodni elementi kao što su bakar i gvožđe, ali u neporedivo manjem obimu [109]. S obzirom na doprinos i značaj nikla u procesima hidrogenizacije, dalje će se pod katalizatorom za hidrogenizaciju biljnih ulja podrazumevati supstanca sa metalnim niklom kao aktivnom fazom.

Nikleni katalizatori na nosaču se uobičajeno pripremaju različitim postupcima, pre svih impregnacijom, jonskom izmenom i precipitacijom sa depozicijom različitim precipitacionim agensima [51,110]. Komercijalni nikleni katalizatori najčešće koriste SiO_2 prirodnog (dijatomit) ili sintetičkog porekla (silikagel) i Al_2O_3 iako postoje primeri upotrebe brojnih drugih nosača [111].

Nezavisno od postupka pripreme Ni katalizatora, koji se koristi u reakciji hidrogenizacije ulja, na ma kom nosaču, primenjeni postupak sinteze se sastoji iz tri faze: 1) priprema prekursora 2) redukcija prekursora i 3) zaštitna impregnacija redukovano prekursora.

U slučaju pripreme komercijalnog katalizatora *EuroNi-1*, koji je jedan od prvih industrijski standardizovanih katalizatora uopšte, koristi se depoziciono-precipitacioni metod pripreme precipitacijom soli nikla na silikatnom nosaču. Ovo se postiže povećanjem baznosti rastvora soli nikla i suspenzije silikata pomoću $CO(NH_2)_2$ (urea). Njena termička razgradnja u rastvoru povećava baznost silikatne suspenzije, što vodi uspešnoj depoziciji Ni^{2+} vrsta na silikatnom nosaču. Iako prednost ove metode uključuje uniformno respoređene Ni^{2+} vrste na površini nosača i usku raspodelu čestica Ni^{2+} , kao i veliku reproduktivnost, nedostatak je nepotpuno taloženje u kratkom

vremenskom roku [112,113]. U literaturi je pokazano da je u suspenziji silikata moguće ostvariti brzo i potpuno taloženje Ni^{2+} iz rastvora nitratnih soli, upotrebom natrijum karbonata kao taložnog agensa [21]. Pokazano je da se primenom različitih uslova sinteze (temperatura, koncentracija taložnog agensa, odnos Ni/SiO_2) i teksturalnih karakteristika nosača, mogu dobiti materijali različitih osobina i svojstava [114,115,116,117].

Da bi se dobio aktivni nikleni katalizator za reakciju hidrogenizacije biljnih ulja, Ni^{2+} prisutan u sintetisanom prekursoru se mora redukovati do metalnog nikla. Uopšteno, katalizatori na nosaču su objašnjeni prisustvom visoko dispergovanih čestica metala na nosaču lako dostupnim molekulima reaktanata. Poznato je da priroda i organizacija faze na nosaču, kao i parametri redukcije, utiču na ponašanje prekursora tokom redukcije, veličinu čestica, odnosno disperznost aktivne faze [118,119].

Eksperimentalno je utvrđeno da su čestice nikla manje od 15 nm izrazito piroforne, tako da završna faza sinteze niklenog katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja podrazumeva impregnaciju inertnom supstancom. Čak i kada reakcija nije burna na površini zrna Ni^0 se formira sloj NiO koji sprečava interakciju Ni^0 sa reaktantima (H_2 i masne kiseline) čime je katalitičko delovanje potpuno onemogućeno.

1.4.1. Reducibilnost i disperznost aktivne faze na nosaču

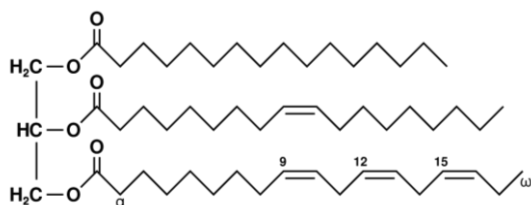
Kao što je prethodno rečeno, dobijanje aktivne faze nikla na nosaču, podrazumeva redukciju Ni^{2+} jona prisutnih u prethodno sintetisanom prekursoru. Jedan od postupka redukcije je zagrevanje prekursora u struji smeše vodonika i inetrnog nosećeg gasa, najčešće azota, u izabranom temperaturnom režimu. Ovaj postupak redukcije u literaturi je poznat kao suvi postupak redukcije (eng. „dry reduction“)

Brojni procesni parametri redukcije, prečnik reaktora, odnos zapremine prekursora i zapremine reaktora, sastav i protok redukcionog gasa, režim grejanja, režim hlađenja utiču na disperznost aktivne faze. Ipak, dva najbitnija procesna parametra svakako su maksimalna procesna temperatura redukcije (T_{max}), koja zajedno sa vremenom zadržavanja na T_{max} odlučujuće utiču na disperznost aktivne faze. Uvid u reducibilna svojstva prekursora dobija se analizom rezultata metode temperaturno programirane redukcije (analiza TPR profila), dok se disperznost Ni^0 faze nakon redukcije određuje analizom sadržaja hemisorpcijom vezanog vodonika (pulsnom ili stacionarnom tehnikom).

Profil reducibilnosti omogućava određivanje optimalne temperature redukcije prekursora katalizatora, dok disperznost daje uvid u maksimalnu moguću količinu dostupne aktivne faze.

1.5. Sastav biljnih ulja i njihova upotreba

Ulja pripadaju grupi organskih jedinjenja koja se nazivaju lipidi. Prema hemijskom sastavu ulja predstavljaju estre viših masnih kiselina i glicerola, koji čine oko 95 % [120] njihovog ukupnog



Slika 2. Primer nezasićenih masnih kiselina u sklopu triacilglicerola [121]

sastava, pa se često u stručnoj literaturi za ulja koristi naziv triacilgliceroli (Slika 2). Masne kiseline koje ulaze u sastav triacilglicerola mogu biti zasićene ili nezasićene, a njihov sastav i sadržaj zavisi od porekla ulja. Zasićene masne kiseline biljnog porekla sadrže različit, uvek paran, broj ugljenikovih atoma koji su međusobno povezani prostim vezama, dok su nezasićene masne kiseline slično vezane, a poseduju bar jednu, a retko više od tri dvostruke veze [122].

Masne kiseline se mogu razlikovati po broju C atoma. Kratkolančane masne kiseline imaju alifatične repove od 5 ili manje C atoma. Srednjolančane masne kiseline sa alifatičnim repovima imaju od 6 do 12 C atoma koji mogu formirati srednjolančane trigliceride. Dugolančane masne kiseline mogu imati od 13 do 21 C atoma, dok veoma dugolančane mogu imati i preko 22 ugljenikova atoma [123].

Gotovo sve biljke sadrže ulja, većim delom u semenkama. Količina varira od nekoliko procenata do čak 70-80%. Da bi biljka bila odgovarajuća za proizvodnju ulja za ljudsku upotrebu, mora ispinjavati sledeće kriterijume: dobijeno biljno ulje mora biti neotrovno i sadržaj ulja mora dostići minimum potreban za isplativu komercijalnu eksploataciju. Broj biljaka koje se mogu iskoristiti za dobijanje ulja je vrlo veliki, ali je samo određen broj iskorišćen širom sveta [122]. Harris *et al.* (1978) su pratili uticaj temperature na sastav i sadržaj masnih kiselina u ulju iz semenke suncokreta [122,124].

Iako se biljna ulja često definišu kao supstance koje su tečne na sobnoj temperaturi, ovo nije uvek slučaj, jer njihovo agregatno stanje zavisi i od sastava masnih kiselina koje se nalaze u strukturi TAG. Tako, na primer, palmino ulje ili ulje palmine koščice se nazivaju biljnim uljima, iako su tačke topljenja njihovih rafiniranih ekstrakta od između 32 °C i 38 °C, zbog visokog sadržaja zasićenih masnih kiselina u sastavu TAG od oko 50%.

U literaturi postoje brojni načini označavanja masnih kiselina [125], uključujući i trivijalna imena [125], a u radu će, zbog jednostavnosti, biti korićena pojednostavljena slovno-numerička oznaka [103]. Na primer, oznaka C18:2 referisaće masnu kiselinu C sa 18 ugljenikovih atoma i 2 dvostruke veze. Ako bude potrebno oznakama *cis* i *trans*, u indeksu, će biti navedene prostorne konformacije referisane kiseline.

Biljna ulja koja se koriste u ishrani se klasifikuju kao jestiva ulja. Najčešće korišćena jestiva ulja su: palmino ulje, sojino ulje, ulje uljane repice i suncokretovo ulje [126]. Kvalitet ulja, kao i njihova proizvodnja se reguliše nacionalnim pravilnicima, kojima se definišu kriterijumi za najbitnija fizička (boja, vlaga, gustina, indeks refrakcije, zapreminska masa, itd.) i hemijska (sastav masnih kiselina, jodni broj, kiselost, saponifikacioni broj, sadržaj liposolubilnih vitamina, sadržaj voskova, oksidacioni broj, peroksidni broj) svojstva [127].

Za potrebe disertacije od posebnog je značaja karakteristika ulja koja se naziva jodni broj (JB). Jodni broj se definiše kao broj grama joda koji se adira na 100 g ulja i sadrži informaciju o meri sadržaja nezasićenih veza u ulju. Nezasićene veze u uljima predstavljaju glavni uzrok njihove oksidacione nestabilnosti. Oksidaciona nestabilnost opada sa smanjivanjem udela nezasićenih masnih kiselina.

Uzimajući u obzir da je sadržaj nezasićenih masnih kiselina indikator oksidacione nestabilnosti ulja, te da za jednu istu vrstu ulja ona opada sa smanjivanjem udela dvostrukih veza, poznavanje vrednosti JB omogućava procenu rizika oksidacione nestabilnosti ulja.

1.6. Hidrogenizacija biljnih ulja

Proces hidrogenizacije ulja može biti potpun, kada se sve prisutne nezasićene veze hidrogenizuju i parcijalan, kada jedan deo nezasićenih masnih kiselina prisutnih u TAG ostane nehidrogenizovan. Parcijalnom hidrogenizacijom se tečna ulja prevode u polučvrste masti od kojih se kasnije proizvode margarini, šoterinzi, masti za prženje i kolače, prelive za salate itd.

Parcijalna katalitička hidrogenizacija biljnih ulja predstavlja reakciju adicije vodonika na nezasićenu masnu kiselinu triacilglicerola u prisustvu katalizatora. Brojni rezultati pokazuju da procesom hidrogenizacije nastaje veliki broj različitih hemijskih vrsta (izomera) [128]. Osnovni uzrok leži u činjenici da se proces hidrogenizacije uvek odvija pri uslovima nedovoljne količine vodonika, usled čega pored potpuno hidrogenizovanih, nastaju brojni izomeri potpuno ili delimično nehidrogenovanih masnih kiselina (vezanih za triacilglicerol). Dodatno, sadržaj izomera značajno raste u slučaju povećanog sadržaja slobodnih masnih kiselina u uljima (nevezanih za triacilglicerol), čiji visok sadržaj nije redak slučaj kod industrijski ceđenih i ekstrahovanih ulja [129].

Proces hidrogenizacije jestivog ulja je otkriven 1902. godine od strane Wilhelm Normann-a [8]. U to vreme proces reakcije praćen je merenjem jednog broja reakcionog produkta. Određivanje sastava masnih kiselina bilo je teško, neprecizno i daleko manje detaljno nego što to pružaju mogućnosti savremenih analitičkih metoda. Pokušaj objašnjenja mehanizma hidrogenizacije je bio zasnovan na sastavu masnih kiselina hidrogenizovanog produkta [130]. Predložena je radna hipoteza da brzina reakcije masnih kiselina molekula triacilglicerola ne zavisi od hemijske prirode drugih masnih kiselina u molekulu [131]. Ova hipoteza deo je tzv. „*common fatty acid pool*” koncepta koji se pokazao vrlo koristan, posebno sa stanovišta industrijske upotrebe u smislu dobijanja proizvoda željenih karakteristika.

Pojam selektivnosti se definiše sve moguće pravce odigravanja reakcije. Brzine podrazumevaju identične uslove i konverzije u kojima se odigrava proces. Kinetička selektivnost se definiše kao odnos brzine nastajanja željenog proizvoda reakcije u odnosu na ukupnu brzinu procesa hidrogenizacije, a koji se može odigravati u različitim pravcima. Jedan od načina analize selektivnosti katalizatora je posmatranje veličine konstanti brzina odabrane kinetičke šeme nastajanja različitih proizvoda pojedinačnih reakcija [132,133,134]. Hemijska selektivnost se definiše kao selektivnost poređenja brzina hemijskih reakcija. Selektivnost procesa hidrogenizacije biljnih ulja može biti iskorišćena i kada se odnosi na proizvode reakcije. Najznačajnije definisane selektivnosti u procesu hidrogenizacije biljnih ulja je *trans* selektivnost, polienska selektivnost i TAG selektivnost. Ove selektivnosti su se pokazale vrlo korisne za opisivanje i poređenje procesa hidrogenizacije i katalizatora. Predloženi model nije sasvim ispravan jer je pokazano da selektivnost definisana odnosom dve konstante brzine nije konstantna tokom procesa hidrogenizacije [131]. Hidrogenizacijom biljnih ulja nastaje određena količina *trans* izomera. Kada se koriste različiti katalizatori, količina nastalih *trans* izomera može da varira.

Trans selektivnost je definisana kao odnos promene sadržaja *trans* masnih kiselina i pad jednog broja ulja koje biva hidrogenizovano. Kada se ove promenjive grafički predstave, dobija se linearna zavisnost za veći deo procesa hidrogenizacije. Onog momenta kada oleinska (C18:1_{cis}) i elaidinska (C18:1_{trans}) kiselina počne da se u većoj meri hidrogenizuje, linearnost se gubi i opada do nule za potpuno hidrogenizovano ulje. Najveći nedostatak hidrogenizacije je nastanak *trans* masnih kiselina [131,135], premda je u izvesnim oblastima upotreba parcijalno hidrogenizovanih masnoća njihovo prisustvo poželjno [136,137].

Brzina i mehanizam heterogene katalitičke reakcije zavise od brojnih činilaca. Budući da se reakcija odigrava u adsorbovanom sloju na površini katalizatora, njena brzina zavisi od koncentracije reaktanata u sloju na površini katalizatora. Adsorpcija reaktanata na površini katalizatora predstavlja primarni stupanj heterogene katalize. Mehanizam i brzina katalitičke reakcije, koja se odvija u adsorbovanom sloju, zavisi od vrsta i koncentracije intermedijernih površinskih vrsta nastalih interakcijom reaktanata i katalizatora. U zavisnosti od prirode uspostavljene veze mogu se razlikovati dva osnovna oblika adsorpcije: fizička i hemijska. Fizička adsorpcija se uspostavlja Van der Valsovom silama, dok se tokom hemijske adsorpcije uspostavlja hemijska veza preko valentnih elektrona. Hemijskoj adsorpciji uvek prethodi fizička, a koji će tip prevladati zavisi od prirode adsorbata, prirode adsorbensa, kao i temperature sistema. Ako između aktivnih centara adsorpcije i molekula adsorbata postoji hemijska srodnost, nakon fizisorpcije sledi hemisorpcija. U zavisnosti od načina razmene elektrona uspostavlja se jonska, kovalentna, koordinativno kovalentna (kiselo-bazna) ili vodonična veza [138].

Sumarna brzina je rezultat kinetičkih uslova odigravanja u sedam koraka:

1. Spoljašnja difuzija reaktanata, iz zapremine ulja do površine katalizatora;
2. Unutrašnja difuzija reaktanata sa površine katalizatora do aktivnih centara u unutrašnjosti pora;
3. Adsorpcija reaktanata na aktivnu površinu katalizatora;
4. Hemijska reakcija;
5. Desorpcija proizvoda reakcije;
6. Difuzija proizvoda iz unutrašnjosti pora do spoljašnje površine katalizatora;

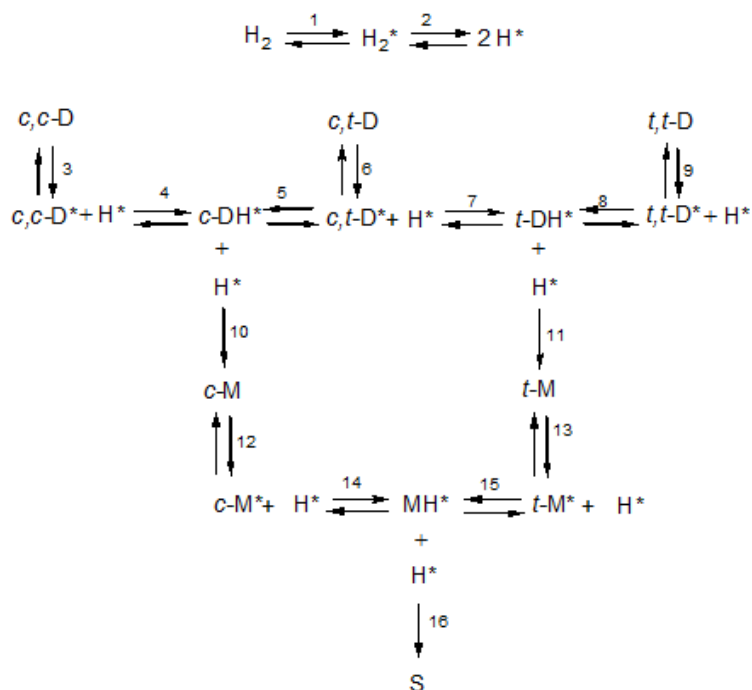
7. Difuzija proizvoda reakcije sa površine katalizatora u zapreminu ulja.

Mehanizam i brzina svakog od ovih stupnjeva zavise od brojnih faktora. Pored toga, na sve pomenute korake utiču fizičke osobine katalizatora i hemijske, termodinamičke i hidrodinamičke karakteristike svih komponenti sistema.

Glavni preduslov za odigravanje katalitičke hidrogenizacije molekula triacilglicerola je prisustvo vodonika na površini katalizatora, kao i rastvaranje u ulju i transport do površine katalizatora. Rastvorljivost i brzina transfera je direktna funkcija temperature, pritiska, načina uvođenja H_2 u sistem i brzine mešanja. U polušaržnim reaktorima se podrazumeva da svako razmatranje mehanizma hidrogenizacije ulja počinje od pretpostavke da se vodonik već nalazi na površini katalizatora što podrazumeva da su sva difuziona ograničenja prevaziđena. U realnim sistemima to nije uvek slučaj [139,140] pa zajedno sa brojem aktivnih centara, morfologija i tekstura katalizatora doprinosi njegovim svojstvima [141].

Mehanizam hidrogenizacije benzena, predložen od strane Horiuti i Polanija [142,143] je takođe dokazan i kod hidrogenizacije slobodnih masnih kiselina. Šema na slici 3 primenjiva je i na process hidrogenizacije linolne kiseline koja se nalazi u sastavu TAG, a suštinski je primenjiva i za hidrogenizaciju ma kog kiselinskog ostatka nezasićene masne kiseline u sastavu estara glicerola ulja. Stoga je opšte prihvaćeni mehanizam hidrogenizacije triacilglicerola prikazan upravo šemom na slici 3.

Složenost prikazanog modela, posebno kada se u obzir uzmu sve početne i intermedijerne vrste nezasićenih kiselina nastalih tokom hidrogenizacije, otežava njegovu praktičnu primenu. To posledično uzrokuje da se u literaturi često susreću razni redukovani modeli koji pretpostavljaju postojanje dominantnih reakcionih puteva u cilju izračunavanja određenih konstanti brzina reakcija kao i pretpostavljanje mehanizma reakcije [144,145,146,147,148].



Slika 3. Reakciona šema procesa hidrogenizacije (D = dien, M = monoen, S = zasićen, DH i MH = parcijalno hidrogenovani intermedijeri, c = cis, t = trans i * = adsorbovan) [144]

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Hemikalije i priprema materijala

U svim postupcima sinteze prekursora korišćeni su rastvori nikla i magnezijuma pripremljeni rastvaranjem njihovih nitratnih soli u destilovanoj vodi. Za dobijanje prekursora, korišćene su sledeće hemikalije: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > 99\%$ - Acros Organics; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > 99\%$ - Fluka; Na_2CO_3 - Acros Organics; Perfit PF-295 - Termika D.O.O. Zrenjanin, Srbija.

Impregnacija redukovanih prekursora za dobijanje katalizatora je rađena parafinskim uljem Daplex D.O.O. Beograd.

Transesterifikacije uzoraka početnog ulja i uzoraka tokom parcijalne hidrogenizacije suncokretovog ulja za gasnohromatografsku analizu određivanja sastava masnih kiselina su rađena u n-heksanu p.a. – Sigma Aldrich sa kalijum metoksidom pripremljenim od KOH – Alpha Aeser u višku anhidrovanog CH_3OH – Sigma Aldrich.

2.2. Karakterizacija materijala

Hemijska analiza nosača i sintetisanih prekursora rađena je tehnikom spektroskopije induktivno spregnute plazme ICP-Duo 6500, čemu je prethodila njegova priprema mikrotalasnom digestijom ETHOS 1 – Milestone (Slika 4). Ovaj metod pripreme podrazumeva kiselu digestiju alumosilikata u zatvorenom sudu upotrebom mikrotalasne digestije sa temperaturnom kontrolom. Temperatura je kontrolisana softverom easyWAVE i HPR1000/10S rotorom za visoke pritiske. Masa uzorka je bila $\approx 0,25$ g. U prvom koraku je rasvaran uzorak sa 4 ml H_3PO_4 (85 %), 4 ml H_2SO_4 (96 %) i 1 ml HF (40%). U drugom koraku je dodat još 1 ml HF (40%). Nakon rastvaranja uzorka u specijalnim sudovima za mikrotalasnu digestiju, oni su stavljeni na rotor i pokrenut je program u dva koraka. U prvom je stajao 10 minuta na 220°C (snaga 1000 W), a nakon hladjenja sudova je u drugom koraku stajao 20 minuta takođe na 220°C (snaga 1000 W). Nakon ovoga je uzorak bio potpuno rastvoren i spreman za ICP analizu.



Slika 4. Uređaj za mikrotalasnu digestiju (levo) i ICP-Duo 6500 (desno)



Slika 5. He-piknometar

Stvarna gustina prekursora (ρ_{He}) merena je upotrebom helijumskog piknometra Pycnomatic ATC – Thermo Fisher Scientific (Slika 5). Merenja su vršena u aluminijumskom nosaču uzorka, a vrednosti početne komore i komore uzorka utvrđeno je standardnim kalibracionim materijalom (Čelična kugla zapremine $14,36743 \text{ cm}^3$ – PD007140 Porotec). Za merenje je korišten helijum čistoće



Slika 6. Spektrofotometar Evolution 500 – Thermo Scientific

5,0, a pre merenja suvi uzorak je prošao 10 ciklusa čišćenja i 5 uzastopnih merenja sa razlikom u standardnoj devijaciji serije manje od 0,5 %.

Difuziono-refleksiona spektroskopija u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti je korišćena u cilju identifikacije vrsta prisutnih u prekursorima. Spektrometar (Slika 6) je opremljen refleksionom sferom, nosačem uzorka i standardom. Sva merenja su vršena u opsegu (220 – 800) nm, a kao kalibracioni standard je korišćen komercijalni USRS 9002 Spectralon LabsSphere. Merenjem se dobija refleksioni spektar, a osnovu Kubelka-Munk teorije [149] (jednačina 1) merene vrednosti refleksije prevode se u Kubelka-Munk funkciju $f(R_{\infty})$.

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

Infracrvena spektroskopija nosača i prekursora je rađena u oblasti od (4000-400) cm^{-1} . Merenja na instrumentu Thermo Nicolet 6700 FTIR (Slika 7), a tehnika pripreme je bila KBr pastilom sa 2 mg uzorka na 200 mg KBr-a. Rezolucija merenja je bila 2 cm^{-1} . Spektri su obrađivani upotrebom softverskog paketa Omnic 8.1 Thermo.

Za ispitivanje strukture kristala se koristi difrakcija talasa koji interaguju sa atomima i čije su talasne dužine uporedive sa međuatomskim rastojanjem ($\sim 10^{-8}$ cm) u kristalu. Kristalna struktura se proučava difrakcijom fotona, neutrona ili elektrona. Ugao, pod kojim se talas difraktuje na kristalu, prvenstveno zavisi od kristalne strukture i od talasne dužine zračenja. Za istraživanje kristala su potrebne energije fotona u opsegu od 10 do 50 keV. X-zraci se generišu i pri usporavanju elektrona na metalnoj anodi i pri neelastičnoj ekscitaciji unutrašnjih elektrona u atomima anode. Prvi proces daje širok kontinualan spektar, dok drugi daje oštre linije. Zračenje iz bakarne anode bombardovane elektronima pokazuje izrazitu K_{α} liniju u spektru na 1,541 Å [150].

V. L. Bragg je pružio jednostavno objašnjenje za uglove koji su zapaženi pri difrakciji zraka na kristalu. Pretpostavio je da se upadni talasi pravilno reflektuju od paralelnih ravni atoma u kristalu i da se difraktovani zraci mogu uspostaviti samo kad zraci reflektovani od paralelnih ravni atoma konstruktivno interferiraju. Taj uslov je ispunjen kada važi:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

koji je poznat kao Bragov zakon, gde je d međuravansko rastojanje, θ ugao reflektovan od ravni, n red difrakcije i λ talasna dužina zračenja. Bragov zakon je posledica periodičnosti prostorne rešetke i on ne zavisi od strukturnog motiva ili rasporeda atoma koji se pridružuju svakom čvoru rešetke [150].

Uređaji za merenje ugla refleksije X-zračenja se nazivaju difraktometri. Zrak napušta izvor X-zračenja kroz prozor od berilijuma, prolazi kroz sigurnosni otvor preko razreza koji usmerava zrak i pada na uzorak. Nakon refleksije zrak prolazi kroz izlazni razrez koji vodi do detektora. Uzorak ima mogućnost da rotira za ugao θ , a detektor može da rotira za ugao 2θ .

U najjednostavnijem slučaju, struktura se može identifikovati poređenjem eksperimentalno dobijenih difraktograma sa referentnim difraktogramima. Može



Slika 7. FTIR Thermo 6700

se iskoristiti intenzitet izabrane refleksije da se odredi kristaliničnost datog zeolita poređenjem sa nekim standardom.

Difraktogrami u ovom radu su snimljeni Rigaku Ultima IV difraktometrom i korišćena je $\text{Cu K}\alpha$ linija (1,54178 Å) u intervalu 2θ od 10° do 70° sa korakom od $0,02^\circ$, brzinom od $1^\circ/\text{min}$ na sobnoj temperaturi. Definisan je napon od $U = 40$ kV i jačina struje od $I = 30$ mA.



Slika 8. JEOL JSM-6610LV SEM

Morfološke karakteristike prekursora ispitivane su analizom mikrografija skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) dobijenih pomoću JEOL JSM-6610LV (Slika 8). Za pripremu uzorka je korišćen prah ($\leq 100 \mu\text{m}$) dobijen prosejavanjem na kalibrisanom situ (Retsch). Prach je spaterovan zlatom korišćenjem uređaja SCD005 – Leica. Izvor elektrona je bilo volframsko vlakno, napon je iznosio 20 kV.

Tekstura nosača i prekursora je određena metodama niskotemperaturne fizisorpcije azota na $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ i živinom porozimetrijom.



Slika 9. Sorptomatic 1990

Niskotemperaturna fizisorpcija azota na $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ je rađena na uređaju Sorptomatic 1990 (Slika 9) na kome su prikupljeni podaci zatim analizirani upotrebom programskog paketa Advanced Data Processing verzija 5.13. Određene su adsorpciono-desorpcione izoterme na osnovu kojih su, upotrebom BET jednačine, izračunate specifične površine (S_{BET}) nosača i prekursora [151]. Specifična zapremina mikropora (V_{mikro}) je računata po metodi Dubinin-Raduškevič [152], a zapremina mezopora (V_{mezo}) po metodi Barrett, Joyner i Halenda [153] iz adsorpcione grane izoterme i standardne izoterme date u literaturi [154]. Ukupna zapremina pora (V_{total}) je određena metodom Gureviča [155] za vrednost relativnog pritiska 0.98. Na osnovu oblika adsorpciono-desorpcionih izotermi analiziran je i dominantan tip pora u skladu sa IUPAC nomenklaturom [155].

Merenja živinom porozimetrijom i dobijanje teksturalnih parametara prekursora vršeno je uvođenjem Hg u piknometar sa uzorkom na makropornoj jedinici P.A.S.C.A.L. 140, Thermo Fisher Scientific, nakon čega je merenje preneto u jedinicu visokog pritiska P.A.S.C.A.L. 440, Thermo Fisher Scientific, koja obezbeđuje radni pritisak od 0,1 MPa do 400 MPa (Slika 10). To omogućava intruziju žive u pore prečnika od $15 \mu\text{m}$ do 7,5 nm. Obrada podataka je vršena pomoću softverskog paketa SOLID verzija 1.3.4 – Thermo. Određena je prividna gustina materijala, ili arhimedova gustina, upotrebom žive kao mernog fluida ili gustina živinom piknometrijom (ρ_{Hg}). Dobijeni su podaci o ukupnoj specifičnoj zapremini pora ($V_{\text{tot-Hg}}$), raspodeli najzastupljenijih pora (D_{Hg}), prividnoj gustini (ρ_{Hg}) utiskivanjem žive do maksimalnog pritiska i poroznosti (P).



Slika 10. Thermo Fisher Scientific P.A.S.C.A.L. 140/440



Slika 11. TPD/R/O 1100 – Thermo Scientific

Reducibilnost prekursora je određena eksperimentalnim merenjima temperaturno-programirane redukcije (TPR). Ispitivanja su vršena na instrumentu Thermo Scientific TPD/R/O 1100 (Slika 11) sa detektorom termalne provodljivosti gasova (*thermal conductivity detector*). Redukcioni gas koji je korišćen bio je smeša 4,9 % H_2/Ar sa protokom od $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Masa merenih uzoraka za potrebe TPR merenja, izvršena je u skladu sa Monti i Bejker [156] kriterijumom (brzina grajanja,

koncentracija vodonika, brzina protoka i količina materijala za redukciju), čijom se primenom eliminiše uticaj redukcionih uslova na oblik i poziciju maksimuma TPR profila.

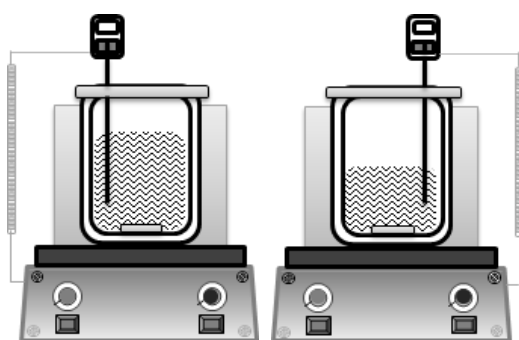
Pulsnom hemisorpcijom vodonika na temperaturi od 40 °C na instrumentu Thermo Scientific TPD/R/O 1100 određena je: disperznost (D), dimenzije kristalita (d_{Ni}) prema sfernom modelu i specifična površina (S_{spNi}) nikla. Pre hemisorpcionih merenja za sve uzorke primenjen je identičan postupak pripreme materijala tretmanom *in situ* i to: sušenje u struji argona na 110 °C tokom 1h; redukcija prekursora od 50 °C do zadate temperature (270, 300, 330, 345, 360 i 460) °C brzinom zagrevanja od 1,5 °C/min u protoku H_2 od 20 $cm^3 min^{-1}$; stajanje 5h u protoku vodonika na zadatoj temperaturi; hlađenje u argonu na temperaturi za 5 °C nižoj od zadate temperature redukcije (čišćenje površine od vodonika) tokom 2h i hlađenje do temperature od 40 °C. Nakon ove procedure se radi pulsna hemisorpcija pripremljenog uzorka u intervalima od 10 minuta sa 10 pulseva čistog vodonika na konstantnoj temperaturi od 40 °C u struji argona. Izračunavanje potrošnje vodonika hemisorpcijom i disperznosti nikla je rađeno primenom softvera TPD/R/O 1100 verzija 3.0.2, Thermo.

2.3. Postupak sinteze prekursora i katalizatora

2.3.1. Sinteza prekursora

Sinteze prekursora su vršene upotrebom vodenog rastvora nikel(II)-nitrata, magnezijum(II)-nitrata, tretiranog perlita Perfit-295 i čvrstog natrijum karbonata.

Za potrebe ispitivanja uticaja sadržaja nikla i uticaja sadržaja magnezijuma na svojstva



Slika 12. Sistem za sintezu prekursora

dimetilgliksimom, dok je koncentracija Mg^{2+} određena kompleksometrijski standardnim rastvorom EDTA.

Sinteza prekursora je vršena u reaktorskom sistemu (slika 12), čije su posude zapremine po 550 cm^3 izrađene od teflona. Posude su posedovale i poklopce u cilju održavanja konstantne zapremine suspenzije. Sudovi su smeštani u velike aluminijumske cilindre i zajedno stavljeni na grejna tela (Magnetne mešalice MR 3001K „Heidolph“) koja su omogućila magnetno mešanje (1000 obrtaja u minutu) tokom procesa sinteze. Temperatura rastvora i suspenzije u sudovima merena je temperaturnom sondom (Pt1000) povezanom sa temperaturnim kontrolerom (EKT 3001 „Heidolph“). Ovako postavljena konstrukcija obezbeđivala je brzo dostizanje radne temperature i održavanje zadate vrednosti.

Procedura sinteze započela je odmeravanjem potrebne mase rastvora nikla i magnezijuma u teflonskom sudu i njegovim smeštanjem unutar aluminijumskog cilindra uz pokretanje mešanja. U rastvor je zatim dodavana prethodno odmerena masa čvrstog Na_2CO_3 u višku, 1,5 puta većem od zbirnog sadržaja molova Ni^{2+} i Mg^{2+} korišćenih u sintezi svakog konkretnog prekursora. Ovaj način dodavanja Na_2CO_3 predstavlja tehničku prednost jer trenutno dodavanje isključuje upotrebu peristaltičke pumpe [60,117]. Nakon dostizanja radne temperature od 90 °C, suspenzija nikel-magnezijum baznog karbonata (Mg-NiBK) ili nikel baznog karbonata (NiBK) je ostavljena da stari na 90 °C uz mešanje tokom 30 minuta. Istovremeno je prethodno odmerena masa perlita korištena

za pripremanje vodene suspenzije u drugom reakcionom sudu koji je takođe smeštan u aluminijumski cilindar postavljen na magnetnu mešalicu. Ovako pripremljena suspenzija se zagrevala na 90 °C na isti način kao i Ni-Mg rastvor. Po završenom starenju suspenzije Mg-NiBK (ili NiBK), u nju je dodata zagrejana suspenzija perlita, a novodobijena suspenzija je ostavljena da stari 30 minuta na 90 °C uz stalno mešanje.

U završnoj fazi sinteze prekursora, dobijeni precipitat razdvajan je od supernatanta vakuum filtracijom u Bihnerovom levku na filter papiru, a zaostali talog je i ispiran sa 2 L tople ($T = 70\text{ °C}$) destilovane vode. Dobijeni precipitat je prenošen sa filter papira u novu čašu, resuspendovan u toploj destilovanoj vodi i ponovo filtriran do neutralnog pH filtrata. Dobijeni precipitati su sušeni u sušnici na vazduhu na 110 °C tokom 24h. Nakon hlađenja u eksikatoru (CaCl_2 sušilo), uzorci su prebacivani u polietilenske bočice i čuvani do daljnjeg u eksikatoru. Na opisani način sintetisani su i uzorci Mg-NiBK i NiBK, dakle bez perlitnog nosača, kao uzorci za poređenje.

Ukupno je sintetisano 13 prekursora koji su podeljeni u 3 grupe:

1. Tri prekursora sa različito tretiranim polaznim perlitom: 9M HCl (PF-A), 10%-tnim rastvorom Na_2CO_3 (PF-B), destilovanom vodom (PF). Za sva tri prekursora, uslovi sinteze su bili isti: molski odnosi $\text{Ni}:\text{SiO}_2 = 1,00$ i $\text{Mg}:\text{Ni} = 0,1$.
2. Pet prekursora sa polaznim perlitom tretiranim destilovanom vodom (PF) sa različitim sadržajem nikla, tj. različitim izabranim molskim odnosima $\text{Ni}:\text{SiO}_2 = 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$ i 1,75. Za sve prekursore ove serije, uslovi sinteze bili su isti uključujući i molski odnos $\text{Mg}:\text{Ni} = 0,1$.
3. Šest prekursora sa polaznim perlitom tretiranim destilovanom vodom (PF) sa različitim sadržajem magnezijuma, tj. različitim izabranim molskim odnosima $\text{Mg}:\text{Ni} = 0; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2$ i 0,4. Za sve prekursore ove serije, uslovi sinteze bili su isti uključujući i molski odnos $\text{Ni}:\text{SiO}_2 = 0,25$.

Treba primetiti da prekursor $\text{Ni}:\text{SiO}_2 = 0,25$ druge grupe i prekursor $\text{Mg}:\text{Ni} = 0,1$ treće grupe je zapravo identičan materijal.

2.3.2. Sinteza katalizatora

Da bi se dobio aktivni nikleni katalizator neophodno je Ni^{2+} iz prekursora prevesti u elementarni nikel Ni^0 . Dobijanje aktivnog niklenog katalizatora iz sintetisanog prekursora odvija se u dve faze: 1) Prevođenje Ni^{2+} prisutnog u prekursoru u elementarni nikel Ni^0 čime se dobija redukovani prekursor i 2) Impregnacija redukovanog prekursora parafinskim uljem čime se dobija katalizator. Postupak tzv. „suve redukcije” je sproveden u laboratorijskoj konstrukciji (Slika 13) namenski dizajniranoj u okviru Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo – IHTM koja je verifikovana kao tehničko rešenje [60].



Slika 13. Konstrukcija za suhu redukciju prekursora

Proces redukcije prekursora je vršen u kvarcnom reaktoru. Reaktor je visine 600 mm i prečnika 45 mm sa posebnim uvodnikom za gasove, a na 50 mm od dna reaktora se nalazi kvarcna frit. Reaktor je takođe opremljen uvodnikom za termopar u vidu kvarcne cevi koja doseže 8 mm iznad kvarcne frite. Ova konstrukcija omogućava da termopar meri stvarnu temperaturu redukcije u sloju prekursora na toj poziciji tokom samog procesa redukcije. Temperatura redukcije prekursora se u sloju meri pomoću Ni-CrNi termopara koji je vezan za uređaj koji očitava temperaturu (E5CN – Omron) [60]. Prekursor, frakcije $\leq 100\text{ }\mu\text{m}$, je unet levkom

na kvarcnu fritu u reaktor. Nakon toga je reaktor zatvoren uvodnikom i izvodnikom gasova i stavljen u vertikalnu peć (CFT 12/75 – Carbolite) sa kontrolnom jedinicom (Controller 818P – Eurotherm) za programirano zagrevanje peći. Kako je nakon postavljanja reaktora u peć, njegov deo za izvod gasova bio van peći on je omotan grejnom trakom koja je termostatorirana tokom kompletnog procesa redukcije na temperaturi od ≈ 120 °C. Ovo sprečava stvaranje „hladnog mosta“ koji bi mogao da dovede do kondenzacije H₂O, koja nastaje tokom redukcije prekursora, i koja bi izvesno nepovoljno uticala na sveukupnu redukciju prekursora, a mogla bi i izazvati oštećenje reaktorskog sistema.

Redukcija prekursora započela je sušenjem u struji azota uz zagrevanje na 110 °C brzinom od 1,5 °C/min tokom 2h. Nakon toga je u struji redukcione smeše H₂/N₂, u zapreminskom odnosu 1:1 (čistoće gasova 5,0), iz mešača gasova sa protokom od 9 dm³/h (Slika 13) podizana je temperatura brzinom 1,5 °C/min do vršne temperature (270, 300, 330, 345, 360) °C na kojoj je temperatura zadržavana još 5h. U protoku nepromenjene atmosfere reaktor je ohlađen do 200 °C, posle čega je protok azota povećan na 10 dm³/h, a protok vodonika zatvoren. U struji azota hlađenje je nastavljeno sve do dostizanja temperature od 30 °C, nakon čega je reaktor izvađen iz peći uz održavanje stalnog protoka azota kroz reaktor kako bi se izbegla reoksidacija redukovano Ni⁰ atmosferskim kiseonikom.

U završnoj fazi pripreme katalizatora, redukovani prekursor je prenošen iz reaktora u čašu sa parafinskim uljem kroz koje je barbotiran argon kako bi se obezbedila inertna atmosfera. Parafinsko ulje je služilo za impregnaciju redukovano prekursora čime je sprečena reoksidacija Ni⁰. Višak parafinskog ulja odstranjen je vakuum filtracijom upotrebom Bihnerovog levka sa filter papirom (žuta traka) čime je dobijen kompaktn kolač katalizatora, koji je nakon toga prebačen sa filter papira u polietilensku bočicu i skladišten u eksikatoru do dalje upotrebe u katalitičkom testu.

2.4. Postupak hidrogenizacije suncokretovog ulja

2.4.1. Katalitički testovi

Katalitički testovi su rađeni u komercijalnom reaktorskom sistemu (Series 5100 – Parr Instrument), sa staklenom sudom dvostrukih zidova nominalne zapremine 1 dm³, a elementi reaktorskog sistema dati su na slici 14.

Radna temperatura katalitičkog testa je održavana upotrebom cirkulacionog uljanog kupatila SL-6 – Julabo sa PID kontrolerom i Pt100 sondom koje je kontrolisano pomoću računara upotrebom softverskog paketa EasyTemp Control. Katalitički testovi su rađeni na konstantnoj radnoj temperaturi od 160 °C. Ukupan protok vodonika kroz reaktor je meren digitalnim kontrolerom protoka mase (Mass Flow Controller F-201C - Bronkhorst), a konstantan pritisak vodonika u reaktoru održavan je digitalnim manometrom (Pressure Meter F-502C – Bronkhorst). Kontrolna jedinica (E-7000 – Bronkhorst) i odgovarajući interfejs omogućili su povezivanje merača protoka i manometra za računar, čime je obezbeđeno preuzimanje i čuvanje podataka potrošnje vodonika tokom procesa hidrogenizacije ulja. Nadpritisak vodonika od 0,2 MPa je tokom svih katalitičkih testova održavan konstantnim.

Veliki problem predstavlja održavanje konstantnog pritiska u reaktoru na početku reakcije, ako je katalizator velike aktivnosti, jer potrošnja vodonika može da bude suviše velika da regulator protoka ne može da dovoljno brzo vrati zadati pritisak i često se dešava da na samom početku reakcije pritisak uvek bude nešto niži od zadatog. Ovaj problem se može rešiti na više načina, ali najčešći način je da se smanji količina katalizatora, tj. odnosa Ni/ulje.

Reaktorski sistem poseduje slavinu za uzorkovanje radne suspenzije tokom procesa hidrogenizacije. Slavina je zagrevana grejnom trakom na temperaturi $\approx 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ kako bi se sprečila pojava zapušavanja tokom procesa uzorkovanja parcijalno hidrogenizovanog, čija tačka topljenja raste sa napretkom procesa hidrogenizacije.



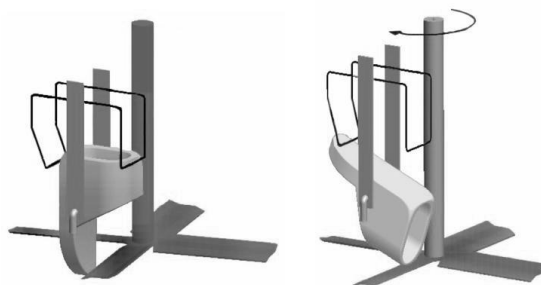
Slika 14. Stakleni reaktor za proces hidrogenizacije

Katalitički testovi su rađeni sa 900 g suncokretovog ulja (komercijalno dostupno jestivo ulje Dijamant – Dijamant a.d., u ambalaži od 1 L), a rezultati gasnohromatografske analize su dali sledeći sastav masnih kiselina, u molskim %, početnog suncokretovog ulja: C16:0 = 6,89; C18:0 = 3,85; C18:1_{cis} = 26,06; C18:1_{trans} = 0,05; C18:2_{cis,cis} = 62,36; C18:2_{trans,trans} = 0,09; C18:3_{cis,cis,cis} = 0,10; C20:0 = 0,24; C22:0 = 0,11. Indeks refrakcije na 50,00 °C (n_{50}) početnog suncokretovog ulja je iznosio $1,46374 \pm 0,00004$, a vrednost jodnog broja iznosi 131,4.

Ispitivanje svojstava katalizatora u reakciji hidrogenizacije ulja, zahteva unošenje predefinisane mase katalizatora u reaktor zajedno sa uljem i upotrebu vodonične atmosfere, što podrazumeva korišćenje zatvorenog reaktorskog sistema iz koga je neophodno potpuno evakuisanje vazduha. Reaktor se, takođe, mora zagrejati do željene racione temperature, a u trenutku njenog dostizanja, potrebno je uvesti vodonik kako bi se ostvarili uslovi neophodni za uspešnu hidrogenizaciju ulja. Zbog male rastvorljivosti vodonika u ulju

kod komercijalno dostupnih laboratorijskih sistema javlja se problem određivanja vremena početka reakcije, što se ogleda u postojanju indukcionog perioda koji traje sve dok se ne uspostavi ravnoteža brzina rastvorljivosti H₂, adsorpcije H₂ na aktivnim centrima katalizatora i potrošnje vodonika tokom procesa hidrogenizacije. Ovaj problem je prevaziđen modifikacijom korišćenog reakcionog sistema upotrebom dodavača katalizatora (slika 15), originalnog razvijenog u okviru IHTM-CKHI [21], koji omogućava uvođenje katalizatora u ulje tek u trenutku kada su dostignuti željena temperatura i pritisak vodonika, čime je trenutak započinjanja reakcije jednoznačno određen.

Priprema za katalitički test hidrogenizacije suncokretovog ulja započinjala je odmeravanjem 900,0 g suncokretovog ulja u reaktor. Katalizator je odmeravan u nosaču katalizatora tako da maseni odnos nikla bude 0,03 % u odnosu na ulje. Nosač katalizatora je stavljan na glavu reaktorskog sistema, i reaktor je zatim zatvaran, a zatim je višestrukim ispiranjem azotom izbacivan vazduh iz sistema, nakon čega je uključivalo grejanje sistema bez mešanja. U trenutku dostizanja temperature od 100 °C sistemom slavina se vršila zamena azota vodonikom, pa bi se nakon višestrukog ispiranja azota vodonikom nadpritisak H₂ podesio na 0,2 MPa. Kada je dostignuta radna temperatura (160 °C), pokretan je program (FlowDDE, FlowPlot, FlowView - Bronkhorst) kojim se prati potrošnja vodonika, a istovremeno je pokretana mešalica. Samo obrtanje mešalice dovelo je do prevrtanja nosača katalizatora tako da kompletan sadržaj katalizatora prelazi u ulje. Ovaj momenat definiše početak reakcije hidrogenizacije, što se odmah moglo registrovati promenom pritiska vodonika, odnosno registrovanjem dotoka vodonika u reaktor. Pad vrednosti pritiska u reaktoru ispod zadate vrednosti



Slika 15. Dodavač katalizatora: (a) Početna pozicija – katalizator nije u kontaktu sa uljem; (b) Donja pozicija – kada mešalica zarotira sa katalizatorom i dođe u kontakt sa uljem.

(0,2 - 0,004 MPa) pokreće logičku petlju održavanja radnog pritiska, što otvara elektroventil za dovod H₂ u reaktor. Elektroventil kontrolera pritiska se zatvara u trenutku dostizanja malog natpritiska (najčešće 0,2 + 0,004 MPa) u odnosu na vrednost zadatog radnog pritiska.

Nakon preliminarnih katalitičkih testova (maseni odnos Ni/ulje = 0,03 %) uočena je vrlo visoka aktivnost sintetisanih Ni katalizatora (vreme hidrogenizacije od 50 do 90 min, pad jednog broja za 80 jedinica) te su svi postojeći testovi rađeni sa dvostruko manjim masenim odnosom Ni/ulje od 0,015 % kako bi razlike u aktivnosti različitih katalizatora bile izraženije.

Tok procesa hidrogenizacije se standardno određuje merenjem jednog broja Wajsovom metodom [157]. Metoda je spora, kao i GC metoda, koja obuhvata proces transesterifikacije parcijalno hidrogenizovanog ulja pre merenja i vreme od ≈ 75 minuta po merenju samo jednog prikupljenog uzorka tokom procesa hidrogenizacije. Praćenje napretka procesa hidrogenizacije, gotovo u realnom vremenu, moguće je merenjem indeksa refrakcije nakon preuzimanja uzoraka iz reakcione smeše [21]. Merenja su rađena upotrebom refraktometra RX-5000 α – Atago na temperaturi od 50,00 °C. Izabrana temperatura merenja posledica je potrebe da se izbegnu mogući problemi usled porasta tačke topljenja i posledično očvršćavanja uzoraka parcijalno hidrogenizovanog ulja iz kasnijih faza hidrogenizacije. Uzorkovanje, preko već opisane slavine za uzorkovanje, vršeno je ispiranjem linije za uzorkovanje ispuštanjem 3 cm³ ulja nakon čega je u stakleni špric, na čijem se kraju nalazio PTFE filter od 0,2 μ m, uzimano oko 3 cm³ uzorka. Kompletna procedura merenja, uključujući uzorkovanje, filtriranje, merenje indeksa refrakcije i pripremu površine refraktometra za sledeće merenje traje kraće od 4 minuta. Kako je merenje indeksa refrakcije zahteva malu zapreminu filtriranog uzorka (dve-tri kapi), a ostali sadržaj šprica je filtriran u bočicu i čuvan za transesterifikaciju i GC analizu sadržaja masnih kiselina.

2.4.2. Gasnohromatografska analiza parcijalno hidrogenizovanog ulja

Kao što je već rečeno, tok procesa hidrogenizacije, praćen je promenom vrednosti n_{50} za svaki uzorak parcijalno hidrogenizovanog ulja preuzetog iz reaktora u funkciji vremena. Ova merenja su, kao i potrošnja vodonika, koja se može dobiti naknadnom integracijom podataka preuzetih sa protokomera, iskorišćena da se odredi aktivnost katalizatora. Tek nakon poznavanja sastava masnih kiselina parcijalno hidrogenizovanih uzoraka prikupljenih iz katalitičkih testova može se procenjivati aktivnost i selektivnost katalizatora.

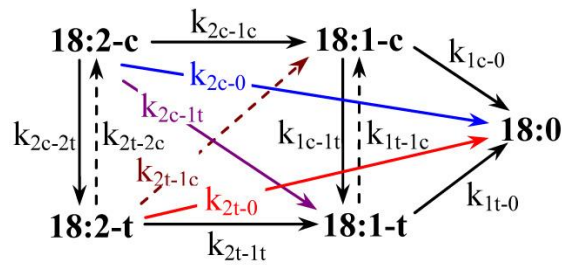
Direktna GC analiza uzoraka parcijalno hidrogenizovanog ulja nije moguća zbog visokih tačaka ključanja TAG, pa je neophodno izvršiti njihovu derivatizaciju, što je ostvareno prevođenjem TAG u metil-estre masnih kiselina [FAME]. U ove svrhe je korišćen bazno katalisani postupak metanolize pomoću kalijum-hidroksida [158]. U cilindar sa šlifom odmereno je oko 0,5 g ulja i rastvoreno u 10 cm³ n-heksana. Doda se 2,5 cm³ 2M KOH u metanolu i mućka 20s, a nakon se stavi u vodeno kupatilo (50-60) °C i greje 40 s i kada se izvadi mućka se još 20 s. Doda se 5 cm³ 1M HCl-a i mućka 20 s i razredi se sa 30 cm³ n-heksana. Kada se slojevi razdvoje, gornji sloj, koji sadrži metil este masnih kiselina, prenosi se u viole za gasnohromatografsku analizu.

Sadržaj metil estra masnih kiselina je određivan na kapilarnoj koloni HP-88 – J&W Scientific Agilent, dužine 100 m. Temperatura kolone je iznosila 170 °C, a vreme analize je bilo 75 minuta. Temperatura injektora iznosila je 240 °C, sa split odnosom 1:80, a temperatura FID detektora je bila 250 °C. Kao noseći gas korišćen je helijum sa protokom od 0,8 cm³/min.

2.4.3. Određivanje konstanti brzina

Radi identifikacije reakcionih puteva nastalih promenom sastava masnih kiselina tokom procesa hidrogenizacije suncokretovog ulja, predlaže se kinetički model na slici 16. Izračunavanje konstanti brzina i definisanje modela je urađeno na isti način prikazan u literaturi [21], uz korišćenje

istog početnog modela reakcija hidrogenizacije suncokretovog ulja, a po istom principu je određen i redukovani model tako da sadrži samo značajne reakcione puteve.



Slika 16. Predloženi kinetički model [21]

Uočeno je da je model isuviše kompleksan i glavni nedostatak je veliki stepen slobode reakcija koje ne daju veliki doprinos razumevanju procesa hidrogenizacije jer su u šemi uključene sve moguće reakcije.

Konstante brzina su dobijene modelovanjem postupkom simpleksa. Simpleks je specijalni geometrijski objekat, prvenstveno politip od $N+1$ temena u parametarskom prostoru od N dimenzija. Primeri simpleksa uključuju segment linije na liniji, trougao na ravni, tetraedar u trodimenzionalnom prostoru itd. Objektivna funkcija se prvo proveruje na svakom arbitrarno izabranom $N + 1$ temenu uređenom kao simpleks oko datih početnih vrednosti parametara. Algoritam nakon bira da zameni najgore tačke u testu sa novim i tako tehnika progresira. Najjednostavniji izbor je da se generiše nova tačka u odnosu na odbijenu najvišu tačku kroz centroid od preostalih N tačaka. Procedura se ponavlja dok dalja promena prestane da daje nova poboljšanja.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Nosač i prekursori katalizatora

Za nosač katalizatora je odabran industrijski filtracioni perlit oznake Perfit PF-295. Karakteristike materijala date u deklaraciji, preuzeto sa oficijalnog sajta Termike D.O.O. Zrenjanin [159], date su u tabeli 1.

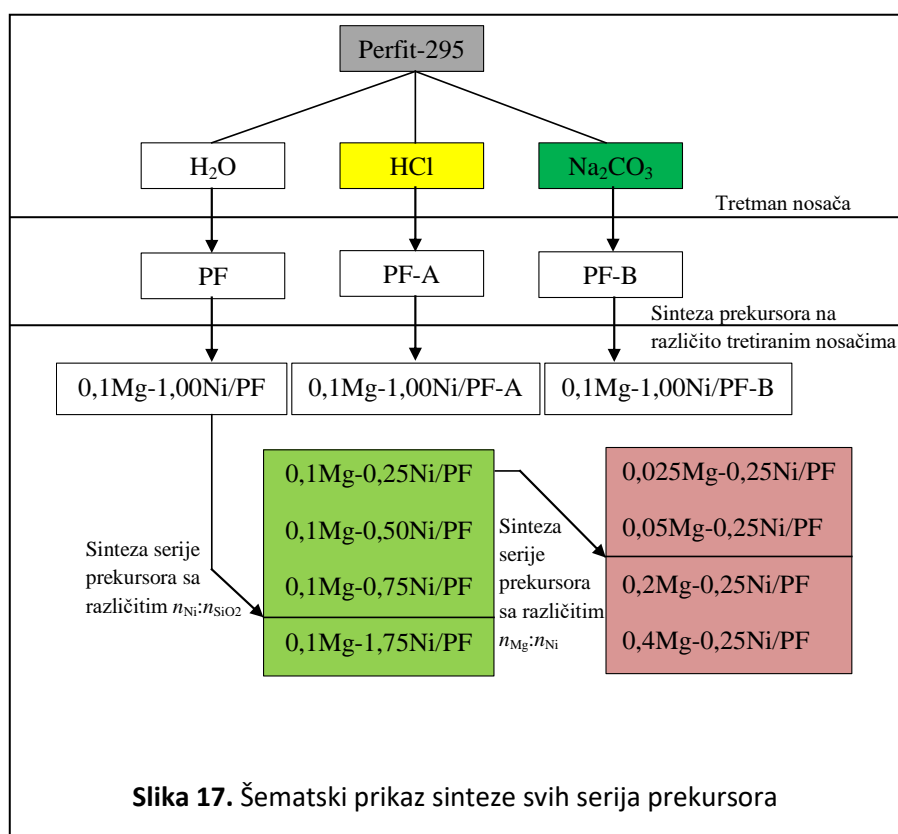
Tabela 1. Rezultati karakteristika dostavljeni od strane proizvođača (interna metoda TR-UP-01-025)

| Parametar | Srednja vrednost* | |
|---|-------------------|----|
| Sadržaj vlage, % | < 0,5 | |
| pH vrednost | 8,1±0,3 | |
| Nasipna gustina (u rasutom stanju), kg/m ³ | 120±14 | |
| Vreme filtracije za 100 mL vode, s | 141±27 | |
| Permeabilnost, D | 0,4±0,1 | |
| Specifična površina, m ² /g | 1,01 | |
| Raspodela čestica [†] | d(0,1), μm | 3 |
| | d(0,5), μm | 13 |
| | d(0,9), μm | 45 |

*Srednja vrednost sa standardnom devijacijom

[†]Raspodela veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti

Na slici 17 je dat šematski prikaz pripreme svih nosača i prekursora. Oznake nosača PF-295, PF, PF-B, PF-A, upućuju na način tretiranja perlita za sintezu prekursora i to: netretiran (PF-295), destilovanom vodom (PF), rastvorom natrijum karbonata (PF-B) i rastvorom hlorovodonične kiseline (PF-A). Prekursori su označeni kombinacijom brojeva i slova. Prvi broj u oznaci (broj ispred hemijskog simbola magnezijuma) predstavlja molski odnos magnezijuma i nikla ($n_{Mg}:n_{Ni}$) korišćen pri sintezi prekursora. Drugi broj u oznaci (broj ispred hemijskog simbola nikla) predstavlja molski odnos nikla i silicijum dioksida ($n_{Ni}:n_{SiO_2}$) korišćenog pri sintezi prekursora. Na primer, u oznaci uzorka prekursora 0,05Mg-0,25Ni/PF, broj 0,05 pokazuje da je $n_{Mg}:n_{Ni} = 0,05$, a broj 0,25 pokazuje da je $n_{Ni}:n_{SiO_2} = 0,25$. Na ovaj način su označeni svi uzorci, uključujući i prekursor sintetisan bez Mg (npr. 0Mg-0,25Ni/PF).



Za potrebe tumačenja rezultata karakterizacije prekursora sintetisana su i dva uzorka niki baznog karbonata bez perlitnog nosača, sa i bez magnezijuma (0,1Mg-NiBK, 0Mg-NiBK), pri istim uslovima primenjenim kod sinteze prekursora.

3.1.1. Hemijska analiza

Potreba poznavanja tačnog hemijskog sastava nosača budućeg katalizatora kao izvora silikatnog nosača, zahteva sprovođenje hemijske analize polaznog materijala PF-295 (industrijske sirovine), ali i tretiranih nosača (PF, PF-B i PF-A). Dodatno, poznavanje tačnog sadržaja silicijuma u nosaču, od posebnog je značaja pri tumačenju i korelaciji ostvarenih rezultata karakterizacija i svojstava sa rezultatima prethodnih istraživanja sinteze prekursora Ni katalizatora na nosačima preovlađujućih SiO₂ matrica (npr. dijamant i silika gel). Hemijski sastavi sva tri nosača, izražen kao sastav metalnih oksida, određen optički emisionom spektroskopijom induktivno spregnute plazme (ICP-OES), metodom analitičke krive, nakon mikrotalasne digestije prikazan je u tabeli 2. Uzorak tretiran ispiranjem destilovanom vodom uz grajanje na 90 °C označen je kao PF. Tretiran kiselinom, 9 mol/dm³ rastvorom HCl-a uz grejanje uz refluks na 100 °C, označen je kao PF-A. Uzorak označen kao PF-B predstavlja bazno tretiran 10 % rastvorom Na₂CO₃ uz grejanje na 90 °C. Svi uzorci su uz mešanje starili 30 minuta pre vakuum filtracije toplom (≈ 80 °C) destilovanom vodom do neutralnog pH.

Tabela 2. Hemijska analiza netretiranog perlita i tretiranih perlitnih nosača, %

| Oznaka uzorka | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | MnO | ZnO | NiO | K ₂ O | Na ₂ O | Gubitak sušenjem na 110 °C | Gubitak žarenjem na 920 °C |
|---------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| PF-295 | 75,44 | 12,59 | 0,76 | 0,67 | 0,12 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 4,38 | 3,47 | 1,28 | 1,23 |
| PF | 74,18 | 13,80 | 0,79 | 0,69 | 0,11 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 4,62 | 3,62 | 1,22 | 0,92 |
| PF-A | 76,81 | 13,45 | 0,58 | 0,76 | 0,10 | 0,08 | 0,00 | 0,00 | 4,14 | 2,69 | 0,33 | 1,05 |
| PF-B | 72,73 | 14,22 | 0,71 | 0,72 | 0,14 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 4,13 | 4,19 | 0,25 | 2,86 |

Rezultati hemijske analize uzoraka nalaze se u granicama vrednosti specifikacije proizvoda dostavljenog od strane proizvođača. Sadržaj svih katjona izuzev SiO_2 i Al_2O_3 , je nizak, pa se ne očekuje njihov doprinos na svojstva sintetisanog prekursora, posebno, kada se u obzir uzme industrijski predtretman termičke stabilizacije vrsta lomljenog ekspaniranog perlita.



Slika 18. Pripripremljeni nosač (levo) i prekursor (desno)

Najočiglednije promene u apsolutnom iznosu tiču se sadržaja SiO_2 . Tretman destilovanom vodom (PF) uzrokuje jako male promene sadržaja SiO_2 u odnosu na PF-295. Tretman kiselinom uklanja deo katjona, posebno Na, K i Fe što uzrokuje u povećanju sadržaja Si iskazanog kao SiO_2 u uzorku PF-A. Nasuprot tome, tretman bazom dovodi do povećanja mase uzorka PF-B, najverovatnije zbog građenja hidroksida,

što poslednično vodi smanjenju sadržaja SiO_2 u uzorku.

Hemijski sadržaj bitnih konstituenata (Mg, Ni, SiO_2) kao i sadržaj CO_2 u tretiranim nosačima i sintetisanim prekursorima katalizatora je prikazan u tabeli 3.

Nakon sinteze prekursora, najočiglednija promena se može videti u boji (Slika 18), koja od svetlo sive za nosače prelazi u svetlo zelene za prekursore. Takođe, tokom završne faze sinteze pripreme prekursora (razdvajanje prekursora iz reakcione suspenzije i ispiranje do negativne reakcije na NO_3^- i $\text{pH} < 7$) uočena je značajna promena u vremenu njihovog filtriranja u odnosu na vreme filtriranja ma kojeg od nosača. Dok se ma koji od modifikovanih nosača lako filtrira na vakuumu upotrebom filter papira oznake FILPAP s. r. o. (\varnothing 110 mm), filtracione pogače prekursora su znatno voluminoznije, a vreme potrebno za njihovo filtriranje višestruko je produženo u odnosu na vreme filtriranja nosača.

Tabela 3. Sadržaj bitnih konstituenata tretiranih nosača i prekursora

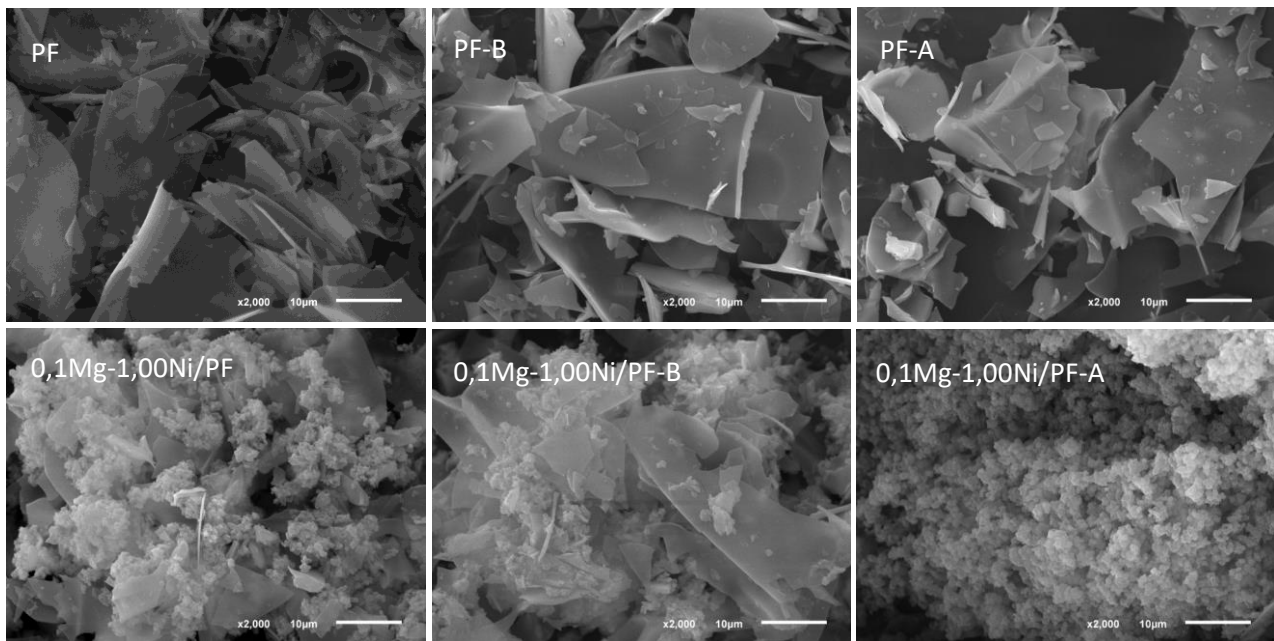
| | | Nosači | | | Prekursori | | |
|--------|--------------------|--------|-------|-------|-----------------|-------------------|-------------------|
| | | PF | PF-A | PF-B | 0,1Mg-1,00Ni/PF | 0,1Mg-1,00Ni/PF-A | 0,1Mg-1,00Ni/PF-B |
| | SiO_2 , % | 74,18 | 76,81 | 72,73 | 26,68 | 30,55 | 30,11 |
| | Mg, % | 0,11 | 0,10 | 0,14 | 1,23 | 1,29 | 1,31 |
| | Ni, % | - | - | - | 28,41 | 31,93 | 32,25 |
| | CO_2 , % | - | - | - | 6,67 | 6,30 | 6,45 |
| molski | Ni/Mg | - | - | - | 9,6 | 10,2 | 10,1 |
| odnos | Ni/ SiO_2 | - | - | - | 1,09 | 1,07 | 1,10 |

Hemijski sastav prekursora pokazuje da je postignuta dobra saglasnost sa ciljanim molskim odnosima Ni/Mg i Ni/ SiO_2 . Opažena razlika u sadržaju nikla u 0,1Mg-1,00Ni/PF u odnosu na preostala dva prekursora, nije posledica nekompletnog sadržaja nikla, jer je promena njegovog sadržaja praćena i promenom sadržaja magnezijuma. Objašnjenje se tiče mogućeg faznog sastava nikla u prekursorima. Naime, kada bi se Ni^{2+} nalazio u formi karbonata sadržaj CO_2 u uzorku NiBK morao bi iznositi preko 37 %. Jasno je da je sintetisani NiBK mešovitog sastava opšte oznake $x\text{NiCO}_3 \cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ zbog čega je vrednost izmerenog CO_2 niža (\approx 6,5 %). Upravo je neujednačenost sadržaja određenog pojedinih konstituenata u sastavu Ni^{2+} faze u prekursorima uzrok njegovog različitog sadržaja određenog hemijskom analizom. Malo manja koncentracija nikla tumači se većim sadržajem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ u odnosu na NiCO_3 u prekursoru, a objašnjava i malo veći sadržaj nikla u prekursoru. Takođe može biti u uticaj različitog sadržaja vezane konstitutivne vode koja ne napušta prekursor tokom sušenja.

3.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Na slici 20 su prikazane SEM mikrografije nosača i prekursora. Na mikrografijama različito tretiranih nosača ne primećuju se međusobne razlike uzrokovane njihovom pripremom, a jasno se uočavaju lamele oštih ivica koje nastaju tokom tehnološke operacije mlevenja ekspaniranog perlita.

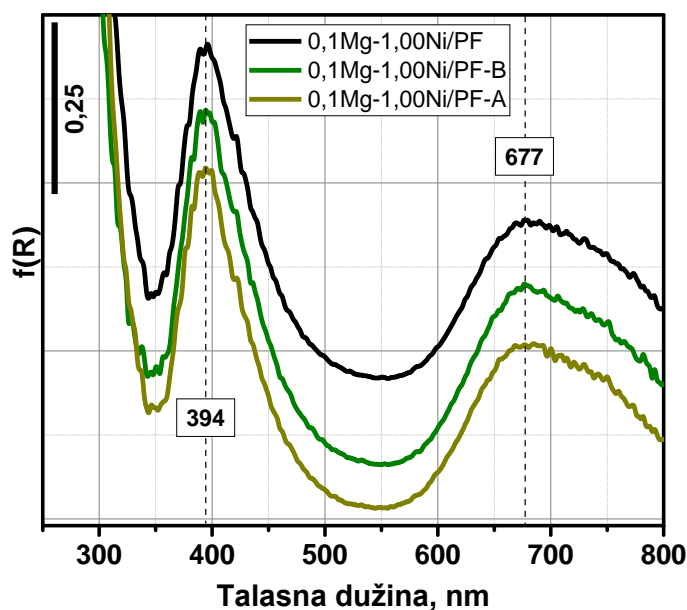
Na mikrografijama prekursora (donji red slike 19) jasno se vide formirani aglomerati koji manje ili više prepoкрivaju perlitnu fazu. Ovi aglomerati najverovatnije potiču od nikel-magnezijum baznog karbonata, a svakako čine fazu precipitata nastalog tokom sinteze prekursora. Na mikrografijama prekursora nema bitnih morfoloških razlika, premda mikrografija 0,1Mg-1,00Ni/PF-A ukazuje na nešto bolju prepoкрivenost nosača Ni^{2+} fazom.



Slika 19. SEM mikrografije različito tretiranih nosača i sintetizovanih prekursora

3.1.3. Difuziono refleksiona spektroskopija

Da bi se odredilo početno strukturno stanje deponovanog nikla, prekursori su analizirani difuziono-refleksionom ULj-Vid spektroskopijom. Spektar svakog prekursora sadrži po dve trake sa maksimumom na 677 i 394 nm (Slika 20). Ove trake su tipične za Ni^{2+} jone u oktaedarskom okruženju, a nastaju kao posledica prelaza ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ (677 nm) i ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ (394 nm) [160]. Postojanje ovih traka dovodi se u vezu sa dobro dispergovanom Ni^{2+} fazom na nosaču. Prisustvo traka sa maksimumima na istim položajima u spektrima različitih prekursora upućuju na istovetnost optički aktivnih vrsta prisutnih u njima. Ovo znači da različite modifikacije nosača nemaju merljivi uticaj na Ni^{2+} vrste nastale tokom procesa pripreme prekursora.



Slika 20. Difuziono-refleksioni spektri prekursora sintetisanih na različito tretiranim nosačima

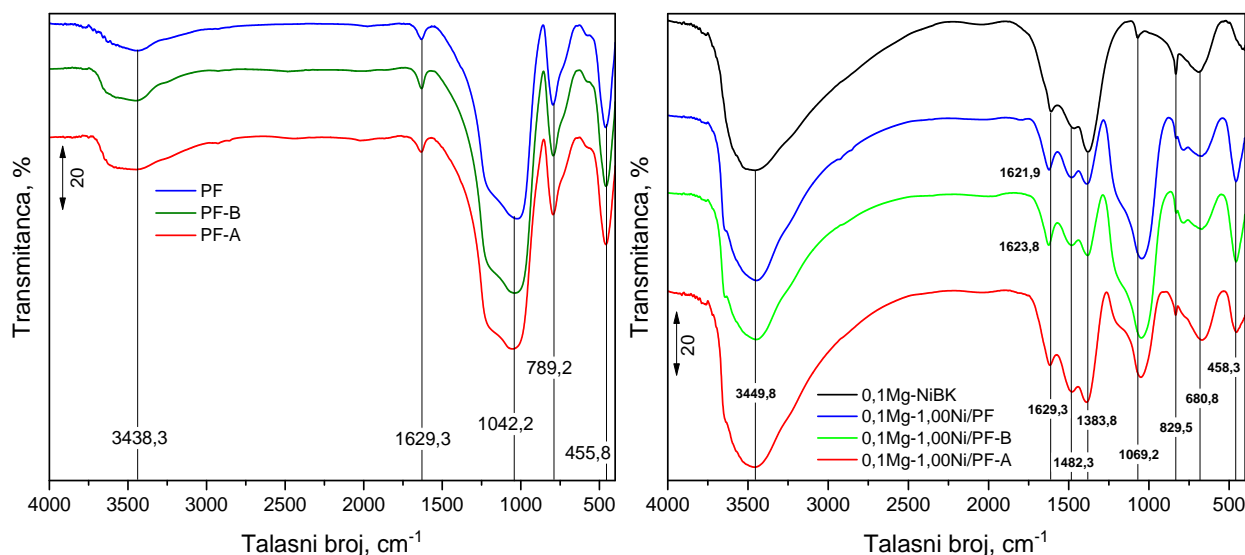
3.1.4. Infracrvena spektroskopija

FTIR spektri modifikovanih nosača (PF, PF-B i PF-A), nikel baznog karbonata (0,1Mg-NiBK) i tri sintetisana prekursora (0,1Mg-1,00Ni/PF, 0,1Mg-1,00Ni/PF-B i 0,1Mg-1,00Ni/PF-A) su prikazani na slici 21.

Spektri tretiranih perlitnih nosača pokazuju iste trake u ispitivanom infracrvenom spektralnom regionu, nezavisno od načina njihovog tretiranja. Trake na $3438,3\text{ cm}^{-1}$ i $1629,3\text{ cm}^{-1}$ najčešće se pripisuju deformacionim vibracijama molekula H_2O [161]. Najdominantnija široka traka sa minimumom na $1042,2\text{ cm}^{-1}$ i kolenom na oko 1200 cm^{-1} se pripisuje Si-O-Si i Si-O-R asimetrično istežućoj vibraciji, gde R može biti Al ili Si [162]. Trake srednjeg intenziteta su primetne na nižim talasnim brojevima: $789,2\text{ cm}^{-1}$ i $455,8\text{ cm}^{-1}$. Traka na $789,2\text{ cm}^{-1}$ se pripisuje simetrično istežućoj Si-O-Si vibraciji sa kolenom na $\approx 730\text{ cm}^{-1}$ simetrično istežuće Si-O-Al vibracije i $455,8\text{ cm}^{-1}$ simetrično istežuće Si-O-R vibracije, gde R može biti Al ili Si [162].

Spektar nikel baznog karbonata (0,1Mg-NiBK) sadrži trake koje se pripisuju karbonatnim jonima na $1482,3\text{ cm}^{-1}$, $1383,8\text{ cm}^{-1}$ i $829,5\text{ cm}^{-1}$. Trake prisutne na $3449,8\text{ cm}^{-1}$ i $1629,3\text{ cm}^{-1}$ se kao i kod drugih spektara pridružuju vibracijama fizisorbovanih molekula H_2O . Traka prisutna na 419 cm^{-1} se pripisuje Ni-O vibraciji [163].

Na prvi pogled, infracrveni spektri u regionu od 4000 cm^{-1} do 1300 cm^{-1} sva tri prekursora, predstavljaju idealno poklapanje spektara nosača i uzorka 0,1Mg-NiBK [164]. Zaista, prisutne su sve trake koje potiču od karbonata i H_2O . Ipak, pozicija minimuma na $1629,3\text{ cm}^{-1}$ očuvana je samo kod uzorka 0,1Mg-1,00Ni/PF-A, dok je minimum kod preostala dva prekursora pozicija maksimuma batohromno pomerena. Kada je neutralna površina, ova traka bi trebala da bude na 1630 cm^{-1} . Razlika u poziciji ove trake i njeno odstupanje od 1630 cm^{-1} ukazuju da se deo fizisorbovane vode može vezivati za površinu nosača vodoničnim vezama. Kada više molekula vode učestvuje kao akceptor elektronskog para, onda dolazi do hipsokromnog pomeraja, a kada učestvuje kao donator elektronskog para dolazi do batohromnog pomeraja [165]. Zato se na osnovu položaja traka u odnosu na 1630 cm^{-1} može reći da je u slučaju prekursora 0,1Mg-1,00Ni/PF-B i 0,1Mg-1,00Ni/PF ona batohromno pomerena, te da je površina prekursora 0,1Mg-1,00Ni/PF-B i 0,1Mg-1,00Ni/PF baznija nego površina prekursora 0,1Mg-1,00Ni/PF-A.

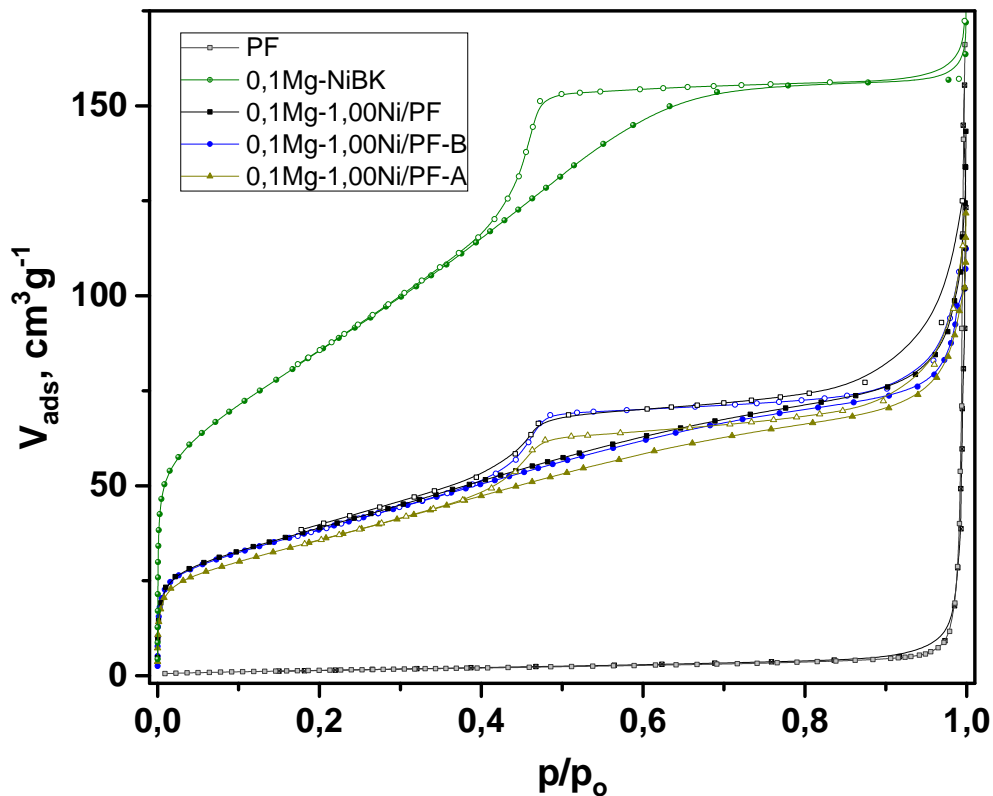


Slika 21. FTIR spektri nosača i sintetizovanih prekursora

Poređenjem traka sintetisanih prekursora i NiBK je dovoljan dokaz dobijenih Ni^{2+} vrsta na površini nosača. U spektru 0,1Mg-NiBK, prisutna je široka asimetrična traka na $680,1 \text{ cm}^{-1}$. Ova traka se takođe može videti i kod spektara prekursora, ali je pomeren prema manjim talasnim brojevima sa minimumom na $\approx 660 \text{ cm}^{-1}$. Ovo pomeranje ukazuje na drugi tip Ni-O interakcije sa nosačem u poređenju sa uzorkom nikel baznog karbonata i može se pripisati Ni-O-Si vibraciji [97].

3.1.5. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Na slici 22 su prikazane N_2 izoterme dobijene merenjem na 77K uzoraka perlitnog nosača (PF), nikel baznog karbonata (0,1Mg-NiBK) i sintetizovanih prekursora. Prema IUPAC klasifikaciji, izoterme svih nosača pripadaju tipu III [155]. Zbog identičnosti oblika izoterme sva tri nosača one su izostavljene sa slike 22, ali da su vrednosti izmerenih teksturalnih parametara dati u tabeli 4. Ovaj tip izoterme je karakterističan za slabu adsorbat-adsorbent interakciju i može se pripisati neporoznim materijalima lamelarne strukture.



Slika 22. Izoterme dobijene N₂ fizisorpcijom azota nosača, nikel baznog karbonata i sintetisanih prekursora

Izoterme prekursora takođe su međusobom veoma slične, ali se izrazito razlikuju od izoterme nosača. Njihov oblik ih klasifikuje u tip I_{ib} sa tipom histerezisne petlje H₃. Ovaj tip izoterme je karakterističan za agregate neuređenih (turbostratičnih) pločastih čestica ili agregate sa porama tipa prskotina (eng. slit shape) [155]. Promena oblika izoterme je posledica doprinosa deponovanih Ni²⁺ vrsta na površini nosača. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima infracrvene spektroskopije, a rezultati određivanja stvarne gustine i kalcimetrije prikazani u tabeli 3, takođe potvrđuju ovaj zaključak.

Teksturalne karakteristike izračunate iz merenja N₂ fizisorpcije i stvarne gustine prekursora određene He piknometrijom prikazane su u tabeli 4. Izračunate vrednosti specifične površine (≤ 6 m²/g), male vrednosti zapremine mezopora i gotovo nepostojanje mikropora, potvrđuju neporoznu prirodu sva tri nosača [166].

Sličnost izoterme prekursora u čitavom regionu relativnih pritisaka ima za posledicu i sličnost u vrednostima određivanih teksturalnih parametara. Na primer, prekursori 0,1Mg-1,00Ni/PF i 0,1Mg-1,00Ni/PF-B imaju identične vrednosti specifične površine ($S_{BET} = 140$ m²/g), dok je S_{BET} prekursora 0,1Mg-1,00Ni/PF-A manja za oko 8 % (129 m²/g). Uočljivo je, međutim, da je udeo mezopora u ukupnom udelu mikro i mezopora nešto veći kod prekursora 0,1Mg-1,00Ni/PF-A.

Tabela 4. Teksturalne karakteristike nosača i prekursora

| Uzorak | N ₂ -fizisorpcija | | | He-piknometrija |
|-------------------|---|--|---|--------------------------|
| | V _{mezo} , cm ³ ·g ⁻¹ | V _{mikro} , cm ³ ·g ⁻¹ | S _{BET} , m ² ·g ⁻¹ | ρ, g·cm ⁻³ |
| PF | 0,015 | 0,002 | 6,0 | 2,23 |
| PF-B | 0,011 | 0,002 | 5,7 | 2,13 |
| PF-A | 0,038 | 0,001 | 2,2 | 2,40 |
| 0,1Mg-1,00Ni/PF | 0,130 | 0,053 | 140 | 2,45 |
| 0,1Mg-1,00Ni/PF-B | 0,115 | 0,048 | 140 | 2,26 |
| 0,1Mg-1,00Ni/PF-A | 0,113 | 0,047 | 129 | 2,70 |

Stvarne gustine nosača određene He-piknometrijom se međusobno razlikuju. Ovo je direktna posledica njihovog različitog tretmana, a manja gustina kod nosača PF-B, kao i veća gustina nosača PF-A u poređenju sa nosačem PF, potiče od različitog sadržaja SiO₂.

3.1.6. Živina porozimetrija

Rezultati dobijeni živinom porozimetrijom su dati u Tabeli 5. Zbog velike vrednosti utisnute zapremine žive tokom prvog merenja porozimetrije (V_{tot-R1}), za nosače i prekursore, vršeno je i drugo merenje odmah nakon prvog, u cilju utvrđivanja porekla ovih velikih vrednosti.

Tabela 5. Rezultati Hg-porozimetrije nosača i prekursora

| Uzorak | V _{tot-R1} , cm ³ ·g ⁻¹ | V _{tot-R2} , cm ³ ·g ⁻¹ | D _{med} , μm |
|-------------------|---|---|--------------------------|
| PF | 2,56 | 2,13 | 5,50 |
| PF-B | 2,56 | 1,49 | 5,21 |
| PF-A | 2,16 | 1,72 | 4,72 |
| 0,1Mg-1,00Ni/PF | 1,86 | 0,06 | 4,11 |
| 0,1Mg-1,00Ni/PF-B | 1,17 | 0,18 | 2,64 |
| 0,1Mg-1,00Ni/PF-A | 1,71 | 0,11 | 3,98 |

Prikazani rezultati pokazuju značajne razlike između utvrđenih teksturalnih parametara između nosača i prekursora.

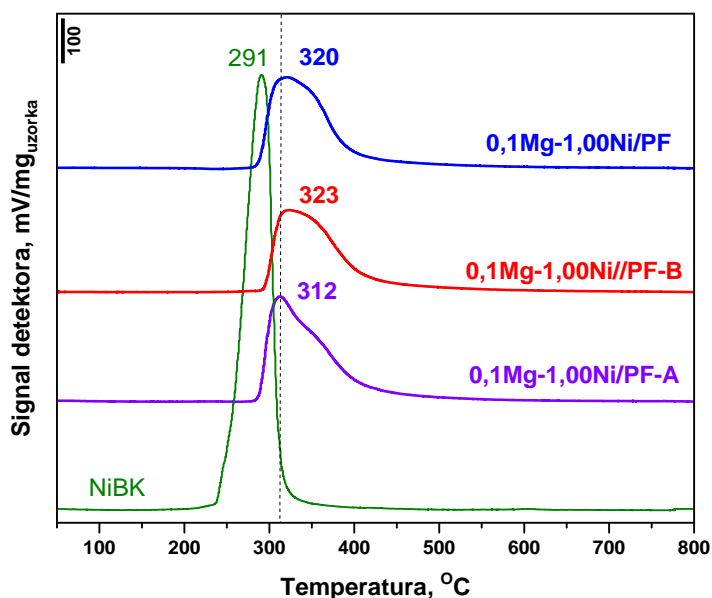
Velika vrednost ukupne specifične zapremine utisnute žive za uzorke nosača prvog (V_{tot-R1}) i drugog (V_{tot-R2}) merenja potvrđuju njihovu veliku poroznost. Ovaj rezultat naizgled je u suprotnosti sa rezultatima merenja N₂ fizisorpcije. Treba, međutim, razumeti da se merenja u Hg-porozimetriji sprovode u neuporedivo širem regionu prečnika pora (147 μm – 3,8 nm) u odnosu na merenja N₂ fizisorpcije (0,5 nm – 50 nm). Zato se sa velikim stepenom izvesnosti može pretpostaviti da je organizacija čestica perlitnih nosača takva da izgrađuju trajni sistem (kvazi)makropora. Naime, kod praškastih uzoraka, u početnoj fazi prvog ciklusa intruzije žive (mali pritisci), živa jednovremeno vrši kompaktizaciju čestica materijala, popunjava međučestični prostor i popunjava najveće makropore, reda stotina i nekoliko desetina mikrometara (ukoliko one postoje). Svi ovi fenomeni registruju se porastom vrednosti utisnute žive. Dalji porast pritiska vodi potpunom ispunjavanju međučestičnog prostora te iznad neke vrednosti, nema registrovanja porasta zapremine utisnute Hg. Dakle, registrovanje porasta signala iznad određene vrednosti intruzionog pritiska tiče se isključivo sistema pora, kompaktizacije i eventualne kompresibilnosti materijala. Na osnovu rezultata SEM mikrografija, postojanje pora submikronskih i nanometarskih dimenzija kod nosača je isključena (prisustvo ovih pora je isključeno i na osnovu rezultata N₂ merenja), a kompresibilnost, koja se najčešće referiše kod Hg-porozimetrijskih merenja polimernih materijala, u literaturi nije zabeležena ni za jedan oblik perlita. Zato je i pretpostavljeno da su lamele, neregularni gradivni

elementi oštih bridova lomljenog perlita identifikovani na SEM mikrofografijama, vrlo česti te da se opiru regularnom pakovanju zadržavajući (kvazi)makroporozni sistem organizacije prostora, čak i pri najvećim intruzionim pritiscima. Maksimum na krivoj raspodele pora pokazuje da Hg zaista ulazi u sistem makropora prečnika oko 5 μm . Treba istaći da jedan deo ukupne utisnute zapremine Hg ipak potiče od pravog međučestičnog prostora. On odgovara razlici između zapremina ukupno utisnute Hg u prvom i drugom intruzionom ciklusu, a njegova numerička vrednost data je u procentima ukupne utisnute zapremine Hg za prvi ciklus merenja.

Nikl bazni karbonat ispunjava (kvazi)makroporozni sistem, čime prestaju uslovi neregularnog pakovanja elemenata lomljenog perlita. Živa koja jednom izvrši kompaktizaciju ostaje trajno u međučestičnom prostoru ili su aglomerati trajno spojeni i zato su vrednosti $V_{\text{tot-R2}}$ neuporedivo manje kod prekursora. Prava poroznost posledica je poroznosti faze na površini prekursora i određena je iz $V_{\text{tot-R2}}$.

3.1.7. Temperaturno programirana redukcija

Reducibilnost prekursora je ispitivana TPR merenjima, a rezultati su, u formi TPR profila, prikazani na slici 23. Profili sva tri prekursora slični su po obliku, zauzimaju oblast od 280 $^{\circ}\text{C}$ do 430 $^{\circ}\text{C}$ i asimetrični su, što ukazuje na nešto otežanu redukciju na temperaturama većim od 320 $^{\circ}\text{C}$. Pored profila prekursora, na slici 23 nalazi se i TPR profil NiBK. On je vrlo uzak, gotovo simetričan i zauzima oblast od 220 $^{\circ}\text{C}$ do 310 $^{\circ}\text{C}$, sa maksimumom na oko 291 $^{\circ}\text{C}$. Poređenjem TPR profila prekursora sa profilom NiBK jasno se može videti odložen početak redukcije prekursora, pomeranje pozicije maksimuma ka višim temperaturama za oko 30 $^{\circ}\text{C}$ kao i pomeranje završetka redukcije. Odsustvo TPR signala za sve prekursore nakon 430 $^{\circ}\text{C}$ ukazuje da su sve Ni^{2+} vrste redukovane do ove temperature. Otežana redukcija prekursora ukazuje na moguću interakciju Ni^{2+} vrsta sa perlitnim nosačem u prekursoru, kao što je u sistemu Ni^{2+} /silika gel već pokazano od strane brojnih autora [119].



Slika 23. TPR profili prekursora katalizatora i nikl baznog karbonata

Iako potpuna redukcija Ni^{2+} vrsta prisutnih u prekursoru do 430 $^{\circ}\text{C}$ predstavlja ispunjenje potrebnog uslova za dobijanje aktivnog katalizatora, ovo nije i dovoljan uslov za njegovu realizaciju. Veliki sadržaj Ni^0 , posebno u uslovima velike koncentracije Ni^{2+} faze korišćene u

sintezi prekursora, može uzrokovati rast nikl kristalita srastanjem smanjujući broj aktivnih centara, što vodi ka ukupnom padu aktivnosti katalizatora.

3.1.8. Hemisorpcija vodonika

Određivanje veličine kristalita Ni^0 u redukovanom prekursoru, vršeno je merenjem H_2 hemisorpcije, a rezultati su dati u tabeli 6, zajedno sa teksturalnim karakteristikama redukovanih prekursora (redukovanih na temperaturi od 430 °C). Stepem disperznosti nikla ne prelazi 8,2 % (0,1Mg-1,00Ni/PF-B-red). Istovremeno veličina kristalita Ni^0 izračunata primenom sfernog modela nije veća od 15,8 nm (0,1Mg-1,00Ni/PF-N-red).

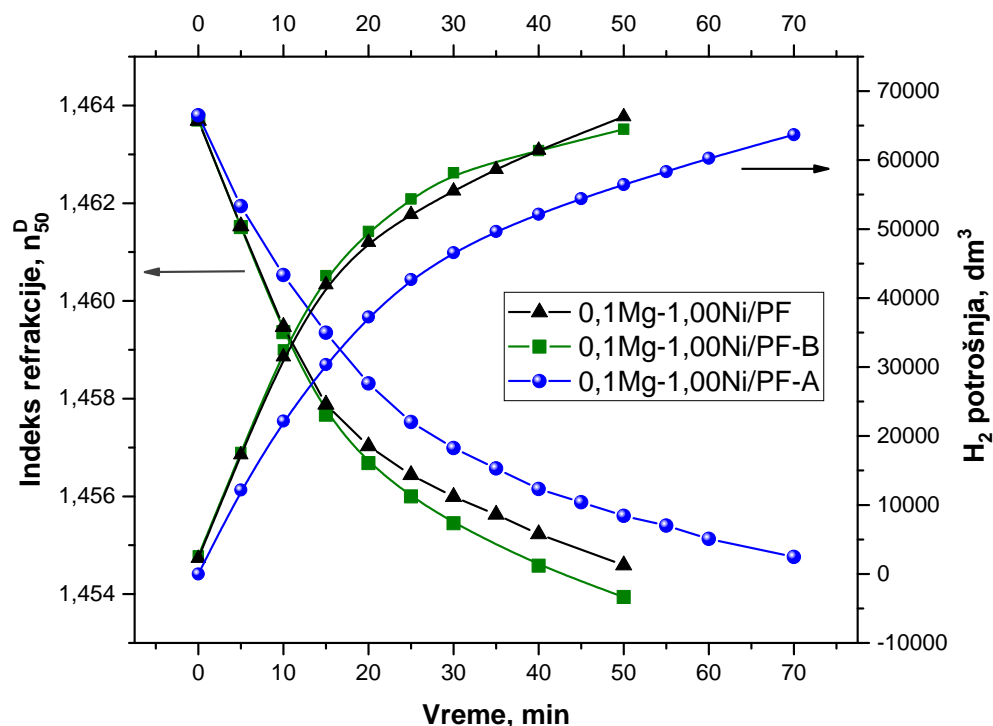
Tabela 6. Teksturalne osobine redukovanih prekursora i H_2 -hemisorpcija

| Uzorak | N_2 -fizisorpcija | | | H_2 -hemisorpcija | | |
|-----------------------|---|--|---|----------------------------|-------------------------|--|
| | V_{mezo} , cm^3g^{-1} | V_{mikro} , cm^3g^{-1} | S_{BET} , m^2g^{-1} | Disperznost, % | d_{Ni} , nm | S_{spNi} , $\text{m}^2_{\text{Ni}}\text{g}^{-1}_{\text{Ni}}$ |
| 0,1Mg-1,00Ni/PF-red | 0,063 | 0,012 | 42,8 | 6,4 | 15,8 | 42,6 |
| 0,1Mg-1,00Ni/PF-B-red | 0,110 | 0,024 | 72,0 | 8,2 | 12,3 | 54,7 |
| 0,1Mg-1,00Ni/PF-A-red | 0,089 | 0,021 | 62,7 | 7,6 | 13,2 | 51,0 |

Postoji interakcija nikla sa nosačem i reducibilnost je upravo zbog toga otežana, mada se ne mogu isključiti i izvesna difuziona ograničenja usled strukture i teksture prekursora. Poređenjem specifične površine redukovanih prekursora (dobijene merenjem fizisorpcijom azota na -196 °C), sa vrednošću površine aktivne faze nikla (dobijene merenjem hemisorpcije vodonika na 35 °C) vidi se da je udeo površine nikl faze u ukupnoj površini najveći kod uzoraka 0,1Mg-1,00Ni/PF-red (99,5 %), a nešto manji za 0,1Mg-1,00Ni/PF-A-red (81,3 %) i 0,1Mg-1,00Ni/PF-B-red (76,0 %). Rezultati pokazuju da je bez obzira na disperznost Ni^0 , spoljašnjost redukovanog prekursora potpuno prekrivena Ni^0 fazom. Drugim rečima, doprinos Ni faze ukupnoj površini redukovanog prekursora je odlučujući, pa velika izloženost Ni^0 faze može biti odlučujući faktor u ostvarivanju njihove značajne aktivnosti tokom katalitičkih testova.

3.1.9. Katalitički testovi

Vrednost indeksa refrakcije početnog ulja i utrošene zapremine vodonika u funkciji vremena hidrogenizacije suncokretovog ulja za sva tri katalizatora (0,1Mg-1,00Ni/PF-kat, 0,1Mg-1,00Ni/PF-A-kat i 0,1Mg-1,00Ni/PF-B-kat) su prikazani na slici 24. Može se videti da napredovanjem procesa hidrogenizacije vrednost indeksa refrakcije opada, uz povećanje potrošnje vodonika do krajnje vrednosti od 1,45359 kojoj odgovara potrošnja vodonika od ≈ 69 L u 50 min reakcije za katalizatore 0,1Mg-1,00Ni/PF-kat i 0,1Mg-1,00Ni/PF-B-kat i 70 min za katalizator 0,1Mg-1,00Ni/PF-A-kat. Ostvarena potrošnja vodonika pri zadatim reakcionim uslovima ($T = 160$ °C, $P = 0,2$ MPa i $m_{\text{Ni}}/\text{ulje} = 0,06$ %), pokazuje značajno visoku aktivnost 0,1Mg-1,00Ni/PF-kat i 0,1Mg-1,00Ni/PF-B-kat, a umerenu aktivnost katalizatora 0,1Mg-1,00Ni/PF-A-kat. Rezultati gasnrohromatografske analize početnog i parcijalno hidrogenizovanog suncokretovog ulja nakon 50 min hidrogenizacije potvrđuje ove nalaze (tabela 7).



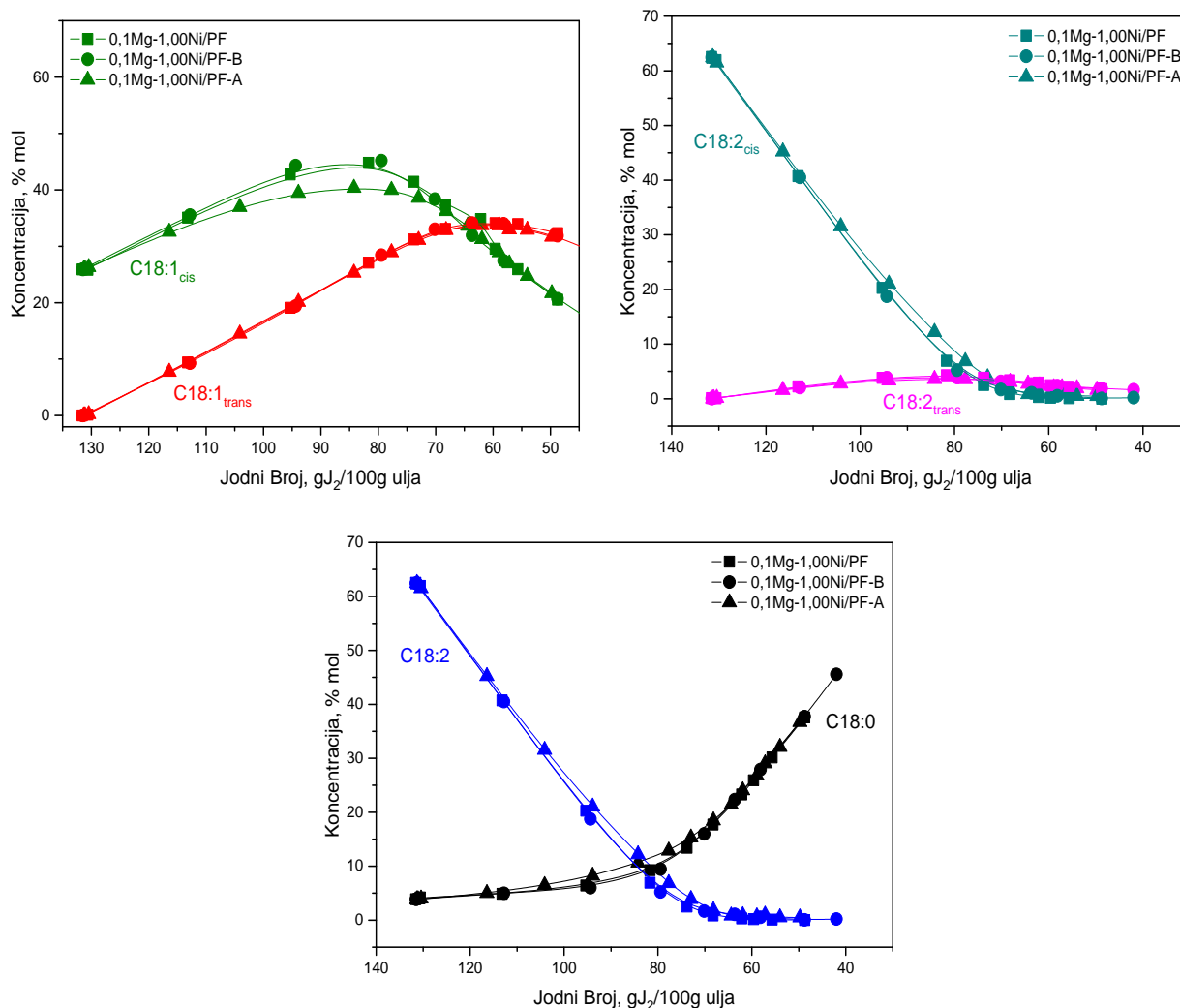
Slika 24. Promena indeksa refrakcije i potrošnje vodoniaka u funkciji vremena

Tabela 7. Sastav početnog i parcijalno hidrogenovanog ulja (PHU) i odgovarajuće vrednosti jodnog broja (JB)

| Uzorak | Vreme, min | C-16:0 | C-18:0 | C-18:1 | C-18:2 | JB |
|-------------------------|------------|----------|--------|--------|--------|----------------------------|
| | | molski % | | | | gJ ₂ /100g ulja |
| Početno ulje | 0 | 7,3 | 3,9 | 26,0 | 62,5 | 131,5 |
| PHU (0,1Mg-1,00Ni/PF) | 50 | 7,5 | 37,6 | 52,9 | 1,8 | 48,7 |
| PHU (0,1Mg-1,00Ni/PF-B) | 50 | 7,3 | 45,6 | 45,0 | 1,9 | 42,0 |
| PHU (0,1Mg-1,00Ni/PF-A) | 50 | 7,6 | 26,8 | 62,6 | 2,8 | 58,9 |

Rezultati GC analize sastava početnog i parcijalno hidrogenizovanog ulja nakon 50 minuta hidrogenizacije dati su u tabeli 7. Pored sadržaja masnih kiselina čiji sadržaj prevazilazi 0,5 molskih procenata, data je i vrednost jodnog broja (JB) dobijena postupkom prikazanom u radu [21].

Vidi se da je najzastupljenija masna kiselina (C18:2) prisutna u početnom ulju gotovo kompletno hidrogenizovana što vodi višestrukome porastu sadržaja C18:1 i C18:0. Kod C18:1 redosled je 0,1Mg-1,00Ni/PF-A > 0,1Mg-1,00Ni/PF > 0,1Mg-1,00Ni/PF-B, a kod C18:0 je upravo obrnut 0,1Mg-1,00Ni/PF-B > 0,1Mg-1,00Ni/PF > 0,1Mg-1,00Ni/PF-A.



Slika 25. Promena koncentracija masnih kiselina u funkciji jodnog broja tokom hidrogenizacije suncokretovog ulja za katalizatore 0,1Mg-1,00Ni/PF-kat, 0,1Mg-1,00Ni/PF-B-kat i 0,1Mg-1,00Ni/PF-A-kat

Promena sadržaja masnih kiselina u funkciji vrednosti jodnog broja je prikazana na slici 25. Katalizatori ne pokazuju razliku u selektivnosti prema različitim izomerima masnih kiselina, ali možemo uočiti razliku u njihovoj aktivnosti. Aktivnosti katalizatora u reakciji hidrogenizacije opada prema sledećem redosledu: 0,1Mg-1,00Ni/PF-B-kat \approx 0,1Mg-1,00Ni/PF-kat > 0,1Mg-1,00Ni/PF-A-kat. Katalizator 0,1Mg-1,00Ni/PF-A-kat pokazuje već manju aktivnost, ali iako je disperznost veća od 0,1Mg-1,00Ni/PF-kat, njegova specifična površina je manja, pa je slučaj da tekstura prekursora utiče na aktivnost katalizatora. Na osnovu prethodnih rezultata se zaključuje da je i dostupnost aktivnim centrima manja, pa time direktno utiče na aktivnost procesa hidrogenizacije.

Na osnovu svega prikazanog, pokazano je da se primenjenim precipitaciono-depozicionom postupkom može izvršiti uspešno deponovanje niklenih vrsta na perlitnom nosaču. Takođe, primenjenim postupak omogućava dobijanje predefinisano molaskog odnosa Ni/Mg i Ni/SiO₂ u prekursorima uz potpuno taloženje Ni i Mg. Sadržaj nikla u različitim prekursorima nije isti, a to je posledica različitog sadržaja konstituenata (pre svega SiO₂) prisutnih u nosačima pre i nakon modifikacije. Takođe, ustanovljeno je da pripremljeni prekursori pokazuju slične teksturalne i strukturne osobine sa razlikama u dimenzijama kristalita metalnog nikla na površini redukovano prekursora koje ne prelaze 28 %.

3.2. Prekursori sa različitim sadržajem nikla – karakterizacija

Slična struktura i karakteristike svih redukovanih prekursora, nezavisno od metode predtretmana nosača, pretpostavlja približno slična aktivnost katalizatora dobijenih iz različitih prekursora. Zato je ekonomska i ekološka prednost upotrebe vode opredelila da se u daljem toku eksperimenata koristi perlit pripremljen isključivo na ovaj način.

Za ispitivanje uticaja različitog sadržaja nikla u katalizatorima, izabrano je pet različitih molskih odnosa $n_{Ni}:n_{SiO_2}$, a rezultati karakterizacija ove serije uopšteno označeni 0,1Mg-yNi/PF dati su u daljem tekstu. U svim sintezama korišćen je i jedinstveni molski odnos $n_{Mg}:n_{Ni} = 0,1$. Takođe za potrebe analize rezultata sintetisan je nikel bazni karbonat bez nosača koji takođe sadrži isti molski odnos Mg prema Ni.

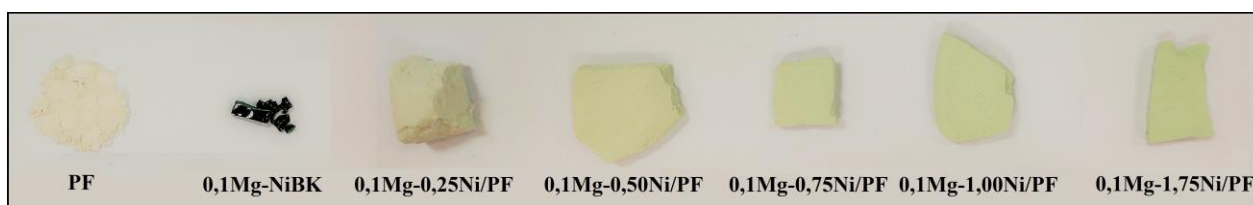
3.2.1. Hemijska analiza

Hemijski sastav sintetizovanih prekursora je prikazan u tabeli 8.

Tabela 8. Određene koncentracije Ni, dobijeni molski odnosi i gustine serije prekursora 0,1Mg-yNi/PF

| Seriya | Uzorak | Ni, % | Mg, % | n_{Ni}/n_{SiO_2} odnos | n_{Mg}/n_{Ni} odnos | Gustina, g/cm ³ |
|--------------|-----------------|----------|----------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | PF | 0,00 | 0,06 | 0 | - | 2,23 |
| | 0,1Mg-NiBK | 51,64 | 2,14 | - | 0,100 | 3,62 |
| | 0,1Mg-0,25Ni/PF | 13,64 | 0,56 | 0,25 | 0,099 | 2,72 |
| | 0,1Mg-0,50Ni/PF | 21,57 | 0,90 | 0,50 | 0,101 | 2,86 |
| 0,1Mg-yNi/PF | 0,1Mg-0,75Ni/PF | 26,75 | 1,11 | 0,75 | 0,100 | 2,92 |
| | 0,1Mg-1,00Ni/PF | 30,21 | 1,25 | 1,00 | 0,100 | 3,00 |
| | 0,1Mg-1,75Ni/PF | 35,98 | 1,49 | 1,75 | 0,100 | 3,07 |

Sinteza prekursora je usledila promeni u boji materijala od svetlo sive (nosač), a sa porastom koncentracije nikla, od svetlo do tamno zelenog prekursora katalizatora (Slika 26).

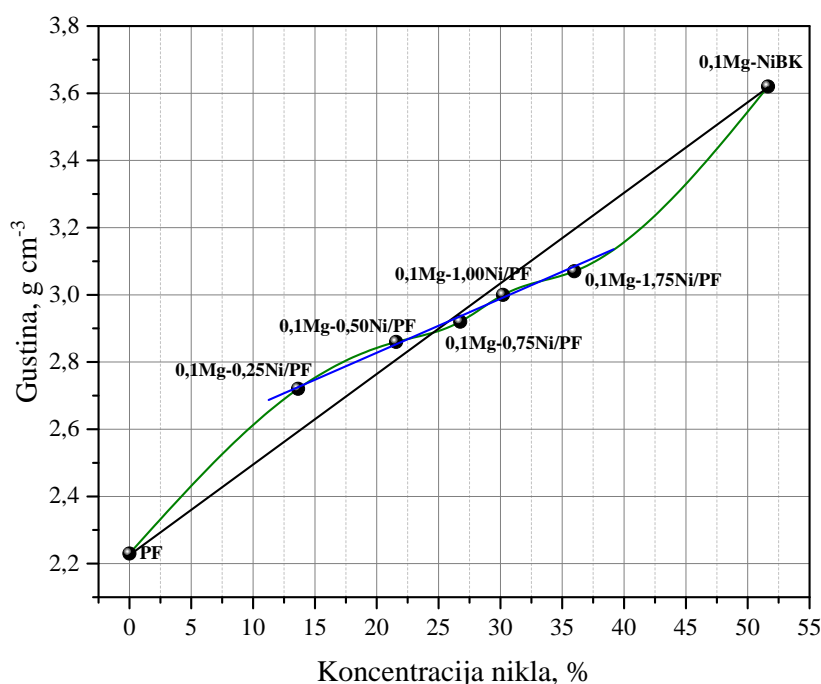


Slika 26. Perlit (PF), Mg-Ni bazni karbonat (0,1Mg-NiBK) i pet prekursora serije 0,1Mg-yNi/PF

Prema hemijskom sastavu prekursora prikazanom u tabeli 8, primenjenim postupkom sinteze ostvarena je kvantitativna koprecipitacija Mg i Ni. Dobijeni rezultat je u saglasnosti sa rezultatima koje pokazuju Packter i Uppaladinni [167], u nešto različitim uslovima, bez nosača, da primenjenim postupkom sinteze dolazi do kvantitativnog precipitovanja Mg i Ni.

Izvesno je da je promena stvarne gustine prekursora direktna posledica porasta sadržaja niklenih vrsta nastalih i deponovanih na nosaču tokom sinteze. Gustine prekursora gotovo linearno rastu sa porastom koncentracije nikla, što se vidi na segmentu grafika za koncentracije Ni od 13,6 % do 36 %. Ipak, odstupanje gustine nosača, kao i gustine 0,1Mg-NiBK od linearnosti gustine u funkciji koncentracije nikla ukazuje da postoji slaba interakcija nikel vrsta sa nosačem iz razloga što se na početku pojavljuje nagli skok gustine prema nikel karbonatu jer je najverovatnije jedan deo od nikel hidroksida uspostavio vezu sa površinskim -OH grupama SiO₂ u perlitnom nosaču. Iako ona

nije velika, ne može se isključiti mogućnost različite strukture prekursora sa manjim i većim sadržajem nikla (Slika 27), posebno kada se uzmu u obzir rezultati inicijalnih nalaza DR Ulj-Vid merenja (slika 20). Treba imati u vidu moguću prisutnost molekula vode u lamelama strukture niklenog prekursora, koje dodatno utiče na izmenu vrednosti određivanja gustine.

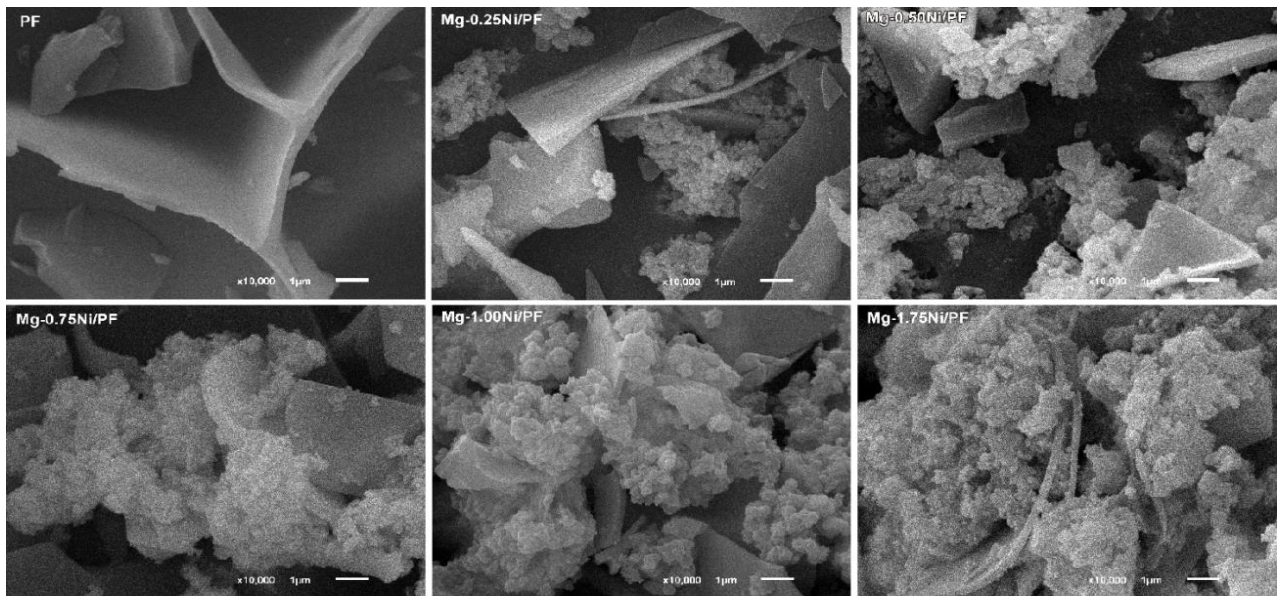


Slika 27. Vrednosti stvarne gustine prekursora serije 0,1Mg-yNi/PF, nosača (PF) i magnezijum nikla baznog karbonata (0,1Mg-NiBK)

3.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Mikrografije lomljenog perlita (PF) i sintetizovanih prekursora su date na Slici 28. Kao što je rečeno u prethodnom poglavlju, perlit (PF) ima lamelarnu (slojevit) strukturu. Zrno ekspaniranog perlita ima strukturu pčelinjeg saća [168], a čestice ekspaniranog lomljenog perlita, zapravo su ostaci ove strukture, lako su prepoznatljive na mikrografiji PF (slika 28) i slične su onima prikazanim u literaturi [169,170].

Na slici 28 su prikazane i mikrografije prekursora dobijenih sintezama sa različitim molskim odnosom Ni/SiO₂ (0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,75). Na svim mikrografijama prekursora, lamelarni delovi ekspaniranog perlita prepokriveni su, manje ili više, Ni-Mg vrstama nastalim tokom sinteze. Primenjeni postupak sinteze rezultira formiranjem sličnih morfoloških oblika za čitav opseg molskih odnosa Ni/SiO₂.



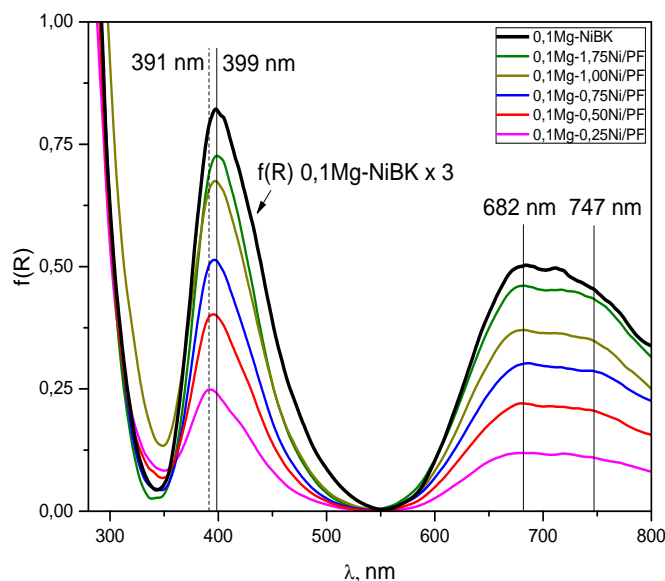
Slika 28. SEM mikrografije nosača i prekursora sa različitim sadržajem nikla (uvećanje 10 000x)

Pokrivenost perlitnog nosača Ni-Mg aglomeratima prati porast sadržaja nikla u prekursoru. Na svim mikrografijama prekursora, uočljive su slične submikronske strukture deponovane vrste (dimenzija oko 200 nm), koja izgrađuje aglomerate čije dimenzije rastu sa porastom sadržaja deponovane faze u opsegu od nekoliko do desetak mikrometara. Pored submikronskih struktura evidentno je i postojanje manjih izgrađivačkih jedinica čije dimenzije za primenjeno uvećanje (10000x) nije moguće odraditi, ali njihovo postojanje, kao i postojanje međučestičnog prostora upućuje na bogatu teksturu ovih prekursora.

3.2.3. Difuziono refleksiona ULj-Vid spektroskopija

Difuziono refleksiona ULj-Vid spektroskopija je korišćena u cilju utvrđivanja strukturnih osobina prekursora. Na slici 29 pored spektara prekursora dat je i spektar MgNi-baznog karbonata bez nosača (0,1Mg-NiBK) čiji je intenzitet umanjen 3 puta. Umanjenje intenziteta izvršeno je radi lakšeg poređenja položaja maksimuma svih spektara. U svim spektrima postoje dve trake, prethodno identifikovane prilikom opisa prekursora u poglavlju 3.1.3. Postojanje ovih traka dovedeno je u vezu sa oktaedarskom koordinacijom Ni^{2+} jona [160,171,172,173,174].

Poznato je da se pored absorpcionih traka dozvoljenih spin-orbitalnih prelaza, u spektru može pojaviti i absorpciona traka, slabog intenziteta, spin-zabranjenog prelaza (triplet-singlet): ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g(F)$ [173]. Upravo pojava blage distorzije signala pseudoabsorbance u regionu 682 i 747 nm upućuje na postojanje i ovog prelaza [164].



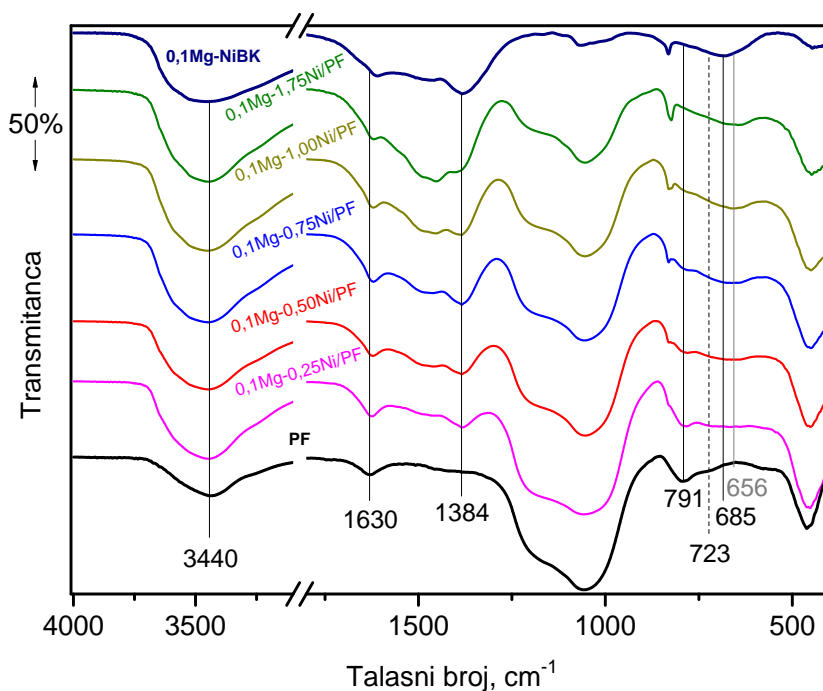
Slika 29. DR Ulj-Vid spektri prekursora različitog sadržaja nikla

Pored utvrđivanja oktaedarske koordinacije Ni^{2+} jona, moguća bitna informacija analize DR Ulj-Vid spektara prekursora tiče se identifikacije moguće izmene sastava ligandne strukture koja se uvek registruje kao pomeraj maksimuma u absorpcionom spektru kao posledica izmene energije prelaza ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ [171,173]. U spektrima prekursora smanjenjem koncentracije nikla (molski odnos $\text{Ni}/\text{SiO}_2 < 1,00$), u poređenju sa spektrom 0,1Mg-NiBK, maksimum na poziciji 399 nm se hipsohromno pomera sve do 391 nm. Pomeranje je posledica supstitucije jednog ili više molekula H_2O ili anjona CO_3^{2-} i OH^- silanolnom grupom, tj. vezivanja Ni^{2+} faze za silikatnu strukturu [172]. Opaženi pomeraj na slici 30 direktni je dokaz postojanja interakcije nikl vrsta sa perlitnim nosačem, što je neophodan uslov održive sinteze ma kog katalizatora, čijim se ostvarivanjem predupređuje moguće ispiranje aktivne komponente sa faza nosača tokom realizacije katalitičkog procesa.

3.2.4. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri uzoraka PF, 0,1Mg-NiBK i svih sintetisanih prekursora serije 0,1Mg-yNi/PF su predstavljeni na slici 30.

Infracrveni spektar je prikazan u dva spektralna regiona, od 4000 cm^{-1} do 3100 cm^{-1} i od 1800 cm^{-1} do 400 cm^{-1} . Radi poređenja spektara, prikazan je spektar perlita, a trake su asignirane u prethodnom poglavlju 3.1.4.



Slika 30. FTIR spektri prekursora katalizatora sa različitim sadržajem nikla

Spektar nikel baznog karbonata (0,1Mg-NiBK) poseduje tipične trake karbonatnog anjona sa minimumima na oko 1452, 1384 i 827 cm^{-1} [119].

Dobro izražene trake na 1452 cm^{-1} i 1384 cm^{-1} u IC spektru svih prekursora su pripisane prisustvu dodatne karbonatne faze čije prisustvo je opaženo na SEM mikrografijama u formi aglomerata na površini nosača. Kod svih spektara prekursora, široka asimetrična traka ispod 3700 cm^{-1} sa minimumom na oko 3440 cm^{-1} se pripisuje istežućoj vibraciji vodonično vezanih -OH grupa. Dodatno prisustvo trake na 1630 cm^{-1} potvrđuje prisustvo fizisorbovanih molekula H_2O na površini prekursora [119,174].

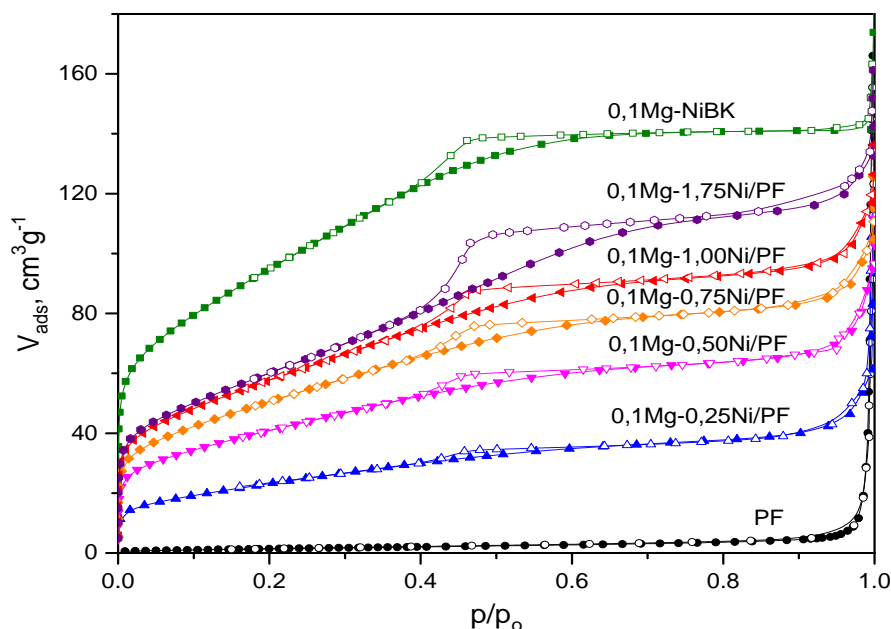
Najočiglednija razlika u IC spektru prekursora je smanjenje intenziteta trake Si-O-R istežuće vibracije sa povećanjem sadržaja nikel-magnezijum vrsta. U isto vreme, trake koje potiču od karbonatnih vrsta postaju intenzivnije. Promena intenziteta traka u regionu malih talasnih dužina kod sintetisanih prekursora je u direktnoj korelaciji sa količinom nastalih Ni^{2+} vrsta na površini nosača. U spektru 0,1Mg-NiBK, široka asimetrična traka na 685 cm^{-1} je prisutna i u spektrima prekursora, mada nešto pomerena prema manjim talasnim brojevima sa minimumom na oko 656 cm^{-1} . Iako je ova traka široka i slabog intenziteta, njen pomeraj ukazuje na interakciju nikel vrsta sa nosačem (na osnovu poređenja sa trakom 0,1Mg-NiBK), i najverovatnije potiče od Ni-O-Si vibracija [175]. Ako je ova pretpostavka tačna, ovaj tip interakcije sa nosačem bi morao da ima uticaj na izmenu redukcionih osobina prekursora, što će biti analizirano dalje u tekstu.

3.2.5. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Na slici 31 prikazane su adsorpciono-desorpcione izoterme N_2 određene na 77 K za sve prekursore serije 0,1Mg-yNi/PF, a odgovarajući izračunati teksturalni parametri su dati u tabeli 9. Iako je neporozna priroda PF nosača već utvrđena na osnovu N_2 fizisorpcionih merenja (poglavlje 4.1.5.), ovde je, na istoj slici 31, prikazana i izoterma PF nosača, u cilju poređenja sa izotermama prekursora i 0,1Mg-NiBK.

Izoterma nikel baznog karbonata (0,1Mg-NiBK) može se klasifikovati kao tip Ib, koji je prema IUPAC nomenklaturi karakteristična za mikroporozne materijale, sa određenim elementima

tipa IV, tipična za mezoporozne materijale [62]. Oštar vertikalni porast adsorbovane zapremine u oblasti malih relativnih pritiska potvrđuje sistem mikropora (širina pora ≤ 2 nm), dok dugačak prelazni region karakteriše konstantan porast adsorbovane zapremine sa krajem u mezoporoznom regionu ($p/p_0 \approx 0,6$) potvrđuje postojanje mezopora, prečnika ne većih od 6 nm. Upravo su velika vrednost specifične površine (gotovo $350 \text{ m}^2/\text{g}$) i doprinos malih mezopora mikroporoznom sistemu glavne teksturalne osobenosti ovog materijala.



Slika 31. Adsorpciono-desorpcione izoterme prekursora sa različitim sadržajem nikla

Izoterme prekursora značajno se razlikuju kako od izoterme nosača tako i od izoterme $0,1\text{Mg-NiBK}$. Sve izoterme prekursora se mogu klasifikovati u tip Ib sa histerezisnom petljom H3, koja je karakteristična za agregate neregularno raspoređenih pločastih čestica i pora oblika prskotina [62], a to je doprinos Ni^{2+} vrsta formiranih tokom sinteze deponovanih na nosaču. Ova tvrdnja proizilazi iz konstantnog porasta ukupne zapremine pora (Slika 31) i gotovo linearnog porasta S_{BET} (tabela 9) u funkciji promene koncentracije nikla u prekursorima ove serije. Zapremina mezopora se takođe menja kao funkcija sadržaja nikla. Sve navedene veličine imaju maksimalne vrednosti za prekursor sa najvećim sadržajem nikla ($0,1\text{Mg-1,75Ni/PF}$).

Tabela 9: Teksturalni parametri prekursora serije $0,1\text{Mg-yNi/PF}$ na osnovu merenja fizisorpcije N_2

| Uzorak | $V_{\text{uk}}^a, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{mikro}}^b, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{mezo}}^c, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $S_{\text{BET}}^d, \text{m}^2/\text{g}$ | C_{BET} | Ni, % |
|------------------------|--|---|--|---|------------------|-------|
| 0,1Mg-0,25Ni/PF | 0,080 | 0,028 | 0,054 | 86 | 64 | 13,64 |
| 0,1Mg-0,50Ni/PF | 0,121 | 0,051 | 0,082 | 149 | 87 | 21,57 |
| 0,1Mg-0,75Ni/PF | 0,146 | 0,063 | 0,103 | 186 | 74 | 26,75 |
| 0,1Mg-1,00Ni/PF | 0,167 | 0,071 | 0,121 | 210 | 82 | 30,21 |
| 0,1Mg-1,75Ni/PF | 0,195 | 0,073 | 0,154 | 221 | 70 | 35,98 |
| 0,1Mg-NiBK | 0,218 | 0,115 | 0,132 | 347 | 78 | 51,64 |
| PF | 0,019 | 0,002 | 0,015 | 6 | 18 | 0 |

^a Ukupna zapremina pora prema Gurvich-u na $p/p_0 = 0,98$

^b Zapremina mikropora prema metodu Dubinin i Raduskevich

^c Zapremina mezopora prema metodu Dollimore i Heal

^d Specifična površina izračunata prema metodi Brunauer–Emmett–Teller

3.2.6. Živina porozimetrija

Postupak živine porozimetrije ograničene intruzionim pritiskom od 200 MPa, koji je primenjen za potrebe karakterizacije uzoraka u izradi ove disertacije, omogućava određivanje sadržaja i raspodele pora prečnika u širokom opsegu od 14,7 μm do 7,5 nm.

Tabela 10. Teksturalni parametri prekursora serije 0,1Mg-yNi/PF - Hg porozimetrijska merenja

| Oznaka uzorka | $V_{\text{tot-Hg}}$, cm^3/g | | SSA_{Hg} , m^2/g | | $\rho_{\text{Hg-pik}}$, g/cm^3 | | $\rho_{\text{Hg-por}}$, g/cm^3 | P_{Hg} , % | | $d_{4v/s}$, μm | |
|----------------|--|-----------------|---|-----|---|-------|---|-------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| | R1 ¹ | R2 ² | R1 | R2 | R1 | R2 | | R1 | R2 | R1 | R2 |
| 0,1Mg0,25Ni/PF | 2,208 | 0,114 | 10,3 | 1,6 | 0,277 | 0,659 | 0,714 | 61,17 | 7,55 | 0,859 | 0,285 |
| 0,1Mg0,50Ni/PF | 2,128 | 0,140 | 10,9 | 1,6 | 0,321 | 0,890 | 1,017 | 68,41 | 12,50 | 0,780 | 0,353 |
| 0,1Mg0,75Ni/PF | 1,570 | 0,179 | 9,3 | 4,6 | 0,420 | 1,011 | 1,235 | 65,97 | 18,14 | 0,673 | 0,157 |
| 0,1Mg1,00Ni/PF | 1,330 | 0,126 | 11,0 | 4,5 | 0,472 | 1,092 | 1,267 | 62,74 | 13,81 | 0,485 | 0,113 |
| 0,1Mg1,75Ni/PF | 0,844 | 0,443 | 9,0 | 5,8 | 0,703 | 0,978 | 1,728 | 59,32 | 43,38 | 0,374 | 0,305 |
| 0,1Mg-NiBK | 0,007 | 0,004 | 1,8 | 0,4 | 1,966 | 1,976 | 1,994 | 1,40 | 0,88 | 0,016 | 0,049 |
| | $\Delta V_{\text{tot-Hg}}$, cm^3/g | | ΔSSA_{Hg} , m^2/g | | $\Delta \rho_{\text{Hg-pik}}$, g/cm^3 | | $\Delta \rho_{\text{Hg-por}}$, g/cm^3 | ΔP_{Hg} , % | | $\Delta d_{4v/s}$, μm | |
| | R1 | R2 | R1 | R2 | R1 | R2 | | R1 | R2 | R1 | R2 |
| 0,1Mg0,25Ni/PF | 2,094 | | 8,7 | | -0,382 | | 0,714 | 53,62 | | 0,574 | |
| 0,1Mg0,50Ni/PF | 1,988 | | 9,3 | | -0,569 | | 1,017 | 55,91 | | 0,426 | |
| 0,1Mg0,75Ni/PF | 1,391 | | 4,7 | | -0,591 | | 1,235 | 47,83 | | 0,516 | |
| 0,1Mg1,00Ni/PF | 1,203 | | 6,5 | | -0,620 | | 1,267 | 48,93 | | 0,372 | |
| 0,1Mg1,75Ni/PF | 0,401 | | 3,2 | | -0,275 | | 1,728 | 15,94 | | 0,069 | |
| 0,1Mg-NiBK | 0,003 | | 1,4 | | -0,010 | | 1,994 | 0,52 | | -0,032 | |

*Gustina određena Arhimedovim postupkom upotrebom piknometra i žive kao radnog fluida.

NAPOMENA: U svakodnevnoj upotrebi ovaj pojam se često skraćuje na „gustina” (što strogo znači masa po jedinici zapremine)[176].

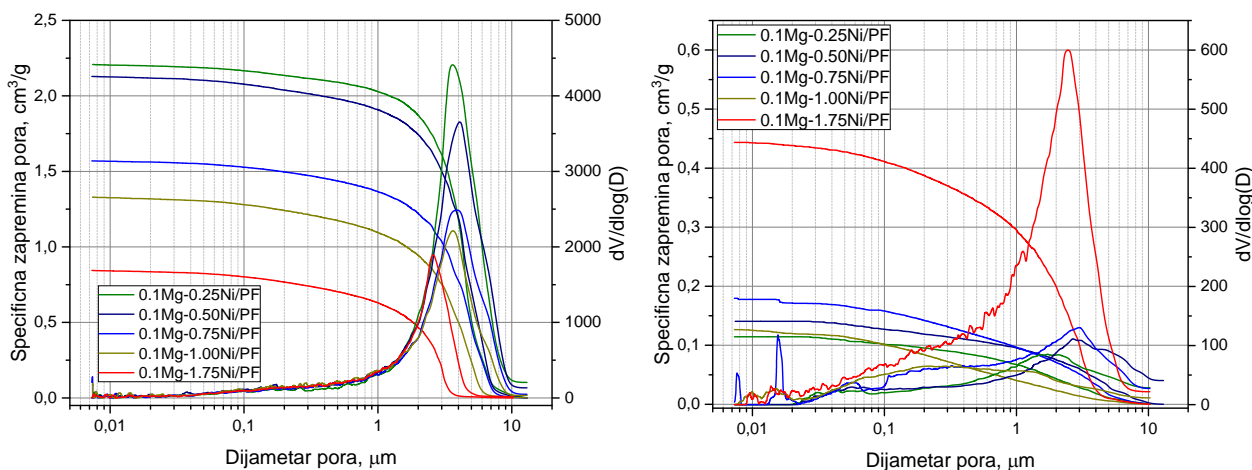
¹Prvo merenje tehnikom živine porozimetrije.

²Merenje urađeno nakon prvog merenja tehnikom živine porozimetrije.

SSA_{Hg} – specifična površina prekursora određena živinom porozimetrijom

U tabeli 10 su prikazani rezultati izračunati iz merenja živinom porozimetrijom prekursora serije 0,1Mg-yNi/PF kao i uzorka 0,1Mg-NiBK. Tabela sadrži vrednosti izmerenih i izračunatih veličina za dva uzastopna merenja sprovedena za svaki pojedinačni uzorak. Ovakav pristup karakterizacije relativno se retko primenjuje, ali u slučaju analize praškastih uzoraka, praktično predstavlja jedini način razdvajanja vrednosti međučestične poroznosti i stvarne poroznosti sistema unutrašnjih pora. Naime, u prvom ciklusu merenja (oznaka R1) živa tokom intruzije zauzima međučestični prostor (uz jednovremenu kompaktizaciju uzorka) i ulazi u pore materijala. Tokom procesa ekstruzije prvog ciklusa merenja, živa kompletno izlazi iz pora materijala (ukoliko je oblik pora ne sprečava u tome), a zaostaje u ukupnom međučestičnom prostoru. Posledično u ponovljenom intruzionom ciklusu (oznaka R2) živa ulazi samo u sistem pora koju je napustila u prvom ekstruzionom ciklusu. Vrednost utisnute Hg iz drugog ciklusa merenja odgovara ukupnoj zapremini pora i omogućava određivanje stvarne poroznosti (tzv. poroznost određena Hg porozimetrijom, dok razlika utisnute Hg iz prvog i drugog merenja (oznaka R1-R2), daje informacije o zapremini međučestičnog prostora koja nije nužno svojstvo materijala i može zavistiti i od stohastičkog ishoda punjenja dilatometra (nosača uzorka) praškastim uzorkom. Odmah se uočavaju razlike između prvog i drugog merenja.

Rezultati merenja prekursora sintetisanih sa različitim sadržajem Ni dobijenim živinom porozimetrijom su dati u tabeli 10. Na slici 32 prikazana je specifična zapremina utisnute žive i raspodela pora u funkciji prečnika pora za ispitivane prekursore. Vrednosti maksimuma su između 2 μm i 4 μm .



Slika 32. Specifična zapremina utisnute žive u funkciji prečnika pora (R1-levo; R2-desno)

Za sva merenja uzoraka prekursora primetna je velika razlika u vrednostima V_{tot} za R1 i R2. Nasuprot tome, za uzorak 0,1Mg-NiBK ukupno izmerena utisnuta zapremina Hg je mala za oba ciklusa merenja, pa je i njihova razlika vrlo mala (na granici eksperimentalne greške merenja). Ovako male vrednosti za uzorak 0,1Mg-NiBK upućuje da je uzorak neporozan. Vrednost specifične površine određene primenom cilindričnog modela pora, manje od $2 \text{ m}^2/\text{g}$, samo podupiru ovaj zaključak. Na prvi pogled ovo je u kontradikciji sa rezultatima N_2 fizisorpcionih merenja kojima je ustanovljena značajna specifična površina 0,1Mg-NiBK od oko $350 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ipak, kada se u obzir uzme da je fizisorpcionim merenjima ustanovljeno potpuno odsustvo pora većih od 6 nm, kao i da maksimalni primenjeni intruzioni pritisak limitira donji limit detekcije prečnika pora metode živine porozimetrije koji iznosi 7,5 nm, jasno je da Hg porozimetrijom nije moguće detektovati sistem mikropora i mezopora koje su prisutne u 0,1Mg-NiBK. Ovo upućuje na važnost prilikom tumačenja rezultata teksturalne karakterizacije određenih različitim, a inače komplementarnim, metodama N_2 fizisorpcije i Hg porozimetrije.

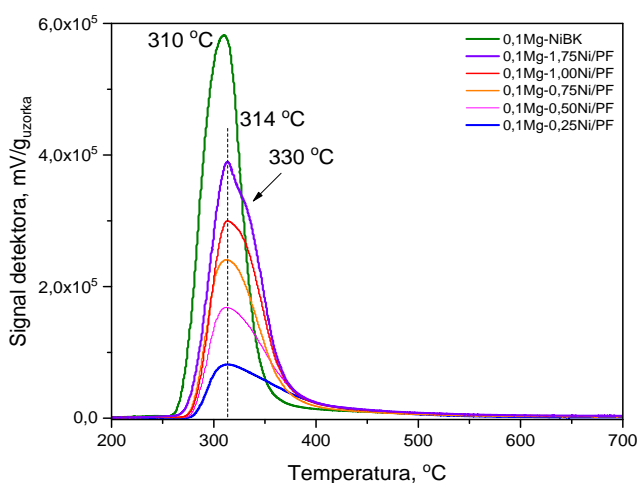
Analizom rezultata merenja prekursora u tabeli 10 očigledno je da se sa porastom koncentracije nikla u prekursorima pri prvom merenju smanjuje ukupna utisnuta zapremina žive i da su vrednosti zapremine vrlo velike zbog velikog međučestičnog prostora ($\Delta V_{\text{tot-Hg}}$), ali se pri drugom merenju ukupna zapremina povećava. Razlika R1 i R2 je posledica velikog međučestičnog prostora za sve prekursore. Porast zapremine u R2 je od izuzetnog značaja jer upućuje na formiranje nove porozne strukture interakcijom nosač-NiBK. $\rho_{\text{Hg-pik}}$ u R1 raste zbog dominantnog pada međučestičnog prostora (sa porastom sadržaja NiBK). U R2 $\rho_{\text{Hg-pik}}$ raste što znači da sa porastom sadržaja NiBK nastaje realni sistem pora, što je vrlo obećavajuće sa stanovišta potencijalne upotrebe. SSA kod R2 nije velika, ali kada se uzme u obzir da sva površina potiče od pora većih od 7,5 nm i da redukcijom može da se poveća sadržaj većih mezopora (mehanizam uklanjanja karbonata), rezultati su ohrabrujući. $D_{4V/S}$ odgovara srednjem prečniku pora koji je veliki i pokazuje da je modelovanje sistema mezopora donekle moguće izborom koncentracije 0,1Mg-NiBK na nosaču.

Pri poređenju samih rezultata merenja između uzorka se mogu primetiti očigledne sličnosti među njima i da zbog prilično velike utisnute zapremine, kao i dijametra pora, da su uzorci makroporozni. Zanimljivo ponašanje se može videti kod uzorka 0,1Mg1,75Ni/PF kod koga je nešto veća zapremina pri drugom merenju, a ovo može da se objasni time da sa porastom koncentracije nikla, stvoreni aglomerati počinjaju da prave sistem makropora i mezopora.

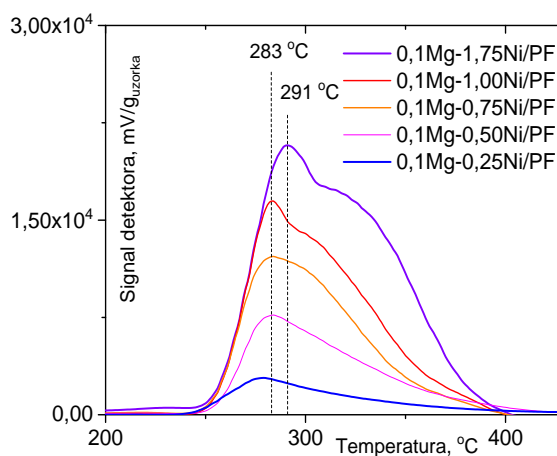
3.2.7. Temperaturno programirana redukcija

Reducibilnost prekursora sa različitim sadržajem nikla i konstantnim molskim odnosom Mg/Ni (serija 0,1Mg-yNi/PF), je ispitivana TPR tehnikom, a rezultati su prikazani na slici 33.

Reducibilnost prekursora je ispitivana u temperaturskom intervalu od 50 do 900 °C, a TPR profili su prikazani za region od 200 °C do 700 °C, jer van ovog regiona nema merljivih TPR signala. Reducibilnost 0,1Mg-NiBK je registrovana prisustvom jednog simetričnog signala u regionu od 250 °C do 400 °C sa T_{max} na 310 °C koji predstavlja potpunu redukciju Ni^{2+} jona u Ni^0 [119]. TPR profili svih prekursora međusobno su gotovo identični. Početak redukcionog procesa je neznatno pomeren ka višim temperaturama u odnosu na početak redukcije uzorka 0,1MgNiBK, a maksimumi profila redukcije gotovo da se nalaze na istim pozicijama ($T_{max} = 314$ °C), kao i na profilu 0,1MgNiBK ($T_{max} = 310$ °C), a značajna razlika tiče se jedino oblika profila prekursora koji su asimetrični prema većim temperaturama kod svih prekursora.



Slika 33. TPR profili prekursora sa različitim sadržajem nikla



Slika 34. TPR prifili prekursora sa brzinom grejanja od 1,5 °C/min

Asimetričnost je posebno izražena na TPR profilima uzorka 0,1Mg-0,25Ni/PF i 0,1Mg-0,50Ni/PF što je najverovatnije posledica značajnog udela Ni^{2+} vrsta (u ukupno Mg-NiBK prisutnom u prekursoru) koje su u interakciji sa PF nosačem (preko površinskih -OH grupa nosača). Za prekursor sa najvećom koncentracijom nikla (0,1Mg-1,75Ni/PF) pojavljuje se rame na TPR profilu ($T \approx 330$ °C), prikazano strelicom na slici 33, što upućuje na izvesnu promenu u odnosu sastava Ni^{2+} faza prisutnih u prekursorima sa porastom sadržaja Mg-NiBK. Porastom sadržaja Mg-NiBK u prekursoru, ovo rame postaje sve izraženije, a jasnije se vidi na profilima dobijenim smanjivanjem brzine grejanja na 1,5 °C/min prikazano na slici 34.

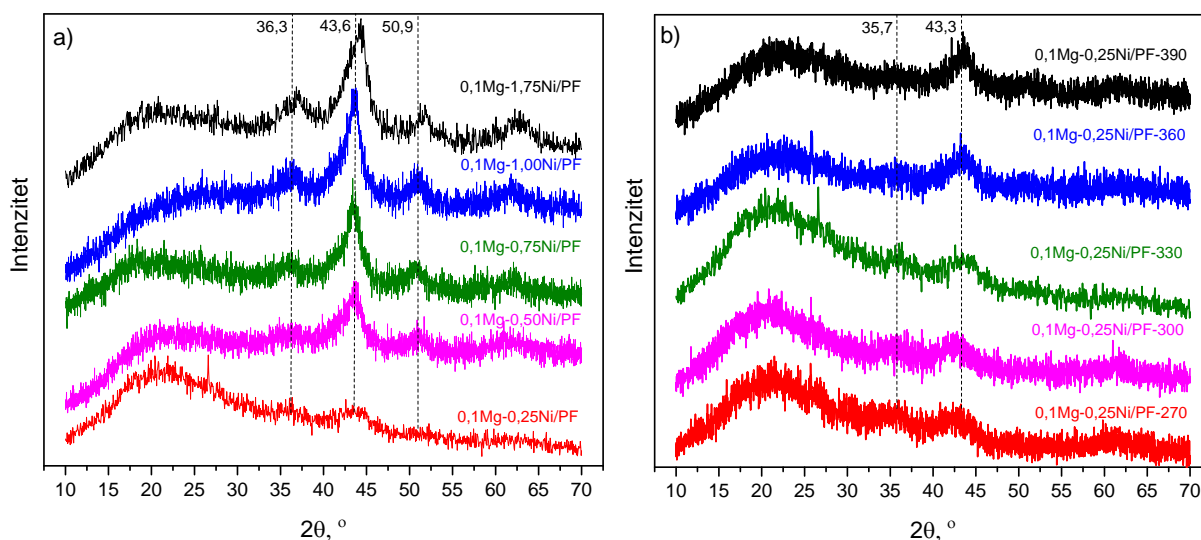
Interakcija Ni^{2+} sa nosačem je očigledno slaba, s obzirom na niske temperature maksimuma, ali uprkos tome što je slaba ima značaja zbog buduće stabilnosti katalizatora u operativnim uslovima katalitičkih testova.

3.2.8. Rendgeno-strukturna analiza redukovanog prekursora

U cilju pokušaja određivanja faza prisutnih nakon redukcije prekursora, izvršena su merenja difrakcije X zraka. Na slici 35 su prikazani difraktogrami uzorka redukovanih prekursora ispitivanih na različitim temperaturama redukcije i uzorka redukovanih prekursora sa različitim sadržajem nikla redukovanih na $T = 345$ °C. Uzorci mereni rendgenostrukturnom analizom pripremani su u reaktoru nakon redukcije vodonikom postupkom pasivizacije redukovanog prekursora sa O_2/N_2 od 350 ppm u protoku tokom 6 sati. Prisustvo karakterističnih refleksija na

difraktogramima potvrđuje prisustvo refleksija koje potiču od NiO i od metalnog nikla. S obzirom na to da se refleksija na $\approx 43^\circ$ ($2,26 \text{ \AA}$) nalazi i kod difraktograma čistog NiO i kod Ni^0 , prisustvo refleksije na $\approx 35^\circ$ ($2,69 \text{ \AA}$) potvrđuje prisustvo NiO, ali refleksija na $\approx 50^\circ$ ($2,01 \text{ \AA}$) je karakteristična za difraktogram metalnog nikla. U svim difraktogramima se registruju ove refleksije pa se sa sigurnošću može reći da postoji jedan deo u redukovanim prekursorima koji ne potiče od čistog metalnog nikla već jednim delom neredukovanog ili pasiviziranog u obliku NiO. Pouzdano merenje dimenzije kristalita Ni^0 nije moguće, pa se odustalo od ove metode uprkos brojnim pokušajima optimizacije postupka pasivizacije, zbog izrazite pirofornosti.

Rezultati su ipak ohrabrujući jer procenjena dimenzija NiO, na osnovu Šererove jednačine za najintenzivniji pik iznosi $2,24 \text{ nm}$, pa se može očekivati da ni vrednosti čestica Ni^0 nisu bitno veće.



Slika 35. Difraktogrami uzoraka redukovanih prekursora a) sa različitim sadržajem nikla i b) ispitivanih na različitim temperaturama redukcije

Najveća razlika se može videti u intezitetu refleksija sa porastom sadržaja nikla faze. Nažalost, uzorci pokazuju veliki stepen amorfности i odnos signal/šum je veliki, naročito kod uzoraka sa malim sadržajem nikla, pa je samim tim gotovo nemoguće sa velikom preciznošću odrediti dimenzije kristalita upotrebom Šererove jednačine [150,177]. Iz ovog razloga se za određivanje dimenzije kristalita koristila metoda hemisorpcije H_2 merenjem disperznosti na aktivnoj površini redukovanih prekursora.

3.2.9. Analiza hemisorpcionih merenja

U cilju određivanja dimenzija kristalita Ni^0 , čija se vrednost nesporno dovodi u vezu sa aktivnošću niklenog katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja, izvršena su merenja hemisorpcije vodonika nakon redukcije prekursora istom brzinom grejanja primenjenom i kod pripreme katalizatora ($1,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Uočeno je da promena brzine grejanja sa $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na $1,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ uzrokuje pomeranje maksimuma prema nižim temperaturama za $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 34).

Da bi se ispitao uticaj maksimalne primenjene temperature redukcije kapacitet hemisorpcije vodonika redukovanog prekursora, a time i disperznost Ni^0 , odabran je temperaturski opseg od $270 \text{ }^\circ\text{C}$ do $460 \text{ }^\circ\text{C}$. Pored vrednosti disperznosti Ni^0 dobijenih primenom sfernog modela čestice, u tabeli 11 su prikazani i rezultati sadržaja Ni u prekursorima.

Tabela 11. Disperznosti i srednji prečnik kristalita Ni u prekursorima serije 0,1Mg-yNi/PF

| Uzorak | Ni, % | Temperatura redukcije, °C | | | | | | | | | | | |
|-----------------|----------|---------------------------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|
| | | 270 | | 300 | | 330 | | 345 | | 360 | | 460 | |
| | | D, % | d _{Ni} , nm | D, % | d _{Ni} , nm | D, % | d _{Ni} , nm | D, % | d _{Ni} , nm | D, % | d _{Ni} , nm | D, % | d _{Ni} , nm |
| 0Mg-0,25Ni/PF | 13,92 | 6,9 | 14,7 | 7,7 | 13,1 | 7,8 | 13,0 | 7,3 | 13,9 | 6,4 | 15,8 | - | |
| 0,1Mg-0,25Ni/PF | 13,64 | 10,1 | 10,0 | 10,3 | 9,8 | 9,6 | 10,5 | 9,2 | 11,0 | 8,4 | 12,0 | 4,9 | 20,6 |
| 0,1Mg-0,50Ni/PF | 21,57 | 10,2 | 9,9 | 10,8 | 9,4 | 10,0 | 10,1 | 8,7 | 11,6 | 7,2 | 14,0 | 5,6 | 18,1 |
| 0,1Mg-0,75Ni/PF | 26,75 | 9,6 | 10,5 | 8,7 | 11,6 | 8,3 | 12,2 | 7,2 | 14,0 | 6,0 | 16,9 | 4,7 | 21,5 |
| 0,1Mg-1,00Ni/PF | 30,21 | 9,7 | 10,4 | 8,6 | 11,8 | 8,3 | 12,2 | 8,2 | 12,3 | 7,7 | 13,1 | 4,6 | 22,0 |
| 0,1Mg-1,75Ni/PF | 35,98 | 9,8 | 10,3 | 9,5 | 10,6 | 8,4 | 12,0 | 8,2 | 12,3 | 7,6 | 13,3 | 4,9 | 20,6 |

Izračunate vrednosti disperznosti se mogu analizirati na osnovu uticaja temperature redukcije i sadržaja nikla. Za uzorke sa visokim sadržajem nikla (0,1Mg-0,75Ni/PF, 0,1Mg-1,00Ni/PF i 0,1Mg-1,75Ni/PF) uočljiv je pad vrednosti disperznosti metala sa porastom temperature redukcije. Uzorci sa sadržajem nikla manjim od 26,75 % (0,1Mg-0,25Ni/PF i 0,1Mg-0,50Ni/PF) sa porastom temperature redukcije na 300 °C imaju mali, ali ne beznačajn, porast disperznosti metala dok za dalji porast temperature redukcije disperznost Ni⁰ faze opada, baš kao i kod prethodno razmatranih uzoraka sa visokim sadržajem nikla. Ova pojava se može pripisati postojanju različitih nikl vrsta: vrsta koje nastaju interakcijom nikl baznog karbonata sa površinom nosača i drugih neinteragujućih formi nikl bazni karbonat koje su pozicionirane bliže površini. Kako se sadržaj nikla u prekursoru povećava, sveukupni doprinos interakcija sa nosačem je manje izražena zbog povećanja sadržaja neinteragujućih nikl vrsta.

Mehanizam redukcionog procesa ide od površine nikl vrsta prema nikl vrstama u dubini tako da disperznost nikla zavisi od svih vrsta prisutnih u prekursorima, ali i od njihovog odnosa i pozicije. Ovo je razlog zašto kod prekursora sa malim sadržajem nikla (0,1Mg-0,25Ni/PF i 0,1Mg-0,50Ni/PF), disperznost raste kako se temperatura povećava do 300 °C. Doprinos vezanih vrsta (koje delom nisu redukovane na 270 °C) je nešto veći i povećanjem temperature redukcije se može registrovati njihov doprinos ukupnoj disperznosti. Za ostale prekursore sa većim sadržajem nikla, redukcija vrsta na površini nosača je otežana zbog preklapanja sa neinteragujućim nikl vrstama na nosaču. Povećanjem temperature, sadržaj redukovano nikla se povećava prema dubini, ali on ne doprinosi povećanju disperznosti. Moguća interakcija pojedinačnih Ni⁰ agregata vodi do njegovog srastanja što doprinosi ukupnom padu disperznosti. Konačno, kada je temperatura dovoljna da redukuje slojeve Ni²⁺ vrsta vezane za nosač, ukupna promena disperznosti nastavlja da opada zbog izraženog rasta Ni⁰ agregata. Treba napomenuti da mehanizam rasta Ni⁰ agregata nije upitan [178], naročito kada se uzmu u obzir male vrednosti disperznosti za najveću analiziranu temperaturu redukcije (460 °C).

Studija hemisorpcije vodonikom je pokazala da disperznost nikla dobijena kod sistema redukovanih prekursora zavisi od sadržaja nikla u prekursoru i nosača, ali kao i od temperature na kojim su ovi prekursori katalizatora redukovani. Uticaj poroznosti i disperznosti, kao i njihova međusobna korelacija, prema ostvarenim svojstvima katalizatora u procesu hidrogenizacije jestivih ulja još uvek je aktivna tema po pitanju katalizatora na bazi nikla [179,180,181]. Pitanje uspešne realizacije aktivnog katalizatora ostaje otvoreno sve do sprovođenja katalitičkih testova i analize sastava uzoraka parcijalno hidrogenizovanog ulja. Zato je i izbor optimalne temperature redukcije uvek vođen rezultatima katalitičkih testova realizovanim pri istim reakcionim uslovima.

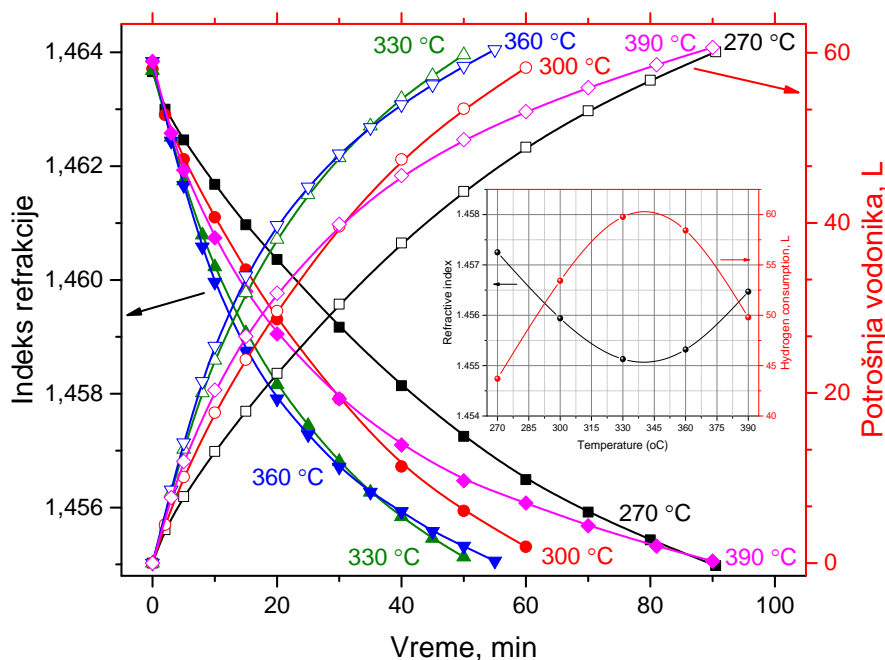
Iz tabele 11 se prema izračunatim disperznostima može očekivati da će katalizator 0Mg-0,25Ni/PF biti najaktivniji nakon redukcije na temperaturi od 330 °C iz razloga što je na toj temperaturi redukcije disperznost najveća (7,8 %). Nasuprot tome, katalizatori 0,1Mg-0,25Ni/PF i 0,1Mg-0,50Ni/PF bi po istom principu trebalo da pokažu najveću aktivnost nakon redukcije na temperaturi od 300 °C, dok ostali katalizatori (0,1Mg-0,75Ni/PF, 0,1Mg-1,00Ni/PF i 0,1Mg-1,75Ni/PF) bi trebalo da budu najaktivniji nakon redukcije na temperaturi od 270 °C. Svi

katalizatori redukovani na ovim temperaturama pokazuju maksimalnu vrednost disperznosti i može se očekivati da bi i aktivnost katalizatora u reakciji hidrogenizacije suncokretovog ulja za sve katalizatore bila najveća nakon njihove redukcije na toj temperaturi. Isto bi se moglo reći i za katalizatore redukovane na drugim temperaturama redukcije prema rezultatima disperznosti, tj. da će trend aktivnosti katalizatora pratiti disperznost dobijenu hemisorpcionim merenjima. Ne treba sporiti da je dostupnost aktivnih centara iz hemisorpcionih merenja tačan, ali zbog različitosti reakcije hidrogenizacije triacilglicerola i hemisorpcije H₂ na aktivnim centrima je merodavnije to potvrditi katalitičkim testovima reakcije hidrogenizacije suncokretovog ulja.

3.3. Katalitički testovi – Optimizacija temperature redukcije prekursora

Ispitivanje uticaja temperature redukcije prekursora na aktivnost katalizatora izvršeno je upotrebom prekursora sa najmanjim sadržajem nikla (0,1Mg-0,25Ni/PF). Opseg temperature redukcije prekursora je odabran na osnovu rezultata hemisorpcionih merenja redukovanih prekursora koja uključuje i temperaturu od 390 °C. Katalitički testovi su izvođeni sa konstantnim sadržajem nikla prema jestivom ulju sa masenim odnosom 0,03 %, a takođe i svi ostali parametri katalitičkih testova bili su identični (T = 160 °C, p_{H2} = 0,2 MPa i 1200 ob/min).

Indeks refrakcije i potrošnja vodonika u funkciji vremena hidrogenizacije je prikazana na slici 36. Vreme završetka parcijalne hidrogenizacije za sve katalitičke testove je izabrano za vrednosti indeksa refrakcije ≈ 1,45500, što odgovara ukupnoj potrošnji vodonika od oko 60 L, odnosno smanjenju jednog broja za približno 80 jedinica.



Slika 36. Promena indeksa refrakcije i potrošnje vodonika u funkciji vremena parcijalne hidrogenizacije suncokretovog ulja za seriju katalizatora 0,1Mg-0,25Ni/PF-k ostvarenih redukcijom na različitim temperaturama

Povećanjem temperature redukcije, aktivnost katalizatora se povećava, dostižući svoj maksimum u regionu između 330 °C i 360 °C, nakon čega aktivnost počinje da opada. Očigledno je

da ove razlike u aktivnosti se ne mogu interpretirati razlikama između stepena disperznosti prikazanim u tabeli 11. Primenjena metoda sinteze je robusna pa, iako ima značajnih razlika između disperznosti Ni^0 u redukovanim prekursorima, za temperaturski opseg redukcije od 330 °C do 360 °C, nastaju katalizatori sa približno istom aktivnošću (insert na slici 36).

U cilju izbegavanja graničnih vrednosti temperatura ovog opsega, odabrana je redukciona temperatura prekursora od 345 °C, koja je kasnije korišćena kao temperatura redukcije za analizu aktivnosti svih katalizatora sa različitim sadržajem nikla (u procesu hidrogenizacije suncokretovog ulja).

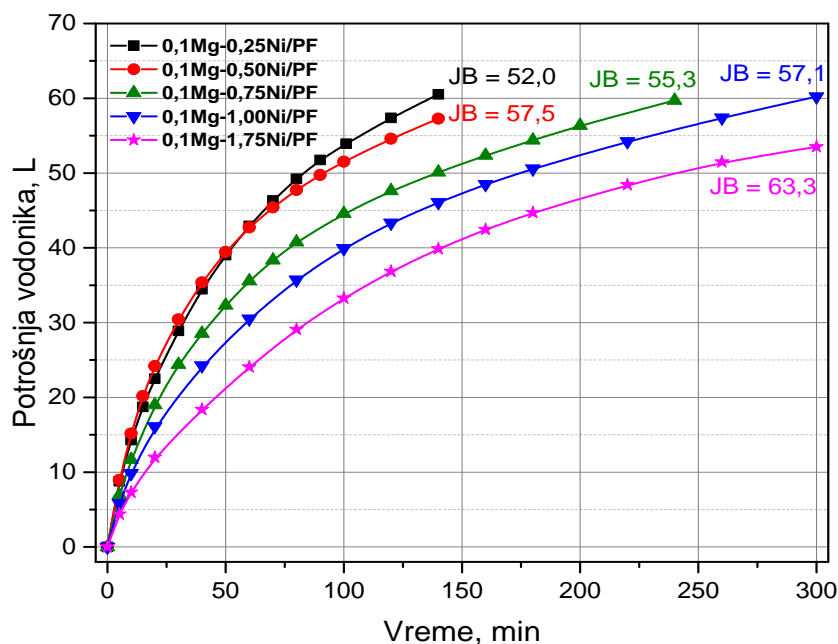
Pregledom dostupne literature, nije utvrđena temperature redukcije niže od 400 °C za dobijanje aktivnog Ni katalizatora u reakciji hidrogenizacije jestivog ulja i katalizatora, na ma kom silikatnom nosaču [24,114,182,183,184,185,186,187]. Zato bi ostvarivanje ovakvog katalizatora predstavljalo značajan uspeh sa pozicije smanjenja potrošnje energije tokom procesa sinteze katalizatora.

Očigledno je da su katalizatori (slika 36) veoma aktivni. Katalizatori pokazuju visoku aktivnost zbog velike dostupnosti Ni^0 na perlitnom nosaču. Takav kontakt ide u korist bliskoj dostupnosti vodonika, pa time se i više vodonika može adsorbovati na katalizatoru što povećava katalitičku aktivnost procesa hidrogenizacije.

Razlika između aktivnosti katalizatora utvrđene katalitičkim testovima i predviđenih na osnovu hemisorpcionih merenja, najverovatnije je posledica različite dostupnosti aktivnih centara Ni^0 . Svi nastali aktivni centri Ni^0 nakon redukcije prekursora su dostupni vodoniku tokom hemisorpcionih merenja, ali nisu triacilglicerolima kod temperatura redukcije ispod 330 °C. Nakon temperature od 360 °C, aktivnost počinje da opada, ali ovog puta prati trend disperznosti, zbog nastajanja većih agregata nikla.

3.4. Katalitički testovi – Uticaj različitog sadržaja nikla

Zbog visoke aktivnosti katalizatora 0,1Mg-0,25Ni/PF korišćenog u preliminarnim testovima u svim potonjim katalitičkim testovima, maseni odnos nikla prema jestivom ulju je smanjen i iznosio je 0,015 %. Svi prekursori serije 0,1Mg-yNi/PF su redukovani na prethodno određenoj optimalnoj temperaturi redukcije od 345 °C. Uticaj različitog sadržaja nikla u katalizatorima na njegovu aktivnost je predstavljeno na slici 37 kao zavisnost utrošenog vodonika u funkciji vremena hidrogenizacije. Na slici 37 su prikazane numeričke vrednosti završnog jodnog broja (JB) kod svakog katalizatora zasebno.



Slika 37. Potrošnja vodonika u funkciji vremena za seriju 0,1Mg-yNi/PF

Možemo uočiti pad aktivnosti katalizatora sa povećanjem sadržaja nikla u katalizatoru osim za katalizator 0,1Mg-0,50Ni/PF, čija je aktivnost približno jednaka sa aktivnošću katalizatora sa najnižom koncentracijom nikla (0,1Mg-0,25Ni/PF). Ovo je u skladu sa rezultatima hemisorpcionih merenja za katalizatore do 0,1Mg-0,75Ni/PF, koji pokazuju blagi pad disperznosti.

Moguće objašnjenje podrazumeva postojanje difuzionih ograničenja za molekule triacilglicerola tokom procesa hidrogenizacije u sistemu delimično redukovanoj nikl baznoj karbonata. Tipični molekul triglicerida ima dinamički dijametar približno 5,8 nm [188] koji može da ometa pristup Ni^0 centrima formiranih procesom redukcije. Sa druge strane, molekul H_2 koji je značajno manjih dimenzija neometano dolazi do ovih centara prilikom hemisorpcionih merenja na osnovu kojih je očekivano da redosled aktivnosti bude približno isti za gotovo sve katalizatore od koga bi katalizator 0,1Mg-0,25Ni/PF pokazao najveću aktivnost. Vredno je napomenuti da čak i katalizator sa najvećim sadržajem nikla (0,1Mg-1,75Ni/PF) nije neaktivan, što znači da postoje aktivni centri Ni^0 dostupni molekulima triacilglicerola, ali je njihova stvarna izloženost manja što rezultira oko 2,5 puta manjom aktivnošću u odnosu na aktivnost katalizatora 0,1Mg-0,25Ni/PF.

3.5. Prekursori sa različitim sadržajem magnezijuma – karakterizacija

Nakon sinteze prekursora sa različitim sadržajem magnezijuma za konstantni odnos $n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2}$ promena u boji se nakon filtracije kao i kod ostalih prekursora menja od svetlo sive (nosač) do svetlo zelene (prekursor).

Tabela 12. Određene koncentracije Mg, dobijeni molni odnosi i gustine uzoraka

| Seriya | Prekursor | Ni, % | Mg*, % | $n_{\text{Ni}}/n_{\text{SiO}_2}$ odnos | $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Ni}}$ odnos | Gustina, g/cm ³ |
|---------------|-------------------|----------|-----------|---|--|----------------------------|
| xMg-0,25Ni/PF | 0Mg-0,25Ni/PF | 13,92 | 0,00 | 0,25 | 0,000 | 2,72 |
| | 0,025Mg-0,25Ni/PF | 13,73 | 0,14 | 0,25 | 0,025 | 2,72 |
| | 0,05Mg-0,25Ni/PF | 13,64 | 0,28 | 0,25 | 0,050 | 2,72 |
| | 0,1Mg-0,25Ni/PF* | 13,64 | 0,56 | 0,25 | 0,099 | 2,72 |
| | 0,2Mg-0,25Ni/PF | 13,41 | 1,11 | 0,25 | 0,200 | 2,72 |
| | 0,4Mg-0,25Ni/PF | 13,10 | 2,17 | 0,25 | 0,400 | 2,72 |

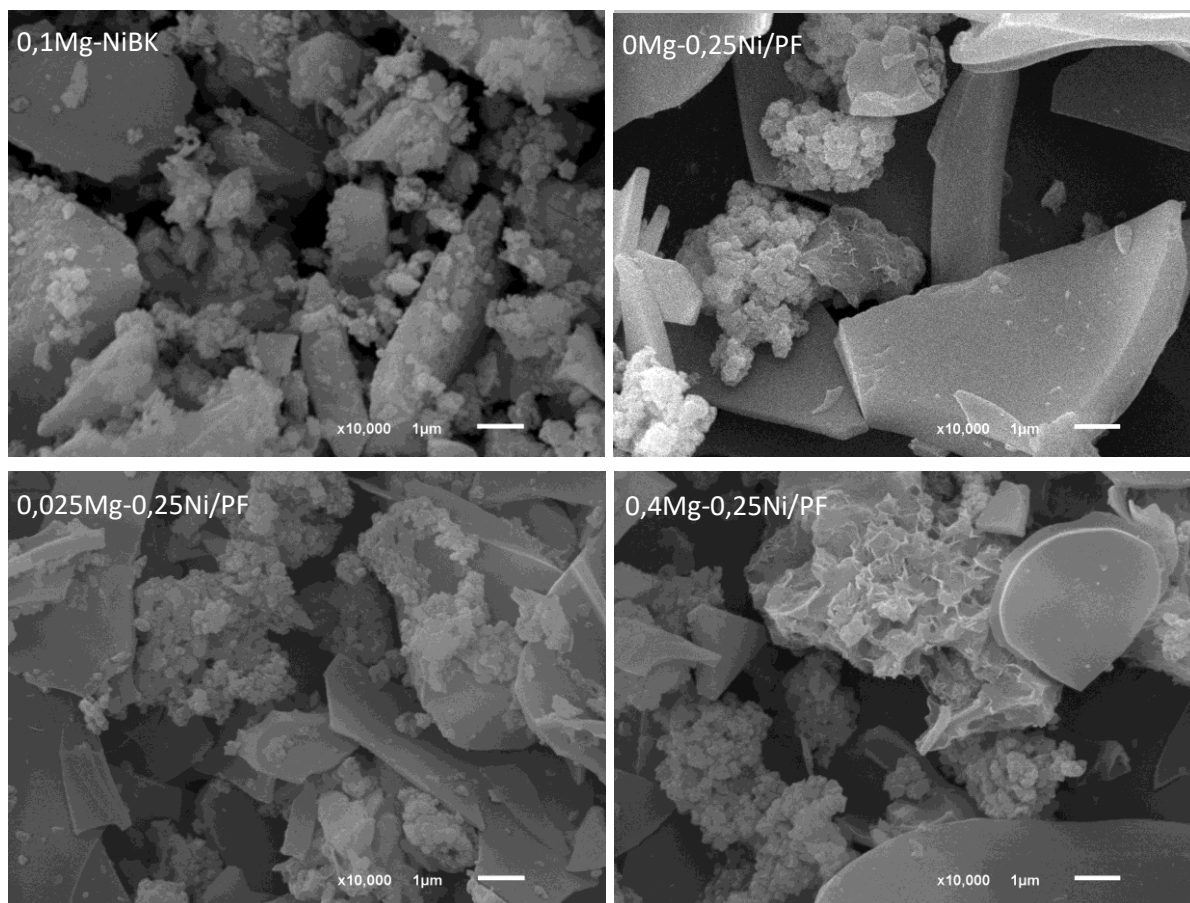
*Sadržaj magnezijuma u PF je oduzet od ukupnog sadržaja magnezijuma u prekursorima

*Trebalo obratiti pažnju da su uzorci Mg-0.25Ni/PF i 0.1Mg-Ni/PF isti samo sa različitim notacijom

Prema hemijskom sastavu prekursora u tabeli 12, postignut je ciljani molni odnos Mg/Ni za sve prekursore. Tačnost merenja dobijenih rezultata u Tabeli 12 predstavlja poslednja značajna cifra. Prikazani rezultati potvrđuju da su nikel i magnezijum kvantitativno precipitovani [167]. Promena stvarne gustine prekursora sa konstantnim molnim odnosom nikla prema SiO₂ i različitim sadržajem magnezijuma nije merljiva jer je sadržaj Mg gotovo zanemarljiv u poređenju sa sadržajem nikla.

3.5.1. SEM mikrografije prekursora različitog sadržaja magnezijuma

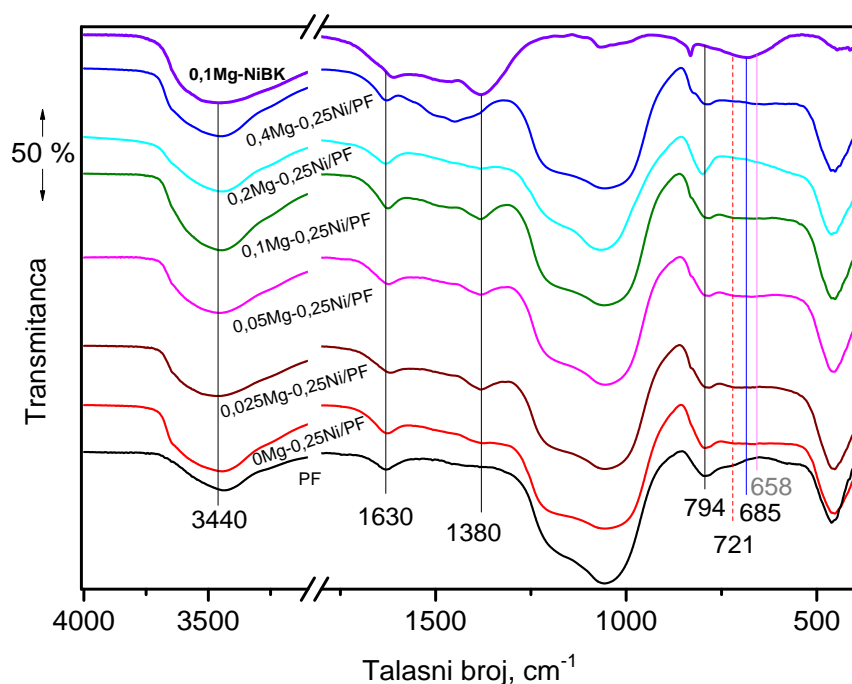
Na svim mikrografijama prekursora, slične submikronske deponovane vrste na perlitnom nosaču formiraju aglomerate dimenzija većeg od jednog mikrona. Sve mikrografije ove serije prekursora su gotovo identične zbog jako malog sadržaja Mg u odnosu na deponovani Ni na perlitu. Jedina uočljiva morfološka razlika se tiče mikrografije prekursora sa najvećim sadržajem magnezijuma (0,4Mg-0,25Ni/PF) na kojoj se mogu videti i lamelarne strukture koje mogu biti posledica doprinosa magnezijuma (moguće brucitnog tipa).



Slika 38. SEM mikrografije prekursora sa različitim sadržajem magnezijuma

3.5.2. Infracrveni spektri prekursora različitog sadržaja magnezijuma

Pored IC spektara prekursora sa različitim sadržajem Mg (serija xMg-0,25Ni/PF), na slici 39 dati su spektri magnezijum-nikl baznog karbonata (0,1Mg-NiBK) i nosača (PF) čije su trake asignirane u prethodnom poglavlju (poglavlje 3.2.4).



Slika 39. FTIR spektri prekursora katalizatora sa različitim sadržajem magnezijuma

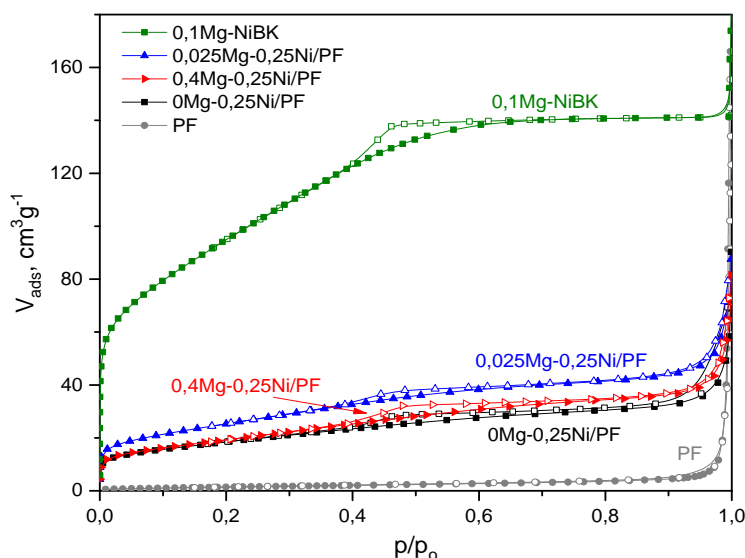
Spektar magnezijum-nikl baznog karbonata (0,1Mg-NiBK) ima tipične trake pripisane karbonatnim anjonima na oko 1452, 1384 i 827 cm^{-1} . Dobro izražene trake na 1452 i 1384 cm^{-1} u IC spektru svih prekursora su pripisane prisustvom dodatne karbonatne faze koja je na površini nosača. Kod svih spektara prekursora (slika 39), široka asimetrična traka ispod 3700 cm^{-1} sa minimumom na oko 3440 cm^{-1} se pripisuje istežućoj vibraciji vodonično vezanih -OH grupa. Dodatno prisustvo trake na 1630 cm^{-1} potvrđuje prisustvo fizisorbovane vode na površini prekursora. Očigledno je prisustvo široke asimetrične trake na 685 cm^{-1} u spektru 0,1Mg-NiBK. Ova traka takođe postoji i u spektrima prekursora, mada nešto pomerena prema manjim talasnim brojevima sa minimumom na oko 658 cm^{-1} . Iako je ova traka široka i slabog intenziteta, pomeranje može ukazati na interakciju nikl vrsta sa nosačem u poređenju sa 0,1Mg-NiBK, najverovatnije od Ni-O-Si vibracija.

Analizom IC spektara prekursora sa različitim sadržajem magnezijuma i konstantnim sadržajem nikla ne mogu se uočiti neke značajne promene u intenzitetu i poziciji traka. Izuzetak predstavlja traka na 1380 cm^{-1} , koja verovatno potiče od vrsta tipa nikl baznog karbonata, a deluje nešto manje izražena kod prekursora sa molskim odnosima $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Ni}} = 0,2$ i $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Ni}} = 0,4$.

Traka se kod prekursora 0,4Mg-0,25Ni/PF potpuno deformiše, uz doprinos konstituenata na nešto većim talasnim brojevima, što može biti posledica uticaja većeg sadržaja magnezijuma koji menja kiselost površine niklene faze (izomorfno menjajući Ni^{2+} u nikl baznom karbonatu) ili kao posledica doprinosa individualne faze magnezijum baznog karbonata (moguća lamelarna struktura prepoznata prethodno na SEM mikrofiji).

3.5.3. Fizisorpcija azota na -196 °C prekursora različitog sadržaja magnezijuma

Adsorpciono-desorpcione izoterme prekursora serije $x\text{Mg-0,25Ni/PF}$ su prikazane na slici 40, a izračunati teksturalni parametri su dati u tabeli 13.



Slika 40. Adsorpciono-desorpcione izoterme prekursora serije $x\text{Mg-0,25Ni/PF}$

Izoterme ove serije zauzimaju istu poziciju u celom p/p_0 regionu zbog čega su izoterme $0,05\text{Mg-0,25Ni/PF}$ i $0,2\text{Mg-0,25Ni/PF}$ prekursora izostavljene sa slike 40. Sve izoterme prekursora serije različitog sadržaja Mg pripadaju istom tipu i mogu se klasifikovati kao tip IIb sa H3 histerezisom [62]. Ovo je svakako doprinos formirane, dominantne Ni^{2+} vrste. Na osnovu numeričkih vrednosti V_{tot} , koje sveukupno nije velika za ma koji od prekursora, ipak je uočljiva opadajuća tendencija sa porastom sadržaja magnezijuma. Fluktuirajuća tendencija S_{BET} za ovu seriju prekursora ukazuje na kompleksni interakcioni mehanizam, uzrokovan povećanjem sadržaja magnezijuma u prekursoru, moguće zbog neujednačenog doprinosa izomorfne supstitucije Ni^{2+} magnezijum(II) jonom i akumulacijom magnezijum baznog karbonata na nikel fazi [167,189,190]. Sadržaj magnezijuma iznad 0,56% u prekursoru ($n_{\text{Mg}}/n_{\text{Ni}}$ iznad 0,1) uzrokuje pad specifične površine prekursora. Neke informacije o uticaju nosača i Mg se mogu dobiti analizirajući doprinos magnezijuma kod sintetisanog nikel baznog karbonata i nikel prekursora sa i bez magnezijuma. Na primer, specifična površina $0,1\text{Mg-NiBK}$ ($n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}} = 0,1$) je 10 % veća od NiBK ($347 \text{ m}^2/\text{g}$ naspram $314 \text{ m}^2/\text{g}$). Prekursor sa Mg (13,64 % Ni i $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}} = 0,1$) ima specifičnu površinu čak 29 % veću od prekursora bez Mg ($86 \text{ m}^2/\text{g}$ naspram $66 \text{ m}^2/\text{g}$). Očigledno je da prisustvo Mg do koncentracije 0,56 % doprinosi specifičnoj površini moguće kroz sprečavanje formiranja većih agregata.

Tabela 13: Teksturalni parametri prekursora serije $x\text{Mg-0,25Ni/PF}$ na osnovu merenja fizisorpcije N_2

| Uzorak | V_{tot}^a , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | V_{mikro}^b , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | V_{mezo}^c , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | S_{BET}^d , m^2/g | C_{BET} | Ni, % |
|-------------------|---|---|--|---|------------------|----------|
| PF | 0,019 | 0,002 | 0,015 | 6 | 18 | 0 |
| 0,1Mg-NiBK | 0,218 | 0,115 | 0,132 | 347 | 78 | 51,64 |
| 0Mg-0,25Ni/PF | 0,065 | 0,024 | 0,039 | 66 | 113 | 13,92 |
| 0,025Mg-0,25Ni/PF | 0,086 | 0,032 | 0,052 | 92 | 95 | 13,73 |
| 0,05Mg-0,25Ni/PF | 0,082 | 0,028 | 0,049 | 79 | 99 | 13,64 |
| 0,1Mg-0,25Ni/PF | 0,080 | 0,028 | 0,054 | 86 | 64 | 13,64 |
| 0,2Mg-0,25Ni/PF | 0,080 | 0,026 | 0,054 | 78 | 63 | 13,41 |
| 0,4Mg-0,25Ni/PF | 0,072 | 0,024 | 0,052 | 70 | 85 | 13,10 |

^a Ukupna zapremina pora prema Gurvich-u na $p/p_0 = 0,98$

^b Zapremina mikropora prema metodi Dubinin i Raduskevich

^c Zapremina mezopora prema metodi Dollimore i Heal

^d Specifična površina izračunata prema metodi Brunauer–Emmett–Teller

3.5.4. Hg porozimetrija različitog sadržaja magnezijuma

Za potpuno definisanje teksturalnih svojstava prekursora serije $x\text{Mg-0,25Ni/PF}$, izvršena je njihova karakterizacija upotrebom Hg porozimetrije u dva uzastopna ciklusa merenja. U tabeli 14 su prikazani rezultati izračunati iz merenja živinom porozimetrijom prekursora serije $x\text{Mg-0,25Ni/PF}$ kao i uzorka $0,1\text{Mg-NiBK}$

Tabela 14. Teksturalni parametri prekursora serije $0,1\text{Mg-yNi/PF}$ - Hg porozimetrijska merenja

| Oznaka uzorka | $V_{\text{tot-Hg}}$, cm^3/g | | SSA_{Hg} , m^2/g | | $\rho_{\text{Hg-pik}}^*$, g/cm^3 | | $\rho_{\text{Hg-por}}$, g/cm^3 | P_{Hg} , % | | $d_{4V/S}$, μm | |
|------------------|--|-----------------|--|-----|---|-------|---|-------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| | R1 ¹ | R2 ² | R1 | R2 | R1 | R2 | | R1 | R2 | R1 | R2 |
| 0Mg0,25Ni/PF | 2,037 | 0,663 | 11,1 | 5,1 | 0,238 | 0,354 | 0,462 | 48,47 | 23,45 | 0,732 | 0,523 |
| 0,4Mg0,25Ni/PF | 1,690 | 0,069 | 7,0 | 1,3 | 0,298 | 0,575 | 0,599 | 50,30 | 3,99 | 0,967 | 0,206 |
| 0,2Mg0,25Ni/PF | 2,055 | 0,075 | 5,2 | 0,8 | 0,297 | 0,723 | 0,765 | 61,11 | 5,44 | 1,587 | 0,357 |
| 0,1Mg0,25Ni/PF | 2,208 | 0,114 | 10,3 | 1,6 | 0,277 | 0,659 | 0,714 | 61,17 | 7,55 | 0,859 | 0,285 |
| 0,05Mg0,25Ni/PF | 2,084 | 0,355 | 8,3 | 3,1 | 0,296 | 0,605 | 0,771 | 61,63 | 21,51 | 1,000 | 0,459 |
| 0,025Mg0,25Ni/PF | 2,076 | 0,195 | 8,0 | 1,2 | 0,299 | 0,682 | 0,787 | 62,02 | 13,33 | 1,041 | 0,648 |
| 0,1Mg-NiBK | 0,007 | 0,004 | 1,8 | 0,4 | 1,966 | 1,976 | 1,994 | 1,40 | 0,88 | 0,016 | 0,049 |
| | $\Delta V_{\text{tot-Hg}}$, cm^3/g | | $\Delta \text{SSA}_{\text{Hg}}$, m^2/g | | $\Delta \rho_{\text{Hg-pik}}$, g/cm^3 | | $\Delta \rho_{\text{Hg-por}}$, g/cm^3 | ΔP_{Hg} , % | | $\Delta d_{4V/S}$, μm | |
| | R1 | R2 | R1 | R2 | R1 | R2 | | R1 | R2 | R1 | R2 |
| 0Mg0,25Ni/PF | 1,374 | | 6,0 | | -0,116 | | 0,462 | 25,02 | | 0,209 | |
| 0,4Mg0,25Ni/PF | 1,621 | | 5,7 | | -0,277 | | 0,599 | 46,31 | | 0,761 | |
| 0,2Mg0,25Ni/PF | 1,980 | | 4,4 | | -0,426 | | 0,765 | 55,67 | | 1,230 | |
| 0,1Mg0,25Ni/PF | 2,094 | | 8,7 | | -0,382 | | 0,714 | 53,62 | | 0,574 | |
| 0,05Mg0,25Ni/PF | 1,729 | | 5,2 | | -0,309 | | 0,771 | 40,12 | | 0,541 | |
| 0,025Mg0,25Ni/PF | 1,881 | | 6,8 | | -0,383 | | 0,787 | 48,69 | | 0,393 | |
| 0,1Mg-NiBK | 0,003 | | 1,4 | | -0,010 | | 1,994 | 0,52 | | -0,032 | |

*Gustina određena Arhimedovim postupkom upotrebom piknometra i žive kao radnog fluida.

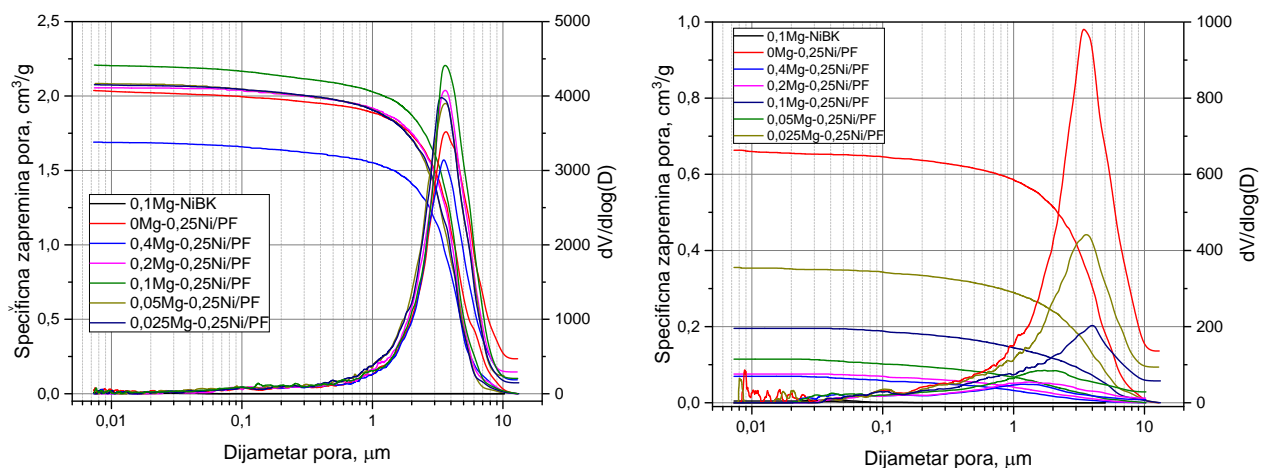
NAPOMENA: U svakodnevnoj upotrebi ovaj pojam se često skraćuje na „gustina” (što strogo znači masa po jedinici zapremine).

¹Prvo merenje tehnikom živine porozimetrije.

²Merenje urađeno nakon prvog merenja tehnikom živine porozimetrije.

SSA_{Hg} – specifična površina prekursora određena živinom porozimetrijom

Za prekursore serije $x\text{Mg-0,25Ni/PF}$ je na slici 41 prikazana specifična zapremina utisnute žive i raspodela pora u funkciji prečnika pora.



Slika 41. Specifična zapremina utisnute žive u funkciji raspodele pora (R1-levo; R2-desno)

Analizom rezultata merenja prekursora u tabeli 14 očigledno je da se sa porastom koncentracije magnezijuma u prekursorima pri prvom merenju smanjuje ukupna utisnuta zapremina žive i da su vrednosti zapremine vrlo velike zbog velikog međučestičnog prostora ($\Delta V_{\text{tot-Hg}}$), ali se pri drugom merenju ukupna zapremina značajno smanjuje, kao i sama poroznost. Ovo ukazuje da

sistem pora koji postoji kod prekursora bez magnezijuma biva redukovan u prekursorima koji sadrže magnezijum.

3.5.5. Redukcija prekursora i hemisorpcija redukovanih prekursora različitog sadržaja magnezijuma

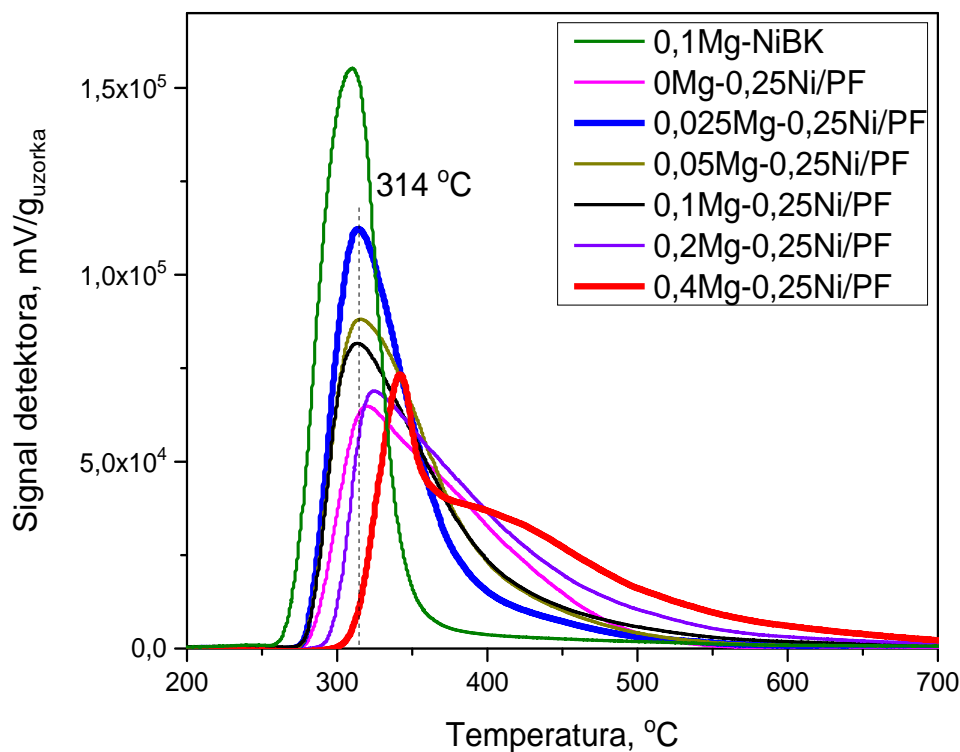
Rezultati TPR merenja serije prekursora sa različitim sadržajem Mg i konstantnim sadržajem Ni su prikazani na slici 42. Na istoj slici prikazan je i TPR profil 0,1Mg-NiBK (bez perlitnog nosača) kako bi doprinos depozicije NiBK faze mogao da bude razdvojen od doprinosa uticaja porasta magnezijuma u NiBK fazi.

Poređenjem TPR profila 0,1Mg-NiBK i 0,1Mg-0,25Ni/PF može se dobiti informacija o doprinosu perlitnog nosača. Asimetrični profil 0,1Mg-0,25Ni/PF prema višim temperaturama, koje ne postoje kod TPR profila 0,1Mg-NiBK, ukazuje na postojanje interakcije nikla sa PF nosačem (do određene mere). Ova pojava uočena je kada NiBK nije bio modifikovan magnezijumom, što znači da Mg ne sprečava stvaranje interakcije Ni²⁺ vrsta sa perlitnim nosačem.

Uvođenjem čak i malog sadržaja Mg u sistem (0,025Mg-0,25Ni/PF prema 0Mg-0,25Ni/PF) rezultuje promenom TPR profila, ispoljen kroz izduženje redukcionog „repa“ ka višim temperaturama. Očigledno, uvođenje čak i minimalnog sadržaja Mg u sistem (0,14 % tabela 15) otežava proces redukcije prekursora. Daljim porastom sadržaja Mg u prekursoru ovaj fenomen postaje još izraženiji. TPR profili nastavljaju da se menjaju i kada molski odnos $n_{Mg}:n_{Ni}$ pređe 0,1, pre svega kroz pomeranje T_{max} (342 °C za 0,2Mg-0,25Ni/PF), i značajnu promenu profila (za uzorak 0,4Mg-0,25Ni/PF pojavom visokotemperaturnim ramenom na 410 °C i produženim redukcionim „repom“, do čak 700 °C).

Uzimajući u obzir već poznatu vezu između redukcionih uslova [191] i katalitičke aktivnosti, hemisorpciona merenja su sprovedena nakon redukcije prekursora čija je brzina grejanja odgovarala brzini redukcije tokom pripreme katalizatora (1,5 °C/min).

Uopšteno se može reći da promena brzine grejanja sa 10 °C/min na 1,5 °C/min uzrokuje pomeranje maksimuma redukcije prema nižim temperaturama za ≈ 25 °C (Slika 34).



Slika 42. TPR profili prekursora sa različitim sadržajem magnezijuma

Da bi se ustanovio uticaj maksimalne temperature redukcije na disperznost nikla, odabran je temperaturski opseg redukcija od 270 do 460 °C (Tabela 15).

Tabela 15. Disperznosti i srednji prečnik kristalita Ni prekursora sa različitim sadržajem Mg

| Uzorak | Ni, % | Mg, % | Temperatura redukcije, °C | | | | | | | | | | | |
|-------------------|----------|----------|---------------------------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|
| | | | 270 | | 300 | | 330 | | 345 | | 360 | | 460 | |
| | | | D, % | d _{Ni} , nm | D, % | d _{Ni} , nm | D, % | d _{Ni} , nm | D, % | d _{Ni} , nm | D, % | d _{Ni} , nm | D, % | d _{Ni} , nm |
| 0Mg-0,25Ni/PF | 13,92 | 0,00 | 6,9 | 14,7 | 7,7 | 13,1 | 7,8 | 13,0 | 7,3 | 13,9 | 6,4 | 15,8 | / | / |
| 0,025Mg-0,25Ni/PF | 13,73 | 0,14 | / | / | 7,4 | 13,7 | 6,5 | 15,6 | 5,9 | 17,1 | 5,0 | 20,2 | / | / |
| 0,05Mg-0,25Ni/PF | 13,64 | 0,28 | / | / | 8,5 | 11,9 | 7,0 | 14,4 | 7,0 | 14,4 | 6,9 | 14,7 | / | / |
| 0,1Mg-0,25Ni/PF | 13,64 | 0,56 | 10,1 | 10,0 | 10,3 | 9,8 | 9,6 | 10,5 | 9,2 | 11,0 | 8,4 | 12,0 | 4,9 | 20,6 |
| 0,2Mg-0,25Ni/PF | 13,41 | 1,11 | / | / | 8,8 | 11,5 | 9,7 | 10,4 | 9,8 | 10,3 | 9,9 | 10,2 | 8,7 | 11,6 |
| 0,4Mg-0,25Ni/PF | 13,10 | 2,17 | / | / | 3,4 | 29,7 | 9,2 | 11,0 | 10,0 | 10,1 | 10,1 | 10,0 | 8,1 | 12,5 |

Uzorak nikel baznog karbonata bez magnezijuma ima disperznost nikla manje od 0,1 %, dok prekursor bez magnezijuma na nosaču (0Mg-0,25Ni/PF) dobijen pri istim redukcionim uslovima ($T = 300$ °C) ima Ni^0 disperznost od 7,7 %. Ovo je posledica interakcije Ni^{2+} vrsta sa površinom perlita prilikom sinteze prekursora. Vredi istaći da je kod uzorka bez perlitnog nosača, doprinos magnezijuma na disperznost nikla takođe značajan. Uzorak nikel baznog karbonata sa magnezijumom ($n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}} = 0,1$) bez nosača redukovan na $T = 300$ °C ima disperznost nikla od 5,0 %. Još značajnije je da uvođenje Mg^{2+} u sistem sa nosačem (0Mg-0,25Ni/PF prema 0,1Mg-0,25Ni/PF) vodi ka daljem porastu disperznosti za 34 % (10,3 % prema 7,7 %).

Za niske temperature redukcije (270 °C i 300 °C) i molski odnos Mg/Ni $\leq 0,1$, porastom koncentracija magnezijuma raste i disperznost nikla. Sa druge strane, za svaki od prekursora sa ovim molskim odnosom, postoji opadajući trend disperznosti sa povećanjem temperature redukcije. Koncentracija Mg kod ovih prekursora je nedovoljna da spreči agregaciju nikel čestica kada

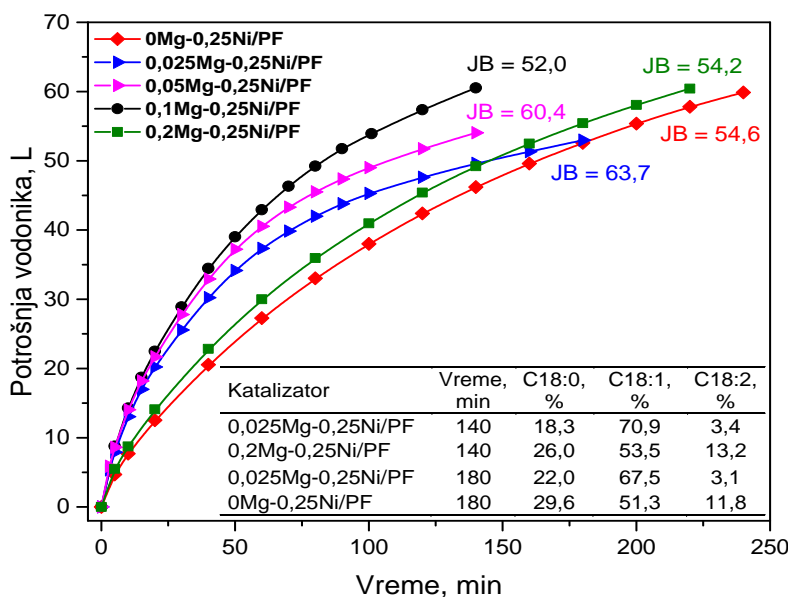
temperatura pređe 300 °C. Za prekursora sa višim molskim odnosom $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Ni}}$ (0,2 i 0,4), vrednosti disperznosti za niskotemperaturnu redukciju su manje od vrednosti ostvarenih na višim temperaturama, što upućuje na postojanje izvesnog ometajućeg efekta Mg, za primenjene uslove redukcije. Otežana reducibilnost Ni^{2+} vrsta kod ovih prekursora vidi se i na njihovim TPR profilima (slika 42) u formi visokotemperaturnog ramena i pomeranja pozicije maksimuma ka višim temperaturama.

3.6. Prekursori sa različitim sadržajem magnezijuma – katalitički testovi

Ocena aktivnosti različitih katalizatora u ma kom trenutku tokom procesa hidrogenizacije moguće je ostvariti prostim poređenjem krivih potrošnje vodonika. Ovaj postupak primenjuje se u industriji kada su dostupni podaci potrošnje H_2 u vremenu.

Rezultati katalitičkih testova serije katalizatora sa različitim sadržajem Mg ($x\text{Mg}-0,25\text{Ni}/\text{PF}-\text{kat}$), datih kao potrošnja vodonika u vremenu, su na slici 43. Na slici su prikazane i numeričke vrednosti završnog jednog broja (JB) kod svakog katalizatora zasebno. U cilju poređenja, urađen je i katalitički test upotrebom katalizatora bez magnezijuma (0Mg-0,25Ni/PF) sa istim molskim odnosom $n_{\text{Ni}}:n_{\text{SiO}_2}$ kao i serija sa magnezijumom. Odnos aktivnosti različitih katalizatora se razlikuje pre i posle 30 minuta procesa parcijalne hidrogenizacije.

Dodatkom čak i najmanje količine Mg tokom sinteze, katalitička aktivnost se značajno povećava, što je u direktnoj saglasnosti sa teksturalnim svojstvima i rezultatima dobijenim iz hemisorpcionih merenja. Daljim porastom sadržaja Mg u katalizatoru, aktivnost raste tako da je najveća vrednost za molski odnos $\text{Mg}/\text{Ni} = 0,1$. Nakon ove vrednosti, uprkos visokim vrednostima disperznosti nikla, katalitička aktivnost značajno opada. Objašnjenje pada aktivnosti se može dobiti iz analize TPR merenja i rezultata hemisorpcije. Kod TPR merenja se iz profila vidi pomeraj maksimuma prema višim temperaturama za prekursora sa većim sadržajem Mg preko 0,1, tako da se pad aktivnosti može objasniti otežanom redukcijom materijala, a potvrđuje hemisorpcijom vodonika gde se vidi pad u disperznosti nikla po površini. Već je rečeno da pad aktivnosti može biti posledica nedostupnosti aktivnih centara molekulima triacilglicerola. Katalitički test za katalizator 0,4Mg-0,25Ni/PF-kat nije rađen iz razloga što se značajan pad aktivnosti već vidi za katalizator 0,2Mg-0,25Ni/PF-kat.



Slika 43. Potrošnja vodonika u funkciji vremena za različiti sadržaj magnezijuma

Promena katalitičke aktivnosti u funkciji vremena hidrogenizacije, primećene i kod analize uticaja temperature redukcije, se može uočiti i za katalizator 0,025Mg-0,25Ni/PF u odnosu na katalizatore 0Mg-0,25Ni/PF i 0,2Mg-0,25Ni/PF (slika 43). Ova promena katalitičke aktivnosti može ukazati na različiti reakcioni put. Rezultati sastava masnih kiselina parcijalno hidrogenizovanog ulja za isto vreme reakcije dva para katalizatora (0,025Mg-0,25Ni/PF prema 0,2Mg-0,25Ni/PF u 140 minutu i 0,025Mg-0,25Ni/PF prema 0Mg-0,25Ni/PF u 180 minutu), potvrđuje različite C18:1 selektivnosti odgovarajućih parova katalizatora (tabela na slici 43).

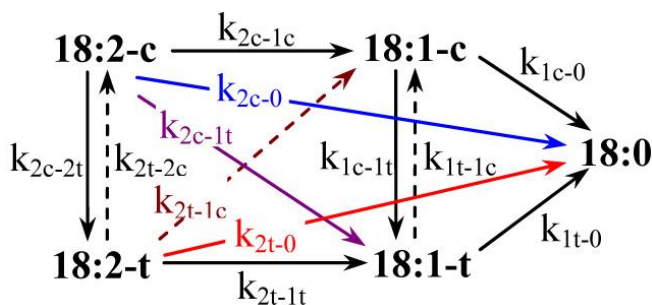
3.7. Analiza kinetike i kinetičkih parametara uticaja katalizatora na mehanizam procesa hidrogenizacije suncokretovog ulja

U slučaju parcijalne hidrogenizacije ulja uobičajeno je da se termin reakcioni mehanizam odnosi na skup vrsta masnih kiselina i njihovih reakcija koje vode dobijanju parcijalno hidrogenizovanog proizvoda odgovarajućeg sastava [140]. Od najjednostavnijih [192], C18:2 → C18:1 → C18:0, u kome sve reakcione vrste sa istim brojem dvostrukih veza su prikazane kao ista vrsta, uz zanemarivanje razlike između *cis* i *trans* izomera, do kompleksnijih [193] koje uzimaju u obzir različite izomere masnih kiselina. Različiti reakcioni mehanizmi zapravo ističu važnost različitih reakcija u posmatranom procesu. Razlike u predloženim reakcionim mehanizmima ne mogu se objasniti samo prostim ograničenjima instrumentalnih analitičkih tehnika primenjenih pri analizi uzoraka parcijalno hidrogenizovanih ulja. Bitan element svakako predstavlja sadržaj i udeo pojedinačnih masnih kiselina u sastavu triacilglicerola odnosno početnog ulja koje se hidrogenizuje.

Kemache i autori su pokazali da različiti hemijski sastav početnog ulja vodi do različite katalitičke aktivnosti pri istim reakcionim uslovima [194]. Dobro je poznato da se čak i ulja koja potiču od iste biljne vrste mogu značajno razlikovati prema sastavu masnih kiselina [195,196,197]. Na žalost, ovo ne objašnjava postojanje svih različitih mehanizama datih u literaturi, jer su čak i za ulja veoma sličnog sastava predlagane reakcione šeme koje se značajno razlikuju. Razlike mogu proizilaziti i iz činjenice da različiti autori koriste različite reakcione sisteme i primenjuju različite reakcione uslove za proces hidrogenizacije [192,198,199]. Poznato je da porast pritiska, niža temperatura reakcije, favorizuju *cis* selektivnost [200]. Pored svih pomenutih razloga, pokazano je da odabir adekvatne reakcione šeme parcijalne hidrogenizacije zavisi i od različitih aktivnosti katalizatora. Činjenica da broj mogućih reakcionih puteva zavisi od katalitičke aktivnosti, znači da će i broj neophodnih jednačina za opis procesa parcijalne hidrogenizacije za katalizatore različitih aktivnosti biti različit.

Uprkos velikom broju mogućih reakcija, koje se pojavljuju zbog mogućeg velikog broja triacilglicerola formiranih tokom procesa hidrogenizacije, ipak je moguće napisati kompletan mehanizam katalitičke parcijalne hidrogenizacije nekog biljnog ulja poznatog sastava. Sa druge strane, opravdanost takvog pristupa je upitna, uzimajući u obzir doprinos vrsta sa beznačajno malim koncentracijama na ukupan modelovani mehanizam.

Na slici 44 prikazana je reakciona šema, za koju je pretpostavljeno da je dovoljna da opiše sve značajne promene koje se mogu desiti tokom procesa hidrogenizacije, dok jednovremeno isključuju one reakcije čije bi uvođenje u mehanizam uzrokovalo nepotrebnu kompleksnost. Prema broju reakcionih vrsta, model je isti kao i tzv. sjedinjeni kinetički model [148], ali proširen sa tri dodatne reakcije, predstavljene preko konstanti brzina k_{2c-0} , k_{2t-0} i k_{2c-1t} . Predloženi mehanizam predstavlja početnu tačku za dalju analizu, tj. osnovu za analizu posle koje se prepoznaju bitni reakcioni putevi ispitivanog procesa.



Slika 44. Predložena početna šema mehanizma procesa hidrogenizacije

Prikazani mehanizam se sastoji od pet hemijskih vrsta, dvanaest hemijskih reakcija koje uključuju reakcije potpune hidrogenizacije, hidrogenizacije sa izomerizacijom i reakcije izomerizacije. Raciona šema ne isključuje reverzibilnu reakciju izomerizacije (*trans* u *cis*), niti isključuje hidrogenizaciju sa izomerizacijom (18:2-t u 18:1-c), ali njihova mala verovatnoća je naglašena sa isprekidanim strelicama na slici 44. Brzine reakcija svih pet vrsta prikazanih u mehanizmu su date jednačinama 3-7.

$$v_{18:0} = k_{1c-0}[18:1-c] + k_{1t-0}[18:1-t] + k_{2c-0}[18:2-c] + k_{2t-0}[18:2-t] \quad (3)$$

$$v_{18:1-t} = k_{2t-1t}[18:2-t] - k_{1t-0}[18:1-t] + k_{1c-1t}[18:1-c] - k_{1t-1c}[18:1-t] + k_{2c-1t}[18:2-c] \quad (4)$$

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

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

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

U saglasnosti sa odabranim modelom, set diferencijalnih jednačina je rešen numerički korišćenjem Gear-ovog algoritma [201]. Za početne vrednosti numeričkih simulacija, neophodno je izračunati izomerni sastav svih prikupljenih uzoraka, na način koji odgovara odabranom modelu. Konstante brzina su dobijene kinetičkim iteracijama minimizovanjem sume kvadrata devijacije između izračunatih i eksperimentalnih koncentracija masnih kiselina. Minimizacija je sprovedena Nelder-Mead simpleks metodom [202]. Metoda nalazi lokalni minimum pogodno definisane objektivne funkcije sa N promenljivih.

3.7.1. Analiza kinetike i kinetičkih parametara uticaja katalizatora redukovanih na različitim temperaturama

Dobijene vrednosti konstanti brzina za katalizator 0,1Mg-0,25Ni/PF dobijen redukcijom prekursora na različitim temperaturama su prikazane u tabeli 16. Vrednosti konstanti brzina za ma koji od katalizatora pokazuju značajan opseg apsolutnih vrednosti od najčešće pet redova veličina. Ovo ukazuje na razlike doprinosa pojedinačnih reakcionih puteva u ukupnoj aktivnosti katalizatora. Kao kriterijum za izbor neke konstante brzine (k_i) kao relevantne za opis procesa uveden je kriterijum minimalnog zahtevanog odnosa (k_i/k_{max}) prema maksimalnoj konstanti brzine (k_{max}) [21]. Sve konstante brzina sa odnosom $k_i/k_{max} \geq 1\%$ su značajne konstante i u tabeli 16 označene su masnim slovima.

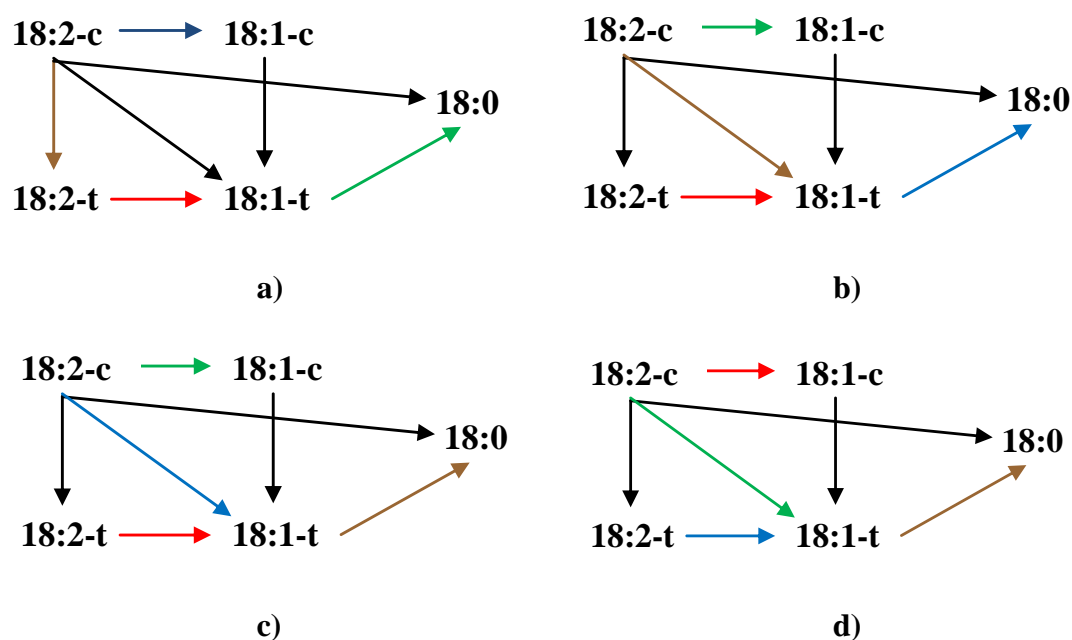
Tabela 16. Konstante brzina* za katalizatore redukovane na različitim temperaturama redukcije

| | 0,1Mg0,25Ni/PF-270-k | | 0,1Mg0,25Ni/PF-300-k | | 0,1Mg0,25Ni/PF-330-k | | 0,1Mg0,25Ni/PF-360-k | | 0,1Mg0,25Ni/PF-390-k | |
|-------------|----------------------|---------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| | k_i | k_i/k_{max} , %** | k_i | k_i/k_{max} , % | k_i | k_i/k_{max} , % | k_i | k_i/k_{max} , % | k_i | k_i/k_{max} , % |
| k_{1c-0} | 2,55E-05 | 0,1 | 3,71E-05 | 0,1 | 3,22E-06 | 0,0 | 6,30E-08 | 0,0 | 8,03E-08 | 0,0 |
| k_{1t-0} | 1,27E-02 | 54,2 | 1,81E-02 | 59,7 | 2,21E-02 | 64,1 | 2,05E-02 | 47,0 | 1,15E-02 | 41,9 |
| k_{2c-0} | 5,97E-03 | 25,5 | 6,01E-03 | 19,8 | 6,19E-03 | 18,0 | 4,62E-03 | 10,6 | 5,50E-03 | 20,1 |
| k_{2t-0} | 8,54E-06 | 0,0 | 4,27E-06 | 0,0 | 7,63E-06 | 0,0 | 1,25E-05 | 0,0 | 1,28E-05 | 0,0 |
| k_{1c-1t} | 8,83E-03 | 37,7 | 1,32E-02 | 43,4 | 1,87E-02 | 54,2 | 1,77E-02 | 40,7 | 9,21E-03 | 33,7 |
| k_{1t-1c} | 3,41E-05 | 0,1 | 2,41E-05 | 0,1 | 1,15E-04 | 0,3 | 8,90E-05 | 0,2 | 8,84E-05 | 0,3 |
| k_{2c-1c} | 1,24E-02 | 53,1 | 2,06E-02 | 67,7 | 3,42E-02 | 99,2 | 4,35E-02 | 100,0 | 2,74E-02 | 100,0 |
| k_{2t-1t} | 2,34E-02 | 100,0 | 3,04E-02 | 100,0 | 3,45E-02 | 100,0 | 2,62E-02 | 60,1 | 1,48E-02 | 54,1 |
| k_{2c-1t} | 9,08E-03 | 38,8 | 1,57E-02 | 51,7 | 2,44E-02 | 70,9 | 2,97E-02 | 68,3 | 2,11E-02 | 77,1 |
| k_{2t-1c} | 9,02E-05 | 0,4 | 1,11E-04 | 0,4 | 3,25E-04 | 0,9 | 3,05E-04 | 0,7 | 3,83E-04 | 1,4 |
| k_{2c-2t} | 2,55E-03 | 10,9 | 3,92E-03 | 12,9 | 6,32E-03 | 18,3 | 7,35E-03 | 16,9 | 5,26E-03 | 19,2 |
| k_{2t-2c} | 3,60E-07 | 0,0 | 1,34E-06 | 0,0 | 1,62E-06 | 0,0 | 1,41E-06 | 0,0 | 1,23E-06 | 0,0 |

* Redosled apsolutnih vrednosti konstanti: **crvena** > **zeleno** > **plavo** > **braon**

** Procentni udeo konstante brzine u odnosu na najveću konstantu brzine

Uvođenjem kriterijuma $k_i/k_{max} \geq 1\%$, broj relevantnih reakcija se redukuje sa 12 na 7. Iako je ovakvo ponašanje zajedničko za sve katalizatore dobijene na različitim temperaturama redukcije, uočljiva je razlika u značajnim vrstama. Razlike postaju očiglednije kada se reakcioni putevi predstave u formi redukovane šeme, kao što je to prikazano na slici 45 gde su crvenom strelicom predstavljene reakcije čije su konstante brzine najveće, a zelenom, plavom i braon reakcioni putevi čije su odgovarajuće konstante brzine u opadajućem redosledu.

**Slika 45.** Redukovani reakcioni putevi na osnovu analize konstanti brzina za katalizatore redukovane na temperaturama redukcije: a) 270 °C, b) 300 °C, c) 330 °C i d) 360 °C i 390 °C

Na osnovu konstanti brzina, mogu se prepoznati četiri različita redukovana modela reakcija. Katalizatori dobijeni redukcijom na 330 °C i 360 °C su prema vrednosti najdominantnije konstante brzine najaktivniji. Međutim, ovaj kriterijum ni izbliza nije dovoljan za pravilnu ocenu aktivnosti. Naime, poređenjem vrednosti samo dominantne konstante brzine, očekivalo bi se da katalizator dobijen redukcijom na 360 °C bude najaktivniji. Ona je za oko 25 % veća u odnosu na prvu sledeću

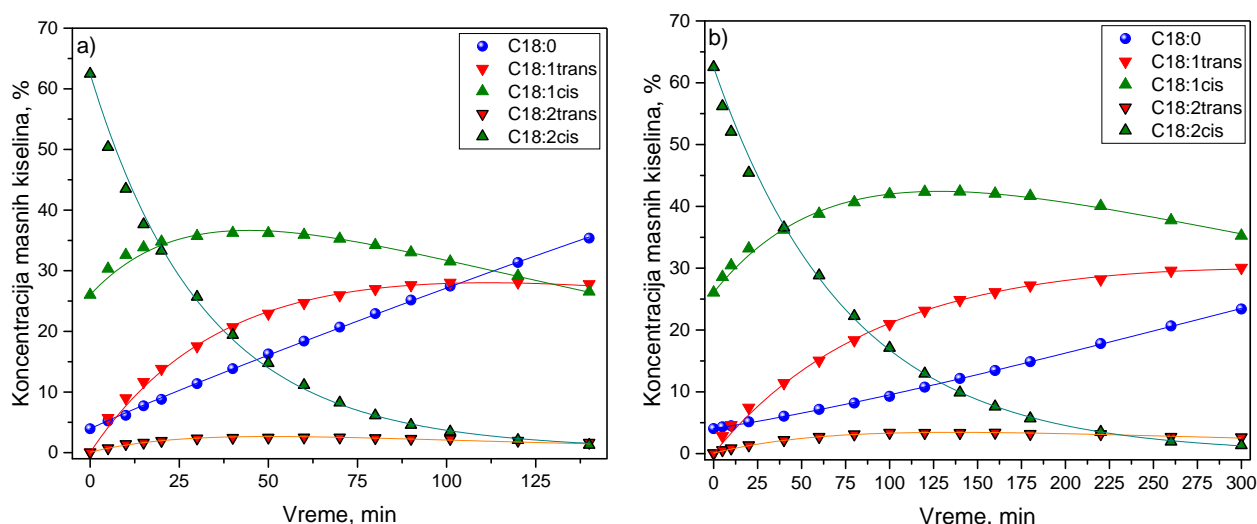
najveću konstantu hidrogenizacije (katalizatora dobijen redukcijom na 330 °C). Ovo, međutim nije u saglasnosti sa rezultatima potrošnje vodonika u katalitičkim testovima prikazanim u poglavlju 3.3, koji pokazuju nešto veću aktivnost za katalizator dobijen redukcijom na 330 °C. Ispravan pristup podrazumeva analizu doprinosa aktivnosti svih reakcija (pa prema tome i odgovarajućih konstanti brzina) odgovornih za hidrogenizaciju.

Pregledom vrednosti dobijenih konstanti moguće je protumačiti i izgled krivih potrošnje vodonika katalizatora redukovano na 330 °C koji je nešto manje aktivan od katalizatora redukovano na 360 °C do oko 30 minuta, a zatim kriva njegove potrošnje H₂ prevazilazi krivu potrošnje vodonika katalizatora 0,1Mg-0,25Ni/PF-360-k. Objašnjenje se tiče nešto veće vrednosti konstante brzine k_{1t-0} za katalizator 0,1Mg-0,25Ni/PF-360-k, odnosno većom konverzijom u trenucima kada reakciona smeša postaje bogata C18:1_{trans} kiselinama.

Iako temperaturama redukcije 270 °C, 300 °C, 330 °C i 360 °C nema uticaj na broj značajnih konstanti svakog od katalizatora, ovaj uticaj postoji kroz različite vrednosti ovih konstanti i njihove odnose prema dominantnoj konstanti svakog pojedinačnog katalizatora. Na primer, mala aktivnost katalizatora 0,1Mg-0,25Ni/PF-270-k posledica je malih vrednosti k_{2c-1c} , k_{2c-0} i k_{2c-1t} koje odgovaraju konverziji C18:2_{cis}, vrsti koja je najzastupljenija na početku reakcije. Kod temperatura 270, 300, 330 °C, najveći doprinos daje konstanta brzine k_{2t-1t} sa porastom udela konstante k_{2c-1c} koja već kod temperature redukcije od 360 °C postaje dominantnija. Ovim se objašnjava promena uočena na slici 36, kod koje je konstatovana pojava jasne prevojne tačke za potrošnju vodonika kod katalizatora 0,1Mg-0,25Ni/PF-360-k. Iako bi sa na osnovu značajnih konstanti moglo zaključiti da se mehanizam hidrogenizacije prilikom porasta temperature redukcije sa 360 °C na 390 °C značajno ne menja, vrednosti konstanti brzina pet reakcija hidrogenizacije su značajno manje (oko 60 %), pa se očekuje značajno manja aktivnost katalizatora 0,1Mg0,25Ni/PF-390-k prema katalizatoru 0,1Mg0,25Ni/PF-360-k. Upravo ovakvo ponašanje je opaženo za ova dva katalizatora tokom katalitičkih testova prikazanih na slici 36. Na osnovu promena vrednosti konstanti za temperature redukcije veće od 360 °C, a uzimajući u obzir da je aktivnost katalizatora 330 °C tek nekoliko procenata manja u inicijalnoj fazi i čak nešto bolja u poslednjih 10 minuta hidrogenizacije, odabrana je temperatura redukcije od 345 °C za sve potonje redukcije katalizatora.

3.7.2. Analiza kinetike i kinetičkih parametara uticaja katalizatora serije 0,1Mg-yNi/PF i xMg-0,25Ni/PF

Za seriju katalizatora sa promenljivim sadržajem nikla 0,1Mg-yNi/PF-k, postupak određivanja konstanti brzina nakon određivanja sastava parcijalno hidrogenizovanih uzoraka (slika 46) ostvaren je identičnim postupkom kao kod katalizatora dobijenih redukcijom na različitim temperaturama. Vrednosti konstanti brzina date su u tabeli 17, a na osnovu njih su konstruisane redukovane šeme (slika 47). Rezultati upućuju na postojanje tri grupe reakcionih puteva i to: a) za katalizator sa najmanjim sadržajem nikla (0,1Mg-0,25Ni/PF-k), b) za katalizatore 0,1Mg-0,50Ni/PF-k, 0,1Mg-0,75Ni/PF-k i 0,1Mg-1,00Ni/PF-k i c) za katalizator sa najvećim sadržajem nikla (0,1Mg-1,75Ni/PF-k).



Slika 46. Sastav masnih kiselina toka hidrogenizacije (eksperimentalne vrednosti – simboli i modelovane vrednosti – linije) za: a) 0,1Mg-0,25Ni/PF-k i b) 0,1Mg-1,75Ni/PF-k

Dominantna konstanta brzine kod svih katalizatora je k_{2c-1c} , što je od značaja uzimajući u obzir da biteorijski idealan hidrogenizacioni katalizator (i visoko aktivan i visoko selektivan) trebao da ispunjava osnovni cilj maksimalne konverzije $C18:2_{cis} \rightarrow C18:1_{cis}$ na račun svih drugih reakcija. Ipak, vrednost ove konstante za katalizator 0,1Mg-1,75Ni/PF-k je značajno manja u odnosu na vrednosti k_{2c-1c} svih ostalih katalizatora (praktično za red veličine), što upućuje na njegovu manju aktivnost u poređenju sa ostalim katalizatorima. Ovo je potpuno u skladu sa rezultatima prikazanim na slici 37. Činjenica da su dimenzije kristalita kod ovog katalizatora uporediva sa katalizatorima sa nižim sadržajem nikla, koji su od njega značajno aktivniji, navodi na zaključak da uzrok različite aktivnosti leži u usložnjavanju teksturalnih svojstava sa porastom sadržaja nikla, čime aktivni centri Ni^0 postaju otežano dostupni molekulima triacilglicerola. Vredi istaći i da je ovo jedini katalizator sa značajnom vrednošću konstante k_{2t-1t} , što pokazuje da sadržaj Ni u redukovanom prekursoru od 51 % utiče na promenu *cis-trans* mehanizma. Poznato je da molekul TAG adsorbovan na aktivnom centru u dubini pore u slučaju deficita vodonika, koji može nastati i zbog prethodno ostvarenog akta hidrogenizacije drugog molekula TAG, transformiše u *trans* oblik po reakciji izomerizacije $C18:2_{cis} \rightarrow C18:2_{cis,trans} \rightarrow C18:2_{trans}$. Ovo je moguće samo u slučajevima dugog zadržavanja molekula TAG u okolini aktivnog centra i sporog transporta rastvorenih molekula H_2 ka aktivnim centrima. Činjenica da je konstanta k_{2t-1t} značajna, govori u prilog teze difuzionih ograničenja uzrokovanih teksturom. Naime, molekuli TAG sa kiselinskim delom $C18:2_{trans}$ nisu u stanju da napuste pore i bivaju hidrogenizovani nakon adsorpcije molekula H_2 .

Tabela 17. Konstante brzina* za katalizatore sa različitim sadržajem nikla

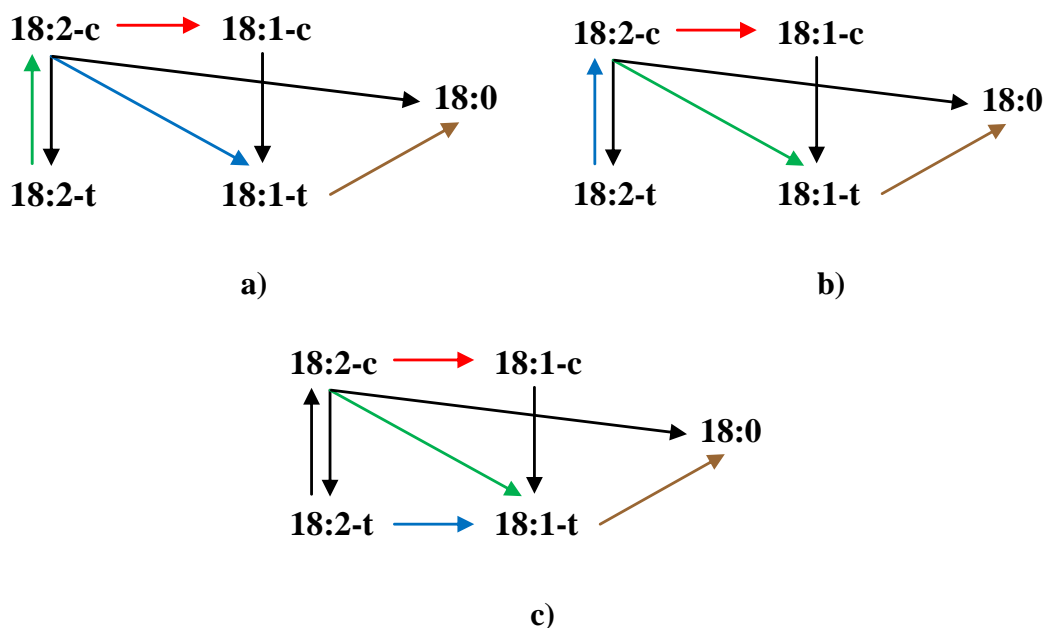
| | 0,1Mg-0,25Ni/PF-k | | 0,1Mg-0,50Ni/PF-k | | 0,1Mg-0,75Ni/PF-k | | 0,1Mg-1,00Ni/PF-k | | 0,1Mg- 1,75Ni/PF-k | |
|-------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | k_i | k_i/k_{max} , %** | k_i | k_i/k_{max} , % | k_i | k_i/k_{max} , % | k_i | k_i/k_{max} , % | k_i | k_i/k_{max} , % |
| k_{1c-0} | 3,03E-05 | 0,2 | 4,88E-07 | 0,0 | 8,43E-07 | 0,0 | 9,52E-07 | 0,0 | 1,06E-06 | 0,0 |
| k_{1t-0} | 7,12E-03 | 57,2 | 6,71E-03 | 33,9 | 3,97E-03 | 28,5 | 3,05E-03 | 30,3 | 2,41E-03 | 37,4 |
| k_{2c-0} | 4,34E-03 | 34,8 | 2,53E-03 | 12,8 | 1,44E-03 | 10,3 | 1,08E-03 | 10,8 | 7,10E-04 | 11,0 |
| k_{2t-0} | 1,12E-08 | 0,0 | 1,10E-08 | 0,0 | 1,47E-08 | 0,0 | 1,52E-08 | 0,0 | 1,08E-07 | 0,0 |
| k_{1c-1t} | 5,54E-03 | 44,5 | 5,08E-03 | 25,6 | 3,25E-03 | 23,3 | 2,43E-03 | 24,2 | 1,76E-03 | 27,3 |
| k_{1t-1c} | 2,26E-05 | 0,2 | 1,16E-05 | 0,1 | 7,20E-06 | 0,1 | 7,05E-06 | 0,1 | 7,47E-07 | 0,0 |
| k_{2c-1c} | 1,25E-02 | 100,0 | 1,98E-02 | 100,0 | 1,39E-02 | 100,0 | 1,01E-02 | 100,0 | 6,44E-03 | 100,0 |
| k_{2t-1t} | 1,56E-05 | 0,1 | 9,99E-06 | 0,1 | 1,89E-05 | 0,1 | 2,76E-05 | 0,3 | 3,15E-03 | 48,8 |
| k_{2c-1t} | 1,18E-02 | 94,9 | 1,48E-02 | 74,5 | 9,73E-03 | 69,8 | 6,99E-03 | 69,5 | 4,87E-03 | 75,6 |
| k_{2t-1c} | 9,48E-07 | 0,0 | 1,20E-06 | 0,0 | 1,41E-06 | 0,0 | 1,68E-06 | 0,0 | 8,68E-06 | 0,1 |
| k_{2c-2t} | 2,35E-03 | 18,8 | 3,91E-03 | 19,7 | 2,40E-03 | 17,2 | 1,76E-03 | 17,5 | 1,15E-03 | 17,9 |
| k_{2t-2c} | 1,20E-02 | 96,6 | 1,21E-02 | 60,8 | 6,27E-03 | 45,0 | 4,83E-03 | 48,0 | 3,03E-04 | 4,7 |

* Redosled apsolutnih vrednosti konstanti: **crvena** > **zelen**a > **plava** > **braon**

**Procentni udeo konstante brzine u odnosu na najveću konstantu brzine

Po vrednosti najveće konstante (k_{2c-1c}) ističe se katalizator 0,1Mg-0,50Ni/PF-k, za koji je ova konstanta između 30-60 % veća od konstanti ostalih katalizatora. Na žalost, druga najveća konstanta ovog katalizatora je k_{2c-1t} , što upućuje na generisanje značajne količine *trans* oblika C18:1 proizvoda. Ovakav trend postoji kod sva tri katalizatora iz prethodno pomenute grupe (slika 47 b). Zato je prvi sledeći izbor za najboljeg kandidata za dobijanje i aktivnog i selektivnog katalizatora 0,1Mg-0,25Ni/PF-k, koji uprkos nešto manjoj vrednosti konstante k_{2c-1c} u odnosu na katalizator 0,1Mg-0,50Ni/PF-k ima uravnotežen odnos konstanti k_{2c-1t} i k_{2t-2c} . Ovim se stalno u *cis* formu vraćaju proizvodi neostvarene hidrogenizacije sa dve nezasićene veze. Ovo, uz značajnu vrednost konstantne k_{1t-0} , koja je najveća baš kod ovog katalizatora, umanjuje nagomilavanje *trans* forme u parcijalno hidrogenizovanim proizvodima. Činjenica je, međutim, da po nestanku C18:2_{cis} izvesna količina C18:1_{trans} zaostaje u reakcionoj smeši. Ovo je svakako posledica deficita sadržaja vodonika prisutnog na hidrogenizaciono aktivnim centrima Ni⁰. Kako je već pokazano da porast sadržaja Ni u katalizatorima vodi daljem porastu sadržaja *trans* formi, jasno je da jedini put u cilju samog sadržaja *trans* formi leži u izmeni reakcionih uslova, pre svega porastu pritiska vodonika. Ovo bi posledično vodilo većem sadržaju H₂ u tečnoj fazi. Uočeni deficit H₂ na površini aktivnih centara na taj način bi bio umanjnjen, a to bi vodilo do smanjivanja sadržaja *trans* masti u parcijalno hidrogenizovanim proizvodima nastalim u svim fazama procesa. Zbog ovoga, katalizator 0,1Mg-0,25Ni/PF-k predstavlja najboljeg kandidata za ispitivanje i unapređenje za industrijsku upotrebu.

Nezavisno od svega navedenog, vredi istaći značaj prepoznavanja dominantnih reakcionih puteva kroz selekciju značajnih konstanti brzina. Na primer, kada bi se koristila samo najdominantnija konstanta brzine k_{2c-1c} očekivalo bi se da katalizatori 0,1Mg-0,50Ni/PF-k i 0,1Mg-0,75Ni/PF-k budu aktivniji od katalizatora 0,1Mg-0,25Ni/PF-k što na osnovu neupitnih rezultata potrošnje vodonika (slika 37) nije slučaj. Naprotiv, 0,1Mg-0,25Ni/PF-k je najaktivniji katalizator čitave serije. Neophodno je sagledati i uticaj sadržaja Mg na aktivnost katalizatora da bi se došlo do pravog objašnjenja ovog fenomena.



Slika 47. Redukovani reakcioni putevi na osnovu analize konstanti brzina za katalizatore serije sa različitim sadržajem nikla: a) 0,1Mg-0,25Ni/PF, b) 0,1Mg-0, 50Ni/PF, 0,1Mg-0,75Ni/PF i 0,1Mg-1,00Ni/PF i c) 0,1Mg-1,75Ni/PF

Uzimajući u obzir da polazno ulje ne sadrži *trans* forme masnih kiselina (ni slobodnih, ni u okviru TAG), nastajanje vrste C18:1_{trans} definisan je konstantom brzine k_{2c-1t} i manjim delom k_{2t-1t} . Uklanjanje 18:1_{trans} iz reakcionog sistema, prema predloženom mehanizmu, zavisi od dve reakcije: hidrogenizacija do stearinske kiseline, predstavljenom konstantom k_{1t-0} i reverzibilnom reakcijom *trans-cis* izomerizacije (C18:1_{trans} u C18:1_{cis}), predstavljenom konstantom k_{1t-1c} . Konstanta brzine k_{1t-1c} se može zanemariti zbog njene male vrednosti, a odnos konstanti brzina k_{2c-1t}/k_{1t-0} iznosi približno 1. Može se reći da se nastali C18:1_{trans} praktično akumulira u reakcionom sistemu u početnoj fazi hidrogenizacije. Dodatno, konstanta brzine k_{2c-2t} je takođe značajno visoka i ukupan sadržaj *trans* masnih kiselina, tokom reakcije hidrogenizacije, povećava se do tačke u kojoj *trans* forma postaje dominantna vrsta. Kada *trans* vrste počnu da opadaju, reakcija hidrogenizacije se preokrene u pravcu formiranja stearinske kiseline. Konačno, sadržaj C18:1_{cis} posledica je kombinacija doprinosa reakcija okarakterisanih konstantama brzine k_{2c-1c} (zadužene za nastanak ove vrste, konstantama k_{2c-1t} i k_{2c-2t} (konkurentne reakcije) i konstantom k_{1c-0} (puna hidrogenizacija). Upotrebom ma kog od katalizatora, iz C18:2_{cis} ne nastaju ni C18:1_{trans} ni C18:0, a nasuprot C18:1_{cis}, se akumulira mehanizmom efikasne hidrogenizacije, što je u saglasnosti sa vrednostima konstanti, jer je konstanta k_{2c-1c} veća od zbira preostale tri.

U tabeli 18 su prikazane sve vrednosti konstanti brzina za seriju katalizatora xMg-0,25Ni/PF.

Tabela 18. Konstante brzina* za katalizatore sa različitim sadržajem magnezijuma

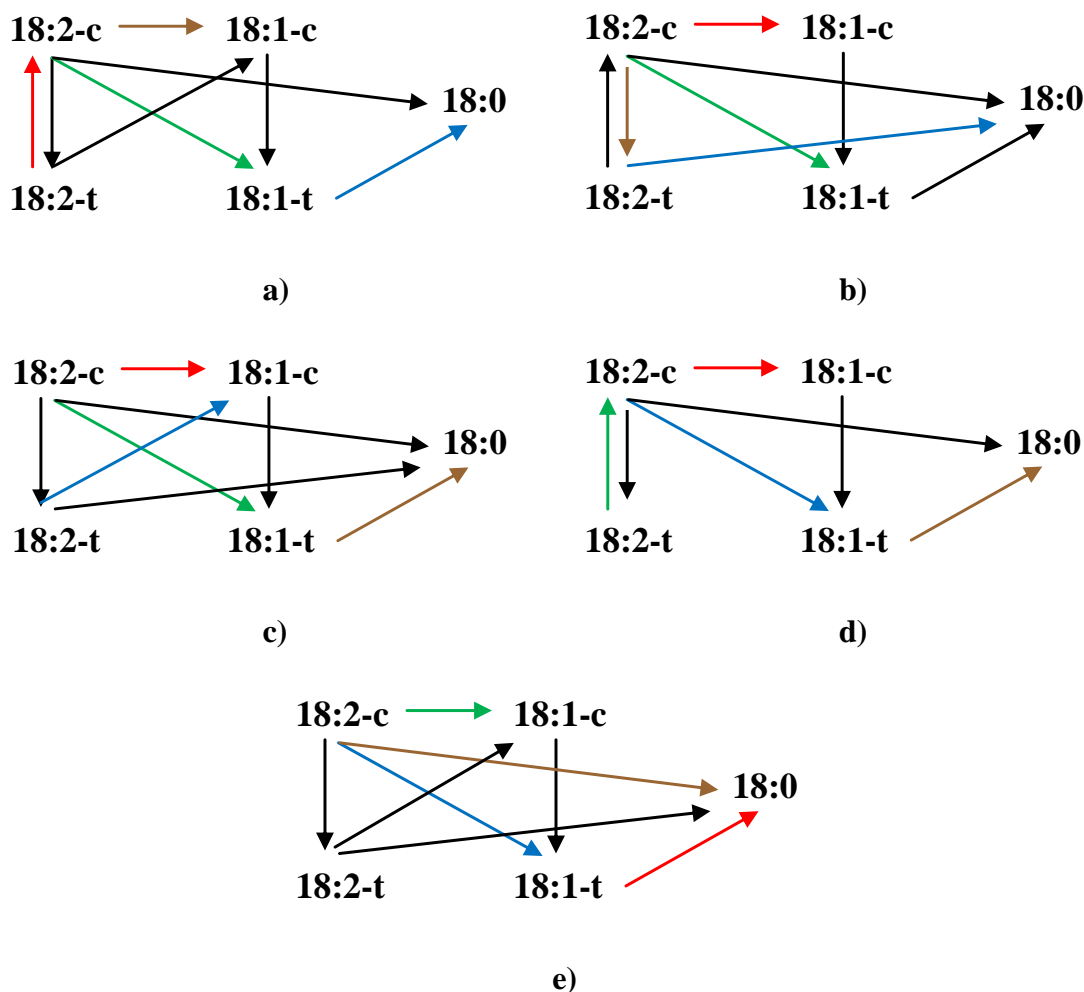
| | 0Mg-0,25Ni/PF-k | | 0,025Mg-0,25Ni/PF-k | | 0,05Mg- 0,25Ni/PF-k | | 0,1Mg- 0,25Ni/PF-k | | 0,2Mg- 0,25Ni/PF-k | |
|-------------|-----------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | k_i | k_i/k_{max} , %** | k_i | k_i/k_{max} , % | k_i | k_i/k_{max} , % | k_i | k_i/k_{max} , % | k_i | k_i/k_{max} , % |
| k_{1c-0} | 2,84E-05 | 0,5 | 1,66E-05 | 0,1 | 4,94E-06 | 0,0 | 3,03E-05 | 0,2 | 8,46E-08 | 0,0 |
| k_{1t-0} | 3,52E-03 | 61,0 | 2,57E-03 | 17,1 | 4,89E-03 | 33,1 | 7,12E-03 | 57,2 | 5,05E-03 | 100,0 |
| k_{2c-0} | 3,39E-03 | 58,7 | 1,67E-03 | 11,1 | 3,28E-03 | 22,2 | 4,34E-03 | 34,8 | 3,10E-03 | 61,3 |
| k_{2t-0} | 1,47E-07 | 0,0 | 6,04E-03 | 40,1 | 4,11E-04 | 2,8 | 1,12E-08 | 0,0 | 5,35E-05 | 1,1 |
| k_{1c-1t} | 2,09E-03 | 36,2 | 2,54E-03 | 16,8 | 4,31E-03 | 29,2 | 5,54E-03 | 44,5 | 3,82E-03 | 75,6 |
| k_{1t-1c} | 6,77E-06 | 0,1 | 1,59E-06 | 0,0 | 5,84E-07 | 0,0 | 2,26E-05 | 0,2 | 1,99E-03 | 39,5 |
| k_{2c-1c} | 3,40E-03 | 58,8 | 1,51E-02 | 100,0 | 1,48E-02 | 100,0 | 1,25E-02 | 100,0 | 5,03E-03 | 99,5 |
| k_{2t-1t} | 2,46E-06 | 0,0 | 1,17E-07 | 0,0 | 1,71E-05 | 0,1 | 1,56E-05 | 0,1 | 5,15E-05 | 1,0 |
| k_{2c-1t} | 3,57E-03 | 61,7 | 1,17E-02 | 77,7 | 1,24E-02 | 84,2 | 1,18E-02 | 94,9 | 3,86E-03 | 76,5 |
| k_{2t-1c} | 2,02E-04 | 3,5 | 1,82E-05 | 0,1 | 6,80E-03 | 46,0 | 9,48E-07 | 0,0 | 2,64E-03 | 52,3 |
| k_{2c-2t} | 8,98E-04 | 15,5 | 3,07E-03 | 20,4 | 2,78E-03 | 18,8 | 2,35E-03 | 18,8 | 7,08E-04 | 14,0 |
| k_{2t-2c} | 5,78E-03 | 100,0 | 3,17E-05 | 0,2 | 3,67E-05 | 0,2 | 1,20E-02 | 96,6 | 4,32E-05 | 0,9 |

* Redosled apsolutnih vrednosti konstanti: **crvena** > **zelena** > **plava** > **braon**

** Procentni udeo konstante brzine u odnosu na najveću konstantu brzine

Tabela ne sadrži podatke o konstantama brzina povezanih sa upotrebom katalizatora 0,4Mg-0,25Ni/PF-k, jer ovaj katalizator i nije korišćen u katalitičkom testu hidrogenizacije ulja. Odluka o nesprovođenju testa doneta je na osnovu značajnog pada aktivnosti katalizatora 0,2Mg-0,25Ni/PF-k.

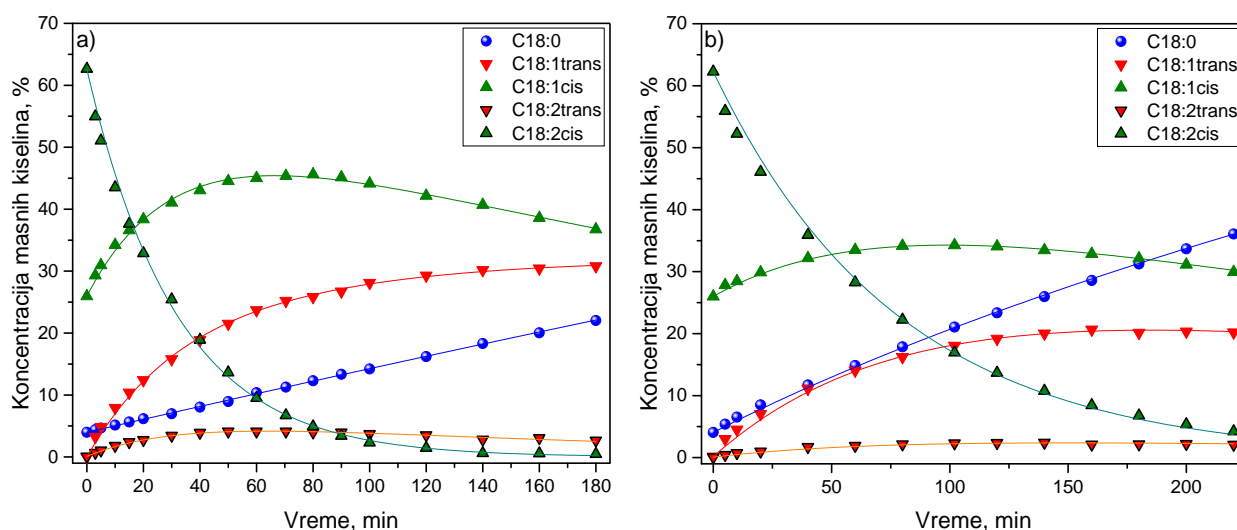
Vrste i vrednosti najvećih konstanti i odgovarajućih značajnih konstanti osobene su za svaki katalizator, i praktično nije moguće izvršiti unifikaciju više katalizatora kroz jedinstvenu redukovanu šemu. Naprotiv, redukovane šeme svih katalizatora se razlikuju i zato što slika 48 sadrži prikaze značajnih konstanti za svaki pojedinačni katalizator.



Slika 48. Redukovani reakcioni putevi na osnovu analize konstanti brzina za katalizatore serije sa različitim sadržajem magnezijuma: a) 0Mg-0,25Ni/PF, b) 0,025Mg-0,25Ni/PF, c) 0,05Mg-0,25Ni/PF, d) 0,1Mg-0,25Ni/PF i e) 0,2Mg-0,25Ni/PF

Nesporo je međutim, da uvođenje makar i najmanje količine Mg^{2+} u katalizator (0,16 % računato na redukovani prekursor), uzrokuje rast konstante k_{2c-1c} (konstante koja pokazuje sposobnost direktne hidrogenizacije) za preko 4,4 puta. Zapravo vrednost najveće konstante za katalizator bez magnezijuma (0Mg-0,25Ni/PF-k) u poređenju sa odgovarajućom (najvećom) konstantom sledeća tri ispitivana katalizatora sa magnezijumom je značajno manja. Dodatno, ovo je izomerizaciona konstanta, što kao rezultat daje slabu aktivnost ovog katalizatora (pad jednog broja za 76,8 jedinica za 240 minuta hidrogenizacije). Promotorski uticaj Mg potvrđen je u brojnim publikacijama kod Ni katalizatora sintetisanih na poroznim nosačima, a ovde prikazanim rezultatima je ovaj uticaj dokazan i kod katalizatora sintetisanih na neporoznom (perlitnom) nosaču.

Zanimljivo je primetiti sa daljim porastom sadržaja magnezijuma (katalizatori 0,05Mg-0,25Ni/PF-k i 0,1Mg-0,25Ni/PF-k), konstanta k_{2c-1c} ostaje konstanta najveće vrednosti, ali njena apsolutna vrednost blago opada (za oko 2 %, odnosno 15 %). Iako na prvi pogled ovo predstavlja paradoksalan rezultat, uzimajući u obzir da aktivnost katalizatora iskazana kroz potrošnju vodonika ima suprotan trend, tj. da njihova aktivnost ima redosled 0,1Mg-0,25Ni/PF-k > 0,05Mg-0,25Ni/PF-k > 0,025Mg-0,25Ni/PF-k, ovo ipak nije slučaj.



Slika 49. Sastav masnih kiselina toka hidrogenizacije (eksperimentalne vrednosti – simboli i modelovane vrednosti – linije) za: a) 0,025Mg-0,25Ni/PF-k i b) 0,2Mg-0,25Ni/PF-k

Treba razumeti da ostvareni rezultati hidrogenizacije, u bilo kom trenutku, predstavljaju rezultat doprinosa proizvoda dve veličine, konstante brzine pojedinačne reakcije i koncentracije vrste koja u toj reakciji učestvuje. U uslovima šaržne hidrogenizacije, inicijalni sadržaj masnih kiselina u okviru TAG se menja svakim aktom adsorpcije TAG na aktivnom centru, nezavisno od toga da li je hidrogenizacija uspešna (formiranje manje nezasićene vrste) i bezuspešne (reakcija izomerizacije). U inicijalnim etapama procesa, sadržaj C18:2_{cis} vrste u TAG je višestruko veći od sadržaja svih ostalih kiselina (poglavlje 2.4.1. str. 26). Obilje dvostrukih veza, koje potiču od preko 62 % C18:2_{cis} prisutnih u početnom ulju, i sposobnost katalizatora za ostvarivanje uspešnih hidrogenizacija (nezavisno da li se ona ostvaruje direktno C18:2_{cis} → C18:1_{cis} ili preko reakcije izomerizacije C18:2_{cis} → C18:2_{trans} → C18:1), kod aktivnih katalizatora, zajedno sa vrednošću konstante imaće odlučujući uticaj na oblik krive potrošnje vodonika u inicijalnim fazama procesa. Za izabrano početno ulje, statistička verovatnoća vezivanja hidrogenizabilnih delova masnih kiselina, iskazano preko odnosa broja dostupnih dvostrukih veza, je 4,7 puta veća u korist C18:2 nego C18:1. Zato je značaj konstante k_{2c-1c} , u ranoj fazi hidrogenizacije, najveći. Doprinos preostalih reakcionih puteva ukupnoj hidrogenizaciji zavise od brzine nastanka vrsta kojih u njima učestvuju, odnosno uspostavljanja ravnotežnog stanja u reakcijama transformacija (kroz hidrogenizaciju ili izomerizaciju).

Dalje napredovanje toka hidrogenizacije uzrokujeće umanjeње sadržaja vrste C18:2_{cis} u reakcionoj smeši, uz porast sadržaja svih ostalih nezasićenih formi, posebno formi C18:1, a u slučaju katalizatora za duboku hidrogenizaciju i značajnim porastom C18:0. Kada je značajan deo C18:2_{cis} konvertovan uspešnim aktima hidrogenizacije, bilo direktno, bilo posredno preko izomerizacionog *trans* međuproizvoda, nagib opadajuće krive sadržaja C18:2_{cis} (slika 49) se smanjuje, što se registruje i kao usporenje rasta na krivoj potrošnje vodonika (slika 43). Konačno, kada udeo dvostrukih veza iz C18:2_{cis} padne ispod nekog sadržaja (uobičajeno između 5% i 10%) sadržaj 18:1_{cis} koji je do tada rastao počinje da opada, a doprinos svih hidrogenizacionih konstanti 18:1 → 18:0 postaje odlučujući.

Na slici 48a, gde su date promene koncentracija svih modelom određivanih vrsta, izračunatih iz rezultata GC analiza (Prilog B, Tabela B-7), za katalizator sa minimalnim sadržajem magnezijuma (0,025Mg-0,25Ni/PF-k), ovaj trenutak odgovara ≈ 90 min, dok je kod katalizatora sa najvećim sadržajem Mg na poziciji oko 160 min (slika 49b).

Uzimajući u obzir sve navedeno, jasno je da redosled veličina vrednosti konstanti k_{2c-1c} nije dovoljan kriterijum za opisivanje redosleda aktivnosti u uslovima hidrogenizacije koji se primenjuju za promenu jednog broja > 60, odnosno, kada je potrošen najveći sadržaj na početku prisutne vrste

C18:2. Zaista, kada se za spomenuta tri katalizatora u obzir uzmu sume konstanti brzina koje odgovaraju samo reakcijama hidrogenizacije vrsta C18:1 u C18:0 (do stearinske kiseline), i uporede njihove vrednosti, one u potpunosti prate trend uočenih aktivnosti određenih potrošnjom vodonika (slika 43). Identičan pristup daje razrešenje dileme prepoznate u delu koji se tiče uticaja različitih koncentracija nikla na aktivnost katalizatora, i veze opažene potrošnje vodonika sa vrednostima značajnih konstanti, odnosno značajnih reakcionih puteva.

Uočena zapažanja doprinosa različitih reakcionih puteva u funkciji različite zastupljenosti vrsta, navode na mogućnost dizajniranja katalizatora koji bi se namenski koristili za potrebe ulja različitih sastava. Drugim rečima, dobijanje željenih proizvoda bilo bi ostvareno kombinacijom doprinosa početnog sastava ulja i katalizatorima specifično dizajniranih svojstava. Činjenica je, međutim, da molski odnos Mg:Ni veći od 0,1, u ovom tipu katalizatora uzrokuje značajan pad aktivnosti što predstavlja ograničavajući element koji se i u ovom slučaju može prevazići jedino izmenom procesnih parametara (pre svega pritiska vodonika).

4. ZAKLJUČAK

U disertaciji su prikazani rezultati ispitivanja mogućnosti sinteze aktivnog katalizatora na bazi Ni modifikovanog Mg, na lomljenom perlitu, kao nosaču, u reakciji parcijalne hidrogenizacije suncokretovog ulja.

Ispitivane su tri serije prekursora katalizatora: 1) serija sa različito tretiranim perlitnim nosačem sa konstantnim molskim odnosom Ni:SiO₂ i Mg:Ni, 2) serija na odabranom nosaču sa različitim molskim odnosom Ni:SiO₂, a konstantnim molskim odnosom Mg:Ni i 3) serija na odabranom nosaču sa različitim molskim odnosom Mg:Ni, a konstantnim molskim odnosom Ni:SiO₂.

U seriji sa različito tretiranim perlitnim nosačem sa konstantnim molskim odnosom Ni:SiO₂ i Mg:Ni, lomljeni perlit je tretiran vodom (PF), rastvorom Na₂CO₃ (PF-B) i rastvorom HCl (PF-A). Hemijskom analizom dobijenih nosača određene su vrednosti metalnih oksida. Ova tri nosača su iskorišćena za sintezu prekursora katalizatora. Hemijski sastav sintetisanih prekursora je pokazao da je postignuta dobra saglasnost sa ciljanim molskim odnosima. Nakon uspešne depozicije Ni i Mg na mikrografijama mogu se jasno videti formirani aglomerati koji prepokrivaju perlitnu fazu. Morfološka studija ove serije prekursora ne prepoznaje velike razlike, premda prekursor 0,1Mg-1,00Ni/PF-A ukazuje na nešto bolju prepokrivenost Ni²⁺ fazom. Potvrđeno je oktaedarsko okruženje Ni²⁺ jona u prekursorima. Identifikovane su trake nosača, prekursora i NiBK u IC spektrima. Pozicija trake fizisorbovane vode na 1630 cm⁻¹ je očuvana samo kod prekursora 0,1Mg-1,00Ni/PF-A dok je kod prekursora 0,1Mg-1,00Ni/PF-B i 0,1Mg-1,00Ni/PF batohromno pomerena. Može se reći da je površina ova dva prekursora nešto baznija od prekursora 0,1Mg-1,00Ni/PF-A. Takođe je prisutno i batohromno pomeranje trake od NiBK (680 cm⁻¹ → 660 cm⁻¹) kod svih prekursora, a ovo pomeranje je pripisano Ni-O-Si vibraciji, čime je dokazana interakcija Ni vrsta sa perlitnim nosačem. Izračunate vrednosti specifične površine (≤ 6 m²/g), male vrednosti zapremine mezopora i gotovo nepostojanje mikropora, potvrđuju neporoznu prirodu sva tri nosača. Utvrđeno je da prekursori katalizatora serije sa različito tretiranim perlitnim nosačem pokazuju male teksturalne promene. Uočljivo je da je S_{BET} manja za oko 8 % (129 m²/g) kod prekursora 0,1Mg-1,00Ni/PF-A. Može se pretpostaviti da je organizacija čestica perlitnih nosača takva da izgrađuje trajni sistem (kvazi)makropora, koje nakon sinteze prekursora ispunjava NiBK, čime prestaju uslovi neregularnog pakovanja elemenata lomljenog perlita. Reducibilnost prekursora je otežana, a ovo je još jedan dokaz na moguću interakciju Ni²⁺ vrsta sa perlitnim nosačem u prekursoru. Poređenjem S_{BET} redukovanih prekursora, sa vrednošću površine aktivne faze Ni vidi se da je udeo površine Ni faze u ukupnoj površini: 0,1Mg-1,00Ni/PF (99,5 %) < 0,1Mg-1,00Ni/PF-A (81,3 %) < 0,1Mg-1,00Ni/PF-B (76,0 %). Katalitičkim testovima procesa hidrogenizacije dolazi do povećanja potrošnje vodonika do krajnje vrednosti od ≈ 69 L u 50 min reakcije za katalizatore 0,1Mg-1,00Ni/PF i 0,1Mg-1,00Ni/PF-B i 70 min za katalizator 0,1Mg-1,00Ni/PF-A. Potrošnja vodonika pokazuje značajno visoku aktivnost 0,1Mg-1,00Ni/PF-kat i 0,1Mg-1,00Ni/PF-B-kat, a umerenu aktivnost 0,1Mg-1,00Ni/PF-A-kat. Rezultati gasnohromatografske analize početnog i parcijalno hidrogenizovanog suncokretovog ulja nakon 50 min hidrogenizacije potvrđuje ove nalaze. Slična struktura i karakteristike, nezavisno od tretmana nosača, pretpostavlja približno sličnu aktivnost katalizatora, pa je ekonomska i ekološka prednost upotrebe vode opredelila da se koristi perlit pripremljen isključivo na ovaj način.

U seriji sa različitim *n*Ni:*n*SiO₂ sintetisano je 5 prekursora sa *n*Ni:*n*SiO₂ (0,25, 0,50, 0,75, 1,00 i 1,75) i konstantnim *n*Mg:*n*Ni = 0,1. Morfološka studija je pokazala da lamelarni delovi ekspandiranog perlita prepokriveni su Ni-Mg vrstama nastalim tokom sinteze. U difuziono-refleksionim spektrima prekursora smanjenjem koncentracije Ni, u poređenju sa spektrom 0,1Mg-NiBK, maksimum na poziciji 399 nm se hipsokromno pomera do 391 nm. Pomeranje je posledica supstitucije jednog ili više molekula H₂O ili anjona CO₃²⁻ i OH silanolnom grupom. Ovaj pomeraj je direktni dokaz postojanja interakcije Ni vrsta sa perlitnim nosačem, što je neophodan uslov održive sinteze ma kog katalizatora. Razlika u IC spektru prekursora je smanjenje intenziteta trake

Si-O-R istežuće vibracije sa povećanjem sadržaja Ni-Mg vrsta. Izoterme prekursora značajno se razlikuju kako od izoterme nosača tako i od izoterme 0,1Mg-NiBK. Zapremina mezopora raste kao funkcija sadržaja Ni. Porast zapremine govori da dolazi do kombinacije nosač-NiBK i omogućava formiranje porozne strukture. Zanimljivo ponašanje se može videti kod uzorka 0,1Mg-1,75Ni/PF sa nešto većom zapreminom, a ovo može da se objasni time da sa porastom koncentracije Ni, stvoreni aglomerati počinju da prave sistem makropora i mezopora. TPR profili svih prekursora međusobno su gotovo identični. Početak redukcionog procesa je neznatno pomeren ka višim temperaturama u odnosu na početak redukcije uzorka 0,1Mg-NiBK, a maksimumi redukcije gotovo da se nalaze na istim pozicijama, dok se značajna razlika tiče jedino oblika profila koji su asimetrični prema većim temperaturama. Interakcija Ni^{2+} sa nosačem je slaba, ali uprkos tome ima značaja zbog stabilnosti katalizatora u operativnim uslovima katalitičkih testova. Za uzorke sa velikim sadržajem Ni uočljiv je pad vrednosti disperznosti metala sa porastom temperature redukcije. Uzorci sa sadržajem Ni manjim od 26,75 % sa porastom temperature redukcije na 300 °C imaju mali porast disperznosti metala dok za dalji porast temperature redukcije disperznost Ni^0 faze opada. Ova pojava se može pripisati postojanju različitih Ni vrsta: vrsta koje nastaju interakcijom NiBK sa površinom nosača i drugih neinteragujućih formi NiBK. Studija hemisorpcije vodonikom je pokazala da disperznost Ni dobijena kod sistema redukovanih prekursora zavisi od sadržaja Ni u prekursoru i nosaču, ali i od temperature na kojim su ovi prekursori katalizatora redukovani. Ispitivanje uticaja temperature redukcije prekursora na aktivnost katalizatora izvršeno je upotrebom prekursora sa najmanjim sadržajem Ni (13,64 %). Temperature redukcije prekursora pred katalitički test su 270 °C, 300 °C, 330 °C, 360 °C i 390 °C. Povećanjem temperature redukcije, aktivnost katalizatora se povećava, dostižući svoj maksimum u regionu između 330 °C i 360 °C, nakon čega aktivnost počinje da opada. Odabrana je redukciona temperatura prekursora od 345 °C. Pregledom dostupne literature, nije utvrđeno postojanje rezultata upotrebe temperature redukcije niže od 400 °C za dobijanje aktivnog Ni katalizatora u reakciji hidrogenizacije jestivog ulja. Nakon su urađeni katalitički testovi serije 0,1Mg-yNi/PF, čija potrošnja vodonika tokom katalitičkog testa ukazuje na pad aktivnosti sa povećanjem sadržaja Ni u katalizatoru. Ovo podrazumeva postojanje difuzionih ograničenja za molekule triacilglicerola tokom procesa hidrogenizacije.

U seriji na odabranom nosaču sa različitim $nMg:nNi$ sintetisano je 5 prekursora sa $nMg:nNi$ (0, 0,025, 0,05, 0,2, 0,4) i konstantnim $nNi:nSiO_2 = 0,25$. Sve mikrografije ove serije prekursora su gotovo identične zbog jako malog sadržaja Mg. Jedina uočljiva morfološka razlika se tiče mikrografije prekursora sa najvećim sadržajem Mg na kojoj se mogu videti i lamelarne strukture koje mogu biti posledica doprinosa Mg. Infracrvena spektroskopija potvrđuje iste zaključke kao i kod ostalih serija prekursora. Trake od karbonata se u spektru prekursora 0,4Mg-0,25Ni/PF potpuno deformišu kao posledica uticaja većeg sadržaja Mg koji menja kiselost površine Ni faze. Fluktuirajuća tendencija S_{BET} za ovu seriju prekursora ukazuje na kompleksni interakcioni mehanizam, uzrokovan povećanjem sadržaja Mg u prekursoru. Očigledno je da prisustvo Mg do koncentracije 0,56 % doprinosi specifičnoj površini moguće kroz sprečavanje formiranja većih agregata. Zbog pada zapremine pora i poroznosti sa porastom sadržaja Mg u prekursoru, sistem pora koji postoji kod prekursora bez Mg biva redukovano u prekursorima koji sadrže Mg. Asimetrični profil TPR merenja 0,1Mg-0,25Ni/PF prema višim temperaturama ukazuje na postojanje interakcije Ni sa PF nosačem, a ova pojava uočena je kada NiBK nije bio modifikovan Mg, što znači da Mg ne sprečava ostvarivanje interakcije Ni^{2+} vrsta sa perlitnim nosačem. Uvođenjem čak i malog sadržaja Mg u sistem (0,025Mg-0,25Ni/PF prema 0Mg-0,25Ni/PF) rezultuje promenom TPR profila, ispoljen kroz izduženje redukcionog „repa“ koji se značajno menja kod prekursora 0,4Mg-0,25Ni/PF. Poređenjem vrednosti disperznosti prekursora bez nosača i Mg (NiBK) i prekursora sa nosačem bez Mg (0Mg-0,25Ni/PF) dobijena je disperznost od 7,7 %, što je neosporiv uticaj nosača na Ni katalizator. Vredi istaći da je kod uzorka bez perlitnog nosača, doprinos Mg na disperznost Ni takođe značajan (34 %). Za prekursora sa višim molskim odnosom Mg:Ni (0,2 i 0,4), vrednosti disperznosti za niskotemperaturnu redukciju su manje od vrednosti ostvarenih na višim temperaturama, što upućuje na postojanje izvesnog ometajućeg efekta Mg.

Rezultati katalitičkih testova serije katalizatora sa različitim sadržajem Mg pokazuju da dodatkom čak i najmanje količine Mg tokom sinteze, katalitička aktivnost se značajno povećava, što je u direktnoj saglasnosti sa teksturalnim svojstvima i rezultatima dobijenim iz hemisorpcionih merenja. Daljim porastom sadržaja Mg u katalizatoru, aktivnost raste tako da je najveća vrednost za molski odnos Mg:Ni = 0,1. Nakon ove vrednosti, uprkos visokim vrednostima disperznostima Ni, katalitička aktivnost značajno opada, a objašnjenje daje reducibilnost prekursora sa većim sadržajem Mg. Na osnovu gasnohromatografske analize parcijalno hidrogenizovanog ulja aktivnosti dva katalizatora (0,2Mg-0,25Ni/PF i 0Mg-0,25Ni-PF) su poređene u istom vremenu sa aktivnošću katalizatora 0,025Mg-0,25Ni/PF. Na osnovu ovih rezultata je potvrđena značajna razlika u C18:1 selektivnosti.

Ustanovljeno je da je katalizator 0,1Mg-0,25Ni/PF pokazao najveću aktivnost u odnosu na sve ostale ispitivane katalizatore u procesu hidrogenizacije suncokretovog ulja.

Predložen je kinetički model sa pet različitih vrsta masnih kiselina i 12 konstanti brzina. Nakon simulacije predloženog kinetičkog modela dobijene su vrednosti konstanti brzina za sve tri serije katalizatora. Nakon određenih konstanti brzina postavljen je redukovani kinetički model koji je sadržao samo reakcije koje su ispunjavale kriterijum značajnih konstanti brzina (odnos $k_i/k_{max} \geq 1\%$). Pokazano je da se redukovani kinetički model menja u zavisnosti od aktivnosti katalizatora kod svih serija za iste parametre katalitičkih testova procesa hidrogenizacije suncokretovog ulja. Bitan naučni doprinos tiče se procene aktivnosti i selektivnosti katalizatora upotrebom dobijenih konstanti brzina za katalitičku hidrogenizaciju biljnih ulja različitog sastava masnih kiselina u TAG.

5. LITERATURA

- [1] Beare-Rogers, Joyce L. "Trans-and positional isomers of common fatty acids." *Advances in nutritional research* (1983): 171-200.
- [2] "Blooming in Oil for Flavor" *Cooks Illustrated*.
- [3] "Final Determination Regarding Partially Hydrogenated Oils (Removing Trans Fat)". www.fda.gov. U.S. Food and Drug Administration. 20 February 2020. Retrieved 14 April 2021.
- [4] "Margarine". Code of Federal Regulations Title 21, Chapter I, Subchapter B, Part 166. US Food and Drug Administration. April 1, 2011. preuzeto 2011-11-01.
- [5] National Non-Food Crops Centre. GHG Benefits from Use of Vegetable Oils for Electricity, Heat, Transport, and Industrial Purposes, NNFCC 10-016 Archived 2016-03-05 at the Wayback Machine.
- [6] Đuričić, Ivana, et al. "Analysis of fatty acid composition in edible oils by gas chromatography." *Hrana i ishrana* 60.1 (2019): 24-29.
- [7] Laličić, Jovanka, et al. "Possibility of palm kernel oil use in confectionary industry." *Uljarstvo* 36.3-4 (2005): 35-40.
- [8] Normann, Wilhelm. "Process for Converting Unsaturated Fatty Acids or their Glycerides into Saturated Compounds."
- [9] Knothe, Gerhard, and Robert O. Dunn. "Biodiesel: an alternative diesel fuel from vegetable oils or animal fats." *Industrial uses of vegetable oils* (2005): 42-89.
- [10] Do, Linh D., et al. "Environmentally friendly vegetable oil microemulsions using extended surfactants and linkers." *Journal of Surfactants and Detergents* 12.2 (2009): 91-99.
- [11] Schwab, Arthur W., and Everett H. Pryde. "Microemulsions from vegetable oil and lower alcohol with octanol surfactant as alternative fuel for diesel engines." U.S. Patent No. 4,557,734. 10 Dec. 1985.
- [12] Rudnick, Leslie R., ed. *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants: chemistry and technology*. CRC press, 2020.
- [13] Xia, Ying, and Richard C. Larock. "Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications." *Green Chemistry* 12.11 (2010): 1893-1909.
- [14] Coenen, Jacques WE. "Hydrogenation of edible oils." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 53.6 (1976): 382-389.
- [15] Jovanovic, Dusan, et al. "Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil." *Catalysis Today* 43.1-2 (1998): 21-28.
- [16] Balakos, Michael W., and Edgar E. Hernandez. "Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation." *Catalysis Today* 35.4 (1997): 415-425.
- [17] Pavlic, A. A., and Homer Adkins. "Preparation of a Raney nickel catalyst." *Journal of the American Chemical Society* 68.8 (1946): 1471-1471.
- [18] Gabrovska, M., et al. "The influence of the support on the properties of nickel catalysts for edible oil hydrogenation." *Applied Catalysis A: General* 299 (2006): 73-83.
- [19] Stanković, Miroslav, et al. "Effect of silver modification on structure and catalytic performance of Ni-Mg/diatomite catalysts for edible oil hydrogenation." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 297.1 (2009): 54-62.
- [20] Gabrovska, M. V., et al. "Improved catalyst performance of Ni/SiO₂ in vegetable oil hydrogenation: impact of Mg dopant." *Bulgarian Chemical Communications* (2018): 161.
- [21] Krstić, Jugoslav, et al. "Influence of Ni/SiO₂ activity on the reaction pathway in sunflower oil hydrogenation." *Chemical Engineering Research and Design* 100 (2015): 72-80.
- [22] Richardson, James T. *Principles of catalyst development*. Springer, 2013.
- [23] Phichairatanaphong, Orrakanya, et al. "Infiltrate mesoporous silica-aluminosilicate structure improves hydrogen production via methane decomposition over a nickel-based catalyst." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60.12 (2021): 4562-4574.
- [24] Anderson, James A., et al. "Influence of the support in the selectivity of nickel/clay catalysts for vegetable oil hydrogenation." *Langmuir* 9.10 (1993): 2485-2490.
- [25] Bouwman, Hermanus Johannes, and Robert Johan Andreas Maria Terörde. "Hydrogenation of fatty acids using a promoted supported nickel catalyst." U.S. Patent No. 8,884,042. 11 Nov. 2014.
- [26] Angelopoulos, P. M., et al. "Structural and physical characteristics of fine perlite expanded with a novel method in a vertical electric furnace." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 125.2 (2016): 71-80.
- [27] Sadjadi, Samahe, and Fatemeh Koohestani. "Palladated composite of Cu-BDC MOF and perlite as an efficient catalyst for hydrogenation of nitroarenes." *Journal of Molecular Structure* 1250 (2022): 131793.

- [28] Abedian-Dehaghani, Neda, Majid M. Heravi, and Samahe Sadjadi. "Pd on the Composite of Perlite and Allylamine-N-isopropylacrylamide Copolymer: A Thermo-Responsive Catalyst for Hydrogenation of Nitroarenes under Mild Reaction Condition." *Catalysts* 11.11 (2021): 1334.
- [29] Kara, Ghaffar Kh, et al. "Preparation and characterization of perlite/V2O5 nano-spheres via a novel green method: applied for oxidation of benzyl alcohol derivatives." *Materials Chemistry and Physics* 250 (2020): 122991.
- [30] Acosta, D., et al. "New material as support for nickel boride catalyst." *Latin American applied research* 36.4 (2006): 317-320.
- [31] Shrotri, Abhijit, et al. "Conversion of cellulose to polyols over promoted nickel catalysts." *Catalysis Science & Technology* 2.9 (2012): 1852-1858.
- [32] Taherian, Zahra, Alireza Khataee, and Yasin Orooji. "Facile synthesis of yttria-promoted nickel catalysts supported on MgO-MCM-41 for syngas production from greenhouse gases." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 134 (2020): 110130.
- [33] Koike, Mitsuru, et al. "Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas." *Fuel* 103 (2013): 122-129.
- [34] Gallezot, P., et al. "Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts." *Journal of Catalysis* 146.1 (1994): 93-102.
- [35] Jeon, Jong-Ki, et al. "Effect of magnesium promoter on nickel/kieselguhr catalysts in triglyceride oil hydrogenation." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 11.1 (2005): 83-87.
- [36] Znak, L., K. Stołeczki, and J. Zieliński. "The effect of cerium, lanthanum and zirconium on nickel/alumina catalysts for the hydrogenation of carbon oxides." *Catalysis today* 101.2 (2005): 65-71.
- [37] Tonetto, Gabriela M., María L. Ferreira, and Daniel D. Damiani. "Partial hydrogenation of sunflower oil: use of edible modifiers of the cis/trans-selectivity." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 299.1-2 (2009): 88-92.
- [38] Haga, Tetsuya, et al. "Role of MgO and CaO promoters in Ni-catalyzed hydrogenation reactions of CO and carbon." *Journal of Catalysis* 134.1 (1992): 107-117.
- [39] Berben, Pieter Hildegardus, and Tjalling Rekker. "Nickel catalyst for hydrogenation reactions." U.S. Patent No. 7,528,092. 5 May 2009.
- [40] Liang, Shunqin, et al. "Selective nickel based hydrogenation catalyst and the preparation thereof." U.S. Patent No. 9,597,668. 21 Mar. 2017.
- [41] Veldsink, Jan W., et al. "Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils: a literature review." *Catalysis Reviews* 39.3 (1997): 253-318.
- [42] Belkacemi, Khaled, et al. "Hydrogenation of vegetable oils with minimum trans and saturated fatty acid formation over a new generation of Pd-catalyst." *Topics in Catalysis* 37.2 (2006): 113-120.
- [43] Semma, Masanori. "Trans fatty acids: properties, benefits and risks." *Journal of health science* 48.1 (2002): 7-13.
- [44] Termika d.o.o. Zrenjanin, preuzeto 20. aprila, 2022., sa <https://www.termika.rs/>
- [45] Book, Gold. "Compendium of chemical terminology." *International Union of Pure and Applied Chemistry* 528 (2014).
- [46] Speight, James G. *Environmental organic chemistry for engineers*. Butterworth-Heinemann, 2016.
- [47] Ruano, Jesus M., et al. "Flame hydrolysis deposition of glass on silicon for the integration of optical and microfluidic devices." *Analytical chemistry* 72.5 (2000): 1093-1097.
- [48] Didillon, B., et al. "Surface organometallic chemistry on metals. Evidence for a new surface organometallic material, Rh [Sn (n-C4H9) x] y/SiO2, obtained by controlled hydrogenolysis of tetra-n-butylstannane on a rhodium/silica catalyst." *Journal of the American Chemical Society* 115.21 (1993): 9380-9388.
- [49] Carlsson, Jan-Otto, and Peter M. Martin. "Chemical vapor deposition." *Handbook of Deposition Technologies for films and coatings*. William Andrew Publishing, 2010. 314-363.
- [50] Kemball, C., et al. "The design and preparation of supported catalysts." *Catalysis*. 1981. 1-30.
- [51] Campanati, M., G. Fornasari, and A. Vaccari. "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts." *Catalysis today* 77.4 (2003): 299-314.
- [52] Perego, Carlo, and Pierluigi Villa. "Catalyst preparation methods." *Catalysis Today* 34.3-4 (1997): 281-305.
- [53] Regalbutto, John, ed. *Catalyst preparation: science and engineering*. CRC press, 2016.

- [54] Dronov, Michail, et al. "Strontium carbonate precipitation as a sample preparation technique for isotope ratio analysis of Sr in mineral water and wine by quadrupole-based inductively coupled plasma mass spectrometry." *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 32.2 (2018): 149-158.
- [55] Dijkstra, Albert J. "Recent developments in edible oil processing." *European journal of lipid science and technology* 111.9 (2009): 857-864.
- [56] Stanković, Miroslav, et al. "Supported nickel-based catalysts for partial hydrogenation of edible oils." *New advances in hydrogenation processes-fundamentals and applications* (2017).
- [57] Nele, Márcio, et al. "Preparation of high loading silica supported nickel catalyst: simultaneous analysis of the precipitation and aging steps." *Applied Catalysis A: General* 178.2 (1999): 177-189.
- [58] Munnik, Peter, Petra E. de Jongh, and Krijn P. de Jong. "Recent developments in the synthesis of supported catalysts." *Chemical reviews* 115.14 (2015): 6687-6718.
- [59] Schwarz, James A., Cristian Contescu, and Adriana Contescu. "Methods for preparation of catalytic materials." *Chemical Reviews* 95.3 (1995): 477-510.
- [60] Jugoslav B. Krstić, Katalizator na bazi nikla na silikatnom nosaču za hidrogenizaciju biljnog ulja - sinteza, karakterizacija i katalitička svojstva, doktorska disertacija, UNIVERZITET U BEOGRADU - FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU, Beograd, 2016.
- [61] P. Putanov, Uvod u heterogenu katalizu, Srpska akademija nauka i umetnosti, Ogranak u Novom Sadu Izdavačko preduzeće prosveta D.D. Beograd, Novi Sad, 1995.
- [62] Thommes, Matthias, et al. "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)." *Pure and applied chemistry* 87.9-10 (2015): 1051-1069.
- [63] Qasim, Ola Adel. "Perlite powder and steel fiber effects on properties of light weight concrete." *Technology* 9.1 (2018): 371-387.
- [64] Doğan, Mehmet, et al. "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite." *Journal of hazardous materials* 109.1-3 (2004): 141-148.
- [65] Dibblee, Thomas Wilson. *Geology of the Fremont Peak and Opal Mountain quadrangles, California*. Vol. 188. California Division of Mines and Geology, 1968.
- [66] Doğan, Mehmet, and Mahir Alkan. "Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite." *Chemosphere* 50.4 (2003): 517-528.
- [67] Demirbaş, Ozkan, Mahir Alkan, and Mehmet Doğan. "The removal of Victoria blue from aqueous solution by adsorption on a low-cost material." *Adsorption* 8.4 (2002): 341-349.
- [68] Shackley, D. "Characterisation and expansion of perlite." (1990): 5832-5832.
- [69] Maxim, L. Daniel, Ron Niebo, and Ernest E. McConnell. "Perlite toxicology and epidemiology—a review." *Inhalation toxicology* 26.5 (2014): 259-270.
- [70] Doğan, Mehmet, and Mahir Alkan. "Some physicochemical properties of perlite as an adsorbent." (2004).
- [71] Mathialagan, T., and T. Viraraghavan. "Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite." *Journal of Hazardous Materials* 94.3 (2002): 291-303.
- [72] Alkan, Mahir. "Surface titrations of perlite suspensions." *Journal of colloid and interface science* 207.1 (1998): 90-96.
- [73] Beodom partner: Termika, preuzeto 20. aprila, 2022., sa <https://beodom.com/en/partners/termika.html>
- [74] Arifuzzaman, Md, and Ho Sung Kim. "Prediction and evaluation of density and volume fractions for the novel perlite composite affected by internal structure formation." *Construction and Building Materials* 141 (2017): 201-215.
- [75] Shastri, Dipendra, and Ho Sung Kim. "A new consolidation process for expanded perlite particles." *Construction and Building Materials* 60 (2014): 1-7.
- [76] Nasrollahzadeh, Mahmoud, et al. "Immobilization of copper nanoparticles on perlite: Green synthesis, characterization and catalytic activity on aqueous reduction of 4-nitrophenol." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 400 (2015): 22-30.
- [77] Rostami-Vartooni, Akbar, Mahmoud Nasrollahzadeh, and Mohammad Alizadeh. "Green synthesis of perlite supported silver nanoparticles using Hamamelis virginiana leaf extract and investigation of its catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol and Congo red." *Journal of Alloys and compounds* 680 (2016): 309-314.
- [78] Długosz, Maciej, et al. "Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO₂-expanded perlite photocatalyst." *Journal of Hazardous Materials* 298 (2015): 146-153.

- [79] Hosseini, S. N., et al. "Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol." *Applied Catalysis B: Environmental* 74.1-2 (2007): 53-62.
- [80] Pease, ROBERT NORTON, and HUGH STOTT Taylor. "Promotor Action in Catalysis." *The Journal of Physical Chemistry* 24.4 (2002): 241-265.
- [81] Liang, Yuxin, Guojun Shi, and Kai Jin. "Promotion effect of Al₂O₃ on Pt–WO_x/SiO₂ catalysts for selective hydrogenolysis of bioglycerol to 1, 3-propanediol in liquid phase." *Catalysis Letters* 150.8 (2020): 2365-2376.
- [82] Wei, Yuexing, et al. "Promotion effect of SiO₂ on the catalytic performance of Ni/CF for biomass derived gas reforming." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57.32 (2018): 10851-10858.
- [83] Cai, Fufeng, Wei Zhu, and Guomin Xiao. "Promoting effect of zirconium oxide on Cu–Al₂O₃ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol." *Catalysis Science & Technology* 6.13 (2016): 4889-4900.
- [84] He, Guangxiang, et al. "Effect of the Cr₂O₃ promoter on Pt/WO₃-ZrO₂ catalysts for n-heptane isomerization." *Catalysts* 8.11 (2018): 522.
- [85] Bera, Parthasarathi, et al. "Promoting effect of CeO₂ in combustion synthesized Pt/CeO₂ catalyst for CO oxidation." *The Journal of Physical Chemistry B* 107.25 (2003): 6122-6130.
- [86] Al-Fatesh, Ahmed S., et al. "Promotional effect of magnesium oxide for a stable nickel-based catalyst in dry reforming of methane." *Scientific reports* 10.1 (2020): 1-10.
- [87] Feldhauser, Brigitte, Wicher T. Koetsier, and Cornelis M. Lok. "Nickel/silica catalyst for hydrotreating unsaturated organic compounds." U.S. Patent No. 5,616,531. 1 Apr. 1997.
- [88] Zhuang, Quan, Yongning Qin, and Liu Chang. "Promoting effect of cerium oxide in supported nickel catalyst for hydrocarbon steam-reforming." *Applied catalysis* 70.1 (1991): 1-8.
- [89] Campbell, C. T., and D. W. Goodman. "A surface science investigation of the role of potassium promoters in nickel catalysts for CO hydrogenation." *Surface Science* 123.2-3 (1982): 413-426.
- [90] Ito, Tomoyasu, and Jack H. Lunsford. "Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide." *Nature* 314.6013 (1985): 721-722.
- [91] Hattori, Hideshi, Yasutaka Tanaka, and Kozo Tanabe. "A novel catalytic property of magnesium oxide for hydrogenation of 1, 3-butadiene." *Journal of the American Chemical Society* 98.15 (1976): 4652-4653.
- [92] Guzman, Javier, and Bruce C. Gates. "Structure and reactivity of a mononuclear gold-complex catalyst supported on magnesium oxide." *Angewandte Chemie* 115.6 (2003): 714-717.
- [93] Zaluska, A., L. Zaluski, and J. O. Ström-Olsen. "Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage." *Journal of Alloys and Compounds* 288.1-2 (1999): 217-225.
- [94] Guerrero-Ruiz, A., A. Sepuñveda-Escribano, and I. Rodríguez-Ramos. "Carbon monoxide hydrogenation over carbon supported cobalt or ruthenium catalysts. Promoting effects of magnesium, vanadium and cerium oxides." *Applied Catalysis A: General* 120.1 (1994): 71-83.
- [95] Brands, Danny S., Eduard K. Poels, and Alfred Bliiek. "Ester hydrogenolysis over promoted Cu/SiO₂ catalysts." *Applied Catalysis A: General* 184.2 (1999): 279-289.
- [96] Lim, Mitchell SW, et al. "Ultrasound-assisted sequentially precipitated nickel-silica catalysts and its application in the partial hydrogenation of edible oil." *Ultrasonics sonochemistry* 73 (2021): 105490.
- [97] Sohn, Jong Rack. "Catalytic activities of nickel-containing catalysts for ethylene dimerization and butene isomerization and their relationship to acidic properties." *Catalysis today* 73.1-2 (2002): 197-209.
- [98] Sehested, Jens. "Four challenges for nickel steam-reforming catalysts." *Catalysis Today* 111.1-2 (2006): 103-110.
- [99] Pu, Jianglong, et al. "Core-shell nickel catalysts for the steam reforming of acetic acid." *Applied Catalysis B: Environmental* 224 (2018): 69-79.
- [100] Uozumi, Yasuhiro, Yoichi MA Yamada, and Hajime Ota. "Heterogeneous Nickel Catalysts for Reductive Amination of Levulinic Acid." *Synfacts* 14.01 (2018): 0103.
- [101] Phan, Thanh Son, et al. "Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane." *Applied catalysis B: environmental* 224 (2018): 310-321.
- [102] Arbağ, Hüseyin, et al. "Effect of reduction and reaction temperature on activities of mesoporous alumina supported nickel catalysts and coke formation in dry reforming of methane." *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 33.1 (2018).
- [103] Fernández, María B., et al. "Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst." *Journal of food engineering* 82.2 (2007): 199-208.

- [104] Cecchi, G., J. Castano, and E. Ucciani. "Catalysis by precious metals in lipid chemistry. I. Hydrogenation of soybean oil catalysed by supported precious metals." *Revue francaise des corps gras* (1979).
- [105] Cecchi, G., J. Castano, and E. Ucciani. "Catalysis by precious metals in lipid chemistry. II. Hydrogenation of the new rapeseed oil catalysed by supported precious metals." *Revue francaise des corps gras* (1980).
- [106] Belkacemi, Khaled, et al. "Activity and selectivity of novel structured Pd-catalysts: kinetics modeling of vegetable oils hydrogenation." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3.1 (2006).
- [107] Cecchi, G., J. Castano, and E. Ucciani. "Comparison of some catalysts in the selective hydrogenation of the new rape-seed oil." *Revue Francaise des Corps Gras (France)* (1980).
- [108] Kitayama, Yoshie, et al. "Catalytic hydrogenation of linoleic acid over platinum-group metals supported on alumina." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74.5 (1997): 525-529.
- [109] Philippaerts, An, Pierre Jacobs, and Bert Sels. "Catalytic hydrogenation of vegetable oils." *Catalytic hydrogenation for biomass valorization* 13 (2015): 223.
- [110] Gil, A., et al. "Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts." *Applied Catalysis A: General* 109.2 (1994): 167-179.
- [111] Selvavathi, V., et al. "Adsorptive desulfurization of diesel on activated carbon and nickel supported systems." *Catalysis today* 141.1-2 (2009): 99-102.
- [112] Burattin, Paolo, Michel Che, and Catherine 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* 103.30 (1999): 6171-6178.
- [113] Coenen, Jacques WE. "Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1: III. Investigations of catalyst structure." *Applied catalysis* 75.1 (1991): 193-223.
- [114] Echeverria, S. Mendioroz, and V. Mun. "Effect of the method of preparation on the activity of nickel—Kieselguhr catalyst for vegetable oil hydrogenation." *Applied catalysis* 66.1 (1990): 73-90.
- [115] González-Marcos, M. Pilar, et al. "Effect of thermal treatments on surface chemical distribution and catalyst activity in nickel on silica systems." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 120.1-3 (1997): 185-196.
- [116] Krstić, Jugoslav, et al. "Nickel/silica precursor from sodium silicate solution-Synthesis and characterization." *Materials Science Forum*. Vol. 494. Trans Tech Publications Ltd, 2005.
- [117] Ghuge, K. D., 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* 103.2 (1993): 183-204.
- [118] Gabrovska, Margarita, et al. "The state of nickel in the silver modified NiMg/SiO₂ vegetable oil hydrogenation catalysts." *Russian Journal of Physical Chemistry A* 83.9 (2009): 1461-1467.
- [119] Gabrovska, Margarita, et al. "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* 85.13 (2011): 2392-2398.
- [120] Hoffmann, Géza. *The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products*. Academic Press, 2013.
- [121] Triglicerid, preuzeto 20. aprila, 2022., sa <https://www.wikiwand.com/sr/Triglicerid>
- [122] Bockisch, Michael, ed. *Fats and oils handbook (Nahrungsfette und Öle)*. Elsevier, 2015.
- [123] Medium-chain and Long-chain Fatty Acids Analysis Service, preuzeto 20. aprila, 2022., sa <https://www.creative-proteomics.com/services/medium-chain-and-long-chain-fatty-acids-analysis-service.htm>
- [124] Harris, Hazel C., J. R. McWilliam, and W. K. Mason. "Influence of temperature on oil content and composition of sunflower seed." *Australian Journal of Agricultural Research* 29.6 (1978): 1203-1212.
- [125] Rigaudy, Jean, and S. P. Klesney. "Nomenclature of organic chemistry: sections A, B, C, D, E, F and H-1979 ed." (1979).
- [126] Gunstone, Frank, ed. *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses*. John Wiley & Sons, 2011.
- [127] Dimić, Etelka, et al. *Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja*. Tehnološki fakultet, 2000.
- [128] Nimal Ratnayake, W. M., Steven L. Hansen, and Michael 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* 83.6 (2006): 475-488.
- [129] Dijkstra, A. J. "Vegetable oils: composition and analysis." (2016): 357-364.

- [130] Bailey, A. E., and G. S. Fisher. "Modification of vegetable oils." *Oil & Soap* 23.1 (1946): 14-18.
- [131] Dijkstra, A. J. "Processing: The 1997 Stephen S. Chang Award, used his acceptance lecture to offer his view of what happens during edible-oil hydrogenation." *INFORM-CHAMPAIGN- 8* (1997): 1150-1158.
- [132] Balandin, Aleksei Aleksandrovich. "The multiplet theory of catalysis. Structural factors in catalysis." *Russian Chemical Reviews* 31.11 (1962): 589.
- [133] (a) KIPERMAN, SAVELII L. "CHEMICAL KINETICS—A SEARCHLIGHT FOR MECHANISM OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS." *Chemical engineering communications* 100.1 (1991): 3-27. (b) Kiperman, S. L., and K. Kumbilieva. "Stationary and nonstationary kinetic studies related to the mechanism of heterogeneous catalytic reactions." *Industrial & engineering chemistry research* 36.8 (1997): 3211-3222.
- [134] Kiperman, S. L. "Some problems of chemical kinetics in heterogeneous hydrogenation catalysis." *Studies in surface science and catalysis*. Vol. 27. Elsevier, 1986. 1-52.
- [135] Mozaffarian, Dariush, Antti Aro, and Walter C. Willett. "Health effects of trans-fatty acids: experimental and observational evidence." *European journal of clinical nutrition* 63.2 (2009): S5-S21.
- [136] Çakmak, Yavuz Selim, Gökalp Özmen Güler, and Abdurrahman Aktümsek. "Trans fatty acid contents in chocolates and chocolate wafers in Turkey." *Czech Journal of Food Sciences* 28.3 (2010): 177-184.
- [137] University of Alberta. "Natural Trans Fats Have Health Benefits, New Study Shows." *ScienceDaily*., preuzeto 07. aprila, 2022., sa www.sciencedaily.com/releases/2008/04/080402152140.htm.
- [138] Oura, Kenjiro, et al. *Surface science: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [139] Colen, G. C. M., G. Van Duijn, and H. J. Van Oosten. "Effect of pore diffusion on the triacylglycerol distribution of partially hydrogenated trioleoylglycerol." *Applied Catalysis* 43.2 (1988): 339-350.
- [140] Grau, Ricardo J., Alberto E. Cassano, and Miguel A. Baltanás. "Catalysts and network modeling in vegetable oil hydrogenation processes." *Catalysis Reviews Science and Engineering* 30.1 (1988): 1-48.
- [141] Coenen, Jacques WE. "Catalytic hydrogenation of fatty oils." *Industrial & engineering chemistry fundamentals* 25.1 (1986): 43-52.
- [142] Horiuti, Iurô, and Michael Polanyi. "Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts." *Transactions of the Faraday Society* 30 (1934): 1164-1172.
- [143] G., Pierre, *Hydrogenation – Heterogeneous*, u „*Encyclopedia of Catalysis*“, Vol. 4, ed. Horvath, I.T., John Wiley & Sons, 2003.
- [144] Dijkstra, Albert J. "Kinetics and mechanism of the hydrogenation process—the state of the art." *European Journal of Lipid Science and Technology* 114.9 (2012): 985-998.
- [145] Bailey, A. E. "Theory and mechanics of the hydrogenation of edible fats." *Journal of the American Oil Chemists Society* 26.10 (1949): 596-601.
- [146] Susu, Alfred A. "Kinetics, mass transfer and scale-up in nickel-catalyzed oil hydrogenators." *Applied Catalysis* 4.4 (1982): 307-320.
- [147] Gut, G., et al. "Kinetics of the liquid-phase hydrogenation and isomerisation of sunflower seed oil with nickel catalysts." *Chemical Engineering Science* 34.8 (1979): 1051-1056.
- [148] Plourde, Mélanie, Khaled Belkacemi, and Joseph Arul. "Hydrogenation of sunflower oil with novel Pd catalysts supported on structured silica." *Industrial & engineering chemistry research* 43.10 (2004): 2382-2390.
- [149] Kubelka, Paul, and Franz Munk. "An article on optics of paint layers." *Z. Tech. Phys* 12.593-601 (1931): 259-274.
- [150] Kittel, Charles, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [151] Brunauer, Stephen, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller. "Adsorption of gases in multimolecular layers." *Journal of the American chemical society* 60.2 (1938): 309-319.
- [152] Dubinin, MMm. "The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces." *Chemical reviews* 60.2 (1960): 235-241.
- [153] Barrett, Elliott P., Leslie G. Joyner, and Paul P. Halenda. "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms." *Journal of the American Chemical society* 73.1 (1951): 373-380.
- [154] Bhambhani, M. R., et al. "Analysis of nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous silicas by the BET and α_s methods." *Journal of Colloid and Interface Science* 38.1 (1972): 109-117.
- [155] Rouquerol, Jean, et al. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 2013.
- [156] Monti, Daniele AM, and Alfons Baiker. "Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters." *Journal of Catalysis* 83.2 (1983): 323-335.

- [157] Rowe, Richard G., C. C. Furnas, and Harding Bliss. "Iodine Number Method for Tall Oil." *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 16.6 (1944): 371-374.
- [158] Horwitz, W. "Official Methods of Analysis of the AOAC. 17th Edn. AOAC." International. MD, USA 49 (2000): 1-28.
- [159] PERFIT PF 295, preuzeto 20. aprila, 2022., sa <http://www.termika.rs/>.
- [160] Hadjiivanov, K., et al. "Characterization of Ni/SiO₂ catalysts prepared by successive deposition and reduction of Ni²⁺ ions." *Journal of Catalysis* 185.2 (1999): 314-323.
- [161] Seki, Takakazu, et al. "The bending mode of water: A powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems." *The journal of physical chemistry letters* 11.19 (2020): 8459-8469.
- [162] Sodeyama, K., et al. "Preparation of fine expanded perlite." *Journal of Materials Science* 34.10 (1999): 2461-2468.
- [163] Budipramana, Yanatra, T. Ersam, and Fredy Kurniawan. "Synthesis nickel hydroxide by electrolysis at high voltage." *ARNP J. Eng. Appl. Sci* 9.11 (2014): 2074-2077.
- [164] Rincke, Christine, et al. "Nickel bicarbonate revealed as a basic carbonate." *European Journal of Inorganic Chemistry* 2015.36 (2015): 5913-5920.
- [165] Fesenko, Olena, Leonid Yatsenko, and Mikhaylo Brodin. *Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications*. Vol. 146. 2013.
- [166] Doğan, Mehmet, and Mahir Alkan. "Some physicochemical properties of perlite as an adsorbent." (2004).
- [167] Packter, A., and S. C. Uppaladinni. "The coprecipitation of basic magnesium nickel carbonate powders from aqueous solution: precipitate compositions and precipitation mechanisms." *Crystal Research and Technology* 21.1 (1986): 51-58.
- [168] Pilatos, G., et al. "Carbon nanotubes growth on expanded perlite particles via CVD method: The influence of the substrate morphology." *Chemical Engineering Journal* 291 (2016): 106-114.
- [169] Allameh-Haery, Haleh, et al. "Elastic properties of green expanded perlite particle compacts." *Powder Technology* 310 (2017): 329-342.
- [170] Rizk, H. E., I. M. Ahmed, and S. S. Metwally. "Selective sorption and separation of molybdenum ion from some fission products by impregnated perlite." *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification* 124 (2018): 131-136.
- [171] Farges, François, et al. "Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part II. Ni in water-bearing glasses." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65.10 (2001): 1679-1693.
- [172] Wang, Wei, et al. "Synthesis and characterization of high nickel-containing mesoporous silica via a modified direct synthesis method." *Journal of non-crystalline solids* 352.21-22 (2006): 2180-2186.
- [173] Brühwiler, Dominik, and Heinz Frei. "Structure of Ni (II) and Ru (III) ammine complexes grafted onto mesoporous silicate sieve." *The Journal of Physical Chemistry B* 107.33 (2003): 8547-8556.
- [174] Kukulka, Pavel, and Libor Červený. "Characterization of chirally modified Raney nickel and compounds of tartaric acid and nickel." *Applied Catalysis A: General* 223.1-2 (2002): 43-55.
- [175] Ermakova, Marina A., and Dmitry Yu Ermakov. "High-loaded nickel-silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol-gel: route: structure and catalytic behavior." *Applied Catalysis A: General* 245.2 (2003): 277-288.
- [176] Yolcubal, Irfan, et al. "Environmental physical properties and processes." *Environmental monitoring and characterization*. Elsevier Inc., 2004. 207-239.
- [177] Moore, Duane Milton, and Robert C. Reynolds Jr. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press (OUP), 1989.
- [178] Bandrowski, Jan, et al. "Kinetics of the reduction of nickel oxide by hydrogen." *Chemical Engineering Science* 17.5 (1962): 379-390.
- [179] Su, Juan, and Jie-Sheng Chen. "Synthetic porous materials applied in hydrogenation reactions." *Microporous and Mesoporous Materials* 237 (2017): 246-259.
- [180] Toshtay, Kainaubek, et al. "Partial hydrogenation of sunflower oil on platinum catalysts: Influence of process conditions on the mass content of geometric isomers." *Molecular Catalysis* 513 (2021): 111819.
- [181] Albrand, Pierre, et al. "Sunflower oil hydrogenation mechanisms and kinetics." *Chemical Engineering Journal* 420 (2021): 129854.
- [182] Gusmao, J., et al. "Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/γ-Al₂O₃." *Catalysis Today* 5.4 (1989): 533-544.

- [183] Esmaeili, Javad, and Farshad Rahimpour. "Regeneration of spent nickel catalyst from hydrogenation process of edible oils: Heat treatment with hydrogen injection." *International Journal of Hydrogen Energy* 42.38 (2017): 24197-24204.
- [184] Kordouli, Eleana, et al. "Probing the synergistic ratio of the NiMo/ γ -Al₂O₃ reduced catalysts for the transformation of natural triglycerides into green diesel." *Applied Catalysis B: Environmental* 209 (2017): 12-22.
- [185] Chen, Shuang, et al. "Study of catalytic hydrodeoxygenation performance of Ni catalysts: Effects of prepared method." *Renewable Energy* 115 (2018): 1109-1117.
- [186] Ramayeni, E., B. H. Susanto, and D. F. Pratama. "2nd international Tropical Renewable Energy Conference." *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, island of Bali, Indonesia. 2018.
- [187] Farmani, Jamshid, et al. "Trans-free Iranian vanaspati through enzymatic and chemical transesterification of triple blends of fully hydrogenated soybean, rapeseed and sunflower oils." *Food chemistry* 102.3 (2007): 827-833.
- [188] Jacobson, Kathlene, et al. "Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil." *Applied Catalysis B: Environmental* 85.1-2 (2008): 86-91.
- [189] Cheng, Zhenxing, et al. "Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst." *Catalysis Today* 30.1-3 (1996): 147-155.
- [190] Iriondo, A., et al. "Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La." *Topics in Catalysis* 49.1 (2008): 46-58.
- [191] Burattin, Paolo, Michel Che, and Catherine Louis. "Ni/SiO₂ materials prepared by deposition–precipitation: influence of the reduction conditions and mechanism of formation of metal particles." *The Journal of Physical Chemistry B* 104.45 (2000): 10482-10489.
- [192] Buisman, G. J. H., et al. "Enzymatic esterifications of functionalized phenols for the synthesis of lipophilic antioxidants." *Biotechnology letters* 20.2 (1998): 131-136.
- [193] Albright, Lyle F., and K. W. Li. "Alkylation of isobutane with light olefins using sulfuric acid. Reaction mechanism and comparison with HF alkylation." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 9.3 (1970): 447-454.
- [194] Kemache, Nassima, et al. "Activity and selectivity of nanostructured sulfur-doped Pd/SBA-15 catalyst for vegetable oil hardening." *Industrial & engineering chemistry research* 49.3 (2010): 971-979.
- [195] Ramos, María Jesús, et al. "Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties." *Bioresource technology* 100.1 (2009): 261-268.
- [196] Naglič, Mateja, Andrej Šmidovnik, and Tine Koloini. "Kinetics of catalytic transfer hydrogenation of some vegetable oils." *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75.5 (1998): 629-633.
- [197] Rudan-Tasic, D., and C. Klofutar. "Characteristics of vegetable oils of some Slovene manufacturers." *Acta Chim Slov* 46.4 (1999): 511-521.
- [198] Chakrabarty, M. M. *Chemistry and technology of oils & fats*. Vol. 1. Allied Publishers, 2003.
- [199] O'brien, Richard D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. CRC press, 2008.
- [200] Coenen, J. W. E. "rate of change in the perspective of time. Hilditch lecture." *Chemistry and industry* (1978).
- [201] Gear, C. William. "The automatic integration of ordinary differential equations." *Communications of the ACM* 14.3 (1971): 176-179.
- [202] Nelder, John A., and Roger Mead. "A simplex method for function minimization." *The computer journal* 7.4 (1965): 308-313.

6. PRILOG A

Koncentracije masnih kiselina parcijalne hidrogenizacije suncokretovog ulja određenih gasnohromatografskom analizom, za katalizatore serije redukovanih na različitim temperaturama:

Tabela A-1. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,1Mg-0,25Ni/PF-270-k

| | F | 0 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90,5 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C-16:0 | 6,94 | 6,96 | 6,95 | 6,96 | 6,94 | 6,94 | 7,02 | 7,01 | 7,05 | 7,10 | 7,10 | 7,10 | 7,07 | 7,09 |
| C-18:0 | 3,91 | 4,02 | 5,02 | 5,80 | 7,53 | 9,05 | 11,06 | 14,80 | 18,58 | 22,56 | 26,19 | 29,82 | 33,04 | 37,61 |
| C-18:1t_pa | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,03 | 0,06 | 0,05 | 0,08 | 0,07 | 0,09 | 0,10 |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,07 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | 0,25 | 0,45 | 0,75 | 1,05 | 1,21 | 1,62 | 2,10 | 2,23 | 2,69 | 2,71 | 2,91 | 3,01 |
| C-18:1_t_9 | mgd | mgd | 0,31 | 0,44 | 0,74 | 0,93 | 1,47 | 2,14 | 2,53 | 3,24 | 3,32 | 3,83 | 4,12 | 4,14 |
| C-18:1_t_10 | mgd | 0,02 | 0,78 | 1,47 | 2,32 | 3,04 | 3,95 | 4,92 | 6,24 | 6,08 | 7,19 | 7,03 | 7,07 | 7,36 |
| C-18:1_t_11 | mgd | mgd | 0,83 | 1,46 | 2,48 | 3,37 | 3,85 | 5,38 | 6,10 | 7,65 | 7,46 | 7,81 | 7,51 | 7,01 |
| C-18:1_t_12x | mgd | mgd | 0,32 | 0,55 | 0,94 | 1,24 | 1,52 | 2,09 | 2,52 | 2,79 | 3,04 | 3,27 | 3,42 | 3,25 |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | mgd | 0,30 | 0,52 | 0,68 | 0,94 | 1,17 | 1,44 | 1,83 | 2,03 | 2,36 | 2,43 | 2,64 |
| C-18:1_c_9 | 24,88 | 24,95 | 25,49 | 25,72 | 25,91 | 26,02 | 25,80 | 25,26 | 24,37 | 23,24 | 21,90 | 20,25 | 18,83 | 16,69 |
| C-18:1_c_10 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_c_11 | 1,21 | 1,18 | 1,21 | 1,32 | 1,41 | 1,58 | 1,63 | 1,79 | 1,96 | 1,94 | 1,94 | 1,91 | 1,91 | 1,78 |
| C-18:1_c_12x | mgd | mgd | 0,89 | 1,48 | 2,32 | 2,97 | 3,51 | 4,44 | 5,07 | 5,43 | 5,52 | 5,37 | 5,11 | 4,64 |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 0,10 | 0,14 | 0,21 | 0,27 | 0,34 | 0,43 | 0,52 | 0,55 | 0,58 | 0,57 | 0,59 | 0,57 |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,06 | 0,09 | 0,12 | 0,15 | 0,19 | 0,18 | 0,19 | 0,19 | 0,19 | 0,18 |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,10 | 0,09 | 0,11 | 0,14 | 0,17 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,19 |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,05 | 0,08 | 0,09 | 0,13 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,11 | 0,11 |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,11 | 0,18 | 0,31 | 0,39 | 0,46 | 0,52 | 0,57 | 0,54 | 0,50 | 0,45 | 0,39 | 0,32 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9t_12c | 0,07 | 0,04 | 0,12 | 0,15 | 0,22 | 0,27 | 0,29 | 0,31 | 0,34 | 0,31 | 0,26 | 0,22 | 0,17 | 0,13 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12t | mgd | mgd | 0,08 | 0,11 | 0,17 | 0,22 | 0,25 | 0,29 | 0,34 | 0,30 | 0,25 | 0,23 | 0,18 | 0,14 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12c | 62,46 | 62,29 | 57,06 | 52,93 | 46,66 | 41,34 | 36,02 | 27,05 | 19,35 | 13,32 | 9,08 | 6,14 | 4,32 | 2,68 |
| C-20:0 | 0,21 | 0,24 | 0,23 | 0,22 | 0,22 | 0,23 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,27 | 0,26 | 0,26 | 0,26 | 0,27 |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,10 | 0,10 | 0,09 | 0,10 | mgd | 0,04 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| ΣC>C20:0 | 0,22 | 0,20 | 0,18 | 0,24 | 0,16 | 0,13 | 0,10 | 0,08 | 0,06 | 0,06 | 0,07 | 0,05 | 0,01 | 0,03 |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakam masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela A-2. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,1Mg-0,25Ni/PF-300-k

| | F | 0 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C-16:0 | 6,97 | 7,08 | 7,02 | 7,01 | 7,00 | 7,03 | 7,06 | 7,07 | 7,14 | 7,10 | 7,17 |
| C-18:0 | 3,94 | 4,02 | 4,98 | 5,98 | 7,91 | 10,15 | 12,57 | 17,55 | 23,14 | 28,41 | 33,71 |
| C-18:1t_pa | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,07 | 0,07 | 0,10 | 0,09 |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,06 | 0,09 | 0,11 | 0,11 |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | 0,28 | 0,64 | 1,08 | 1,51 | 1,71 | 2,46 | 3,13 | 3,91 | 4,08 |
| C-18:1_t_9 | mgd | mgd | 0,34 | 0,69 | 1,09 | 1,52 | 2,36 | 3,20 | 3,86 | 3,82 | 4,37 |
| C-18:1_t_10 | mgd | mgd | 0,95 | 2,09 | 3,36 | 4,48 | 5,57 | 6,92 | 7,18 | 7,29 | 7,58 |
| C-18:1_t_11 | mgd | mgd | 1,17 | 2,31 | 3,76 | 5,08 | 5,82 | 7,55 | 7,90 | 7,86 | 7,05 |
| C-18:1_t_12x | mgd | mgd | 0,40 | 0,83 | 1,33 | 1,81 | 2,30 | 2,99 | 3,55 | 3,85 | 3,93 |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | mgd | 0,41 | 0,80 | 1,07 | 1,16 | 1,88 | 2,69 | 2,99 | 3,18 |
| C-18:1_c_9 | 24,97 | 25,06 | 25,77 | 26,31 | 26,40 | 26,44 | 26,24 | 24,61 | 22,36 | 19,91 | 17,29 |
| C-18:1_c_10 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_c_11 | 0,92 | 0,95 | 1,19 | 1,37 | 1,64 | 1,82 | 1,96 | 2,12 | 2,20 | 2,14 | 2,08 |
| C-18:1_c_12x | mgd | mgd | 1,11 | 2,11 | 3,22 | 4,04 | 4,64 | 5,36 | 5,51 | 5,20 | 4,62 |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 0,10 | 0,21 | 0,32 | 0,42 | 0,48 | 0,60 | 0,67 | 0,71 | 0,66 |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,10 | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,19 | 0,16 | 0,19 |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | mgd | 0,07 | 0,14 | 0,20 | 0,21 | 0,30 | 0,28 | 0,35 | 0,29 |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | mgd | 0,05 | 0,09 | 0,11 | 0,11 | 0,13 | 0,16 | 0,18 | 0,15 |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,15 | 0,30 | 0,48 | 0,59 | 0,63 | 0,64 | 0,59 | 0,51 | 0,38 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9t_12c | 0,08 | 0,07 | 0,12 | 0,17 | 0,27 | 0,29 | 0,30 | 0,27 | 0,24 | 0,18 | 0,11 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12t | mgd | mgd | 0,10 | 0,15 | 0,24 | 0,28 | 0,30 | 0,30 | 0,28 | 0,20 | 0,14 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12c | 62,69 | 62,39 | 55,90 | 48,94 | 40,40 | 32,72 | 26,14 | 15,51 | 8,51 | 4,65 | 2,55 |
| C-20:0 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,24 | 0,23 | 0,22 | 0,24 | 0,25 | 0,27 |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,09 | 0,09 | 0,10 | 0,05 | 0,03 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| ΣC>C20:0 | 6,97 | 7,08 | 7,02 | 7,01 | 7,00 | 7,03 | 7,06 | 7,07 | 7,14 | 7,10 | 7,17 |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakam masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela A-3. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,1Mg-0,25Ni/PF-330-k

| | F | 0 | 3 | 5 | 8 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C-16:0 | 7,14 | 7,03 | 7,09 | 7,11 | 7,05 | 7,13 | 7,01 | 6,97 | 7,10 | 7,11 | 7,12 | 7,06 | 7,12 | 7,12 |
| C-18:0 | 3,90 | 3,98 | 5,13 | 5,79 | 7,04 | 8,40 | 11,44 | 14,45 | 18,03 | 21,21 | 24,97 | 27,87 | 31,41 | 34,45 |
| C-18:1t_pa | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,09 | 0,08 | 0,09 | 0,11 | 0,11 |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | 0,02 | 0,04 | 0,04 | 0,06 | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,09 | 0,12 | 0,10 | 0,11 |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | 0,54 | 0,82 | 1,23 | 1,69 | 2,41 | 2,97 | 3,16 | 3,45 | 3,98 | 4,32 | 4,07 | 4,18 |
| C-18:1_t_9 | mgd | mgd | 0,55 | 0,90 | 1,52 | 1,44 | 2,23 | 2,65 | 3,72 | 4,08 | 4,29 | 4,44 | 5,40 | 5,19 |
| C-18:1_t_10 | mgd | mgd | 1,66 | 2,99 | 3,66 | 4,97 | 6,23 | 7,70 | 8,03 | 8,71 | 8,65 | 8,27 | 7,65 | 7,60 |
| C-18:1_t_11 | mgd | mgd | 2,15 | 3,13 | 4,94 | 5,43 | 6,94 | 7,48 | 8,18 | 8,19 | 8,59 | 8,77 | 8,80 | 8,62 |
| C-18:1_t_12x | mgd | mgd | 0,70 | 1,11 | 1,71 | 1,88 | 2,49 | 3,11 | 3,54 | 3,64 | 3,84 | 4,06 | 3,91 | 4,11 |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,54 | 2,07 | 2,51 | 2,78 | 3,09 | 3,39 | 3,62 | 3,61 |
| C-18:1_c_9 | 24,90 | 25,06 | 26,75 | 27,70 | 28,64 | 28,88 | 27,15 | 26,00 | 24,50 | 22,68 | 20,63 | 18,93 | 17,06 | 15,54 |
| C-18:1_c_10 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_c_11 | 0,99 | 0,98 | 1,34 | 1,55 | 1,81 | 1,95 | 2,16 | 2,33 | 2,34 | 2,33 | 2,28 | 2,26 | 2,18 | 2,12 |
| C-18:1_c_12x | 0,03 | mgd | 1,85 | 2,85 | 3,97 | 4,53 | 5,48 | 5,92 | 5,88 | 5,73 | 5,39 | 5,03 | 4,53 | 4,09 |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 0,20 | 0,28 | 0,40 | 0,45 | 0,57 | 0,66 | 0,69 | 0,74 | 0,74 | 0,75 | 0,71 | 0,69 |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,09 | 0,14 | 0,17 | 0,19 | 0,14 | 0,20 | 0,18 | 0,19 | 0,16 | 0,17 |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | 0,08 | 0,24 | 0,23 | 0,24 | 0,29 | 0,36 | 0,34 | 0,35 | 0,39 | 0,38 | 0,37 | 0,35 |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | 0,04 | 0,08 | 0,11 | 0,14 | 0,19 | 0,22 | 0,17 | 0,20 | 0,20 | 0,21 | 0,17 | 0,16 |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,32 | 0,50 | 0,65 | 0,72 | 0,86 | 0,91 | 0,77 | 0,73 | 0,61 | 0,53 | 0,40 | 0,33 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9t_12c | 0,06 | 0,07 | 0,17 | 0,23 | 0,28 | 0,30 | 0,33 | 0,33 | 0,25 | 0,23 | 0,17 | 0,13 | 0,07 | 0,05 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12t | 0,01 | mgd | 0,15 | 0,22 | 0,29 | 0,30 | 0,33 | 0,35 | 0,29 | 0,29 | 0,19 | 0,16 | 0,11 | 0,07 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12c | 62,51 | 62,46 | 50,95 | 44,07 | 36,03 | 31,05 | 21,72 | 14,97 | 9,95 | 6,89 | 4,25 | 2,74 | 1,78 | 1,07 |
| C-20:0 | 0,23 | 0,21 | 0,20 | 0,22 | 0,21 | 0,23 | 0,23 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,26 | 0,27 | 0,27 | 0,26 |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,10 | 0,09 | 0,05 | 0,07 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| ΣC>C20:0 | 0,13 | 0,12 | 0,11 | 0,13 | 0,11 | 0,10 | 0,13 | 0,07 | 0,12 | 0,05 | mgd | 0,05 | mgd | mgd |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakam masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela A-4. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,1Mg-0,25Ni/PF-360-k

| | F | 0 | 3 | 5 | 8 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C-16:0 | 6,96 | 6,99 | 6,99 | 6,99 | 6,96 | 6,87 | 6,92 | 7,11 | 7,11 | 7,05 | 7,03 | 7,07 | 7,08 | 7,05 | 7,21 |
| C-18:0 | 3,91 | 3,99 | 4,82 | 5,41 | 6,62 | 7,16 | 9,57 | 13,58 | 16,66 | 19,71 | 22,96 | 25,97 | 28,80 | 31,89 | 34,77 |
| C-18:1t_pa | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,01 | 0,02 | 0,07 | 0,10 | 0,10 | 0,08 | 0,09 | 0,07 |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,10 | 0,11 | 0,13 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | 0,55 | 0,80 | 1,40 | 1,61 | 2,19 | 2,67 | 3,01 | 3,31 | 3,59 | 4,13 | 4,34 | 4,53 | 4,22 |
| C-18:1_t_9 | mgd | mgd | 0,56 | 0,93 | 1,35 | 1,69 | 2,36 | 2,96 | 3,46 | 4,42 | 4,61 | 4,83 | 4,86 | 4,93 | 5,44 |
| C-18:1_t_10 | mgd | mgd | 1,82 | 2,88 | 4,43 | 5,36 | 6,96 | 7,84 | 9,15 | 8,45 | 8,99 | 8,65 | 8,24 | 8,50 | 8,35 |
| C-18:1_t_11 | mgd | mgd | 2,18 | 3,57 | 5,34 | 6,22 | 7,83 | 9,04 | 8,79 | 9,44 | 9,18 | 9,10 | 9,31 | 8,44 | 8,26 |
| C-18:1_t_12x | mgd | mgd | 0,72 | 1,11 | 1,83 | 1,97 | 2,79 | 3,24 | 3,63 | 3,89 | 4,14 | 4,05 | 4,17 | 4,28 | 4,07 |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,71 | 2,39 | 2,75 | 2,91 | 3,44 | 3,44 | 3,81 | 3,67 | 3,90 |
| C-18:1_c_9 | 25,02 | 25,05 | 27,33 | 28,78 | 30,07 | 31,03 | 29,74 | 27,62 | 25,83 | 24,00 | 21,66 | 19,98 | 18,18 | 16,39 | 15,20 |
| C-18:1_c_10 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_c_11 | 0,95 | 1,00 | 1,44 | 1,62 | 1,93 | 2,11 | 2,40 | 2,41 | 2,51 | 2,51 | 2,42 | 2,40 | 2,28 | 2,22 | 2,11 |
| C-18:1_c_12x | mgd | mgd | 2,13 | 3,35 | 4,87 | 5,67 | 6,81 | 6,95 | 6,80 | 6,49 | 6,01 | 5,53 | 4,97 | 4,44 | 4,05 |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 0,21 | 0,31 | 0,45 | 0,51 | 0,63 | 0,69 | 0,77 | 0,79 | 0,80 | 0,79 | 0,77 | 0,74 | 0,69 |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | mgd | 0,07 | 0,11 | 0,14 | 0,16 | 0,16 | 0,20 | 0,20 | 0,25 | 0,20 | 0,21 | 0,20 | 0,18 |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | 0,07 | 0,19 | 0,25 | 0,26 | 0,32 | 0,35 | 0,36 | 0,41 | 0,40 | 0,44 | 0,38 | 0,38 | 0,36 |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | 0,04 | 0,08 | 0,12 | 0,15 | 0,17 | 0,19 | 0,20 | 0,23 | 0,25 | 0,24 | 0,22 | 0,21 | 0,16 |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,39 | 0,60 | 0,83 | 0,94 | 1,06 | 1,02 | 0,93 | 0,87 | 0,75 | 0,64 | 0,51 | 0,41 | 0,29 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9t_12c | 0,07 | 0,08 | 0,21 | 0,29 | 0,36 | 0,39 | 0,40 | 0,35 | 0,29 | 0,25 | 0,20 | 0,15 | 0,09 | 0,06 | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12t | mgd | 0,02 | 0,19 | 0,28 | 0,36 | 0,38 | 0,43 | 0,40 | 0,34 | 0,31 | 0,27 | 0,18 | 0,15 | 0,10 | 0,05 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12c | 62,63 | 62,46 | 49,98 | 42,42 | 32,41 | 27,16 | 17,20 | 10,66 | 6,84 | 4,33 | 2,62 | 1,74 | 1,15 | 1,12 | 0,25 |
| C-20:0 | 0,21 | 0,21 | 0,22 | 0,22 | 0,21 | 0,22 | 0,23 | 0,23 | 0,24 | 0,25 | 0,24 | 0,25 | 0,28 | 0,26 | 0,28 |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,11 | 0,09 | 0,05 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| ΣC>C20:0 | 0,14 | 0,12 | 0,10 | 0,11 | 0,11 | 0,12 | 0,08 | 0,07 | 0,05 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakam masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 –Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela A-5. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,1Mg-0,25Ni/PF-390-k

| | F | 0 | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 81 | 90 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C-16:0 | 6,89 | 6,93 | 6,93 | 6,90 | 6,89 | 6,87 | 6,89 | 6,91 | 6,89 | 6,90 | 7,01 | 6,94 | 6,98 | 7,00 |
| C-18:0 | 3,85 | 4,00 | 4,87 | 5,50 | 7,01 | 8,91 | 10,53 | 14,08 | 17,69 | 21,28 | 24,70 | 27,99 | 31,54 | 34,41 |
| C-18:1t_pa | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,06 | 0,07 | 0,06 | 0,11 | 0,10 | 0,10 |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,08 | 0,09 | 0,04 | 0,10 | 0,11 | 0,10 |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | 0,42 | 0,64 | 1,19 | 1,59 | 1,81 | 1,98 | 2,23 | 2,59 | 2,77 | 2,96 | 3,53 | 3,82 |
| C-18:1_t_9 | mgd | mgd | 0,40 | 0,73 | 1,06 | 1,50 | 2,02 | 2,84 | 3,84 | 4,67 | 5,10 | 5,29 | 5,16 | 5,07 |
| C-18:1_t_10 | mgd | 0,11 | 1,69 | 2,37 | 3,86 | 4,92 | 6,33 | 7,56 | 8,22 | 8,64 | 8,43 | 8,50 | 8,34 | 8,44 |
| C-18:1_t_11 | mgd | mgd | 1,86 | 2,94 | 5,02 | 6,57 | 6,98 | 8,92 | 9,32 | 9,21 | 9,38 | 8,85 | 8,48 | 7,83 |
| C-18:1_t_12x | mgd | mgd | 0,61 | 0,88 | 1,45 | 1,95 | 2,49 | 2,98 | 3,49 | 3,76 | 3,80 | 4,10 | 3,94 | 3,89 |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,85 | 2,17 | 2,58 | 2,86 | 3,01 | 3,16 | 3,22 |
| C-18:1_c_9 | 24,84 | 24,90 | 26,96 | 28,02 | 29,57 | 30,30 | 30,53 | 28,11 | 26,43 | 24,28 | 22,31 | 19,89 | 17,91 | 16,33 |
| C-18:1_c_10 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_c_11 | 1,27 | 1,25 | 1,34 | 1,51 | 1,86 | 2,06 | 2,21 | 2,43 | 2,44 | 2,42 | 2,29 | 2,28 | 2,17 | 2,07 |
| C-18:1_c_12x | mgd | mgd | 2,08 | 3,08 | 4,90 | 6,03 | 6,74 | 7,44 | 7,48 | 7,06 | 6,47 | 5,82 | 5,14 | 4,64 |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 0,16 | 0,24 | 0,38 | 0,50 | 0,57 | 0,68 | 0,74 | 0,77 | 0,75 | 0,76 | 0,74 | 0,71 |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,11 | 0,14 | 0,16 | 0,15 | 0,14 | 0,14 | 0,13 | 0,14 | 0,15 | 0,15 |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | 0,06 | 0,17 | 0,16 | 0,21 | 0,26 | 0,31 | 0,37 | 0,39 | 0,34 | 0,38 | 0,37 | 0,35 |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | 0,03 | 0,05 | 0,10 | 0,14 | 0,17 | 0,20 | 0,21 | 0,23 | 0,20 | 0,23 | 0,21 | 0,21 |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,06 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,35 | 0,53 | 0,85 | 1,05 | 1,14 | 1,15 | 1,04 | 0,90 | 0,72 | 0,64 | 0,51 | 0,43 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9t_12c | 0,09 | 0,07 | 0,21 | 0,29 | 0,44 | 0,52 | 0,54 | 0,48 | 0,39 | 0,28 | 0,18 | 0,14 | 0,10 | 0,07 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,07 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12t | mgd | mgd | 0,18 | 0,25 | 0,40 | 0,47 | 0,55 | 0,51 | 0,45 | 0,33 | 0,22 | 0,18 | 0,11 | 0,09 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12c | 62,36 | 62,03 | 51,18 | 45,30 | 34,18 | 25,74 | 19,58 | 10,77 | 5,84 | 2,92 | 1,81 | 1,19 | 0,83 | 0,66 |
| C-20:0 | 0,24 | 0,23 | 0,23 | 0,21 | 0,23 | 0,23 | 0,22 | 0,22 | 0,24 | 0,24 | 0,25 | 0,28 | 0,28 | 0,26 |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,10 | 0,10 | 0,07 | 0,04 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| ΣC>C20:0 | 0,11 | 0,14 | 0,14 | 0,13 | 0,13 | 0,10 | 0,08 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | mgd | 0,07 | mgd | mgd |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakama masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

7. PRILOG B

Koncentracije masnih kiselina parcijalne hidrogenizacije suncokretovog ulja određenih gasnohromatografskom analizom, za katalizatore serije 0,1Mg- γ Ni/PF i xMg-0,25Ni/PF:

Tabela B-1. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,1Mg-0,25Ni/PF-k

| | F | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 101 | 120 | 140 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C-16:0 | 7,10 | 7,05 | 7,19 | 6,95 | 7,08 | 7,00 | 7,00 | 7,00 | 7,01 | 7,00 | 6,98 | 6,98 | 7,00 | 6,98 | 7,01 | 7,06 |
| C-18:0 | 3,91 | 3,95 | 5,24 | 6,16 | 7,72 | 8,80 | 11,38 | 13,85 | 16,27 | 18,40 | 20,70 | 22,93 | 25,17 | 27,46 | 31,35 | 35,37 |
| C-18:1t_pa | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | mgd | 0,05 | mgd | 0,07 | 0,07 | 0,09 | 0,09 | 0,07 |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,07 |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | 0,48 | 0,76 | 1,02 | 1,29 | 1,66 | 1,90 | 2,02 | 2,24 | 2,49 | 2,69 | 2,82 | 2,60 | 2,95 | 3,04 |
| C-18:1_t_9 | mgd | mgd | 0,51 | 0,92 | 1,17 | 1,51 | 2,15 | 2,79 | 3,23 | 3,67 | 3,85 | 4,08 | 4,48 | 4,69 | 5,25 | 5,34 |
| C-18:1_t_10 | mgd | 0,05 | 1,73 | 2,67 | 3,74 | 4,36 | 5,51 | 6,14 | 6,38 | 7,16 | 7,22 | 8,12 | 7,69 | 8,79 | 7,83 | 7,94 |
| C-18:1_t_11 | mgd | mgd | 2,33 | 3,53 | 4,31 | 5,00 | 6,04 | 7,28 | 8,46 | 8,48 | 9,16 | 8,58 | 9,05 | 8,12 | 8,26 | 7,60 |
| C-18:1_t_12x | mgd | mgd | 0,68 | 1,11 | 1,43 | 1,67 | 2,19 | 2,55 | 2,84 | 3,11 | 3,25 | 3,46 | 3,54 | 3,77 | 3,71 | 3,73 |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,33 | 1,61 | 1,96 | 2,19 | 2,27 | 2,33 | 2,57 | 2,75 | 2,65 |
| C-18:1_c_9 | 24,92 | 25,02 | 26,90 | 27,88 | 28,21 | 28,46 | 28,47 | 26,85 | 26,15 | 25,32 | 24,37 | 23,32 | 22,26 | 20,85 | 18,87 | 17,05 |
| C-18:1_c_10 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_c_11 | 0,95 | 1,00 | 1,32 | 1,47 | 1,67 | 1,80 | 1,91 | 2,12 | 2,12 | 2,16 | 2,16 | 2,18 | 2,15 | 2,09 | 2,05 | 1,98 |
| C-18:1_c_12x | mgd | mgd | 2,11 | 3,25 | 3,96 | 4,55 | 5,32 | 5,95 | 6,31 | 6,49 | 6,56 | 6,46 | 6,29 | 6,01 | 5,50 | 4,87 |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 0,16 | 0,27 | 0,34 | 0,38 | 0,49 | 0,53 | 0,59 | 0,62 | 0,66 | 0,66 | 0,68 | 0,68 | 0,65 | 0,63 |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | mgd | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,10 | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,13 | 0,15 | 0,16 | 0,15 | 0,14 | 0,14 |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | mgd | 0,12 | 0,14 | 0,17 | 0,21 | 0,24 | 0,25 | 0,28 | 0,28 | 0,26 | 0,26 | 0,28 | 0,27 | 0,24 |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | 0,02 | 0,06 | 0,07 | 0,09 | 0,12 | 0,13 | 0,14 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,16 | 0,15 | 0,12 |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,26 | 0,43 | 0,51 | 0,60 | 0,68 | 0,71 | 0,70 | 0,69 | 0,66 | 0,62 | 0,57 | 0,54 | 0,44 | 0,33 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9t_12c | 0,07 | 0,07 | 0,17 | 0,26 | 0,28 | 0,33 | 0,38 | 0,38 | 0,36 | 0,34 | 0,32 | 0,27 | 0,24 | 0,21 | 0,15 | 0,09 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12t | mgd | mgd | 0,15 | 0,24 | 0,24 | 0,30 | 0,37 | 0,36 | 0,34 | 0,32 | 0,32 | 0,30 | 0,23 | 0,25 | 0,18 | 0,11 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12c | 62,59 | 62,46 | 50,39 | 43,49 | 37,65 | 33,28 | 25,68 | 19,41 | 14,75 | 11,13 | 8,24 | 6,13 | 4,56 | 3,45 | 2,08 | 1,27 |
| C-20:0 | 0,22 | 0,22 | 0,21 | 0,21 | 0,23 | 0,23 | 0,22 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,26 | 0,25 | 0,25 | 0,27 | 0,30 |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,10 | 0,08 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| Σ C>C20:0 | 0,13 | 0,11 | 0,11 | 0,12 | 0,13 | 0,11 | 0,11 | 0,10 | 0,09 | 0,10 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | 0,04 | 0,07 | mgd |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakam masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** Σ C>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela B-2. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,1Mg-0,50Ni/PF-k

| | F | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 120 | 140 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C-16:0 | 6,96 | 7,01 | 7,07 | 7,16 | 7,10 | 7,06 | 7,11 | 7,09 | 7,09 | 7,08 | 7,09 | 7,00 | 7,15 | 7,13 | 7,16 | 7,01 |
| C-18:0 | 3,89 | 3,99 | 4,81 | 5,44 | 6,22 | 7,04 | 8,83 | 10,78 | 12,69 | 14,56 | 16,60 | 18,45 | 20,54 | 22,75 | 26,47 | 29,39 |
| C-18:1t_pa | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,03 | mgd | 0,04 | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,06 | 0,09 |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | 0,39 | 0,78 | 1,03 | 1,13 | 1,54 | 1,76 | 2,10 | 2,14 | 2,36 | 2,52 | 2,83 | 2,93 | 3,15 | 2,99 |
| C-18:1_t_9 | mgd | mgd | 0,48 | 0,66 | 0,92 | 1,39 | 1,81 | 2,53 | 2,98 | 3,32 | 3,50 | 3,91 | 3,76 | 4,36 | 5,03 | 5,31 |
| C-18:1_t_10 | mgd | mgd | 1,60 | 3,13 | 3,92 | 4,70 | 5,86 | 6,80 | 7,07 | 7,57 | 8,69 | 8,34 | 8,96 | 8,28 | 7,48 | 8,77 |
| C-18:1_t_11 | mgd | mgd | 2,47 | 3,84 | 5,31 | 6,04 | 7,42 | 8,24 | 9,24 | 9,66 | 9,29 | 9,66 | 9,52 | 8,26 | 8,92 | 8,32 |
| C-18:1_t_12x | mgd | mgd | 0,66 | 1,06 | 1,44 | 1,79 | 2,27 | 2,57 | 2,84 | 3,27 | 3,37 | 3,68 | 3,69 | 3,97 | 4,08 | 3,94 |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,74 | 1,84 | 2,17 | 2,32 | 2,78 | 2,70 | 2,79 |
| C-18:1_c_9 | 24,77 | 25,07 | 27,70 | 29,63 | 30,75 | 31,56 | 32,03 | 32,14 | 31,72 | 29,28 | 28,26 | 26,96 | 26,01 | 24,87 | 22,59 | 19,86 |
| C-18:1_c_10 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_c_11 | 1,27 | 0,93 | 1,37 | 1,53 | 1,79 | 1,89 | 2,12 | 2,25 | 2,29 | 2,36 | 2,43 | 2,36 | 2,35 | 2,40 | 2,26 | 2,17 |
| C-18:1_c_12x | mgd | mgd | 2,59 | 4,31 | 5,54 | 6,41 | 7,46 | 8,12 | 8,48 | 8,53 | 8,41 | 8,13 | 7,80 | 7,55 | 6,67 | 5,89 |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 0,18 | 0,29 | 0,38 | 0,42 | 0,55 | 0,58 | 0,67 | 0,70 | 0,74 | 0,78 | 0,71 | 0,78 | 0,71 | 0,76 |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | 0,04 | 0,06 | 0,09 | 0,10 | 0,12 | 0,13 | 0,13 | 0,12 | 0,13 | 0,10 | 0,21 | 0,11 | 0,12 | 0,31 |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | 0,07 | 0,12 | 0,16 | 0,20 | 0,25 | 0,27 | 0,30 | 0,32 | 0,35 | 0,41 | 0,20 | 0,36 | 0,28 | 0,18 |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | mgd | 0,05 | 0,08 | 0,10 | 0,13 | 0,15 | 0,17 | 0,17 | 0,18 | 0,22 | 0,14 | 0,18 | 0,14 | 0,20 |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,09 | 0,08 | 0,10 | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,34 | 0,58 | 0,77 | 0,88 | 1,05 | 1,08 | 1,07 | 1,03 | 0,96 | 0,93 | 0,76 | 0,74 | 0,56 | 0,54 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9t_12c | 0,07 | 0,07 | 0,27 | 0,42 | 0,52 | 0,57 | 0,62 | 0,61 | 0,56 | 0,49 | 0,41 | 0,37 | 0,26 | 0,24 | 0,13 | 0,13 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,18 |
| C-18:2_9c_12t | mgd | mgd | 0,23 | 0,40 | 0,49 | 0,54 | 0,62 | 0,61 | 0,57 | 0,53 | 0,46 | 0,42 | 0,28 | 0,28 | 0,17 | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12c | 62,34 | 62,46 | 49,32 | 40,22 | 33,18 | 27,89 | 19,85 | 13,88 | 9,63 | 6,69 | 4,54 | 3,19 | 2,21 | 1,73 | 0,90 | 0,90 |
| C-20:0 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,21 | 0,21 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,25 | 0,24 | 0,25 | 0,26 | 0,26 | 0,27 | 0,26 |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,13 | 0,11 | 0,06 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| ΣC>C20:0 | 0,35 | 0,16 | 0,14 | 0,12 | 0,11 | 0,09 | 0,09 | 0,10 | 0,09 | 0,09 | 0,07 | 0,09 | 0,05 | mgd | 0,16 | mgd |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakam masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela B-3. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,1Mg-0,75Ni/PF-k

| | F | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 | 240 | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| C-16:0 | 7,10 | 7,07 | 7,12 | 7,07 | 7,10 | 7,08 | 7,05 | 7,13 | 7,12 | 7,13 | 7,10 | 7,06 | 7,04 | 7,01 | 7,06 | 7,04 | 7,04 | 7,11 | |
| C-18:0 | 3,90 | 3,96 | 4,45 | 4,84 | 5,52 | 6,44 | 7,74 | 8,80 | 9,79 | 11,03 | 12,08 | 14,35 | 16,77 | 19,18 | 21,55 | 23,95 | 26,25 | 30,78 | |
| C-18:1t_pa | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,06 | mgd | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | 0,27 | 0,42 | 0,84 | 1,06 | 1,25 | 1,45 | 1,57 | 1,82 | 2,08 | 2,71 | 2,58 | 2,92 | 3,04 | 3,05 | 3,19 | 3,17 | |
| C-18:1_t_9 | mgd | mgd | 0,36 | 0,66 | 0,94 | 1,31 | 1,51 | 1,81 | 2,00 | 2,17 | 2,37 | 2,98 | 3,79 | 3,59 | 4,28 | 4,43 | 4,88 | 5,50 | |
| C-18:1_t_10 | mgd | mgd | 1,36 | 1,97 | 3,56 | 4,69 | 5,59 | 6,73 | 7,15 | 7,99 | 8,21 | 7,68 | 8,71 | 9,27 | 8,36 | 8,93 | 8,74 | 8,26 | |
| C-18:1_t_11 | mgd | mgd | 1,77 | 3,27 | 5,05 | 6,33 | 7,42 | 7,83 | 8,77 | 8,92 | 9,42 | 10,31 | 9,73 | 9,67 | 10,06 | 9,59 | 9,23 | 8,82 | |
| C-18:1_t_12x | mgd | mgd | 0,50 | 0,81 | 1,37 | 1,67 | 2,09 | 2,27 | 2,60 | 2,77 | 3,03 | 3,30 | 3,43 | 3,67 | 3,84 | 3,94 | 3,97 | 4,22 | |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,84 | 2,19 | 2,23 | 2,57 | 2,66 | 3,15 | 2,98 |
| C-18:1_c_9 | 24,88 | 25,02 | 27,14 | 28,81 | 30,99 | 32,29 | 32,68 | 32,91 | 33,02 | 32,97 | 32,81 | 29,87 | 28,26 | 26,77 | 24,99 | 23,32 | 21,62 | 18,98 | |
| C-18:1_c_10 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:1_c_11 | 0,97 | 0,98 | 1,23 | 1,40 | 1,73 | 1,88 | 2,02 | 2,13 | 2,27 | 2,28 | 2,35 | 2,43 | 2,42 | 2,41 | 2,40 | 2,26 | 2,19 | 2,16 | |
| C-18:1_c_12x | mgd | mgd | 2,04 | 3,41 | 5,44 | 6,69 | 7,45 | 8,06 | 8,54 | 8,85 | 9,01 | 8,91 | 8,64 | 8,12 | 7,62 | 7,03 | 6,48 | 5,49 | |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 0,13 | 0,20 | 0,34 | 0,41 | 0,50 | 0,58 | 0,63 | 0,65 | 0,66 | 0,75 | 0,76 | 0,79 | 0,78 | 0,77 | 0,77 | 0,74 | |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | mgd | 0,06 | 0,09 | 0,10 | 0,13 | 0,11 | 0,13 | 0,16 | 0,15 | 0,17 | 0,20 | 0,17 | 0,20 | 0,17 | 0,18 | 0,14 | |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | 0,04 | 0,09 | 0,15 | 0,18 | 0,22 | 0,26 | 0,25 | 0,26 | 0,26 | 0,28 | 0,29 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,29 | 0,28 | |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | mgd | 0,03 | 0,08 | 0,10 | 0,12 | 0,13 | 0,14 | 0,16 | 0,15 | 0,18 | 0,20 | 0,19 | 0,21 | 0,20 | 0,19 | 0,15 | |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,06 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,02 | 0,08 | 0,08 | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,25 | 0,44 | 0,73 | 0,90 | 1,01 | 1,08 | 1,08 | 1,09 | 1,05 | 1,03 | 0,95 | 0,83 | 0,75 | 0,67 | 0,56 | 0,41 | |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,03 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:2_9t_12c | 0,07 | 0,08 | 0,23 | 0,34 | 0,52 | 0,61 | 0,65 | 0,67 | 0,64 | 0,62 | 0,57 | 0,48 | 0,39 | 0,30 | 0,23 | 0,18 | 0,13 | 0,06 | |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:2_9c_12t | mgd | 0,03 | 0,20 | 0,29 | 0,46 | 0,54 | 0,57 | 0,60 | 0,63 | 0,61 | 0,51 | 0,51 | 0,42 | 0,34 | 0,28 | 0,24 | 0,18 | 0,06 | |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:2_9c_12c | 62,67 | 62,45 | 52,41 | 45,47 | 34,74 | 27,41 | 21,60 | 17,06 | 13,26 | 10,12 | 7,80 | 4,73 | 2,87 | 1,79 | 1,15 | 0,90 | 0,61 | 0,33 | |
| C-20:0 | 0,21 | 0,22 | 0,26 | 0,23 | 0,22 | 0,21 | 0,24 | 0,23 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,22 | 0,24 | 0,24 | 0,26 | 0,24 | 0,25 | |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,09 | 0,09 | 0,10 | 0,05 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| ΣC>C20:0 | 0,11 | 0,12 | 0,16 | 0,14 | 0,13 | 0,11 | 0,13 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,06 | 0,05 | 0,03 | 0,06 | 0,03 | mgd | |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakama masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela B-4. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,1Mg-1,00Ni/PF-k

| | F | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 220 | 260 | 300 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C-16:0 | 7,11 | 6,95 | 7,11 | 7,06 | 7,10 | 7,05 | 6,99 | 7,09 | 7,00 | 7,08 | 7,01 | 7,04 | 7,04 | 7,09 | 7,11 | 7,07 |
| C-18:0 | 3,91 | 4,06 | 4,41 | 4,72 | 5,22 | 6,73 | 8,20 | 9,93 | 11,69 | 13,43 | 15,31 | 17,17 | 18,96 | 22,46 | 25,90 | 29,31 |
| C-18:1t_{pa} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,07 | 0,08 |
| C-18:1_{t_a} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_{t_6} | mgd | mgd | 0,27 | 0,42 | 0,81 | 1,15 | 1,48 | 1,68 | 2,01 | 2,44 | 2,48 | 2,30 | 2,76 | 2,64 | 2,84 | 2,91 |
| C-18:1_{t_9} | mgd | mgd | 0,30 | 0,47 | 0,68 | 1,17 | 1,90 | 2,02 | 2,09 | 2,78 | 3,34 | 4,28 | 3,21 | 3,90 | 5,02 | 5,45 |
| C-18:1_{t_10} | mgd | 0,17 | 1,14 | 1,81 | 3,09 | 4,60 | 5,75 | 6,57 | 7,85 | 7,67 | 8,53 | 7,70 | 9,30 | 9,36 | 7,92 | 8,22 |
| C-18:1_{t_11} | mgd | mgd | 1,54 | 2,69 | 4,28 | 6,33 | 7,52 | 9,07 | 9,36 | 9,88 | 8,85 | 9,63 | 9,71 | 9,63 | 9,88 | 8,97 |
| C-18:1_{t_12x} | mgd | mgd | 0,43 | 0,69 | 1,18 | 1,72 | 2,14 | 2,56 | 2,86 | 3,08 | 3,30 | 3,50 | 3,67 | 3,94 | 3,99 | 4,08 |
| C-18:1_{c_6} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,50 | 1,92 | 2,23 | 1,96 | 2,43 | 2,69 | 2,86 |
| C-18:1_{c_9} | 24,99 | 25,06 | 26,74 | 28,32 | 30,14 | 31,75 | 32,73 | 32,91 | 32,69 | mgd | 29,45 | 28,15 | 27,18 | 24,56 | 22,19 | 2mgd |
| C-18:1_{c_10} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 30,53 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_{c_11} | 0,86 | 0,94 | 1,16 | 1,34 | 1,58 | 1,90 | 2,01 | 2,12 | 2,20 | 2,39 | 2,45 | 2,43 | 2,35 | 2,31 | 2,25 | 2,11 |
| C-18:1_{c_12x} | mgd | mgd | 1,74 | 2,90 | 4,63 | 6,44 | 7,70 | 8,42 | 8,83 | 8,98 | 8,86 | 8,57 | 8,25 | 7,47 | 6,68 | 5,93 |
| C-18:2_{t_ta} | mgd | mgd | 0,13 | 0,16 | 0,30 | 0,44 | 0,49 | 0,59 | 0,63 | 0,66 | 0,70 | 0,72 | 0,74 | 0,75 | 0,75 | 0,72 |
| C-18:2_{t_tb} | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,08 | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,11 | 0,18 | 0,19 | 0,29 | 0,27 | 0,28 | 0,25 |
| C-18:2_{t_tc} | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,12 | 0,18 | 0,19 | 0,23 | 0,26 | 0,30 | 0,26 | 0,25 | 0,17 | 0,17 | 0,17 | 0,19 |
| C-18:2_{t_td} | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,06 | 0,09 | 0,11 | 0,13 | 0,16 | 0,16 | 0,18 | 0,17 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,19 |
| C-18:2_{9t_12t} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,03 | 0,02 | 0,06 | 0,09 | 0,09 | 0,11 | 0,10 | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_{c_f} | mgd | mgd | 0,22 | 0,34 | 0,58 | 0,86 | 0,97 | 1,02 | 1,03 | 0,98 | 0,97 | 0,89 | 0,86 | 0,71 | 0,59 | 0,50 |
| C-18:2_{c_f} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_{9t_12c} | 0,08 | 0,08 | 0,22 | 0,29 | 0,46 | 0,60 | 0,66 | 0,66 | 0,61 | 0,53 | 0,48 | 0,40 | 0,34 | 0,24 | 0,17 | 0,11 |
| C-18:2_{c_f} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,38 | 0,28 | 0,21 |
| C-18:2_{9c_12t} | mgd | mgd | 0,18 | 0,26 | 0,40 | 0,58 | 0,63 | 0,62 | 0,61 | 0,53 | 0,50 | 0,44 | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_{c_f} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_{9c_12c} | 62,66 | 62,29 | 53,97 | 48,20 | 38,94 | 27,94 | 20,06 | 13,86 | 9,60 | 6,57 | 4,72 | 3,28 | 2,37 | 1,33 | 0,87 | 0,62 |
| C-20:0 | 0,21 | 0,22 | 0,22 | 0,23 | 0,22 | 0,22 | 0,23 | 0,24 | 0,23 | 0,22 | 0,24 | 0,26 | 0,23 | 0,24 | 0,25 | 0,25 |
| C-18:3_{9c_12c_15c} | 0,08 | 0,10 | 0,08 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| ΣC>C20:0 | 0,10 | 0,13 | 0,15 | 0,12 | 0,13 | 0,11 | 0,12 | 0,11 | 0,08 | 0,09 | 0,17 | 0,30 | 0,06 | 0,05 | mgd | 0,03 |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakam masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 –Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela B-5. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,1Mg-1,75Ni/PF-k

| | F | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 220 | 260 | 300 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C-16:0 | 6,93 | 6,92 | 7,03 | 7,04 | 7,08 | 7,14 | 7,12 | 7,05 | 7,00 | 7,14 | 6,99 | 7,04 | 7,02 | 7,02 | 7,00 | 6,97 |
| C-18:0 | 3,92 | 4,04 | 4,33 | 4,52 | 5,14 | 6,06 | 7,17 | 8,19 | 9,27 | 10,76 | 12,17 | 13,45 | 14,88 | 17,80 | 20,65 | 23,39 |
| C-18:1t_{pa} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,01 | mgd | mgd | 0,03 | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,06 |
| C-18:1_{t_a} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_{t_6} | mgd | mgd | 0,22 | 0,39 | 0,53 | 0,87 | 1,17 | 1,24 | 1,54 | 1,77 | 1,92 | 1,96 | 2,58 | 3,11 | 3,06 | 2,30 |
| C-18:1_{t_9} | mgd | mgd | 0,22 | 0,31 | 0,55 | 0,96 | 1,33 | 1,68 | 1,99 | 2,60 | 2,40 | 3,15 | 3,05 | 3,30 | 3,78 | 4,98 |
| C-18:1_{t_10} | mgd | mgd | 0,86 | 1,35 | 2,39 | 3,50 | 4,63 | 5,61 | 6,65 | 6,76 | 7,70 | 7,73 | 7,92 | 8,99 | 8,57 | 9,17 |
| C-18:1_{t_11} | mgd | mgd | 1,20 | 2,02 | 3,14 | 4,77 | 6,34 | 7,77 | 8,40 | 9,43 | 10,06 | 10,22 | 10,39 | 9,31 | 10,41 | 9,66 |
| C-18:1_{t_12x} | mgd | mgd | 0,35 | 0,56 | 0,82 | 1,33 | 1,58 | 2,05 | 2,39 | 2,58 | 2,76 | 3,07 | 3,29 | 3,48 | 3,74 | 3,90 |
| C-18:1_{c_6} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,50 | 1,90 | 1,97 | 2,32 | 2,50 |
| C-18:1_{c_9} | 25,00 | 25,12 | 26,21 | 27,15 | 28,54 | 29,88 | 30,92 | 31,69 | 32,05 | 31,98 | 31,75 | 29,69 | 28,98 | 27,52 | 25,47 | 23,46 |
| C-18:1_{c_10} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_{c_11} | 1,12 | 0,92 | 1,11 | 1,23 | 1,40 | 1,63 | 1,90 | 2,04 | 2,23 | 2,26 | 2,28 | 2,42 | 2,39 | 2,40 | 2,39 | 2,34 |
| C-18:1_{c_12x} | mgd | mgd | 1,26 | 2,07 | 3,25 | 4,72 | 5,96 | 6,95 | 7,69 | 8,11 | 8,35 | 8,45 | 8,42 | 8,16 | 7,57 | 6,96 |
| C-18:2_{t_ta} | mgd | mgd | 0,10 | 0,15 | 0,21 | 0,32 | 0,42 | 0,50 | 0,57 | 0,61 | 0,66 | 0,68 | 0,69 | 0,74 | 0,72 | 0,74 |
| C-18:2_{t_tb} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,10 | 0,11 | 0,15 | 0,16 | 0,14 | 0,15 | 0,14 | 0,22 | 0,17 | 0,18 | 0,24 |
| C-18:2_{t_tc} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,13 | 0,16 | 0,18 | 0,22 | 0,22 | 0,24 | 0,29 | 0,20 | 0,30 | 0,27 | 0,22 |
| C-18:2_{t_td} | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,08 | 0,10 | 0,12 | 0,15 | 0,15 | 0,16 | 0,16 | 0,17 | 0,19 | 0,17 | 0,18 |
| C-18:2_{9t_12t} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,06 | 0,08 | 0,07 | 0,07 | 0,09 | 0,08 | 0,10 | 0,07 | 0,09 |
| C-18:2_{c_f} | mgd | mgd | 0,18 | 0,28 | 0,46 | 0,72 | 0,85 | 0,95 | 1,00 | 1,00 | 1,01 | 0,98 | 0,93 | 0,87 | 0,75 | 0,68 |
| C-18:2_{c_f} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_{9t_12c} | 0,06 | 0,08 | 0,17 | 0,25 | 0,35 | 0,48 | 0,56 | 0,62 | 0,62 | 0,57 | 0,57 | 0,53 | 0,47 | 0,40 | 0,28 | 0,22 |
| C-18:2_{c_f} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_{9c_12t} | mgd | mgd | 0,13 | 0,20 | 0,31 | 0,41 | 0,52 | 0,57 | 0,60 | 0,59 | 0,51 | 0,54 | 0,44 | 0,42 | 0,27 | 0,28 |
| C-18:2_{c_f} | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_{9c_12c} | 62,39 | 62,52 | 56,19 | 52,06 | 45,42 | 36,57 | 28,82 | 22,24 | 17,10 | 12,93 | 9,88 | 7,61 | 5,69 | 3,49 | 1,93 | 1,35 |
| C-20:0 | 0,22 | 0,20 | 0,22 | 0,22 | 0,21 | 0,23 | 0,23 | 0,25 | 0,23 | 0,24 | 0,24 | 0,23 | 0,23 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| C-18:3_{9c_12c_15c} | 0,12 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | 0,04 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| ΣC>C20:0 | 0,25 | 0,11 | 0,14 | 0,14 | 0,12 | 0,13 | 0,12 | 0,10 | 0,08 | 0,10 | 0,10 | 0,09 | 0,06 | mgd | 0,11 | 0,08 |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakam masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela B-6. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0Mg-0,25Ni/PF-k

| | F | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 | 220 | 240 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C-16:0 | 6,94 | 7,12 | 7,12 | 7,04 | 7,09 | 7,08 | 7,15 | 6,98 | 7,02 | 7,39 | 6,98 | 7,00 | 7,00 | 7,00 | 7,00 | 7,07 |
| C-18:0 | 3,94 | 4,03 | 5,46 | 6,71 | 8,51 | 11,86 | 8,51 | 17,58 | 20,35 | 24,01 | 25,08 | 27,37 | 29,55 | 31,67 | 33,67 | 35,94 |
| C-18:1t_pa | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,06 | mgd | mgd | 0,07 | 0,08 |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | 0,23 | 0,31 | 0,54 | 0,85 | 0,57 | 1,22 | 1,45 | 1,66 | 1,51 | 1,34 | 1,66 | 1,91 | 2,39 | 1,83 |
| C-18:1_t_9 | mgd | 0,02 | 0,27 | 0,47 | 0,56 | 0,99 | 0,68 | 1,83 | 2,12 | 2,31 | 2,49 | 3,05 | 3,07 | 3,37 | 2,92 | 3,45 |
| C-18:1_t_10 | mgd | mgd | 0,73 | 1,09 | 1,76 | 3,00 | 1,82 | 4,19 | 4,79 | mgd | 5,57 | 5,82 | 5,97 | 6,07 | 5,84 | 6,45 |
| C-18:1_t_11 | mgd | mgd | 0,93 | 1,42 | 2,18 | 3,36 | 1,99 | 5,44 | 5,85 | 7,00 | 6,91 | 7,08 | 7,10 | 6,86 | 7,39 | 7,12 |
| C-18:1_t_12x | mgd | mgd | 0,31 | 0,42 | 0,72 | 1,11 | 0,69 | 1,70 | 1,94 | 2,17 | 2,39 | 2,49 | 2,55 | 2,58 | 2,66 | 2,76 |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,29 | 1,35 | 1,37 | 1,49 | 1,67 |
| C-18:1_c_9 | 25,05 | 25,04 | 25,34 | 25,43 | 25,59 | 25,85 | 25,68 | 25,73 | 25,35 | 26,39 | 23,19 | 22,72 | 21,93 | 21,04 | 20,31 | 19,51 |
| C-18:1_c_10 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_c_11 | 0,85 | 0,92 | 1,01 | 1,13 | 1,31 | 1,41 | 1,22 | 1,64 | 1,73 | 1,79 | 1,80 | 1,77 | 1,80 | 1,76 | 1,74 | 1,69 |
| C-18:1_c_12x | mgd | mgd | 0,87 | 1,30 | 1,96 | 3,08 | 1,95 | 4,65 | 5,16 | 5,81 | 5,72 | 5,87 | 5,89 | 5,83 | 5,77 | 5,65 |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 0,08 | 0,11 | 0,16 | 0,26 | 0,15 | 0,39 | 0,41 | 0,48 | 0,50 | 0,49 | 0,53 | 0,55 | 0,54 | mgd |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | mgd | mgd | 0,08 | 0,08 | 0,09 | 0,08 | 0,18 | 0,14 | 0,17 | 0,20 | 0,19 |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,05 | mgd | 0,05 | 0,16 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,10 | 0,15 | 0,13 | 0,11 | 0,12 |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,02 | 0,06 | mgd | 0,09 | 0,10 | 0,10 | 0,11 | 0,10 | 0,12 | 0,13 | 0,12 | mgd |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,06 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,10 | 0,15 | 0,26 | 0,44 | 0,27 | 0,58 | 0,62 | 0,67 | 0,65 | 0,62 | 0,64 | 0,61 | 0,59 | 0,55 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,36 |
| C-18:2_9t_12c | 0,08 | 0,05 | 0,11 | 0,15 | 0,22 | 0,36 | 0,23 | 0,48 | 0,50 | 0,54 | 0,50 | 0,48 | 0,47 | 0,43 | 0,40 | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,36 |
| C-18:2_9c_12t | mgd | mgd | 0,07 | 0,11 | 0,18 | 0,33 | 0,18 | 0,46 | 0,48 | 0,50 | 0,48 | 0,46 | 0,43 | 0,45 | mgd | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12c | 62,74 | 62,48 | 56,99 | 53,78 | 48,42 | 39,61 | 48,48 | 26,47 | 21,53 | 18,45 | 14,18 | 11,41 | 9,37 | 7,57 | 6,03 | 4,90 |
| C-20:0 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,22 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,24 | 0,25 | 0,27 | 0,25 | 0,26 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,24 |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,09 | 0,03 | 0,08 | 0,07 | 0,07 | 0,04 | 0,05 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| ΣC>C20:0 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,12 | 0,14 | 0,11 | 0,10 | 0,11 | 0,09 | 0,10 | 0,05 | 0,06 | mgd | 0,03 | 0,01 | 0,04 |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakama masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela B-7. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,025Mg-0,25Ni/PF-k

| | F | 0 | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C-16:0 | 6,92 | 6,93 | 6,95 | 6,98 | 6,99 | 6,96 | 6,99 | 6,93 | 6,90 | 6,93 | 7,00 | 7,00 | 7,04 | 7,06 | 6,99 | 7,02 | 7,05 | 7,00 | 7,04 |
| C-18:0 | 3,91 | 3,98 | 4,41 | 4,66 | 5,14 | 5,66 | 6,18 | 6,98 | 8,04 | 8,95 | 10,38 | 11,28 | 12,30 | 13,35 | 14,21 | 16,21 | 18,31 | 20,05 | 22,04 |
| C-18:1t_pa | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | 0,17 | 0,26 | 0,48 | 0,66 | 0,79 | 0,92 | 1,33 | 1,55 | 1,60 | 1,80 | 1,52 | 1,77 | 2,12 | 2,13 | 1,92 | 2,13 | 2,17 |
| C-18:1_t_9 | mgd | mgd | 0,27 | 0,39 | 0,53 | 0,73 | 0,95 | 1,33 | 1,58 | 1,43 | 2,14 | 2,25 | 3,15 | 3,20 | 2,52 | 3,48 | 4,26 | 4,67 | 5,14 |
| C-18:1_t_10 | mgd | mgd | 1,01 | 1,63 | 2,38 | 3,46 | 4,02 | 4,60 | 5,62 | 7,06 | 7,36 | 8,32 | 8,14 | 9,09 | 8,94 | 8,79 | 9,29 | 8,78 | 9,45 |
| C-18:1_t_11 | mgd | mgd | 1,45 | 2,07 | 3,75 | 4,45 | 5,44 | 7,27 | 8,33 | 9,24 | 10,14 | 10,34 | 10,28 | 9,60 | 11,54 | 11,43 | 10,96 | 11,04 | 10,20 |
| C-18:1_t_12x | mgd | mgd | 0,34 | 0,51 | 0,78 | 1,08 | 1,22 | 1,66 | 2,02 | 2,23 | 2,46 | 2,51 | 2,75 | 3,05 | 2,99 | 3,44 | 3,75 | 3,81 | 3,84 |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,67 | 2,06 | 2,17 |
| C-18:1_c_9 | 25,04 | 25,25 | 26,59 | 27,37 | 28,99 | 30,17 | 30,94 | 32,24 | 32,92 | 33,57 | 33,37 | 33,53 | 33,52 | 33,12 | 32,30 | 29,12 | 27,83 | 26,09 | 24,64 |
| C-18:1_c_10 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_c_11 | 0,86 | 0,70 | 1,16 | 1,26 | 1,45 | 1,62 | 1,80 | 1,94 | 2,20 | 2,29 | 2,51 | 2,43 | 2,56 | 2,50 | 2,56 | 2,55 | 2,46 | 2,56 | 2,48 |
| C-18:1_c_12x | mgd | mgd | 1,56 | 2,31 | 3,78 | 4,81 | 5,64 | 6,90 | 7,93 | 8,68 | 9,14 | 9,40 | 9,55 | 9,52 | 9,27 | 8,84 | 8,35 | 7,77 | 7,27 |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 0,11 | 0,13 | 0,19 | 0,29 | 0,34 | 0,44 | 0,52 | 0,59 | 0,62 | 0,70 | 0,69 | 0,72 | 0,74 | 0,78 | 0,73 | 0,81 | 0,77 |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | mgd | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,06 | 0,05 | 0,16 | 0,20 | 0,14 | 0,19 | 0,23 | 0,24 | 0,22 | 0,25 | 0,25 |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | mgd | 0,05 | 0,09 | 0,13 | 0,14 | 0,20 | 0,26 | 0,27 | 0,21 | 0,17 | 0,26 | 0,24 | 0,18 | 0,22 | 0,17 | 0,20 | 0,21 |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,06 | 0,07 | 0,10 | 0,13 | 0,14 | 0,15 | 0,19 | 0,18 | 0,19 | 0,20 | 0,20 | 0,17 | 0,24 | 0,23 |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,01 | 0,04 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,11 | 0,10 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | mgd | 0,10 | mgd |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,23 | 0,37 | 0,63 | 0,84 | 0,97 | 1,21 | 1,35 | 1,42 | 1,43 | 1,44 | 1,40 | 1,36 | 1,29 | 1,18 | 1,01 | 0,97 | 0,85 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,01 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9t_12c | 0,07 | 0,08 | 0,20 | 0,28 | 0,44 | 0,56 | 0,63 | 0,75 | 0,82 | 0,81 | 0,76 | 0,71 | 0,63 | 0,56 | 0,48 | 0,37 | 0,24 | 0,21 | 0,16 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12t | mgd | mgd | 0,16 | 0,22 | 0,39 | 0,50 | 0,54 | 0,66 | 0,71 | 0,78 | 0,73 | 0,62 | 0,57 | 0,58 | 0,49 | 0,43 | 0,27 | 0,27 | 0,20 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9c_12c | 62,79 | 62,65 | 54,97 | 51,07 | 43,51 | 37,62 | 32,89 | 25,43 | 18,90 | 13,64 | 9,51 | 6,73 | 4,91 | 3,41 | 2,32 | 1,45 | 0,61 | 0,57 | 0,46 |
| C-20:0 | 0,23 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,21 | 0,24 | 0,23 | 0,22 | 0,23 | 0,25 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,24 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,24 |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,09 | 0,09 | 0,07 | 0,05 | 0,04 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| ΣC>C20:0 | 0,10 | 0,10 | 0,15 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,15 | 0,14 | 0,12 | 0,07 | 0,01 | 0,08 | 0,07 | 0,14 | 0,29 | 0,11 | 0,08 | 0,06 | 0,04 |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakama masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela B-8. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,05Mg-0,25Ni/PF-k

| | F | 0 | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 120 | 140 | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| C-16:0 | 6,96 | 7,00 | 7,03 | 7,03 | 7,03 | 7,02 | 7,02 | 7,06 | 7,07 | 7,04 | 7,04 | 7,03 | 7,09 | 7,03 | 7,03 | 7,02 | 7,06 | |
| C-18:0 | 3,91 | 3,97 | 4,68 | 5,06 | 5,78 | 6,70 | 7,56 | 9,27 | 10,94 | 12,60 | 14,17 | 15,70 | 17,11 | 18,76 | 20,29 | 23,11 | 25,94 | |
| C-18:1t_pa | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,05 | 0,04 | 0,06 | 0,06 |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | 0,24 | 0,33 | 0,66 | 0,76 | 0,92 | 1,24 | 1,82 | 1,94 | 2,04 | 2,20 | 2,51 | 2,72 | 2,60 | 2,52 | 2,79 | |
| C-18:1_t_9 | mgd | mgd | 0,26 | 0,49 | 0,60 | 1,00 | 1,01 | 1,62 | 1,79 | 2,35 | 2,78 | 3,01 | 3,08 | 3,31 | 3,69 | 4,45 | 4,81 | |
| C-18:1_t_10 | mgd | mgd | 1,13 | 1,47 | 2,66 | 3,29 | 4,57 | 4,74 | 6,37 | 6,38 | 8,03 | 8,20 | 8,87 | 8,22 | 8,69 | 8,34 | 8,67 | |
| C-18:1_t_11 | mgd | mgd | 1,65 | 2,49 | 3,76 | 4,87 | 5,37 | 7,68 | 8,35 | 10,02 | 9,51 | 10,18 | 9,98 | 10,79 | 10,53 | 10,52 | 9,87 | |
| C-18:1_t_12x | mgd | mgd | 0,41 | 0,63 | 0,96 | 1,20 | 1,53 | 1,82 | 2,24 | 2,61 | 2,88 | 3,04 | 3,24 | 3,44 | 3,49 | 3,89 | 3,84 | |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,32 | 1,34 | 1,81 | 1,95 | 1,76 | 2,22 | 2,43 | |
| C-18:1_c_9 | 25,06 | 25,07 | 26,50 | 27,21 | 28,57 | 29,36 | 29,98 | 30,58 | 31,07 | 31,12 | 29,33 | 28,79 | 27,88 | 26,78 | 26,16 | 24,03 | 22,21 | |
| C-18:1_c_10 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:1_c_11 | 0,90 | 0,90 | 1,13 | 1,28 | 1,47 | 1,68 | 1,81 | 2,02 | 2,10 | 2,29 | 2,33 | 2,39 | 2,46 | 2,39 | 2,40 | 2,40 | 2,29 | |
| C-18:1_c_12x | mgd | mgd | 1,60 | 2,29 | 3,62 | 4,59 | 5,27 | 6,36 | 7,27 | 7,86 | 8,14 | 8,19 | 8,15 | 7,94 | 7,73 | 7,11 | 6,52 | |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 0,11 | 0,15 | 0,24 | 0,27 | 0,37 | 0,45 | 0,56 | 0,61 | 0,63 | 0,69 | 0,70 | 0,70 | 0,71 | 0,73 | 0,72 | |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,05 | mgd | mgd | 0,09 | 0,12 | 0,11 | 0,13 | 0,14 | 0,12 | 0,13 | 0,17 | 0,15 | 0,15 | |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,09 | 0,11 | 0,15 | 0,17 | 0,20 | 0,24 | 0,23 | 0,26 | 0,28 | 0,28 | 0,27 | 0,29 | 0,29 | |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,07 | 0,08 | 0,10 | 0,13 | 0,15 | 0,17 | 0,19 | 0,18 | 0,20 | 0,19 | 0,19 | 0,19 | |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,03 | 0,06 | 0,02 | 0,09 | 0,09 | 0,07 | 0,09 | 0,08 | 0,07 | mgd | |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,25 | 0,36 | 0,59 | 0,77 | 0,87 | 1,02 | 1,12 | 1,14 | 1,12 | 1,09 | 1,03 | 0,99 | 0,94 | 0,83 | 0,69 | |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,04 | mgd | mgd | mgd |
| C-18:2_9t_12c | 0,06 | 0,07 | 0,20 | 0,25 | 0,37 | 0,47 | 0,53 | 0,60 | 0,62 | 0,59 | 0,53 | 0,49 | 0,41 | 0,36 | 0,31 | 0,22 | 0,15 | |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:2_9c_12t | mgd | 0,02 | 0,16 | 0,20 | 0,33 | 0,41 | 0,46 | 0,56 | 0,55 | 0,57 | 0,50 | 0,51 | 0,39 | 0,40 | 0,35 | 0,27 | 0,16 | |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:2_9c_12c | 62,71 | 62,53 | 54,23 | 50,33 | 42,82 | 37,06 | 32,19 | 24,30 | 17,26 | 12,03 | 8,72 | 6,16 | 4,30 | 3,14 | 2,26 | 1,28 | 0,89 | |
| C-20:0 | 0,20 | 0,22 | 0,23 | 0,23 | 0,21 | 0,24 | 0,22 | 0,22 | 0,24 | 0,23 | 0,23 | 0,23 | 0,27 | 0,24 | 0,24 | 0,25 | 0,28 | |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,09 | 0,10 | 0,07 | 0,07 | 0,01 | 0,03 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| ΣC>C20:0 | 0,11 | 0,12 | 0,14 | 0,14 | 0,12 | 0,14 | 0,12 | 0,09 | 0,11 | 0,10 | 0,09 | 0,09 | 0,10 | 0,08 | 0,07 | 0,07 | mgd | |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakama masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

Tabela B-9. Koncentracija masnih kiselina (mol %) u okviru TAG za katalitički test 0,2Mg-0,25Ni/PF-k

| | F | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 | 220 | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| C-16:0 | F | 0 | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 102 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 | 220 | |
| C-18:0 | 6,97 | 6,98 | 7,03 | 7,01 | 7,04 | 7,02 | 7,05 | 7,04 | 7,01 | 7,03 | 7,04 | 7,07 | 7,13 | 7,13 | 7,14 | |
| C-18:1t_pa | 3,93 | 4,06 | 5,39 | 6,55 | 8,50 | 11,73 | 14,86 | 17,87 | 21,06 | 23,35 | 25,98 | 28,57 | 31,23 | 33,70 | 36,08 | |
| C-18:1_t_a | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:1_t_6 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:1_t_9 | mgd | mgd | 0,23 | 0,44 | 0,48 | 1,02 | 1,17 | 1,25 | 1,30 | 1,52 | 1,80 | 1,87 | 1,73 | 2,05 | 1,93 | |
| C-18:1_t_10 | mgd | mgd | 0,35 | 0,46 | 0,94 | 1,20 | 1,84 | 2,03 | 2,42 | 2,48 | 2,68 | 2,50 | 3,35 | 2,97 | 3,26 | |
| C-18:1_t_11 | mgd | 0,11 | 0,94 | 1,39 | 2,10 | 2,93 | 3,76 | 4,52 | 5,39 | 5,47 | 5,54 | 6,03 | 5,31 | 5,56 | 5,03 | |
| C-18:1_t_12x | mgd | 0,05 | 1,12 | 1,66 | 2,65 | 4,62 | 5,75 | 6,63 | 6,82 | 7,43 | 7,71 | 7,80 | 7,22 | 6,94 | 7,21 | |
| C-18:1_c_6 | mgd | mgd | 0,37 | 0,57 | 0,86 | 1,35 | 1,54 | 1,80 | 2,12 | 2,27 | 2,31 | 2,48 | 2,53 | 2,82 | 2,79 | |
| C-18:1_c_9 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 1,06 | 1,20 | 1,46 | 1,37 | 1,52 | 1,75 | |
| C-18:1_c_10 | 25,09 | 25,12 | 25,68 | 25,76 | 26,23 | 26,80 | 27,01 | 26,89 | 26,42 | 24,84 | 23,98 | 23,12 | 22,58 | 21,52 | 20,39 | |
| C-18:1_c_11 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:1_c_12x | 0,87 | 0,88 | 1,06 | 1,13 | 1,26 | 1,46 | 1,56 | 1,59 | 1,68 | 1,73 | 1,74 | 1,76 | 1,72 | 1,76 | 1,67 | |
| C-18:2_t_ta | mgd | mgd | 1,09 | 1,58 | 2,40 | 3,91 | 4,95 | 5,68 | 6,17 | 6,43 | 6,54 | 6,53 | 6,47 | 6,34 | 6,14 | |
| C-18:2_t_tb | mgd | mgd | 0,10 | 0,13 | 0,18 | 0,28 | 0,37 | 0,41 | 0,45 | 0,47 | 0,50 | 0,48 | 0,50 | 0,54 | 0,51 | |
| C-18:2_t_tc | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,06 | mgd | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,09 | 0,15 | 0,18 | 0,13 | 0,10 | |
| C-18:2_t_td | mgd | mgd | mgd | 0,04 | 0,05 | 0,11 | 0,14 | 0,15 | 0,16 | 0,17 | 0,18 | mgd | 0,06 | 0,15 | 0,17 | |
| C-18:2_9t_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,02 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,08 | 0,09 | 0,10 | 0,08 | 0,08 | 0,10 | 0,09 | |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,03 | mgd | 0,04 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,04 | 0,07 | 0,05 | |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,12 | 0,21 | 0,27 | 0,43 | 0,50 | 0,51 | 0,54 | 0,55 | 0,55 | 0,52 | 0,50 | 0,50 | 0,47 | |
| C-18:2_9t_12c | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,41 | 0,39 | 0,36 | |
| C-18:2_c_f | 0,07 | 0,07 | 0,14 | 0,21 | 0,27 | 0,39 | 0,46 | 0,48 | 0,51 | 0,49 | 0,49 | 0,43 | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:2_9c_12t | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | 0,38 | 0,38 | 0,35 | 0,34 |
| C-18:2_c_f | mgd | mgd | 0,09 | 0,16 | 0,21 | 0,36 | 0,39 | 0,44 | 0,45 | 0,46 | 0,44 | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-18:2_9c_12c | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |
| C-20:0 | 62,68 | 62,26 | 55,91 | 52,24 | 46,09 | 35,91 | 28,25 | 22,23 | 16,95 | 13,67 | 10,76 | 8,45 | 6,77 | 5,38 | 4,23 | |
| C-18:3_9c_12c_15c | 0,21 | 0,22 | 0,21 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,23 | 0,22 | 0,25 | 0,25 | 0,26 | 0,25 | 0,25 | mgd | 0,27 | |
| ΣC>C20:0 | 0,09 | 0,10 | 0,06 | 0,09 | 0,06 | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | mgd | |

* mgd – Skraćena oznaka za manje od granice detekcije

** Indeksi u oznakam masnih kiselina: c – *cis*, t – *trans*, brojevi – odnose se na poziciju dvostruke veze, mala slova – odnose se na neutvrđene pozicije dvostruke veze (pozicije u tabeli odgovaraju redosledu retencionih vremena)

*** ΣC>C20:0 – Masne kiseline koji imaju veći broj ugljenikovih atoma od masne kiseline C20:0

8. OBAVEZNI PRILOZI

Прилог 8-1.

Изјава о ауторству

Потписани Војкан Д. Радоњић

број индекса 2011/0311

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Карактеристике никленог катализатора на перлиту синтетисаног при различитим молским односима
никла и магнезијума

- 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, _____

Прилог 8-2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског радаИме и презиме аутора Војкан Д. РадоњићБрој индекса 2011/0311

Студијски програм _____

Наслов рада Карактеристике никленог катализатора на перлиту синтетисаног при различитим молским односима никла и магнезијумаМентор др Драгомир Станисављев и др Југослав КрстићПотписани Војкан Д. Радоњић

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, _____

Прилог 8-3.

Изјава о коришћењу

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

Карактеристике никленог катализатора на перлиту синтетисаног при различитим молским односима никла и магнезијума

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Biografija

Војкан Радоњић, мастер физикохемичар, рођен је 02.08.1984. године у Зајечару. Основну школу је завршио у Неготину, а средњу школу у Београду.

Дипломирао је 2010. године на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду, са просечном оценом 8,68. Тема дипломског рада била је: “Карактеризација активних центара на β - и ЗСМ-5 зеолитима различитог Си/Ал односа коришћењем ТГ/ДСЦ/МС технике, дифракције X-зрачења и ИЦ спектроскопије”, ментор: Проф. др Љиљана Дамјановић.

Последипломске студије је уписао у новембру 2010.год. Мастер, под насловом „³¹P НМР детекција кисеонично-центрираних и угљенично-центрираних радикалских врста коришћењем спин трапа ДИППМПО (5-диизопроропохифосфорил-5-метил-1-пиролин-N-оксида) је одбранио 21.11.2011. године, ментор: Проф. др Милош Мојовић, на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду са просечном оценом 9,60. Докторске студије је уписао школске 2012/2013. године, број индекса 2011/0311 на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду и положио све испите предвиђене планом и програмом, а специјални курс је одбранио 2018. године када је и пријављена и одобрена тема докторске дисертације под називом „Карактеристике никленог катализатора на перлиту синтетисаног при различитим молским односима никла и магнезијума“. Публиковањем радова у међународним часописима остварен је услов за пријаву и писање текста докторске дисертације.

У Институту за хемију, технологију и металургију – Центар за катализу и хемијско инжењерство запослен је од 01.01.2012. године, где у континуитету до данас учествује у раду на пројектима основних истраживања и технолошког развоја Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. Звање истраживач-сарадник стекао је 30.01.2015. Активно је учествовао у реализацији пројеката билатералне сарадње Бугарске академије науке и уметности и билатералне сарадње Србија-Француска. Поред делатности које се директно тичу израде докторске дисертације, докторад је био ангажован и у другим активностима у оквиру института: рад и одржавање инструмената, делатности на реализацији међународних пројеката билатералне сарадње, и сарадње са индустријом. Такође у раду са колегама су проистекле публикације на конференцијама и међународним часописима.

Укупан број цитата без аутоцитата (34, h-индекс: 4). Извор Scopus на дан 14.06.2022. године.

Списак објављених радова**Публикације које се односе на дисертацију:*****M14: Monografska studija/poglavlje u knjizi M12 ili rad u tematskom zborniku međunarodnog značaja***

1. Stanković, J. Krstić, M. Gabrovska, **V. Radonjić**, D. Nikolova, D. Lončarević, D. Jovanović, "Supported nickel-based catalysts for partial hydrogenation of edible oils". In: New Advances in Hydrogenation Processes – Fundamentals and Applications, Open access peer-reviewed Edited Volume (Editor: M.T. Ravanchi), Chapter 8 – IntechOpen, <http://dx.doi.org/10.5772/62820>, ISBN 978-953-51-2870-0, Print ISBN 978-953-51-2869-4, pp. 131-179 (2017).

M23: Rad u međunarodnom časopisu

1. **V. Radonjić**, J. Krstić, D. Lončarević, D. M. Jovanović, N. Vukelić, M. Stanković, D. Nikolova, and M. Gabrovska, Perlite as a Potential Support for Nickel Catalyst in the Process of Sunflower Oil Hydrogenation, Russian Journal of Physical Chemistry A, 2015, 89 (13), 38-45, <https://doi.org/10.1134/S0036024415130294>, ISSN: 0036-0244 (print); 1531-863X.

2. **V. Radonjić**, J. Krstić, D. Lončarević, N. Vukelić, D. M. Jovanović, Mg-Ni Supported on Perlite as Hydrogenation Catalyst: Influence of Mg and Ni Content, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 25(2) 193-206 (2019), <https://doi.org/10.2298/CICEQ181001032R>, ISSN: 1451-9372 (print); 2217-7434.

M33: Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. **V. Radonjić**, J. Krstić, D. Lončarević, M. Stanković, D. Jovanović, N. Vukelić, D. Nikolova, M. Gabrovska, Synthesis and textural characteristics of nickel based catalyst supported on perlite, 12th International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 22-26, 2014, 272–275, Proceedings, <http://www.socphyschemserb.org/media/publications/physical-chemistry-2014.pdf>, Volume I, ISBN 978-86-82475-30-9 (Editors: Ž. Čupić and S. Anić).

Остале публикације:***M21: Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu***

1. J. Krstić, M. Gabrovska, D. Lončarević, D. Nikolova, **V. Radonjić**, N. Vukelić, D.M. Jovanović, Influence of Ni/SiO₂ activity on the reaction pathway in sunflower oil hydrogenation, Chemical Engineering Research and Design, 100, 72-80, 2015.

2. D. Lončarević, J. Dostanić, **V. Radonjić**, A. Radosavljević-Mihajlović; D.M. Jovanović, Structure-activity relationship of nanosized porous PEG-modified TiO₂ powders in degradation of organic pollutants, Advanced Powder Technology, 2015, 26 (4), 1162-1170.

M23: Rad u međunarodnom časopisu

1. D. Lončarević, J. Dostanić, **V. Radonjić**, Lj. Živković, D. M. Jovanović, Simultaneous photodegradation of two textile dyes using TiO₂ as a catalyst, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016, 118 (1), 153-164.

2. M. V. Gabrovska, D. A. Nikolova, J. B. Krstić, D. R. Loncarević, P. T. Tzvetkov, M. G. Shopska, **V. D. Radonjić**, M. V. Stanković, D. M. Jovanović, L. T. Spasov, D. B. Simeonov, Improved catalyst performance of Ni/SiO₂ in vegetable oil hydrogenation: impact of Mg dopant, *Bulgarian Chemical Communications*, 2018, 50(H), 161-168.

M33: Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. A. Pavicević, **V. Radonjić**, J. Jovanović, B. Adnadjević, Kinetics of swollen hydrogel water exchange with ethanol, 10th International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 21–24, 2010, 119–121. work and sport, In honor of 130 years birth of Milutin Milanković, Banja Luka, 10.-13.09.2009., Proceedings, Book 1, pp. 108-113.556.53-048 (497.11 Republika Srpska) ISBN 978-99955-619-2-5, COBISS.BH-ID 1196568.

2. M. Stanković, M. Shopska, Z. Vuković, **V. Radonjić**, D. Skala, Preparation and characterization of hydrogenation Ni/D-DPU catalyst precursors, 11th International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 24-28, 2012, 182–184.

3. J. Krstić, **V. Radonjić**, M. Gabrovska, D. Nikolova, L. Bilyarska, K. Tenchev, N. Vukelić, Effect of Mg additive on the vegetable oil hydrogenation activity of Ni/SiO₂ catalysts, 12th International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 22-26, 2014, 276–279.

4. M. Stanković, **V. Radonjić**, J. Krstić, D. Marinković, Preparation of Ni/Diatomite hydrogenation catalyst precursors: Effect of counter ions on textural characteristics, 12th International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 22-26, 2014, 284–287.

5. J. Krstić, M. Gabrovska, D. Lončarević, D. Nikolova, **V. Radonjić**, M. Stanković, L. Bilyarska, D. Jovanović, Performance of Ni/SiO₂ catalysts for edible vegetable oil hydrogenation, 11th International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Varna, Bulgaria, 6-9 September, 2015.

6. J. Krstić, M. Gabrovska, **V. Radonjić**, D. Lončarević, M. Stanković, D. Nikolova, L. Bilyarska, D. Jovanović, Silver modified MgNi/SiO₂ catalysts for vegetable oil hydrogenation, 12th European Congress on Catalysis, Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015.

7. M. Stanković, J. Krstić, **V. Radonjić**, D. Lončarević, M. Gabrovska, D. Nikolova, S. Pavlović, Effect of nickel salts on the dispersion of nickel and reducibility of supported Ni-Mg catalyst precursors prepared by precipitation-deposition, 13th International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 26-30, 2016.

8. Chao Sun, Jugoslav Krstic, **Vojkan Radonjic**, Miroslav Stankovic, Patrick Da Costa, The Effect of Ni Precursor Salts on Diatomite Supported Ni-Mg Catalysts in Methanation of CO₂, *Materials Science Forum*, vol. 1016, pp. 1417 - 1422, issn: 1662-9752, 2021.

9. D. Nikolova, M. Gabrovska, J. Krstić, H. Kolev, Y. Karakirova, **V. Radonjić**, P. Tsvetkov, Surface Electronic State at CeO₂-Modified Diatomite and Silica Gel Supports, *Physical Chemistry 2021*, 15th International Conference on Fundamental and Applied

Aspects of Physical Chemistry, 20–24 September 2021, Belgrade. Proceedings Volume I, ISBN 978-86-82475-38-5.

M34: Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

1. J. Krstić, O. Terzić, **V. Radonić**, D. Paneva, Z. Cherkezova-Zheleva, Newel Cu Modified Synthetic Activated Carbons for the Removal of Cyanide from Aqueous Solutions, 21st International Workshop on Nanoscience & Nanotechnology, November 21-22nd, 2019, Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Science.

M62: Predavanje po pozivu sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu

1. D. Jovanović, M. Stanković, J. Krstić, D. Lončarević, **V. Radonjić**, „Supported Nickel Hydrogenation Catalyst – Synthesis, Precursor Reduction And Testing“, 10th Symposium of Novel Technologies And Economic Development, Leskovac, 22–23. 10. 2013, The Book of Abstracts, p. 31-32.

M64: Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu

1. A. Pavićević, **V. Radonjić**, „Isothermal kinetics of water exchange in silica hydrogel“, Ninth Young Research Conference - Materials Sciences and Engineering, 2010, Belgrade, Serbia, p. 36.

2. M. Gabrovska, D. Nikolova, J. Krstić, D. Lončarević, P. Tzvetkov, M. Shopska, **V. Radonjić**, M. Stanković, D. Jovanović, L. Spasov, D. Simeonov, Improved catalyst performance in vegetable oil hydrogenation by usage of Mg-doped Ni/SiO₂, 15th National Conference on Catalysis, Sofia, Bulgaria, 30 November, 2017, p. 10.

3. Z. Cherkezova-Zheleva, D. Paneva, M. Tsvetkov, E. Encheva, K. Strehina, N. Mirchev, M. Shopska, J. Krstić, **V. Radonjić**, Green synthesis of iron oxide magnetic nanoparticles using different plant aqueous extracts and their photocatalytic properties, 7th National Crystallographic Symposium with International Participation, Sofia, Bulgaria, October 3-5, 2018, p. 41.