

**UNIVERZITET U ISTOČNOM SARAJEVU
TEHNOLOŠKI FAKULTET
ZVORNIK**

Stefan M. Pavlović, dipl. inž.

**UTICAJ DINAMIKE STRUJANJA I TEMPERATURE NA SASTAV I KONVERZIJU
MASNIH KISELINA U PROCESU HIDROGENOVANJA SUNCOKRETOVOG
ULJA**

MASTER RAD

Zvornik, 2016. godine

**UNIVERZITET U ISTOČNOM SARAJEVU
TEHNOLOŠKI FAKULTET
ZVORNIK**

Stefan M. Pavlović, dipl. inž.

**UTICAJ DINAMIKE STRUJANJA I TEMPERATURE NA SASTAV I KONVERZIJU
MASNIH KISELINA U PROCESU HIDROGENOVANJA SUNCOKRETOVOG
ULJA**

MASTER RAD

Mentori:

Dr Milovan Jotanović, redovan profesor
Dr Miroslav Stanković, viši naučni saradnik

Zvornik, 2016. godine

Bibliografski podaci:

UDK	66.094.25:665.658.6:665.347.8
Naučna oblast	Inženjerstvo i tehnologija
Naučno polje	Hemijsko inženjerstvo
Uža naučna oblast	Hemijsko procesno inženjerstvo
Institucija	Tehnološki fakultet, Zvornik
Mentori rada:	Dr Milovan Jotanović, redovan profesor Dr Miroslav Stanković, viši naučni saradnik
Broj stranica	159
Broj slika	83
Broj tabela	26
Broj priloga	-
Broj literaturnih referenci	329
Datum odbrane	17.10.2016. godine

Komisija za odbranu:

1. Dr Miomir Pavlović, redovan profesor, predsednik komisije
2. Dr Milovan Jotanović, redovan profesor, mentor
3. Dr Miroslav Stanković, viši naučni saradnik, komentor
4. Dr Dušan Jovanović, naučni savjetnik, član
5. Dr Vladan Mičić, vanredni profesor, član
6. Dr Goran Tadić, vanredni profesor, član za zamjenu

Tema rada je prihvaćena na **LVI** sjednici Nastavno-naučnog vijeća Tehnološkog fakulteta u Zvorniku održanoj dana **05.05.2016. godine**

Rad je odložen u biblioteci Tehnološkog fakulteta u Zvorniku.

ZAHVALNICA

Posebno želim da se zahvalim prof. dr Milovanu Jotanoviću na pomoći, korisnim i prijateljskim savjetima u toku pisanja ovog rada, ali i u toku našeg dosadašnjeg zajedničkog rada na Tehnološkom fakultetu. Zahvalnost dugujem i višem naučnom saradniku dr Miroslavu Stankoviću, čija istraživanja su mi bila uzor i vodič tokom izrade Master rada.

Veliko poštovanje i zahvalnost izražavam prof. dr Miomiru Pavloviću i naučnom savjetniku dr Dušanu Jovanoviću koji su mi pružili veliku podršku i omogućili da uspješno realizujem Master rad.

Eksperimentalna istraživanja ovog rada urađena su u laboratorijama Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju u Beogradu. Posebnu zahvalnost izražavam dr Jugoslavu Krstiću, dr Davoru Lončareviću i msc Vojkanu Radonjiću koji su mi korisnim savjetima, sugestijama i stručnim razmatranjima rezultata pomogli da upoznam i bolje razumijem ovu oblast. Tokom boravka na Institutu uživao sam u prijatnoj radnoj atmosferi, gdje sam od zaposlenih iz Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo imao priliku da naučim kako se stvara i tumači nauka i na koji način se otvaraju novi putevi istraživanja.

Prof. dr Vladanu Mičiću se zahvaljujem na veoma korisnim kritikama i savjetima koje su mi u velikoj mjeri pomogle da ovaj rad realizujem do kraja.

Na korisnim i stručnim savjetima na polju jezičkog stila i jezičkih nedoumica zahvaljujem se profesoric engleskog jezika mr Vesni Cvjetinović i profesoric njemačkog jezika Diani Ristivojević.

Zahvalnost iskazujem i Ministarstvu nauke i tehnologije Republike Srpske i Fondaciji dr Milan Jelić čiji sam stipendista bio tokom studiranja.

Svim kolegama i prijateljima se zahvaljujem na razumjevanju, podršci i dragocjenoj atmosferi drugarstva i zajedništva.

Da idem naprijed i da istrajem u ostvarivanju svih ciljeva pomogla mi je i mnogo značila neprekidna podrška, razumijevanje i odricanje moje porodice.



UTICAJ DINAMIKE STRUJANJA I TEMPERATURE NA SASTAV I KONVERZIJU MASNIH KISELINA U PROCESU HIDROGENOVANJA SUNCOKRETOVOG ULJA

REZIME

Hidrogenovanje suncokretovog ulja („DIJAMANT“-fabrika ulja u Zrenjaninu-Republika Srbija) izvedeno je primjenom komercijalnog nikl (Ni) katalizatora, PRICAT™ 9910 u reaktoru zapremine jedan litar sa dvostrukim zidom, Series 5100 (Parr Instrument). Proces je vođen na četiri različite temperature (120, 130, 140 i 150 °C) i tri različite brzine miješanja (800, 1200 i 1600 ob·min⁻¹). U svim slučajevima parcijalni pritisak vodonika bio je 0,2 MPa, brzina miješanja je iznosila 1200 ob·min⁻¹, a koncentracija katalizatora 0,03 mas. % u odnosu na Ni. Kod analize uticaja dinamike strujanja temperatura je bila konstantna i iznosila je 140 °C, a ostali parametri su bili kao i u slučaju ispitivanja uticaja temperaure. U radu je analiziran uticaj temperature i dinamike strujanja na aktivnost i selektivnosti katalizatora, kao i na nastajanje trans i zasićenih masnih kiselina. Aktivnost katalizatora tokom hidrogenovanja praćena je padom indeksa refrakcije i potrošnjom vodonika. Uzorkovanja parcijalno hidrogenovanog suncokretovog ulja vršena su u određenim vremenskim intervalima, a gasno-hromatografskom analizom navedenih uzoraka dobijeni su rezultati koji se odnose na sadržaj masnih kiselina tokom procesa hidrogenovanja. Podaci o sadržaju su nam poslužili da dodemo do vrijednosti jednog broja, broja dvostrukih veza, ali su nam poslužili i za tumačenje i određivanje cis/trans selektivnost za određene uslove hidrogenovanja. Ustanovljene su zavisnosti između jednog broja, indeksa refrakcije i potrošnje vodonika. Konstante brzine hemijske reakcije su takođe dobijene iz sadržaja masnih kiselina parcijalno hidrogenovanog suncokretovog ulja i poslužile su za ispitivanje mogućih reakcionih puteva. Kinetika i mehanizmi koji su u radu razvijeni i testirani, imali su za cilj da pokažu na koji način će se promjena operativnih uslova odraziti na promjenu reakcionih puteva. Grupa običnih diferencijalnih jednačina, koja je odgovarala analiziranom modelu, riješena je numerički primjenom Gear-ovog algoritma. Katalizator PRICAT™ 9910 je pokazao najveću aktivnost na temperaturi hidrogenovanja od 150 °C, tj. vrijeme za dostizanje željenog jednog broja bilo je najkraće i iznosilo je oko 30 minuta, dok je za najnižu temperaturu hidrogenovanja (120 °C) to vrijeme iznosilo oko 80 minuta. Zavisnosti između jednog broja, indeksa refrakcije i potrošnje vodonika dale su visok stepen korelacije, pa su time otvorile mogućnost ka njihovoj primjeni u procesima slične prirode. Još u ovom radu zavisnost jednog broja od indeksa refrakcije je primjenjena za računanje jednog broja u slučaju analize uticaja dinamike strujanja, pri čemu su dobijena veoma dobra slaganja sa eksperimentalnim podacima. Utvrđeno je da cis selektivnost opada sa porastom temperature, odnosno nastaje više izo-trans-oleinskih oblika masnih kiselina, pa je na temperaturi od 120 °C cis-selektivnost bila najviše izražena. Takođe, promjena temperature hidrogenovanja se takođe odrazila i na broj reakcionih puteva, tako da je na nižim temperaturama broj reakcionih puteva veći, nego na višim temperaturama. Međutim, na višim temperaturama (posebno na 150 °C) reakcioni putevi su uglavnom usmjereni ka stvaranju C18:1-trans izomera koji u daljem procesu hidrogenovanja prelazi u zasićen oblik (C18:0). Kod promjene brzine miješanja uočeno je da je aktivnost katalizatora veća pri većim brzinama miješanja, odnosno vrijeme potrebno za dostizanje željenog jednog broja je kraće (za 800 ob·min⁻¹ je 80 min, 1200 ob·min⁻¹ je 50 min, a za 1600 ob·min⁻¹ je 60 min). Dakle, povećanjem brzine miješanja povećava se koeficijent prenos mase u tečnoj fazi ($k_L a$), pa samim tim i brzina reakcije hidrogenovanja postaje veća, što naravno pored toga što skraćuje vrijeme hidrogenovanja, vodi i ka stvaranju željenih proizvoda hidrogenovanja. Međutim, povećanje brzine miješanja takođe ima određena ograničenja, jer pri znatno većim brzinama miješanja dolazi do sličnih uticaja koji se manifestuju pri nižim brzinama miješanja. Prvenstveno se misli na pad koeficijenta prenosa mase usljed stvaranja vrtloga koji dovode do intenzivnog kružnog kretanja cijele mase tečnosti, bez miješanja pojedinih elemenata.

Ključne riječi: Hidrogenovanje, komercijalni nikl katalizator, suncokretovo ulje, selektivnost, reakcioni putevi, kinetika hidrogenovanja, operativni uslovi

THE INFLUENCE OF FLOW DYNAMICS AND TEMPERATURE ON THE CONTENT AND CONVERSION OF FATTY ACIDS IN SUNFLOWER OIL HYDROGENATION

SUMMARY

Sunflower oil („DIJAMANT“-oil factory in Zrenjanin-Republic of Serbia) was hydrogenated using commercial nickel (Ni) catalyst, PRICAT™ 9910, in a 1 liter double jacket reactor, Series 5100 (Parr Instrument). The process was conducted at four different temperatures (120, 130, 140 and 150 °C) and three different agitation velocities (800, 1200 and 1600 rpm). In all cases, partial pressure of hydrogen was 0.202 MPa, agitation velocity was 1200 rpm, and catalyst concentration was 0.03 wt. % (compared to Ni). In the analysis of the influence of flow dynamics, temperature was constant 140 °C, and other parameters were the same as in the case of the temperature effect analysis. The hydrogenation activity of the catalyst was monitored through the decrease of refractive index and hydrogen consumption. During the process of hydrogenation, partially hydrogenated sunflower oil was sampled at specified time intervals, and gas-chromatography analysis of the samples collected gave the results representing the content of fatty acids at different time intervals. We used the data on the content of fatty acids to determine the iodine value and the number of double bonds, as well as to interpret and determine cis/trans selectivity in certain hydrogenation conditions. Moreover, the correlations among the iodine value, refractive index and hydrogen consumption were established. The reaction rate constants were obtained based on fatty acid content in partially hydrogenated oil and further studied for the investigation of possible reaction pathways. A set of ordinary differential equations corresponding to the investigated model was solved numerically by the Gear's algorithm. Commercial catalyst PRICAT™ 9910 exhibited the highest activity at hydrogenation temperature 150 °C, i.e. the time to reach the desired iodine value was 30 minutes, while at the lowest hydrogenation temperature that time was 80 minutes. The dependences among the iodine value, the index of refraction and hydrogen consumption exhibited a high level of correlation, and therefore can be used in the similar processes. Already in this paper the dependence between the iodine number and the refraction index was used for the determination of the iodine value in the case of the analysis of the flow dynamics effect, with the results showing a high level of agreement with experimental data. It was found, that cis selectivity decreased by increasing the temperature, i.e. more iso-trans isomers were obtained, and cis selectivity was the highest at 120 °C as a result. Moreover, the changes in hydrogenation temperature also affected the number of the reaction pathways, in such manner that the number of reaction pathways was greater at lower temperatures. However, at higher temperatures (particularly at 150 °C) the reaction pathways were mainly directed towards C18:1-trans isomers formation, which becomes saturated further in the hydrogenation process (C18:0). When changing the agitation velocity, it was observed that the catalyst activity is higher at higher agitation velocities, i.e. the time to reach the desired iodine value was shorter (being 80 minutes for 800 rpm, 50 minutes for 1200 rpm, and 60 minutes for 1600 rpm). Hence, the increase in the agitation velocity also increases the volumetric liquid-side mass transfer coefficient (k_{La}), which also reduces the hydrogenation time and results in the formation of desired products. However, the increase of agitation velocity has certain limitations, because significantly higher agitation velocities result in the impacts similar to those occurring at lower agitation velocities. This refers primarily to the drop in the volumetric liquid-side mass transfer coefficient (k_{La}), due to the possible formation of vortices. Vortices lead to intense circular movement of the whole mass of the liquid, without mixing particular elements.

Key words: Hydrogenation, commercial nickel catalyst, sunflower oil, selectivity, reaction pathways, hydrogenation kinetics, operating variables

DER EINFLUSS DER STRÖMUNGSDYNAMIK UND TEMPERATUR AUF DER ZUSAMMENSETZUNG UND UMWANDLUNG DER FETTSÄUREN IN DEM VERFAHREN DER HYDRIERUNG VON SONNENBLUMENÖL

ZUSAMMENFASSUNG

Das Sonnenblumenöl („DIJAMANT“-Ölfabrik in Zrenjanin-Die Republik Serbien) wird unter Verwendung von Nickel (Ni) Katalysator, PRICAT™ 9910 in den Reaktor mit Volumen von ein liter mit Doppelmantel, Series 5100 (Parr Instrument). Das Verfahren wurde bei vier verschiedene Temperaturen (120, 130, 140 und 150 °C) und drei verschiedene Mischgeschwindigkeiten (800, 1200 und 1600 rpm). In allen Fällen, der Wasserstoffpartialdruck war 0,2 MPa, Miischengeschwindigkeit 1200 rpm und Katalysatorkonzentration 0,03 mas. % in Bezug auf Nickel. Bei der Wirkungsanalyse der Störmungsdynamik war die Temperatur konstant (140 °C) und andere Parameter waren gleich wie im Falel der Wirkungsanalyse der Temperatur. In dieser Arbeit ist der Einfluß der Temperatur und Strömungsdynamik auf der Aktivität und der Selektivität des Katalysators analysiert, sowie die Bildung von trans und gesättigten Fettsäuren. Die Aktivität des Katalysators während der Hydrierungsprozess wurde durch einen Rückgang des Brechungsindex und durch Wasserstoffverbrauch überwacht. Probenahme von teilweise hydrierten Sonnenblumenöl wurde in bestimmten Zeitabständen durchgeführt und Ergebnisse wurden durch gaschromatographische Analyse erhalten. Die Ergebnisse stellen den Gehalt an Fettsäuren in verschiedenen Zeitabständen dar. Die Daten über den Gehalt an Fettsäuren werden verwendet, um den Wert der Iodzahl und die Anzahl der Doppelbindungen zu bestimmen. Diese Werte dienten auch zur Interpretation und Bestimmung der cis/trans Selektivität für die Hydrierung bestimmter Bedingungen. Es wurden Korellationen zwischen Iodzahl, Brechungsindex und Wasserstoffverbrauch beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeitkonstanten wurden aus Fettsäurezusammensetzung des teilweise hydrierten Sonnenblumenöls erhalten und dientender Untersuchung möglicher Reaktionswege. Kinetiken und Mechanismen, die in der Arbeit entwickelt und getestet wurden, setzten sich zum Ziel, zu zeigen, wie die Änderung von Betriebsbedingungen die Änderung von Reaktionswegen beeinflusst werden kann. Ein Gruppe von gewöhnlichen Differentialgleichungen, auf das untersuchte Modell, wurde numerisch von Gear-Algorithmus gelöst. Der Katalysator, PRICAT™ 9910, zeigte die höchste Aktivität bei Hydrierungstemperatur von 150 °C, d.h. die Zeit um die gewünschte Iodzahl war am kürzesten und betrug 30 Minuten, während bei der niedrigsten Hydrierungstemperatur (120 °C) , diese Zeit ungefähr 80 Minuten betrug. Korellation zwischen Iodzahl, Brechungsindex und Wasserstoffverbrauch haben einen hohen Korellationsgrad gegeben und damit die Möglichkeiten eröffnet, sie in den ähnlichen Prozessen zu verwenden. In dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit zwischen Iodzahl und Brechungsindex verwendet, um die Iodzahl zu berechnen im Falle der Wirkungsanalyse der Störmungsdynamik der, wobei sehr gute Übereinstimmung mit den experimentallen Ergebnisse erhalten wurde. Es wurde bestätigt, dass cis-Selektivität mit steigender Hydrierungstemperatur sinkt bzw. mehr Trans-Fettsäure-Isomeren entstehen, sodass die Temperatur von 120 °C, die cis-Seletivität am höchsten ausgedrückt wurde. Die Hydrierungstemperatur hat sich auch auf die Zahl von Reaktionswegen widerspiegelt, sodass die Zahl von Reaktionswegen bei niedriger Temperatur größer war als bei höheren Temperaturen. Jedoch, bei höherer Temperatur (besondere bei 150 °C) steuern die Reaktionswege in die Richtung von C18:1-trans Bildung ein, die in weiteren Hydrierungsprozessen zu gesättigten Fettsäuren (C18:0) übergehen. Bei der Änderung von Mischgeschwindigkeit wurde beobachtet, dass die Aktivität des Katalysators bei höherer Mischgeschwindigkeiten höher ist bzw. die Zeit, um die gewünschte Anzahl zu erreichen, kürzer ist (für 800 rpm ist 80 Minuten, 1200 rpm ist 50 Minuten und für 1600 rpm ist 60 Minuten). Durch Erhöhung der Mischgeschwindigkeit erhöht sich volumetrische flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizienten ($k_{L,a}$) somit wird die Hydrierungszeit reduziert, was natürlich neben der Verkürzung der Hydrierungszeit auch zur Bildung der gewünschten Produkten führt. Jedoch hat die Erhöhung der Mischgeschwindigkeit auch bestimmte Beschränkungen, da es bei höherer Mischgeschwindigkeiten zur ähnlichen Wirkung führt, die bei niedrigen Mischgeschwindigkeit auftritt. Hauptsächlich bezieht sich dies auf den Rückgang von volumetrischen flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten ($k_{L,a}$) durch Bildung von Verwirbelungen. Die Verwirbelungen führen zu intensiver Kreisbewegung der ganzen Masse der Flüssigkeit, ohne bestimmte Elemente zu mischen.

Schlüsselwörter: Die Hydrierug, kommerzielle Nickelkatalysator, Sonnenblumenöl, Selektivität, Reaktionswege, Hydrierungskinetik, Betriebsgröße.

SADRŽAJ

UVOD	1
DIO I: LITERATURNI PREGLED	
1. MASTI I ULJA	5
1.1. Izvori masti i ulja.....	6
1.2. Struktura triglicerola	8
1.2.1 Trigliceridi.....	8
1.2.2. Monogliceridi i digliceridi	9
1.2.3. Sastav triglicerida u prirodnim mastima	10
1.3. Masne kiseline	11
1.3.1. Nomenklatura masnih kiselina	11
1.3.2. Zasićene masne kiseline.....	12
1.3.3. Nezasićene masne kiseline.....	13
1.4. Fizičke osobine masti i masnih kiselina.....	17
1.4.1. Kristalni oblici masti i ulja	17
1.4.2. Viskoznost masti i masnih kiselina.....	19
1.4.3. Gustina	20
1.4.4. Tačka topljenja.....	21
1.4.5. Toplotna svojstva.....	21
1.4.6. Rastvorljivost gasova u mastima i uljima	23
1.4.7. Indeks refrakcije masti i masnih kiselina	24
1.5. Značaj u ishrani i uticaj na zdravlje	25
Literatura	27
2. HEMIJSKE REAKCIJE MASTI, ULJA I MASNIH KISELINA	30
2.1. Osnovne reakcije masti, ulja i masnih kiselina	30
2.1.1. Hidroliza masti i ulja.....	30
2.1.2. Reakcija oksidacije	31
2.1.3. Reakcija polimerizacije	34
2.2. Grupa hemijskih reakcija koje se odnose na potrebe modifikovanja ulja	38
2.2.1. Adicija vodonika na dvostruke veze	38

2.2.2. <i>Trans</i> izomerizacija	40
2.2.3. Interesterifikacija	41
2.3. Ulja i masti kao sirovine za hemijsku preradu	45
2.3.1. Površinski aktivne materije	45
2.4.3. Biorazgradivi estri masnih kiselina kao sredstva za podmazivanje	46
Literatura	46
3. HIDROGENOVANJE BILJNIH ULJA	50
3.1. Istorijat	50
3.2. Teorija hidrogenovanja	51
3.3. Mehanizam procesa hidrogenovanja	53
3.4. Kinetika reakcije hidrogenovanja	55
3.4.1. Osnovne kinetičke jednačine	55
3.4.2. Efekat prenosa mase	57
3.4.3. Model reaktora sa suspenzijom (BSR)	58
3.5. Selektivnost u procesima hidrogenovanja biljnih ulja	60
3.5.1. Polienska selektivnost	61
3.5.2. S_{21} i S_{32} selektivnost (Linolna i linolenska selektivnost, S_1 i S_2)	62
3.5.3. <i>Trans</i> selektivnost	62
3.5.4. TAG selektivnost	63
3.6. Katalizatori za hidrogenovanje biljnih ulja	64
3.6.1. Teorija katalize i uloga katalizatora tokom hidrogenovanja	64
3.6.2. Sinteza katalizatora	65
3.6.2.1. Metode hemijske pripreme	66
3.6.2.1.1. Metode taloženja (precipitacija) i zajedničkog taloženja (koprecipitacija)	66
3.6.2.1.2. Metoda impregnacije	68
3.6.2.1.3. Druge metode hemijske pripreme katalizatora	69
3.6.3. Nikl katalizatori za hidrogenovanje	70
3.6.3.1. Nikl katalizatori bez nosača	71
3.6.3.2. Nikl katalizatori na nosaču	71
3.6.4. Drugi katalizatori	74
3.7. Uticaj procesnih uslova na proces hidrogenovanja	74
Literatura	77

DIO II: EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

4. EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA	85
4.1. Opis postupka hidrogenovanja suncokretovog ulja	85
4.2. GC analiza parcijalno hidrogenovanog suncokretovog ulja	91
4.3. Aktivnost i selektivnost katalizatora PRICAT 9910	94
4.4. Postupak određivanja konstanti brzina reakcije hidrogenovanja	95
Literatura	96

DIO III: REZULTATI I DISKUSIJA

5. REZULTATI I DISKUSIJA	100
5.1. Uticaj temperature	100
5.1.1. Rezultati kinetičke aktivnosti katalizatora na različitim temperaturama	100
5.1.2. Rezultati mjerenja potrošnje vodonika i indeksa refrakcije	103
5.1.3. Rezultati GC analize	106
5.1.4. Selektivnost u procesu hidrogenovanja	114
5.1.5. Kinetički modeli i uticaj temperature na reakcione puteve	119
5.2. Uticaj dinamike strujanja na proces hidrogenovanja	125
5.2.1. Uticaj miješanja na konverziju u procesu hidrogenovanja	125
5.2.2. Rezultati mjerenja potrošnje vodonika i indeksa refrakcije za različite brzine miješanja	128
5.2.3. Uticaj brzine miješanja na brzinu i prenos mase u procesu hidrogenovanja suncokretovog ulja	132
Literatura	140

DIO IV: ZAKLJUČCI

6. ZAKLJUČCI	144
NOMENKLATURA	148
BIOGRAFIJA	150

UVOD

Djelimično ili potpuno hidrogenovana biljna ulja koja se proizvode radi poboljšanja boje, mirisa i termičke stabilnosti ulja, kao i karakteristika topljenja hidrogenovanih proizvoda, dobijaju se u katalitičkom procesu koji se u industriji izvodi na nikl katalizatoru. Uloga nikl katalizatora je da poveća brzinu procesa hidrogenovanja biljnih ulja i odredi njegovu selektivnost. Međutim, *trans* masne kiseline, koje se stvaraju tokom djelimičnog hidrogenovanja biljnih ulja uporednim odigravanjem reakcija hidrogenovanja i izomerizacije, sa negativnom predstavom o njihovom biohemijskom ponašanju u metabolizmu čovjeka, ozbiljno su pokobile prvobitno pozitivno mišljenje o primjeni hidrogenovanih biljnih ulja u ljudskoj ishrani. Sadržaj *trans* masnih kiselina hidrogenovanih ulja dobijenim postojećim industrijskim procesima je generalno visok (15-30 % u odnosu na ukupan sadržaj masnih kiselina), što u velikoj mjeri prelazi preporučenu vrijednost od 5 %. Visok nivo *trans* masti u hrani povezan je sa višim sadržajem LDL (lošeg) holesterola i lipoproteina i nižim sadržajem HDL („dobrog“) holesterola što vodi ka pojavi koronarnih bolesti. Kako bi se smanjio sadržaj nepoželjnih *trans* izomera masnih kiselina istraživanja su usmjerena u pravcu razvoja novih katalizatora i u pravcu pronalaženja optimalnih uslova hidrogenovanja, prvenstveno pronalazeći optimalne temperature hidrogenovanja i optimalni pritisak vodonika.

Kada je riječ o katalizatorima, katalizatori na bazi rodijum (Rh) su najaktivniji i najselektivniji ka stvaranju monoena u nizu Rh>Pd>Pt>Ru>Ni. Ipak, rodijum ispoljava takođe višu selektivnost ka stvaranju *trans* masnih kiselina sledećim redoslijedom Rh>Pd>Ru>Ni>Pt. Međutim, katalizatori na bazi Ni se najčešće koriste iz razloga što su najjeftiniji, a pri tome imaju i manje štetne efekte u odnosu na katalizatore bazirane na prethodno navedenim metalima. Pored nikla, u katalizatorima ovog tipa mogu biti prisutni bakar, aluminijum, srebro, magnezijum i dr. kao promotori. Za kontinuirano hidrogenovanje upotrebljavaju se katalizatori na čvrstoj podlozi, ali se ipak najveći dio hidrogenovanja izvodi praškastim katalizatorima sastavljenim od jednog ili više metala u fino razdjeljenom obliku, pripremljenih specijalnom metodom i često nanoseni na visokoporozni, čvrsti, inertni materijal, kao što je diatomajska zemlja. Katalizator je za vrijeme hidrogenovanja suspendovan u ulju, a nakon završetka hidrogenovanja odstranjuje se filtracijom. Iako aktivnost katalizatora opada ponovnom upotrebom, inaktivacija je u najvećem broju slučajeva spora i jednom upotrebljen katalizator može biti korišćen više puta.

Da bi hidrogenovanje otpočelo, gasoviti vodonik, tečno ulje i čvrsti katalizator moraju se dovesti na odgovarajuću temperaturu. Uobičajeni način rada može se opisati na sledeći način: vodonik se apsorbuje u tečnom ulju, zatim se ulje sa vodonikom dovodi u kontakt sa katalizatorom na mehanički način.

Promjena operativnih uslova često utiče na brzinu pojedinih reakcija i na taj način vodi ka promjeni cjelokupnog reakcionog puta. Operativni uslovi koji utiču na selektivnost procesa hidrogenovanja, takođe utiču i na *cis-trans* poziciju izomerizaciju. Prenos mase reaktanata i proizvoda do i od površine je takođe veoma važan, a promjena brzine miješanja će uticati da se smanji otpornost prenosu mase. Stvarni uticaji operativnih uslova, temperature, pritiska, koncentracije katalizatora, mogu biti u potpunosti sagledani samo ako je otpornost prenosu mase izbjegnuta. U hidrogenovanju je uključeno nekoliko nivoa prenosa mase; prenos mase iz gasovite u tečnu fazu, adsorpcija vodonika na površinu katalizatora u tečnoj fazi, prelaz nezasićenih radikala masnih kiselina na površinu katalizatora i prelaz zasićenih radikala sa površine katalizatora u masu tečne faze. Ako je otpor na prenos mase znan, promjena u radnim uslovima utiče na selektivnost reakcije. Međutim, kad je otpor na prenos mase bitno odstranjen, na primjer, pri velikim brzinama miješanja, u velikoj mjeri smanjen je uticaj drugih radnih uslova. Odstranjenje otpora prenosu mase ima tendenciju stabilizacije hidrogenovanja kod nešto manje selektivnih uslova.

Predmet ovog rada je upravo bilo ispitivanje i analiza uticaja različitih procesnih parametara, prvenstveno temperature i brzine miješanja na konverziju, sastav i reakcione puteve u procesu hidrogenovanja suncokretovog ulja, dobijenog u fabrici ulja u Zrenjaninu, od sorti suncokreta koje se uzgajaju na području sjevera Srbije. Rad je podijeljen u četiri dijela i šest poglavlja. Prvi dio rada predstavlja literaturni pregled nove i

stare literature. Ovaj dio se sastoji iz tri poglavlja: **Poglavlje 1** koje se odnosi na opšte osobine masti i ulja, njihove izvore, način obrade, njihove fizičko-hemijske osobine, kao i na njihov zanačaj u ishrani i uticaj na zdravlje čovjeka. **Poglavlje 2** se odnosi na hemijske reakcije masti masnih kiselina. Među najvažnijim reakcijama u ovom radu prikazane su reakcije dobijanja masti i ulja laboratorijskim putem i nastajanje masti i ulja u biološkim sistemima, što može pomoći u razumjevanju različitih uticaja masti koje se unose putem hrane na rad organizma. Zatim, reakcije koje se odnose na stabilnost masti i ulja, a misli se na reakcije hidrolize, oksidacije i polimerizacije. S pravom možemo reći da su ove reakcije prijetnja mastima i uljima koja se javlja tokom skladištenja, a proces kojim se bavimo u ovom radu jeste proces koji za cilj ima da spriječi ove reakcije i produži vijek mastima i uljima. Ono što je posebno važno jesu reakcije koje se odnose na modifikaciju masti i ulja, gdje se misli na proces hidrogenovanja i interesterifikacije, a pri tome i na procese koji prate proces hidrogenovanja (*trans*-izomerizacija). Pored primjene u ishrani čovjeka, masti i ulja su veliku primjenu našli kao sirovine za hemijsku preradu, na primjer, za dobijanje površinski aktivnih materija, kao oleohemikalije za dobijanje polimera ili kao biorazgradivi estri masnih kiselina koji se koriste kao sredstva za podmazivanje. **Poglavlje 3**, ujedno i najduže poglavlje prvog dijela rada, govori o hidrogenovanju biljnih ulja, njegovom razvoju kroz istoriju, osnovama ovog procesa i mehanizmima koji pojašnjavaju hemijsku prirodu procesa hidrogenovanja. Pored ovog pregleda, u ovom dijelu pažnja je usmjerena i na kinetiku reakcije hidrogenovanja i različite uticaje na kinetiku, prvenstveno na prenos mase i modele suspenzijskih reaktora koji se koriste u procesu hidrogenovanja. Kako se rad bavio selektivnošću, u literaturnom pregledu ovog rada dat je osnovni teorijski pristup različitim tipovima selektivnosti u procesu hidrogenovanja biljnih ulja, sa posebnim osvrtom na tipove selektivnosti koje se javljaju u procesu hidrogenovanja suncokretovog ulja (linolna selektivnost, *trans*-selektivnost, triacilglicerolna selektivnost). Kako je hidrogenovanje katalitički proces, u ovom poglavlju su opisani i najčešće korišćeni katalizatori i metode njihovog dobijanja, sa posebnim osvrtom na metode taloženja (precipitacije) i metode zajedničkog taloženja (koprecipitacije) i metoda impregnacije. Pored ovih u kratkim crtama su pomenute i metode zasnovane na ovim tehnikama koje se sreću u radovima novijih datuma. Pošto smo u radu koristili komercijalni Ni katalizator, u radu se posebno govorilo o različitim tipovima Ni katalizatora (bez nosača i na nosaču) i njihovom načinu laboratorijskog i industrijskog dobijanja, kao i o parametrima koji će uticati na dobijanje katalizatora onih fizičko-hemijskih i strukturalnih osobina koje će u najvećoj mjeri proces hidrogenovanja biljnih ulja voditi u željenom smjeru. Na kraju ovog poglavlja dat je i literaturni pregled uticajnih parametara na proces hidrogenovanja, gdje su prikazana mišljenja i rezultati istraživača koji se bave ovom problematikom. **Poglavlje 4**, drugi dio ovoga rada predstavlja Eksperimentalna ispitivanja koja su izvedena u ovom radu. U ovom poglavlju prikazan je i opisan postupak hidrogenovanja suncokretovog ulja, gasno-hromatografska (GC) analiza parcijalno hidrogenovanog suncokretovog ulja, opisane su metode provjere aktivnosti i selektivnosti katalizatora, kao i postupak određivanja konstanti brzina reakcija hidrogenovanja. U ovom dijelu rada prikazan je i originalan sistem za dodavanje katalizatora, koji predstavlja inženjersko rješenje istraživača sa Instituta za hemiju tehnologiju i metalurgiju-Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo u Beogradu. **Poglavlje 5** (treći dio rada) predstavlja Rezultate i diskusiju u kome su prikazani rezultati našeg istraživanja. Ovo poglavlje možemo podijeliti u dva dijela, prvi dio se odnosi na uticaj temperature, i u tom dijelu je prikazano na koji način će se promjena temperature hidrogenovanja odraziti na aktivnost i konverziju, prikazani su rezultati mjerenja indeksa refrakcije i potrošnje vodonika i na osnovu tih mjerenja izvedene su zavisnosti između jednog broja, indeksa refrakcije i potrošnje vodonika. Prethodno pomenuti jedni broj je izračunat na osnovu podataka gasno-hromatografske analize, čiji su rezultati takođe prikazani u ovom poglavlju. Na osnovu ovih podataka došli smo do rezultata koji se odnose na selektivnost ali isto tako ovi podaci su poslužili da se dođe do određivanja reakcionih puteva u procesu hidrogenovanja na različitim temperaturama i da se opiše kinetika procesa hidrogenovanja. Drugi dio ovog poglavlja se odnosi na uticaj brzine miješanja, koji jednim dijelom predstavlja ponovljenu proceduru sistematizacije podataka, kao u prethodnom poglavlju. U ovom dijelu prikazani su rezultati uticaja različitih brzina miješanja na konverziju i aktivnost pri izotermnim uslovima hidrogenovanja. Takođe, prikazane su i zavisnosti jednog broja, indeksa

refrakcije i potrošne vodonika i na kraju prikazani su rezultati uticaja bazine miješanja na kinetiku procesa hidrogenovanja sa osvrtom na prenos mase u tečnoj fazi, za koji je već pomenuto da ograničenja u tom polju, mogu veoma uticati ukoliko se žele ispitati uticaji temperature, pritiska i promjene koncentracije katalizatora. U **Poglavlju 6** (četvrti dio rada) prikazani su najvažniji zaključci proizašli iz izvršenih ispitivanja.



DIO I LITERATURNI PREGLED

1. MASTI I ULJA

Masti i ulja su sirovine za tečna ulja, šorteninge¹, margarine² i druge specijalne ili prilagođene proizvode koji predstavljaju funkcionalne komponente u hranljivim produktima pripremljenim od strane prerađivača hrane, za restorane i domaćinstvo. Ljudi koriste masti i ulja u različite svrhe, još od prastorijskog vremena, zbog jednostavnog izdvajanja iz njihovih izvora. Na primjer, kuvanjem masnih životinjskih tkiva oslobađaju se masti, dok se ulje može dobiti cijedenjem iz maslina ili sjemena uljarica. Masti i ulja su veoma korisne namirnice zbog njihovih ujednačenih osobina. Ove komponente su korisne za poboljšavanje ukusa, podmazivanja, teksture, kao i za postizanje veće energetske vrijednosti hrane. Masti i ulja u prirodi imaju veliki broj izvora, a svaki izvor obezbjeđuje poseban i karakterističan materijal. Stotine sjemena i voća koje u sebi sadrži ulje, sve životinje proizvode mast; međutim, samo neki od ovih izvora su ekonomski opravdani za dobijanje masti i ulja [1]. Sve jestive masti i sva jestiva ulja su nerastvorna u vodi i sadrže više od 95 % gliceril estara masnih kiselina ili triglicerida³ od ukupne mase ulja. Oni takođe sadrže male količine diacilglicerola, fosfolipida, tokoferola, slobodnih masnih kiselina itd. [2]. Vrijednosti nekih netrigliceridnih komponenata u sirovim mastima i uljima su prikazane u tabeli 1.1. Pojmovi *masti* i *ulja* se koriste kao sinonimi, a izbor termina je obično zasnovan na fizičkom stanju materijala na sobnoj temperaturi i tradiciji. Uopšteno, masti su u čvrstom stanju na sobnoj temperaturi, a ulja su u tečnom stanju. U konačnoj analizi, hemijski sastav definiše karakteristike masti ili ulja, što zauzvrat određuje pogodnost ovih komponenata u različitim procesima i primjenama [1, 2].

Tabela 1.1. Neke netrigliceridne komponente u sirovim mastima i uljima [3]

Masti i ulja	Netrigliceridne komponente				
	Fosfolipidi (%)	Steroli (ppm)	Holesterol (ppm)	Tokoferoli (ppm)	Tokotrienoli (ppm)
Sojino ulje	2,2 ± 1,0	2965 ± 1125	26 ± 7	1293 ± 300	86 ± 86
Ulje uljane repice	2,0 ± 1,0	8050 ± 3230	53 ± 27	692 ± 85	-
Kukuruzno ulje	1,25 ± 0,25	15050 ± 7100	57 ± 38	1477 ± 183	355 ± 355
Pamučno ulje	0,8 ± 0,1	4560 ± 1870	68 ± 40	865 ± 35	30 ± 30
Suncokretovo ulje	0,7 ± 0,2	3495 ± 1055	26 ± 18	738 ± 82	270 ± 270
Ulje šafranike	0,5 ± 0,1	2373 ± 278	7 ± 7	460 ± 230	15 ± 15
Ulje kikirikija	0,35 ± 0,05	1878 ± 978	54 ± 54	482 ± 345	256 ± 216
Maslinovo ulje	<0,1	100	<0,5	110 ± 40	89 ± 89
Palmino ulje	0,075 ± 0,025	2250 ± 250	16 ± 3	240 ± 60	560 ± 140
Loj	<0,07	1100 ± 300	1100 ± 300	-	-
Salo	<0,05	1150 ± 50	3500 ± 500	-	-
Kokosovo ulje	<0,07	805 ± 335	15 ± 9	6 ± 3	49 ± 22
Sjeme palme	<0,07	1100 ± 310	25 ± 15	3	30 ± 30

Masti i ulja imaju veoma važnu ulogu u ishrani ljudi. Masti i ulja su najveći energetske izvori od tri osnovne namirnice (ugljenih-hidrata, proteina i masti) i mnoge sadrže masne kiseline koje su neophodne za zdravlje ljudi, a ne proizvode se u ljudskom tijelu. Oni obavljaju tri osnovne funkcije u biohemiji čovjeka [4]:

1. : Skladište energiju unutar masnih ćelija

2. : Sastavni su dijelovi membrana, koje pregradama razdvajaju vodene rastvore jedne od drugih

3. : Služe kao hemijski nosioci.

¹ Šortening (engl. *shortening*) - smješa masti sa plastičnim svojstvima; proizvodi se kao namjenska mast sa funkcionalnim osobinama koje doprinose postizanju boljeg kvaliteta prehrambenih proizvoda.

² Margarin je emulzija vode u ulju koja ima ≈ 80% masti i ≈ 20% vode. Vodena i uljna faza sadrže i druge supstance. Oko 20% triacilglicerola (minimum 12%) su na sobnoj temperaturi čvrsti, ostali su u tečnom stanju.

³ Trigliceridi su kondenzacioni proizvodi jedne molekule glicerola i tri molekule masnih kiselina, pri čemu nastaju tri molekule vode i jedna molekula triglicerida [5].

Sadržaj masti u namirnicama biljnog i životinjskog porijekla može varirati od veoma niskog do veoma visokog, kako je prikazano **tabelom 1.2.**

Proizvod	Sadržaj masti (%)
Ovas	4,4
Ječam	1,9
Pirinač	1,4
Orah	58
Kokos	34
Kikiriki	49
Soja	17
Suncokret	28
Mlijeko	3,5
Buter	80
Sir	34
Hamburger	30
Govedina	10-30
Piletina	7
Šunka	31
Bakalar	0,4

Podjela	Kategorije	Primjeri
Jednostavni lipidi (neosapunjivi)		
Acil ostatak	Slobodne masne kiseline	-
	Izopreni lipidi	Steroidi ⁴ , karotenoidi ⁵ , monoterpeni ⁶
	Tokoferoli	-
Acil-lipidi (osapunjivi)		
	Mono-, di-, triacilgliceroli	Masne kiseline, glicerol
	Fosfolipidi (fosfatidi)	Masne kiseline, glicerol ili sfingozin fosforna kiselina, organske baze
	Glikolipidi	Masne kiseline, glicerol ili sfingozin ⁷ mono- di ili oligosaharidi
	Diol lipidi	Masne kiseline, etan, butan ili propandiol
	Voskovi Sterol estri	Masne kiseline, masni alkoholi Masne kiseline, sterol ⁸
Neutralne- polarne	Glikofosfolipidi Glicerolglikolipidi Sfingofosfolipidi Sfingoglikolipidi	Masne kiseline (>C ₁₂) Mono-, di- ili tiracilgliceroli Steroli, sterol estri Karotenoidi, voskovi, tokoferoli ⁹

Kako su masti i ulja derivati masnih kiselina, u ovim tzv. acil-lipidima, masne kiseline su prisutne kao estri, a u nekim manje lipidnim grupama prisutni su u formi amida (**tabela 1.3**). Acil ostatak znatno utiče na hidrofobnost i reaktivnost acil lipida. Neki lipidi djeluju kao gradivni blokovi bioloških membrana, koje okružuju ćelije i subcelularne čestice. Najprije, trigliceroli su deponovani u nekim životinjskim tkivima i organima nekih biljaka. Sadržaj lipida u takvim tkivima može biti od 15 % do 20 % ili veći i kao takav služi kao komercijalni izvor za izolovanje triacilglicerola [7].

1.1. Izvori masti i ulja

Ljudi su, kako je poznato, preživjeli na Zemlji, kao lovci i sakupljači, jer su u periodu, koji je trajao 10000 godina naučili da pripitome biljke i životinje. Tokom ovog perioda, evolucija gajenih biljaka išla je u pravcu potreba modernog čovjeka. Današnji poljoprivredni usjevi takođe učestvuju u kreiranju čovječanstva. Čovječanstvo ne može preživjeti bez njih, niti usjevi mogu ostati u životu, niti se mogu razvijati bez brige ljudi prema njima. Najveći izvor biljnih ulja je sjeme jednogodišnjih biljaka, koje se uzgajaju u umjereno-kontinentalnom klimatskom pojasu. Većina ovih jednogodišnjih biljaka ne uzgaja se samo za dobijanje ulja, nego se takođe koriste kao hrana bogata proteinima.

⁴ Steroidi su grupa lipida čija se molekula sastoji od četiri međusobno povezana prstena ugljenikovih atoma na koje su vezane različite funkcionalne grupe. Tri prstena su molekuli cikloheksana, a jedan je molekul ciklopentana. Najpoznatiji steroidi su muški i ženski polni hormoni (testoseron i estrogen), vitamin D, kortizon itd.

⁵ Karotenoidi su organski pigmenti koji se nalaze u hromoplastima. Dije se na dvije glavne klase: karoten i ksantofil. Biljke koje su bogate karotenoidima najčešće imaju nizak nivo lipida.

⁶ Monoterpeni su klasa terpena koji sadrže dvije izoprenske jedinice i imaju molekulsku formulu C₁₀H₁₆. Monoterpeni mogu biti linearni (aciklični) ili mogu sadržati prsten.

⁷ Sfingozin (2-amino-4-oktadecen-1,3-diol) je 18-ugljenični amino alkohol sa nezasićenim ugljovodoničnim lancem, koji formira primarni dio sfingolipida, klase lipida ćelijske membrane koja obuhvata fosfolipid sfingolipidmijelin.

⁸ Sterol, poznatiji kao steroidni alkoholi, su podgrupa steroida i predstavljaju važnu klasu organskih molekula. U prirodi se nalaze u biljkama, životinjama i gljivama. Najpoznatiji tip životinjskog sterola je holesterol.

⁹ Tokoferoli su klasa hemijskih jedinjenja koja se sastoji od metilisanih fenola. Mnogi od ovih jedinjenja imaju aktivnost vitamina E.

Drugi izvor biljnih ulja je uljonosno drveće (drveće bogato uljem). Maslinovo, kokosovo i palmino ulje se ekstrahiraju iz voćne pulpe, a rjđe iz sjemena samog ploda. Palma također ima sjeme, iz koga se dobija ulje. Sve ove biljke se uzgajaju u veoma toplom klimatskom pojasu (npr. tropski pojas za uzgoj kokosa i palme, a topli klimatski pojas za uzgoj masline). Mnogi plodovi ovih biljaka, kao i njihove sjemenke obezbjeđuju visok prinos ulja. Sjeme uljarica dobijeno iz jednogodišnjih biljaka mora se presađivati svake godine, dok se uljonosni plodovi sa drveća mogu brati duži niz godina. Drvo masline je najizdržljivije i može preživjeti i nekoliko stotina godina. Drvo kokosa počinje da daje plodove posle 5 do 6 godina, a životni vijek mu je do 60 godina, dok drvo palme počinje da daje plodove nakon 4 do 5 godina, a životni vijek mu je 20 godina. Jestive masti se dobijaju gotovo u potpunosti od tri vrste pripitomljenih životinja: salo od svinja, loj od goveda i ovaca, mliječna mast ili buter dobijeni od mlijeka krava. Uzgoj ovih životinja se pokazao, kao najbolji u umjerenom klimatskom pojasu. Stočarstvo je dostiglo stepen, gdje pripitomljavanje životinja ne zahtijeva samo umjerenu klimu, nego također i intenzivnu poljoprivredu, kako bi se obezbijedila veća količina prehrambenih proizvoda, koji će imati zadovoljavajući kvantitet i kvalitet [1].

Masti i ulja su obnovljivi izvori. Dostignuća u poljoprivredi i uzgoju bilja učinile su mogućim da se prevaziđu brojni zahtjevi koji su nastali kao rezultat rasta stanovništva u svijetu. Kada je riječ o prinosu ulja, palma je nenadmašna u prinosu ulja. Podaci za palmu i ostale uljarice i uljonosno drveće prikazani su u **tabeli 1.4.**

Tabela 1.4. Biljna ulja: sadržaj ulja, prinos i mjesto proizvodnje [1]			
Ulje	Sadržaj ulja (%)	Prinos ulja (kg/ha ¹⁰)	Mjesto proizvodnje
<i>Uljarice:</i>			
Kanola	40-45	588-661	Kanada, Kina, Indija, Francuska, Austrija, Ujedinjeno Kraljevstvo, Njemačka, Poljska, Danska, Češka, Slovačka, Sjedinjene Američke Države
Kukuruz	3,1-5,7	241-437	Sjedinjene Američke Države, Meksiko, Kanada, Japan, Kina, Brazil, Južna Afrika, Argentina, Rusija, ZND ¹¹ , Belgija, Francuska, Italija, Njemačka, Španija, Ujedinjeno Kraljevstvo
Sjeme pamuka	18-20	207-235	Kina, Rusija, Sjedinjene Američke Države, Indija, Pakistan, Brazil, Egipat, Turska, Australija
Kikiriki	45-50	1255-1395	Kina, Indija, Nigerija, Sjedinjene Američke Države, Senegal, Južna Afrika, Argentina
Šafranika	30-35	611-712	Kina, Sjedinjene Američke Države, Španija, Portugalija
Soja	18-20	448-504	Sjedinjene Američke Države, Brazil, Argentina, Kina, Indija, Paragvaj, Bolivija
Suncokret	35-45	516-661	Rusija, Argentina, ZND, Austrija, Francuska, Italija, Njemačka, Španija, Sjedinjene Američke Države, Ujedinjeno Kraljevstvo
<i>Uljonosno drveće i zrna:</i>			
Kokos	65-68	729-975	Filipini, Indonezija, Indija, Meksiko, Šri Lanka, Tajland, Malezija, Vijetnam, Mozambik, Nova Gvineja, Obala Slonovače
Maslina	15-35	101-291	Španija, Italija, Grčka, Tunis, Turska, Maroko, Portugalija, Sirija, Alžir, Kipar, Egipat, Izrael, Libija, Jordan, Liban, Argentina, Čile, Meksiko, Peru, Sjedinjene Američke Države, Australija
Palma	45-50	2993-4988	Malezija, Indonezija, Kina, Filipini, Pakistan, Meksiko, Bangladeš, Kolumbija, Ekvador, Nigerija, Obala Slonovače
Palmine sjemenke	44-53	300-500	Malezija, Indonezija, Kina, Filipini, Pakistan, Meksiko, Bangladeš, Kolumbija, Ekvador, Nigerija, Obala Slonovače

Prinos palminog ulja iz drveta palme je 2993 do 4988 kg po hektaru, a prinos palminog ulja iz sjemena palme kreće se od 300 do 500 kg po hektaru. Drvo palme ima 10 puta veći prinos po jednom hektaru, nego što ga ima soja. Mnoge uljarice su jednogodišnji usjevi i beru se sezonski; međutim, palma je višegodišnji usjev sa dvije berbe tokom godine. Kokos također ima visok sadržaj ulja, vrijeme zrenja mu je 9 do 12 mjeseci, ali plod je dostupan svakog mjeseca tokom godine. Maslina zri svake godine i ima najosjetljiviji plod; ekstrakcija se mora

¹⁰ ha-hektar-je SI-izvedena jedinica mjere površine. 1 ha=10 000 m²

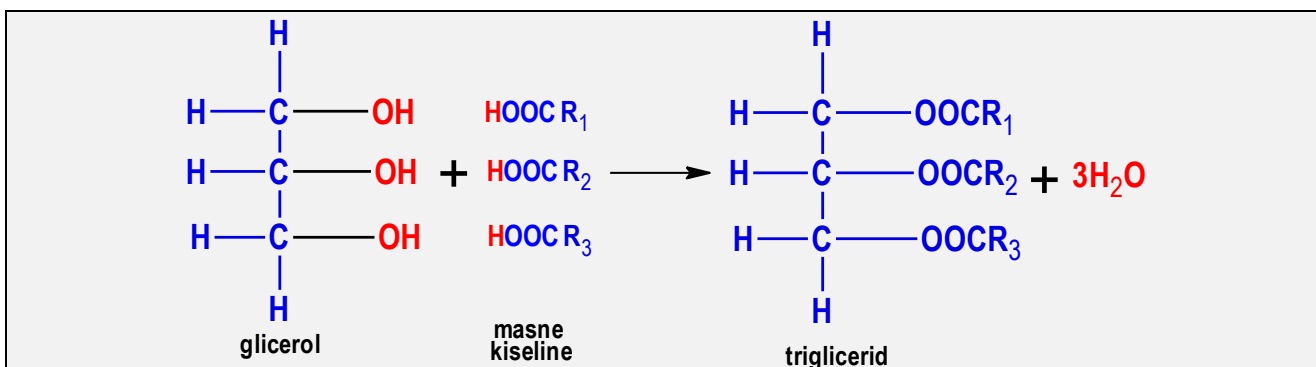
¹¹ ZND-Zajednica nezavisnih država (eng. *Commonwealth of Independent States-CIS*)-je međunarodna organizacija ili savez koji se sastoji od deste bivših sovjetskih republika.

izvršiti što prije kako bi se dobilo kvalitetno ulje. Masline imaju najniži prinos po hektaru od svih navedenih ulja, čak je po sadržaju ulja jednaka sjemenu pamuka. Proizvodnja jednog litra maslinovog ulja zahtijeva 1300 do 2000 maslina. Tri od četiri uljonosna drveća imaju najviši sadržaj ulja, ali soja, jednogodišnja biljka sa niskim sadržajem ulja, i dalje pruža najveću proizvodnju biljnog ulja na svijetu. Kukuruz, sa najnižim sadržajem ulja, se uzgaja u velikim količinama, pri čemu zauzima treće mjesto u SAD-u, kao korisna biljka za dobijanje biljnih ulja. Kanola (uljana repica), jednogodišnja biljka, se nalazi na drugom mjestu, odmah nakon soje, kao biljka korisna za dobijanje biljnih ulja. Sjeme kanole je drugo po sadržaju ulja i po prinosu po hektaru [1].

1.2. Struktura triglicerola

1.2.1 Trigliceridi

Trigliceridi su kondenzacioni proizvodi jedne molekule glicerola i tri molekule masnih kiselina, pri čemu nastaju tri molekule vode i jedna molekule triacilglicerola. Triacilglicerole još možemo definisati kao triestre glicerola i dugolančanih karboksilnih kiselina, koje se često nazivaju i masnim kiselinama. Estri se grade od alkoholnog i kiselinskog dijela. Reakcija nastanka triglicerida prikazana je na slici 1.1.



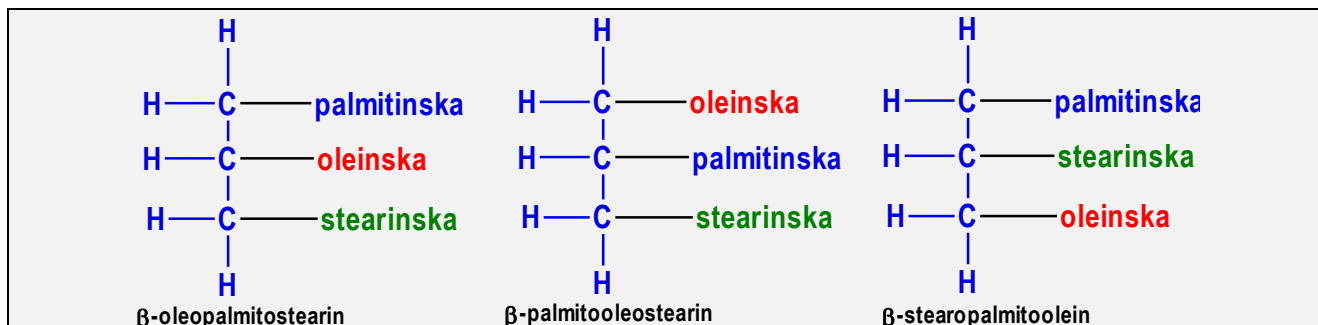
Slika 1.1. Reakcija nastanka triglicerida

U poređenju sa alkoholnim dijelom kiselinska komponenta može imati bilo koji broj masnih kiselina. Upravo to je razlog da ove masne kiseline imaju neke zajedničke osobine sa karboksilnim kiselinama. Neke od tih osobina su:

- A:** Masne kiseline su praktično sve nerazgranate karboksilne kiseline,
- B:** Opseg veličina im je od oko 10-20 C-atoma u lancu,
- C:** Oni sadrže paran broj atoma ugljenika,
- D:** Osim –COOH grupe, one nemaju funkcionalnih grupa izuzev dvostruke veze,
- E:** U mnogim masnim kiselinama, koje imaju dvostruke veze, *cis* izomeri su dominantni.

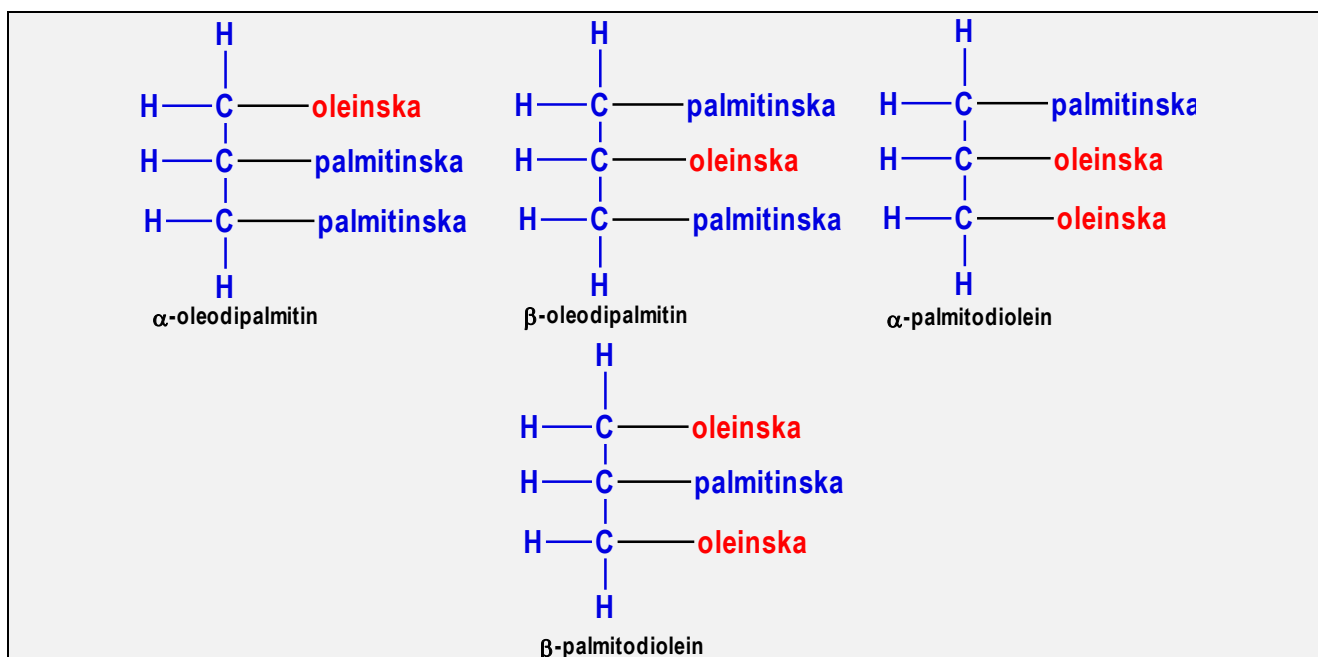
Kada su tri masne kiseline iste, proizvod je jednostavni triglicerid; kada su one različite imamo mješoviti triglicerid. Jednostavni trigliceridi se lako dobijaju iz glicerola i masnih kiselina, dok se mješoviti trigliceridi poznate strukture dobijaju posebnim postupcima. Ti postupci su često veoma složeni, zahtijevaju detaljnu analizu svih reakcionih komponentata, a reakcije za dobijanje su često katalizovane, što svjedoče radovi Nandini i saradnika [8] i Tang i saradnika [9].

Mješoviti trigliceridi koji sadrže tri različite masne kiseline imaju tri izomerna oblika, zavisno od toga koja se masna kiselina nalazi u sredini glicerolnog dijela molekule (β ili 2-položaj), a koja na kraju (α - ili 1-, odnosno α' ili 1'-položaj), što je prikazano slikom 1.2.



Slika 1.2. Mješoviti trigliceridi sa tri različite masne kiseline

Mješoviti triglicerid koji sadrži dvije različite masne kiseline ima četiri izomerna oblika. Ti izomerni oblici prikazani su slikom 1.3.



Slika 1.3. Izomerni oblici mješovitih triglicerida sa dvije različite masne kiseline

Pošto su sve masti i sva ulja estri glicerola, njihova razlika nastaje usljed djelovanja kiseline kojom je glicerol esterifikovan.

1.2.2. Monogliceridi i digliceridi

Monogliceridi i digliceridi sadrže samo jednu ili dvije masne kiseline, pa prema tome, posjeduju dvije ili jednu slobodnu hidroksilnu grupu. U prirodi se ne nalaze u znatnijim količinama, a nalaze se u mastima koje su podvrgnute djelimičnoj hidrolizi. Smješe monoglicerida i diglicerida dobijaju se iz masnih kiselina na jednostavan način, odnosno masti i glicerola, te imaju važnu industrijsku primjenu. Individualni monogliceridi i digliceridi mogu se dobiti samo specijalnim sintetskim metodama. Jedna od takvih sinteza je i enzimatska sinteza monoglicerida reakcijom esterifikacije korišćenjem *Penicillium camembertii* lipaze imobilizovane na epoksi SiO₂-PVA kompozitu. Glavni proizvod ove reakcije je 1-monoglicerid, koji se koristi kao emulgator. O ovoj problematici bavili su se Freitas i saradnici, a detaljnije o ovom sintetskom postupku prikazano je u

referenci [10]. Još jedan od postupaka koji se koristi za dobijanje monoglicerida postupkom esterifikacije glicerola sa palmitinskom kiselinom opisan je u radu Kapoora i Gupta, [11]. Autori su koristili umreženi enzimski agregat (CLEAs), protein presvučen mikrokristalima (PCMCs), umreženi protein presvučen mikrokristalima (CLPCMCs) *Candida antarctica* lipaze B za esterifikaciju glicerola sa palmitinskom kiselinom u acetonu. Sa PCMCs (kalijum sulfat kao jezgro) dobijen je 82 % monoglicerid sa 4,0 % diglicerida, dok je sa CLPCMCs (unakrsno umrežen sa 200 mM glutaraldehidom) dobijen 87 % monoglicerid sa 3,3 % diglicerida [11].

Monogliceridi se mogu jednostavno odvojiti od diglicerida i triglicerida molekulskom destilacijom. α -monogliceridi mnogo su stabilniji od svojih β -izomera. β -izomeri se mogu na jednostavan način prevesti u α oblike. Komercijalni proizvodi sadrže pretežno α -monogliceride. Zato se i α i α' -digliceridi pretežno nalaze u komercijalnim uzorcima glicerida.

1.2.3. Sastav triglicerida u prirodnim mastima

Prema svojim fizičkim osobinama prirodne masti veoma variraju, iako su sastavljene od istih ili sličnih masnih kiselina. Ove varijacije su uglavnom rezultat razlika u odnosu djelovanja pojedinih masnih kiselina, ali pri tome i njihov sastav ima takođe važnu ulogu. Do 1900. godine postojali su samo kvalitativni dokazi da su masti smješa uglavnom mješovitih triglicerida, a ne jednostavnih triglicerida. Prva detaljna sistematska istraživanja kvantitativnog sastava glicerida u mastima, započeo je Hilditch, 1927. godine. Iz tih istraživanja, rezultirala je dobro poznata teorija „ravnomyerne“ raspodjele (*even distribution*). Prema njoj, jedna masna kiselina se maksimalno ravnomyerno raspoređuje na sve molekule triglicerida. Ova teorija se tumači na razne načine:

A: Kada određena masna kiselina A čini oko 35 % (molova) ili više od ukupne količine masnih kiselina (A+X) u masti, ona će se pojaviti najmanje jedanput, G (AX₂), u gotovo svim molekulama triglicerida u toj masti.

B: Ako ona čini od 35 do 65 % (molova) od ukupne količine masnih kiselina (A+X), ona će se pojaviti dva puta, G (A₂X), u svakoj molekuli triglicerida ispitivane masti i naravno češće što je veći udio te masne kiseline u ukupnoj količini masnih kiselina.

C: Ako masna kiselina čini 70 % i više od ukupne količine masnih kiselina, druga masna kiselina može ući u sastav mješovitog triglicerida G (A₂X), a višak A se tada, govoreći uopšteno, javlja kao jednostavni triglicerid G (A₃).

D: Manja količina kiseline, koja predstavlja mnogo manje od trećine ukupne količine masni kiselina (npr. 15 % i još manje) ne može se pojaviti više od jedanput u molekulima triglicerida.

Neke starije studije su pokazale da se gliceridi lanenog ulja, ulja šafranike, ulja žitarica i sojino ulje pokoravaju principu „slučajne“ raspodjele (*random pattern of distribution*). Masne ovojnice biljnih plodova takođe odstupaju od pravila, dok životinjske masti pokazuju veoma izražene devijacije, posebno one koje su bogate stearinskom kiselinom (ovčiji i goveđi loj).

Pored teorija „ravnomyerne“ i „slučajne“ raspodjele, Kartha pominje i teoriju „ograničeno slučajne“ raspodjele. Postulati ove teorije su:

A: Potpuno zasićeni triglicerid (GS₃)¹² može biti prisutan u masti svake životinjske ili bilje vrste samo uz uslov da bude i ostane tečan *in vivo*.

B: *In vivo* su masne kiseline raspoređene nasumice između četiri tipa glicerida: GS₃, GS₂U¹³, GSU₂ i GU₃, uz uslov da tako nastali GS₃ može postojati u tečnom stanju.

¹² G-oznaka za glicerol; S-oznaka za zasićen (eng. *saturated*);

¹³ U-oznaka za nezasićen (eng. *unsaturated*)

C: Kada je količina GS₃ koja može postojati u tečnom stanju *in vivo*, manja od količine koja bi mogla nastati neograničenom slučajnom raspodjelom, masne kiseline uprkos tome raspodjeljuju se nasumice između svih tipova glicerida.

Mattson i Volpenhein su 1961. godine analizirajući specifičnu raspodjelu masnih kiselina u gliceridima biljnih masti, došli do zaključka da masne kiseline, čiji lanac ima više od 18 ugljenikovih atoma, bez obzira da li su zasićene ili nezasićene, esterifikuju isključivo na 1. i 3. poziciji; slično, palmitinska i stearinska kiselina se esterifikuju na 1. i 3. poziciji; kako je rezultat specifične distribucije ovih kiselina pokazao, 2. položaj molekule triglicerida sadrži visok udio oleinske, linolne i linolenske kiseline [12].

1.3. Masne kiseline

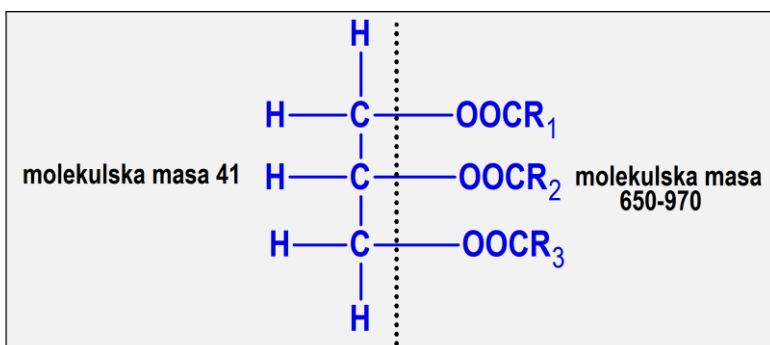
Molekulska masa glicerolnog dijela (C₃H₅) u trigliceridu je 41. Zajednička molekulska masa radikala masnih kiselina, koji predstavlja preostali dio molekule, varira u raznim mastima od 650 do 970. Tako na masne kiseline opada 94-96 % ukupne mase molekule (**slika 1.4**).

Zbog svoje dominantne mase u molekulama glicerida i zbog toga što predstavljaju reaktivni dio molekule, masne kiseline imaju veliki uticaj na svojstva glicerida. Dakle, hemija masti i ulja u velikoj mjeri je hemija njihovih sastavnih masnih kiselina.

Ove kiseline mogu biti ili zasićene ili nezasićene. One masne kiseline u kojima svi ugljenikovi atomi unutar lanca sadrže dva vodonikova atoma, pa prema tome ne sadrže dvostruke veze zovu se *zasićene*. Masne kiseline koje sadrže dvostruke veze zovu se *nezasićene*. Stepem nezasićenosti ulja zavisi od prosječnog broja dvostrukih veza njegovih masnih kiselina.

1.3.1. Nomenklatura masnih kiselina

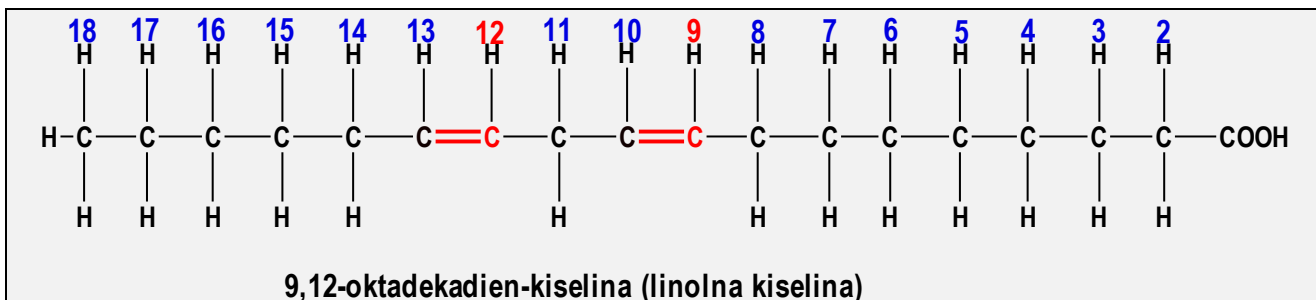
Veći broj masnih kiselina naziva se trivijalnim imenom. Prema Ženevskoj nomenklaturi, svaka masna kiselina dobila je svoje sistematsko ime. Prema tom sistemu, imenu ugljovodonika (koji je izveden od grčkih brojeva) s tim istim brojem ugljenikovih atoma dodaje se riječ kiselina: dodekan-kiselina, tetradekan-kiselina i oktadekan-



Slika 1.4. Gliceridni i kiselinski dio molekula triacilglicerola

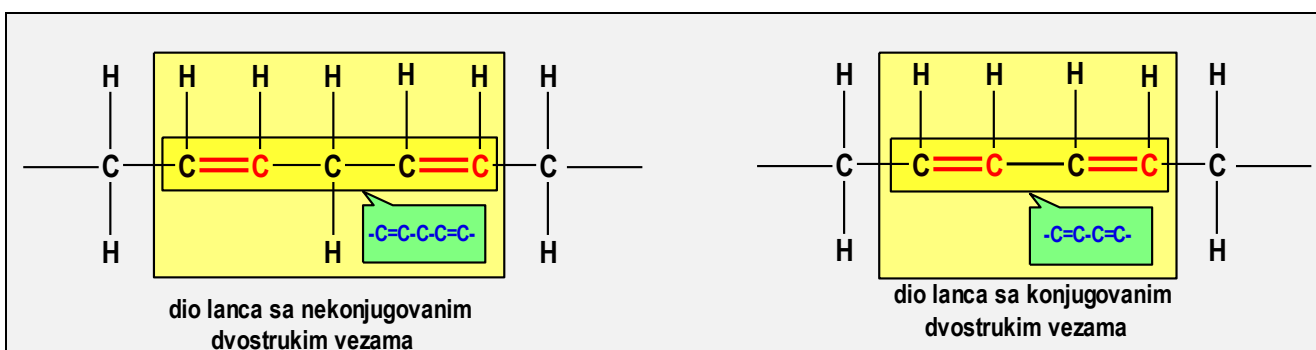
karboksilne grupe označavaju se brojem 1, a zatim slijede redom ostali ugljenikovi atomi do kraja lanca (**slika 1.5**).

kiselina. Palmitinska kiselina je na primjer, heksadekan kiselina. Broj dvostrukih veza u masnoj kiselini označavaju se modifikovanjem prefiksa. Tako se oleinska kiselina s jednom dvostrukom vezom može nazvati oktadecen-kiselina; linolna kiselina sa tri dvostruke veze jeste oktadekatrien-kiselina. Položaj dvostruke veze označava se brojem prvog ugljenikovog atoma te veze numerišući C-atom od karboksilne grupe. Ugljenikov atom



Slika 1.5. Imenovanje masnih kiselina

Višestruko nezasićene kiseline s nekonjugovanim dvostrukim vezama razlikuju se od nezasićenih kiselina sa konjugovanim¹⁴ dvostrukim vezama (slika 1.6.). Reaktivnost nezasićene masne kiseline određena je položajem i brojem dvostrukih veza. Dvije dvostruke veze sa samo jednom metilenskom grupom između sebe pokazuju mnogo veću reaktivnost nego dvostruke veze razdvojene sa nekoliko jednostrukih veza ili izolovane dvostruke veze. Kiseline sa konjugovanim vezama kao i njihovi estri, učestvuju intenzivnije u nekim reakcijama, posebno kada je riječ o topljnoj polimerizaciji. Mononezasićene masne kiseline mogu postojati u *cis*- ili *trans*- obliku prema prostornom rasporedu supstituenata na obje strane dvostruke veze. *Trans* izomer stvara manje nepravilnosti u ravnočlanjoj strukturi, ima višu tačku topljenja i manje je reaktivan. Broj *cis-trans* izomera raste sa brojem dvostrukih veza. Kiseline sa dvije dvostruke veze može teorijski postojati u četiri geometrijska oblika: *cis-cis*, *cis-trans*, *trans-cis* i *trans-trans*; kiselina sa tri dvostruke veze ima osam izomera itd. *Cis* oblici mogu u toku određenih hemijskih procesa preći u *trans* izomere.



Slika 1.6. Dijelovi lanca masne kiseline sa nekonjugovanim i konjugovanim dvostrukim vezama

Stepen nezasićenosti masti ili smješe masnih kiselina mjeri se jednim brojem. Prosječna molekulska masa određuje se saponifikacionim brojem ili saponifikacionim ekvivalentom, odnosno neutralizacionim brojem i ekvivalentom neutralizacije.

1.3.2. Zasićene masne kiseline

Kod zasićenih masnih kiselina, pri određenoj temperaturi, napon pare masnih kiselina opada sa porastom dužine lanca. Razlika u tački ključanja između susjednih članova homolognog niza dovoljna je da se smješa uspješno odvoji frakcionom destilacijom. Tačke topljenja zasićenih kiselina pokazuju nagli porast u odnosu na produženje lanca ugljenikovih atoma. Razlike u tačkama topljenja kiselina odražavaju se u tačkama topljenja jednostavnih glicerida, a isto tako i u tačkama topljenja mješovitih triglicerida. Tako na primjer, maslac i

¹⁴ Ako se dvostruke i jednostruke veze pojavljuju naizmjenično u molekuli, za dvostruku vezu se kaže da je konjugovana [21]

kokosovo ulje, koji sadrže velike količine masnih kiselina sa C₆ do C₁₂ ugljenikovih atoma, imaju niže tačke topljenja od masti sa ekvivalentnim stepenom nezasićenosti, a koje sadrže uglavnom gliceride sa C₁₆ i C₁₈-kiselinama. Od zasićenih kiselina najvažnije su: **laurinska kiselina** CH₃(CH₂)₁₀COOH, **palmitinska kiselina** CH₃(CH₂)₁₄COOH i **stearinska kiselina** CH₃(CH₂)₁₆COOH.

Laurinska kiselina je jedna od tri najrasprostranjenije masne kiseline. Laurinska kiselina dobila je ime po masti iz sjemena lovora (porodica *Lauraceae*). Neki članovi ove biljne porodice sadrže čak preko 90 % laurinske kiseline u ulju svojih sjemenki. Ostali bogati izvori laurinske kiseline su kokosovo i palmino ulje, babassu-maslac koji sadrže 40-50 % laurinske kiseline. U manjim količinama nađena je u mastima mlijeka (2-8%).

Palmitinska kiselina je najrasprostranjenija zasićena masna kiselina. Nalazi se u gotovo svim životinjskim i biljnim mastima te emulzijama u količini od najmanje 5 %, dok je glavni sastavni dio svinjske masti i loja (25-30 %), palminog ulja (30-50 %), kakao-maslaca (25 %) i drugih vrsta biljnog maslaca. U kineskoj biljnoj masti (*Stillingia*) nalazi se u količini 60-70 % od ukupnih masnih kiselina.

Stearinska kiselina je takođe veoma rasprostranjena. Sadržana je u mnogim biljnim uljima u količini 1-5 %. Ona je važan sastojak tjelesnih masti gotovo svih životinja. Svinjska mast, loj i kakao-maslac sadrže je u količinama 10 %, 20% i 35 % respektivno.

1.3.3. Nezasićene masne kiseline

U prirodi se nalazi veliki broj nezasićenih masnih kiselina, ali je njihovo izolovanje, prečišćavanje i karakterizacija mnogo teže nego kod zasićenih kiselina. Njihovo izučavanje je otežano činjenicom da su vrlo nestabilne, te mogu lako prelaziti u strukturne i geometrijske izomere. U mnogim primjerima dvostruka veza ima *cis*-konfiguraciju, a periferni položaj dvostruke veze je između devetog i desetog ugljenikovog atoma u lancu. Kao kiselinske komponente masti pronađene su kiseline sa najviše sedam dvostrukih veza. Kiseline s jednom, dvije ili tri dvostruke veze i 18 ugljenikovih atoma najvažnije su nezasićene kiseline biljnih i životinjskih masti. Kiseline sa četiri ili više dvostrukih veza i sa 20 do 24 ugljenikova atoma nađene su uglavnom u uljima morskih životinja. Najvažnije nezasićene kiseline imaju osamnaest ugljenikovih atoma i obično jednu dvostruku vezu koja je smještena na sredini lanca. Ako su druge dvostruke veze prisutne one se pomjeraju dalje od karboksilne grupe. **Oleinska kiselina**, CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH, ima samo jednu dvostruku vezu, **linolna kiselina** CH₃CH₂CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH ima dvije dvostruke veze podijeljene na dvije metilenske grupe; **linolenska kiselina** CH₃CH₂CH=CHCH₂CH=CHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH ima tri trostruke veze koje su podijeljene na tri metilenske grupe; **eleostearinska kiselina** CH₃(CH₂)₃CH=CHCH=CHCH=CH(CH₂)₇COOH takođe ima tri dvostruke veze ali su konjugovane; **likanska kiselina** je 4-ketooleostearinska kiselina, CH₃(CH₂)₃CH=CHCH=CHCH=CH(CH₂)₄CO(CH₂)₂COOH. Neke druge nezasićene kiseline su takođe interesantne. **Ricinoleinska kiselina**, CH₃(CH₂)₅CHOHCH₂CH=CH(CH₂)₇COOH, je 12-hidroksioleinska kiselina. **Palmitooleinska kiselina**, CH₃(CH₂)₅CH=CH(CH₂)₇COOH, **petroselenska kiselina**, CH₃(CH₂)₁₀CH=CH(CH₂)₄COOH i **eurinska kiselina**, CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₁₁COOH sadrže šesnaest, osamnaest i dvadeset dva atoma ugljenika, respektivno, a dvostruke veze se ne nalaze na sredini lanca. Od svih masnih kiselina, palmitinska kiselina je najzastupljenija, a oleinska kiselina je najrasprostranjenija [13]. Od navedenih kiselina najrasprostranjenije kiseline sa jednom dvostrukom vezom su oleinska i palmitooleinska. Neke prirodne mononezasićene kiseline nemaju dvostruku vezu u položaju 9. Kiseline sa jednom dvostrukom vezom su mononezasićene kiseline. Mononezasićene masne kiseline sadrže dva vodonikova atoma manje od pripadne zasićene masne kiseline i imaju empirijsku formulu C_nH_{2n-2}O₂. Osim krotanske kiseline CH₃CH=CHCO₂H, koja dolazi u krotanskom ulju, sve ostale prirodne mononezasićene masne kiseline sadrže 10 ili više ugljenikovih atoma.

Oleinska kiselina (*cis*-9-oktadecen-kiselina) pronađena je u skoro svim biljnim i životinjskim mastima i njen sadržaj može dostići vrijednost preko 50 % u odnosu na ukupne masne kiseline. Bogati izvori oleinske kiseline

su: maslinovo ulje (80 %), aražidovo ulje (60 %), ulje čajnih sjemenki (85 %), pikan ulje (pecan oil, 80 %). U nekim mastima oleinska kiselina je sadržana sa manje od 10 %.

Palmitooleinska kiselina (9-heksadecen-kiselina) je veoma malo zastupljen a u mnogim uljima (1 %), kao što su na primjer, pamukovo, aražidovo, sojino, palmينو, maslinovo ulje, kao i ulje čajnih sjemenki. U nešto većim količinama (2-4 %) prisutna je u mastima mlijeka i loju, a u najvećim količinama dolazi u mastima goveda, konja, ptica, gmizavaca i vodozemaca (6-15 %). Palmitooleinska kiselina glavna je kiselinska komponenta kitova i ribljeg ulja, kao i masti izolovane iz sjemena australijskog zimzelenog drveta *Macadamia ternifolia* u kojoj je dokazan sadržaj do 20 % [14]. Palmitooleinska kiselina pronađena je u algama, dijatomejama, planktonu, bakterijama, kvascima i sporama *Cryptogamia*. Temina i sar. ukazuju na prisustvo palmitooleinske kiseline u algama roda *Nostoc* [15].

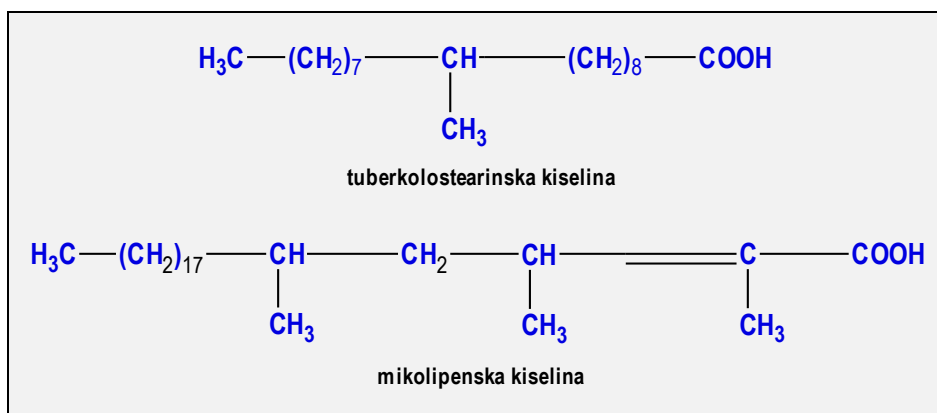
Kiseline sa dvije dvostruke veze sadrže četiri vodonikova atoma manje od odgovarajuće zasićene kiseline, pa je njihova empirijska formula $C_nH_{2n-6}O_2$.

Od kiselina sa dvije i tri dvostruke veze su linolna (*cis, cis*-9,12-oktadekadien-kiselina) i linolenksa kiselina (*cis, cis, cis*-9,12,15-oktadekatrien-kiselina). Višestruko nezasićene masne kiseline sa manje od 18 ugljenikovih atoma ili se ne javljaju u prirodi ili predstavljaju ekstremno male sastojke biljnih i životinjskih masti.

Linolna kiselina je najvažnija od svih višestruko nezasićenih masnih kiselina po količini i rasprostranjenosti u prirodi. Ona je glavna kiselinska komponenta mnogih biljnih masti, kao na primjer, ulja šafranike (75 %), suncokreta (60 %), pamučnih sjemenki (45 %), kukuruznih klica (40 %), soje (50 %), sjemena maka (65 %) i duvana (75 %). Ona je takođe prisutna u količini od najmanje 5 % u većini biljnih ulja. Ranije se pretpostavljalo da se oktadekadien-kiselina koja se nalazi u životinjskim masnim rezervama (na primjer, u loju goveda i koza), razlikuje od one koja je prisutna u biljnim uljima, jer je bilo nemoguće iz biljne kiseline dobiti nerastvorni tetrabromid, karakterističan za linolnu (*cis, cis*-9,12-oktadekadien) kiselinu dobijenu iz životinjskih masti. Kada se linolna kiselina koncentriše pomoću frakcione kristalizacije, dobija se karakteristična 9,10,12,13-tetrabromostearinska kiselina sa tačkom topljenja 115 °C.

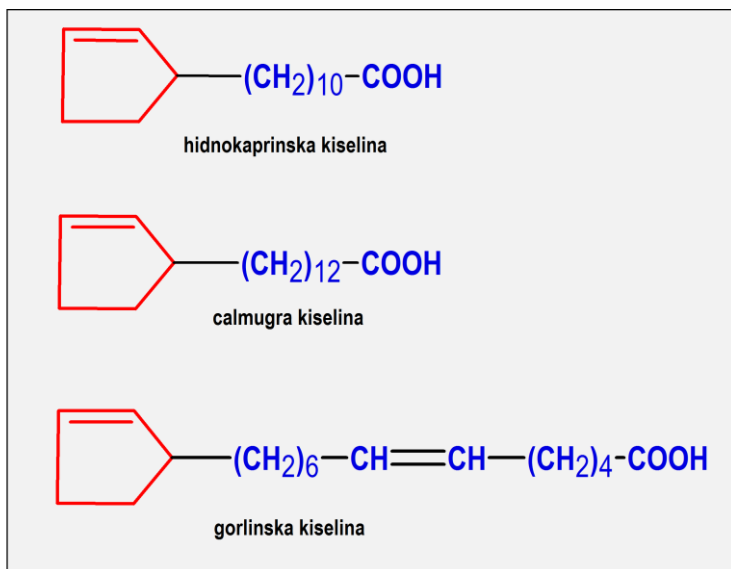
Linolenska kiselina prisutna je kao glavna komponenta samo u visokonezasićenim biljnim uljima. Ona je glavna kiselinska komponenta u lanenom ulju (45-50 %) i perilla ulju (65 %). Životinjske masne rezerve obično sadrže vrlo male količine (< 1 %), uz izuzetak masti konja, koja je relativno bogata njome (15 %), dok se sadržaj ove masne kiseline u mesu konja kreće u opsegu od 0,43-23,9 %, a u govedem mesu u opsegu od 0,26 % do 3,96 % [16]. Manje količine linolenske kiseline se nalaze takođe u uljima morskih životinja. Izomerne, nekonjugovane oktadekatrien kiseline nađene su u ulju sardine, pa takvo ulje i danas privlači pažnju naučnika, kako bi se utvrdili optimalni uslovi pri industrijskoj preradi ovakve vrste ulja, što potvrđuje i rad Morales-Medina i saradnika [17]. Kiseline sa četiri dvostruke veze sadrže osam vodonikovih atoma manje od prirodne zasićene masne kiseline, pa je njihova empirijska formula $C_nH_{2n-8}O_2$. Parinarna kiselina (9,11,13,15-oktadekatetraen-kiselina) jedina je autentična masna kiselina sa četiri dvostruke veze koja je izolovana iz biljnih izvora. Njene dvostruke veze su konjugovane, a nalazi se u količini od 50 % u odnosu na ostale kiseline u ulju sjemenki vrste *Parinarium laurinum*. U prirodi se nalazi α -izomer (temperature topljenja 86 °C), koji lako prelazi u β -izomer (temperature topljenja 96 °C). Pored ove kiseline u ovu grupu kiselina mogu se još svrstati i arahidonska kiselina, 6,9,12,15-oktadekatetraen-kiselina, moroktična kiselina (4,8,12,15-oktadekatetraen-kiselina). Od kiselina sa pet dvostrukih veza, treba izdvojiti: 5,8,11,14,17-eikosapentaen-kiselina [18], 4,8,12,15,19-dokosapentaen-kiselina [18, 19], a od kiselina sa šest dvostrukih veza interesantna je dokosaheksaen-kiselina koja se nalazi u japanskom sardinskom ulju, ulju bakalara i ulju haringe [20].

Za razliku od viših organizama, masti iz mikroorganizama sadrže u svom sastavu i kiseline sa račvastim nizom i sa neparnim brojem C-atoma. Iz tuberkuloznih bacila izolovane su dvije takve kiseline: tuberkulostearinska i mikolipenska kiselina (**slika 1.7**). Ove kiseline su optički aktivne. Neke prirodne masti mogu da sadrže, pored kiselina sa račvastim lancem i kiseline sa cikličnim nizovima. Tako, na primjer, ulje koje se vijekovima upotrebljava za liječenje gube u Kini i Indiji sastoji se od glicerida hindokarpinske kiseline, čalmugra kiseline i gorlinske kiseline (**slika 1.8**). Hindokarpinska i čalmugra kiselina sadrže po jedan hiralan (asimetričan) C-atom. U sastavu glicerida mliječnih masti sira nalaze se i niže zasićene masne kiseline, na primjer, buterna kiselina. Kravlje maslo (buter) sadrži, pored drugih glicerida, gliceride buterne kiseline i kiseline koje po broju



Slika 1.7. Masne kiseline izolovane iz tuberkuloznih bacila

strukturna razlika između čvrstih masti i tečnih ulja? U više slučajeva, riječ je o stepenu nezasićenosti. Fizičke osobine masnih kiselina se prevode preko fizičkih osobina triglicerida. Čvrste životinjske masti sadrže uglavnom veliku količinu nezasićenih masnih kiselina, kako je prikazano **tabelom 1.5**. Zabilježeno je da čak i neke čvrste masti sadrže neke nezasićene kiseline, a isto tako i neka ulja sadrže zasićene kiseline. Neke nezasićene masne kiseline (linolna i linolenska kiselina) nazivaju se *esencijalnim masnim kiselinama* zato što ih organizam ne može sam proizvesti, pa se stoga moraju unositi putem hrane [4].



Slika 1.8. Masne kiseline sa cikličnim nizovima

C-atoma stoje na sredini između buterne i palmitinske kiseline, a imaju paran broj C-atoma. Loj (goveđi) sadrži veoma veliku količinu glicerida stearinske kiseline, a ovčiji loj i kokosova mast su gliceridi sa najvećim dijelom palmitinske kiseline. Osnovno pitanje koje se postavlja u priči o mastima i uljima, odnosno triacilglicerolima i masnim kiselinama jeste: Koja je

Tabela 1.5. Procentni sastav masnih kiselina uobičajenih masti i ulja [4]

	Zasićene masne kiseline				Nezasićene masne kiseline			
	Laurinska	Miristinska	Palmitinska	Stearinska	Oleinska	Linolna	Linolenska	Druge
Životinske masti								
	Sadržaj u %							
Goveđi loj	-	6,3	27,4	14,1	49,6	2,5	-	0,1
Buter	2,5	11,1	29,0	9,2	26,7	3,6	-	17,9
Čovjek	-	2,7	24,0	8,4	46,9	10,2	-	7,8
Salo	-	1,3	28,3	11,9	47,5	6,0	-	5,0
Biljna ulja								
	Sadržaj u %							
Kokosovo	45,4	18,0	10,5	2,3	7,5	-	-	16,5
Kukuruzno	-	1,4	10,2	3,0	49,6	34,3	-	1,5
Pamukovo	-	1,4	23,4	1,1	22,9	47,8	-	3,4
Laneno	-	-	6,3	2,5	19,0	24,1	47,4	0,7
Maslinovo	-	-	6,9	2,3	84,4	4,6	-	1,8
Kikirikijevo	-	-	8,3	3,1	56,0	26,0	-	6,6
Ulje šafranike	-	-	6,8	-	18,6	70,1	3,4	1,1
Suncokretovo	-	-	9,8	2,6	25,1	66,2	-	-
Sojino	0,2	0,1	6,1	2,4	28,9	52,3	3,6	2,7

Iako mnoga biljna ulja sadrže velike količine nezasićenih masnih kiselina, postoje izuzeci, kao na primjer kokosovo ulje. Kokosovo ulje ima veoma mali sadržaj nezasićenih masnih kiselina. Ovo ulje je tečno ne samo zato što sadrži mnogo dvostrukih veza, nego zato što je bogato masnim kiselinama niske molekulske mase (uglavnom laurinska kiselina).

Ulja sa više od jedne dvostruke veze po jednom lancu masne kiseline nazivaju se *polizasićena*. Čiste masti i ulja su bez boje, mirisa i ukusa. Ova izjava može biti iznenađujuća zato što su nam svima poznati i miris i ukus i boja nekih masti i ulja. Neki od takvih su buter i maslinovo ulje. Ukusi, mirisi i boje potiču od malih količina drugih supstanci rastvorenih u masti ili ulju. O svim fizičkim osobinama masti i ulja, kao i višemasnih kiselina biće više govora u **Poglavlju 1.4**.

U starijoj literaturi govori se da su u trigliceridima pronađene samo kiseline sa parnim brojem ugljenikovih atoma jer se tijelo kiseline gradi u potpunosti od acetatne jedinice pri čemu se ugljenik postavlja na dva mjesta istovremeno. Takođe, kada govorimo o masnim kiselinama u literaturi se sreće da su masne kiseline uglavnom nerazgranate strukture. Međutim, današnja istraživanja donose neke nove činjenice, kada je riječ o strukturi masnih kiselina. Rezanka i saradnici [21], su izučavali masne kiseline sa neparnim brojem ugljenikovih atoma i masne kiseline sa dugim lancem koje su izolovane iz biljnog, životinjskog i mikrobnog svijeta. U radu se pominju monozasićene masne kiseline sa 23, 25 i 27 ugljenikovih atoma, koje su izolovane iz sunđera. Sadržaj masnih kiselina sa 23 ugljenikova atoma, kreće se u opsegu od 0,3-2,4 %, sa 25 ugljenikovih atoma 0,1-1,0 %, a sa 27 ugljenikovih atoma oko 0,5 %. Ovde treba napomenuti da su masne kiseline izolovane iz različitih vrsta sunđera. Autori [21], takođe navode da je ova grupa jedinjenja veoma interesantna zbog svojih hemijskih osobina i velike biološke aktivnosti. Posebno je fascinantna njihova struktura, koja im omogućava široku primjenu u budućnosti na polju medicinskih istraživanja. Kubinec i saradnici [22], su se bavili analiziranjem razgranatih zasićenih monometil estara masnih kiselina. Fievez i saradnici [23], u svom radu analiziraju ponašanje razgranatih masnih kiselina sa neparnim brojem ugljenikovih atoma, kao biomarkera za praćenje funkcije varenja kod preživara. Interesovanje za ovu vrstu masnih kiselina pokazali su i Papadomichelakis i saradnici [24], koji su ispitivali uticaj razgranatih masnih kiselina sa neparnim brojem ugljenikovih atoma u sojinom ulju na masnoće u mišićima zeca. Ovo su samo neki od primjera zastupljenosti izučavanja ove vrste masnih kiselina, kao i primjeri njihove primjene u savremenoj nauci.

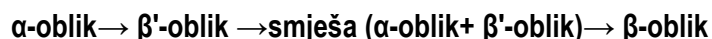
1.4. Fizičke osobine masti i masnih kiselina

Karakteristike masti i ulja su od velike važnosti pri dobijanju proizvoda posebne ili opšte namjene. Formulacija margarina, šorteninga i drugih proizvoda baziranih na mastima mora biti zasnovana prvenstveno na razumjevanju veze između specifičnih fizičkih mjerenja i sastava izmješanih ulja i njihovih komponenata zajedno sa uvažavanjem uticaja procesa prerade. Poželjni odnosi čvrsto-tečno se postižu namješavanjem (blendovanjem). Kristalna struktura masti je važna u proizvodnji šorteninga, margarina i drugih masnih produkata zasnovanih na masti, zbog činjenice da svaka kristalna forma ima svoje osobine, kao što su: plastifikacija, tvrdoća, mekoća, tekstura, rastvorljivost, aeracija i druge osobine, u zavisnosti od hrane u kojoj se ovi sastojci nalaze. Svaka komponenta masti ili ulja ima tendenciju ka inherentnoj kristalizaciji, koja se može modifikovati različitim procesima, kako bi pomogla da se dobije proizvod željenih osobina. Hidrogenacija bi bila primarni proces, koji se koristi, kako bi se mijenjale fizičke osobine ali takođe i interesterifikacija i frakcionisanje se mogu koristiti kako bi se modifikovala brzina topljenja i osobina uopšte. Osobina emulzifikacije masti i ulja se postiže prilagođavanjem strukture masti dodatkom površinski aktivnih supstanci. U razvoju optimalnih sistema posebne namjene masti i ulja, pri formulaciji, potrebno je uzeti u obzir polje primjene, metode pripreme, uticaje drugih sastojaka, emulzione karakteristike, nutritivne zahtjeve, ekonomiju, kao i neke druge korisne kriterijume za proizvodnju hrane [1].

1.4.1. Kristalni oblici masti i ulja

Posmatranjem šorteninga, margarina i drugih proizvoda baziranih na mastima, na prvi pogled se može reći da je riječ o homogenim čvrstim materijama; međutim mikroskopskim pregledim utvrđeno je da je zapravo riječ o smješi ulja i malih, odvojenih, jedva vidljivih kristala. Kristalni oblici, koji su formirani, definišu teksturalne i funkcionalne osobine mnogih proizvoda baziranih na mastima.

Masti i ulja su polimorfne i sistematski transformisane kroz seriju kristalnih formi bez promjene hemijske strukture. Redoslijed prelazaka, koji je kontrolisan grijanjem i hlađenjem jeste:



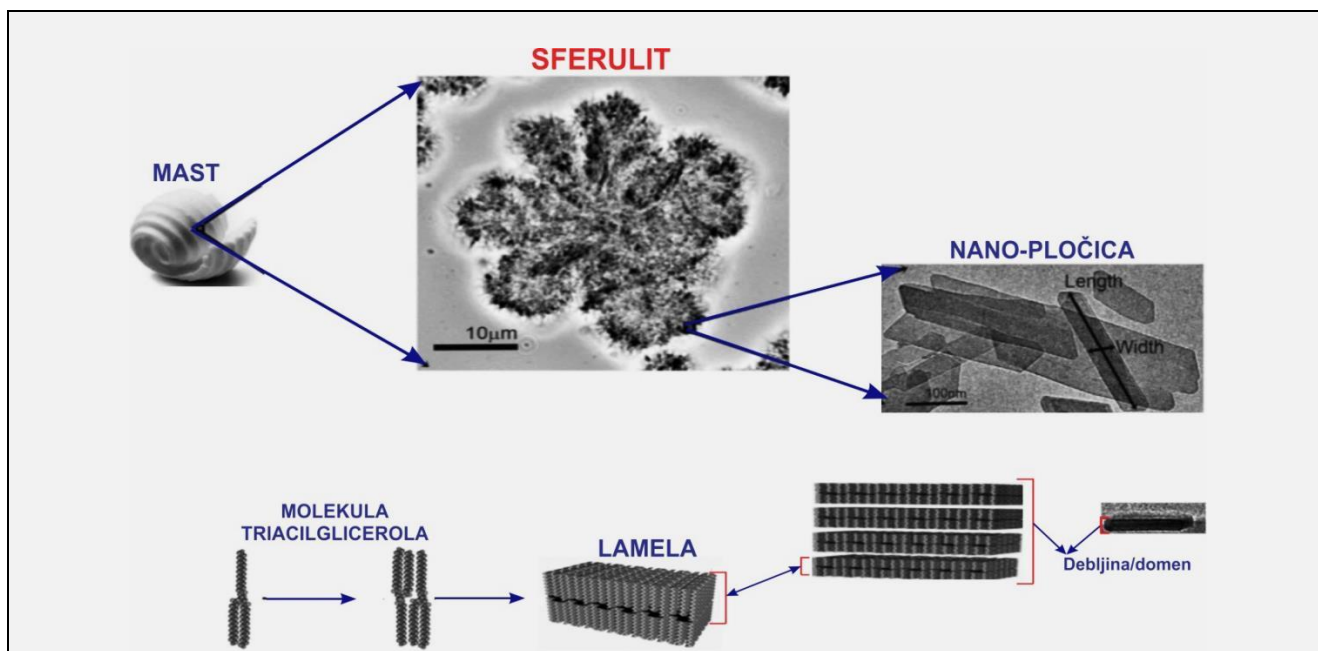
Razlike između četiri kristalna oblika ogledaju se u sledećem:

1. α -kristalni oblici imaju najniže tačke topljenja i najlabavije pakovan raspored molekula. Molekule su udaljene što je moguće dalje i ostaju u čvrstom stanju. Kristali α -oblika su krhke, providne rozete čija je veličina oko 5 μm .
2. β' -kristalni oblici su sićušni, jedva vidljivi, igličasti, rijetko dostižu dužinu veću od 1 μm . Mogu se pakovati u guste, fine i krute strukture. β' -kristalni oblik ima tendenciju da bude struktuiran kao trodimenzionalna mreža, koja ima mogućnost da imobilizuje veliku količinu tečnog ulja.
3. β -kristalni oblici imaju visoke tačke topljenja, izazivaju samookluziju (samozačepljenje), predstavljaju krupne, velike, stabilne pločice sa najbližim mogućim rasporedom molekula. Prosječna dužina ovih oblika je oko 25-50 μm i može rasti i do više od 100 μm tokom perioda starenja.
4. Zavisno od različitih faktora, mast može postojati u jednom kristalnom obliku ili pak može biti smješa nekoliko različitih kristalnih oblika. Izmješani oblici su obično grubi kristali koji imaju tendenciju da rastu i do oko 3-5 μm u dužinu i grade veoma krupne agregate koji postepeno sve više rastu kako vrijeme protiče.

Brzina pri kojoj se masti i ulja transformišu iz jednog kristalnog oblika u drugi regulisana je lakoćom kojom se njihove molekule mogu zajedno pakovati u kristalnu rešetku. **Tabela 1.6** prikazuje ponašanje kristala najčešće korišćenih jestivih masti i ulja. Ponašanje kristala svake masti i ulja je određen jednom ili više od četiri sledeće karakteristike: **1** Sadržajem palmitinske kiseline, **2** Rasporedom i pozicijom palmitinske i stearinske masne kiseline u molekuli triacilglicerola, **3** Stepenom hidrogenovanja, **4** Stepenom slučajnosti.

Mnoga jestiva ulja i proizvodi ulja sadrže različite kombinacije komponenata sa β i β' -oblicima. Odnos β i β' oblika pomaže pri određivanju dominantne kristalne forme, ali dijelovi triacilglicerida sa višom tačkom topljenja očvrslilih masnih proizvoda obično nas navode na pretpostavku o kojoj kristalnoj formi je riječ. Kristalni oblik očvrsllog masnog proizvoda ima glavni uticaj na teksturalne osobine. U praksi se neka biljna ulja namještavaju sa najmanje 5 % β' čvrstih masti ili 20 % hidrogenovanog ulja β' oblika. Obrnuto, β -polimorfni oblik ima tendenciju da stvara velike granularne kristale i proizvode koji su voskasti i zrnasti [7].

Kristalni oblici	
β	β'
Ulje kanole	Pamukovo ulje
Kakao buter	Mliječna mast
Kukuruzno ulje	Kokosovo ulje
Salo	Modifikovano salo
Maslinovo ulje	Palmino ulje
Ulje kikirikija	Ulje palminih sjemenki
Ulje šafranike	Ulje uljane repice
Sojino ulje	
Suncokretovo ulje	



Slika 1.9. Strukturna hijerarhija triacilglicerolne kristalne mreže. Mast se sastoji od mikrostrukturnog sferulita, koji je sačinjen od nanopločica sastavljen od kristalnih lamela triacilglicerola [25]

Marangoni i saradnici [25] su izučavali strukturu i funkcionanost jestivih ulja. Kada se stvara kristal TAG-a molekuli zazuzimaju oblik „zvučne viljuške“ (*sn*-1 i *sn*-3 masne kiseline u Z-konformaciji, iste orijentacije u donosu na ravan glicerola) ili oblik „stolice“ (*sn*-1 i *sn*-2 masne kiseline u Z-konformaciji, iste orijentacije u odnosu na ravan glicerola) tokom pakovanja u kristalnu rešetku (slika 1.9)

Li i saradnici [26] su izučavali uticaj temperature na kristalne forme šorteninga baziranih na palminom ulju. Zaključak koji se može izvesti kada je riječ o uticaju temperature i vremena skladištenja na kristalne oblike u šortenzima jeste da se transformacija najstabilnijeg β -oblika odvija uz povećanje temperature. Na istoj temperaturi intenzitet β -kristala raste, kako vrijeme skladištenja raste, a ovaj trend je najočigledniji na višim temperaturama (≥ 10 °C). Kako temperatura raste, intenzitet β -kristala postepeno raste, a veličina kristalnih čestica postaje veća. Kako kristali sadrže tri tipa kristala (α , β i β') o kojima je bilo govora, ti tipovi kristala su zapaženi na kratkim rastojanjima u kristalu. Kratki razmak α -oblika pojavljuje se kod približno 4,15 Å¹⁵, oblik β' se javlja pri 4,2 Å i 3,8 Å, β -oblik pri 4,6 Å, [27, 28].

1.4.2. Viskoznost masti i masnih kiselina

Jedna od najpoznatijih karakteristika ulja i masti jeste sposobnost stvaranja mazivih filmova ili premaza. U tom pogledu oni su potpuno slični dugolančanim ugljovodonicima. Iako maziva ulja koja se koriste u mašinstvu potiču pretežno iz nafte ipak se veliki broj primjena masti i ulja zasniva na svojstvu mazivosti. U prehrambenoj industriji to svojstvo ima takođe veoma važnu ulogu. Viskoznost je mjera unutrašnjeg trenja molekula. Viskoznost ulja potiče od intermolekularnih privlačnih sila između alifatičnih lanaca u molekuli glicerida. Viskozitet aerisanih, toplotno obrađenih ili na drugi način polimerizovanih ulja veća je nego kod normalnih ulja. Viskozitet ulja opada sa povećanjem nezasićenosti, a prema tome se povećava hidrogenovanjem. Ulja koja sadrže masne kiseline s malom molekulskom masom manje su viskozna od ulja s ekvivalentnim stepenom nezasićenosti, a s masnim kiselinama veće molekulske mase. Ulje uljane repice i ostala ulja koja sadrže eruka-kiselinu nešto su više viskozna od jednako nezasićenih ulja sa C₁₆ i C₁₈-kiselinama. Ricinusovo ulje se razlikuje od ostalih ulja jer je veoma viskozno zbog visokog sadržaja ricinolne kiseline, koja stvara intermolekularne vodonikove mostove. Osim ricinusovog ulja, viskozitet ostalih ulja ne razlikuje se mnogo u redu veličine. Viskoziteti nekih masnih kiselina na različitim temperaturama prikazani su u tabeli 1.7. [29]

Tabela 1.7. Viskoziteti nekih masnih kiselina na različitim temperaturama [29]

Temperatura (°C)	Masne kiseline							
	Nonanska	Kaprilna	Laurinska	Miristinska	Palmitinska	Stearinska	Oleinska	Eurinska
	Viskozitet (cP)							
23,9	7,25	-	-	-	-	-	29,0	-
37,8	4,97	6,33	-	-	-	-	17,7	32,3
48,9	3,92	4,96	7,47	-	-	-	13,2	22,4
60,0	3,03	3,72	5,42	7,48	-	-	9,32	15,9
71,1	2,48	3,02	4,28	5,83	7,64	-	7,27	11,9
82,2	2,02	2,42	3,38	4,50	5,80	7,31	5,61	8,90
98,9	1,56	1,84	2,50	3,26	4,13	5,08	4,03	6,18
110,0	1,37	1,60	2,10	2,78	3,47	4,24	3,41	5,16
121,1	-	-	-	-	-	3,50	-	-

Masna ulja pokazuju manje promjene viskoziteta u odnosu na promjene temperature nego mineralna ulja. Ulja, masne kiseline, njihovi estri i mnoge druge tečnosti pokazuju linearni odnos između logaritma viskoznosti i logaritma temperature. Viskozitet masnih kiselina je veći nego njihovih metil i etil estara zbog intermolekularnih vodonikovih veza preko karboksilne grupe. O viskozitetu nezasićenih kiselina ima vrlo malo podataka. Masna ulja se pri isticanju ponašaju kao prave *Newton*-ove tečnosti. Međutim, pri velikim brzinama isticanja ona se mogu ponašati kao tiskotropne plastike iz razloga što se miclele ili drugi agregati nastoje orjentisati kao „viljuške“ zbog vodonikovih veza polarnih grupa. U takvim uslovima polimerizovanim uljima opada viskoznost. U polimerizovanom lanenom ulju to opadanje je veće nego što bi smjelo biti po varijacijama molekulskih masa

¹⁵ Å-angstrom (angström) je jedinica van SI sistema koja se koristi za izražavanje rastojanja i fizičkih veličina kao što su veličina atoma, dužina hemijske veze i talasna dužina svjetlosti (1 Å=10⁻¹⁰ m=0,1 nm= 100 pm).

agregata u ulju. Maksimum se postiže kada se nepolimerizovano ulje pomiješa sa viskopolimerizovanim uljem.

1.4.3. Gustina

Gustina masnih kiselina i masti je veća što je njihova molekulska masa niža, a nezasićenost veća. Za specifičnu težinu tečnih ulja kod 15 °C važi sledeći kvantitativni odnos:

$$\text{Specifična težina} = 0,8475 + 0,00030 (\text{saponifikacioni broj}) + 0,00014 (\text{jodni broj}) \quad (1.1.)$$

Aproksimativne vrijednosti u širokom temperaturnom rasponu za masne kiseline prikazani su u **tabeli 1.8**. U rasponu temperature koje se postižu u toku tehnološke obrade ulja (66 °C – 260 °C) gustina je srazmjerna s promjenom temperature, opadajući u prosjeku za 0,00064 kod promjene temperature za 1 °C. Na nižim temperaturama promjene su veće; za pamukovo ulje, npr., promjene u temperaturnom interval od 0 °C do 40 °C iznose 0,00069 za 1 °C. Promjena gustine u odnosu na jediničnu promjenu temperature iznosi približno 0,0005-0,001, zavisno od dužine lanca, nezasićenosti i temperaturnog područja.

Molekulska zapremina (V_m) u tečnom stanju dobija se dijeljenjem molekulske mase supstance sa njenom gustinom. Pri 20 °C važi jednačina koja pokazuje odnos zapremine zasićenih masnih kiselina sa brojem ugljenikovih atoma ($n=2-9$):

$$V_m = 16,89n + 23,62 \quad (1.2.)$$

Pri 80 °C ($n=4-18$) važi jednačina:

$$V_m = 17,25n + 28,88 \quad (1.3.)$$

Tabela 1.8. Gustine nekih masnih kiselina na različitim temperaturama [29b]

Temperatura (°C)	Masne kiseline							
	Nonanska	Kaprilna	Laurinska	Miristinska	Palmitinska	Stearinska	Oleinska	Eurinska
Gustina (g·cm ⁻³)								
23,9	0,9018	-	-	-	-	-	0,8928	-
37,8	0,8913	0,8863	-	-	-	-	0,8828	0,8763
48,9	0,8838	0,8788	0,8729	-	-	-	0,8753	0,8689
60,0	0,8744	0,8694	0,8634	0,8590	-	-	0,8674	0,8611
71,1	0,8665	0,8615	0,8560	0,8516	0,8496	-	0,8605	0,8532
82,2	0,8571	0,8526	0,8471	0,8432	0,8412	0,8387	0,8521	0,8459
98,9	0,8445	0,8405	0,8351	0,8321	0,8302	0,8276	0,8400	0,8348
110,0	0,8371	0,8332	0,8282	0,8257	0,8237	0,8217	0,8327	0,8284
121,1	-	-	-	-	-	0,8148	-	-

Gustina u čvrstom stanju. Gustina, specifična zapremina i promjena specifične zapremine za različite temperature temperature poznate su za mnoge trigliceride i masti, ohlađene do tačke potpunog stvrdnjavanja. Masti i njihovi derivati imaju veću gustinu u čvrstom nego u tečnom stanju. Isto tako pokazuju veće stezanje kod tačke stvrdnjavanja i veću rastegljivost kod tačke topljenja, nego što je toplotna rastegljivost čvrste i tečne faze. Polimorfni oblici triglicerida imaju dosta različite gustine.

*Gustina i zapremina plastičnih masti. Dilatometrija*¹⁶. S obzirom da se čvrste masti sastoje od smješe čvrste i tečne faze, njihova gustina se ne može upoređivati sa gustinom tečnih ulja i masti, ali ona zavisi od odnosa

¹⁶ Tehnika kojom se prati promjena gustine i zapremine u zavisnosti od temperature zove se dilatometrija, a aparati koji služe toj svrsi nazivaju se dilatometri.

dvije faze, koji se izrazito mijenja sa temperaturom. Sistematskim ispitivanjima varijacija specifične zapremine masti, koje rastu sa temperaturom dobija se dilatometrijska kriva, koja je pokazatelj udjela čvrste materije u smješi pri svakoj temperaturi. Udio čvrste faze je mjera konzistentnosti masti.

1.4.4. Tačka topljenja

Topljenje je važna fizička osobina masti i derivata masti koja može poslužiti za njihovu identifikaciju. Tačka topljenja masnih kiselina raste sa porastom dužine ugljenikovih lanaca, a opada sa povećanjem nezasićenosti. Tačke topljenja masnih kiselina odražavaju se na tačkama topljenja njihovih metil i etil estara, mono-, di- i triglicerida, te masnih alkohola. Čiste masne kiseline, estri i trigliceridi (i komercijalne masti) su polimorfni, tj. oni kristališu u različite kristalne oblike, koji su često dovoljno stabilni, pa kao takvi pokazuju različite tačke topljenja, gustinu, toplotu topljenja, difrakciju X-zracima itd.

Tačke topljenja najstabilnijih oblika raznih masnih kiselina, metil i etil estara, glicerida i određenih alkohola, prikazane su **tabelom 1.9**. O tačkama topljenja raznih drugih masti i masnih kiselina, kao i o raznim uticajima na tačku topljenja može se naći u literaturi [30-32].

Tabela 1.9. Temperature topljenja masnih kiselina, njihovih metil i etil estara, mono-, di- i triglicerida i alkohola							
Jedinjenje	Kiselina	Metil-estar	Etil-estar	Monoglicerid	Diglicerid	Triglicerid	Alkohol
Tačka topljenja (°C)							
Maslačna	-7,9	-95	-93	-	-	-	-
Kapronska	-3,4	-	-	19,4	-	-25	-51,6
Kaprilna	16,7	-41	-	-	-	8,3	-16,3
Kaprińska	31,6	-18	-20,3	53,0	44,5	31,5	6,9
Laurinska	44,2	5	-1,8	63,0	56,5	46,5	24,0
Miristinska	54,4	18,8	12,3	70,5	65,5	57,0	38,3
Palmitinska	62,9	30,6	24,4	77,0	72,5	65,5	49,6
Stearinska	69,6	29,1	33,9	81,0	78	73,0	58,0
Arahinska	75,3	46,6	41,6	84,0	-	-	65,5
Oleinska	16,3	-19,8	-	35,2	21,5	5,5	7,5
Elaidinska	43,7	-	-	58,5	55	30	37
Linolna	-6,5	-	-	12,3	2,6	-13,1	-
Linolenska	-12,8	-	-	15,7	-12,3	-24,2	-
Riciniolna	5,5	-	-	-	-	-	-

1.4.5. Toplotna svojstva

Toplota sagorijevanja. Toplota sagorijevanja zasićenih masnih kiselina raste sa dužinom lanca i varira od 25 kJ·g⁻¹ za maslačnu kiselinu do 37 kJ·g⁻¹ za laurinsku, 40 kJ·g⁻¹ za stearinsku i 41 kJ·g⁻¹ za behensku kiselinu. Toplota sagorijevanja za oleinsku kiselinu iznosi 40 kJ·g⁻¹, a za linolnu 39 kJ·g⁻¹. Trigliceridi imaju jednake toplote sagorijevanja kao masne kiseline od kojih su sastavljeni; tako toplota sagorijevanja najpoznatijih masti-svinjske masti i goveđeg loja iznosi oko 40 kJ·g⁻¹. Toplota sagorijevanja raznih masnih ulja može se izračunati iz jednačine:

$$\text{Toplota sagorijevanja} = 11,380 \cdot \text{jodni broj} - 9,15 \quad (1.4.)$$

Izračunate vrijednosti se kreću u intervalu od 38 kJ·g⁻¹ (kokosovo ulje) do 41 kJ·g⁻¹ (ulje uljane repice).

Specifična toplota. Toplota topljenja ili kristalizacije. Za tehnološka izračunavanja često se mora znati toplota potrebna da se mast s jedne temperature zagrije do druge, a da u to nije uključena toplota topljenja. Na osnovu podataka o specifičnoj toploti i toploti topljenja mogu se izvesti opšti zaključci:

A : U čvrstom stanju postoji malo promjena u specifičnoj toploti zasićenih masnih kiselina ili njihovih jednostavnih glicerida, ako dužina lanca varira. Međutim, uočen je nagli porast specifične toplote sa povećanjem stepena nezasićenosti. Nestabilni polimorfni oblici glicerida imaju višu specifičnu toplotu od odgovarajućih stabilnijih oblika. Specifična toplota čvrstih materija u svakom slučaju je manja od tečnih na istoj temperaturi.

B : Specifična toplota tečnih masnih kiselina ili glicerida raste sa dužinom lanca, a opada sa većom nezasićenošću. I kod čvrstih materija i kod materija u tečnom stanju specifična toplota znatno raste s porastom temperature.

C : Toplota topljenja masti masnih kiselina viša je što je duži lanac i što je manja nezasićenost. Uopštano, mješoviti gliceridi imaju nižu toplotu topljenja nego jednostavni gliceridi.

Napon para i tačke ključanja. Napon para, tačka ključanja i toplota isparavanja i teorijski i praktično neobično su važna svojstva masti i njihovih derivata. Trigliceridi koji sadrže dugolančane masne kiseline imaju ekstremno nizak napon para i mogu se destilovati na zadovoljavajući način jedino postupkom molekulske destilacije.

Postoji linearni odnos između logaritma napona para i recipročne vrijednosti apsolutne temperature. Monogliceridi imaju znatno viši napon para. Mogu se destilovati pri određenim uslovima, pri čemu se više koristi destilacija u visokom vakuumu kod najnižih mogućih temperatura, kako bi se spriječile reakcije interesterifikacije. U toku grijanja monoglicerida ne smiju biti prisutne materije koje katalizuju reakciju interesterifikacije. Masne kiseline lakše isparavaju nego mono- i trigliceridi, pa se mogu destilovati pri sniženom pritisku. Veće količine masnih kiselina mogu se čistiti za industrijske potrebe destilacijom u vakuumu sa ili bez upotrebe vodene pare. Frakciona destilacija je pogodna metoda za odvajanje masni kiselina koje se razlikuju za dva ili više ugljenikovih atoma u dužini lanca. Masne kiseline se ne ponašaju kao idealne smješe, te pokazuju odstupanja od Raultovog zakona. **Tabela 1.10.** daje vrijednosti temperatura ključanja masnih kiselina koje sadrže 6 do 18 ugljenikovih atoma u rasponu pritisaka od 0,0013 do 1,013 bar.

Pritisak (bar)	Kiseline						
	Kaprnska	Kaprilna	Kaprinska	Laurinska	Miristinska	Palmitinska	Stearinska
0,0013	61,7	87,5	110,3	130,2	149,2	167,4	183,6
0,0027	71,9	97,9	121,1	141,8	161,1	179,0	195,9
0,0053	82,8	109,1	132,7	154,1	173,9	192,2	209,2
0,0107	94,6	121,3	145,5	167,4	187,6	206,1	224,1
0,0213	107,3	134,6	159,4	181,8	202,4	221,5	240,0
0,0427	120,8	149,2	174,6	197,4	218,3	238,4	257,1
0,0853	136,0	165,3	191,3	214,6	236,3	257,1	276,8
0,1707	152,5	183,3	209,8	234,3	257,3	278,7	299,7
0,3413	171,5	203,0	230,6	256,6	281,5	303,6	324,8
0,6826	192,5	225,6	254,9	282,5	309,0	332,6	335,2
1,0132	205,8	239,7	270,0	298,9	326,2	351,5	376,1

Toplotna vodljivost. Ovo svojstvo se kod masti vrlo teško određuje. Masti su slabi provodnici toplote. Hoffman i saradnici su se bavili problematikom određivanja toplotne vodljivosti biljnih ulja u intervalu temperatura od 20 °C do 230 °C. U **tabeli 1.11** prikazani su parametri polinoma za određivanje toplotne vodljivosti, kao i vrijednosti toplotne vodljivosti za različita biljna ulja. Parametri polinoma važe za temperaturni interval od 20 °C do 200 °C. Autori navode da dobijene vrijednosti toplotnih vodljivosti biljnih ulja odgovaraju potrebama sadašnjeg industrijskog rasta. Kao primjer primjene ovih ulja, navodi se njihova primjena kao fluida za prenos toplote, kao pogodno rješenje za solarne elektrane. Za sva analizirana ulja, toplotna vodljivost opada sa

porastom temperature prateći trend nemetalnih tečnosti (izuzev vode). Zasićena ulja (npr. kokosovo ulje) imaju nižu ukupnu toplotnu vodljivost, koja se smanjuje brže u poređenju sa nezasićenim uljima (npr. ulje uljane repice). Za uravnotežen sastav masnih kiselina, prosječna toplotna vodljivost opada od 0,167 W m⁻¹ K⁻¹ na 20 °C do 0,137 W m⁻¹ K⁻¹ na 230 °C [33].

Tabela 1.11. Parametri polinoma za temperaturni opseg od 20 °C do 200 °C. Rezultati toplotnih vodljivosti različitih ulja na 20 °C [33]

Ulje	a (×10 ⁻⁷ W m ⁻¹ K ⁻³)	b (×10 ⁻⁴ W m ⁻¹ K ⁻²)	c (W m ⁻¹ K ⁻¹)	r ²	λ (20 °C) (W m ⁻¹ K ⁻¹)
Uljane repice	2,0	-1,714	0,1698	0,99214	0,1664
Soje	0,92	-1,563	0,1702	0,99486	0,1671
Suncokreta	3,50	-2,232	0,1706	0,99214	0,1663
Palme	2,58	-2,113	0,1729	0,99382	0,1688
Kokosa	2,44	-2,503	0,1703	0,99567	0,1654
Pamuka	1,06	-1,629	0,1702	0,99214	0,1670
Jatrofe	2,80	-2,258	0,1736	0,99222	0,1692

1.4.6. Rastvorljivost gasova u mastima i uljima

Rastvorljivost vazduha, kiseonika, azota, vodonika u ugljen-dioksida u svinjskoj masti, ulju kukuruznih klica, pamukovom ulju, hidrogenovanom pamukovom ulju i maslacu poznata je u temperaturnom intervalu od 23 °C do 60 °C. Rastvorljivost azota, vodonika, ugljen-monoksida, kiseonika i ugljen dioksida u nehidrogenovanoj svinjskoj masti i pamukovom ulju u temperaturnom intervalu od 30 °C do 150 °C prikazani su u tabeli 1.12.

Tabela 1.12. Rastvorljivost gasova u mastima i uljima

Mast/ulje	Temperatura (°C)	Koficijenti rastvorljivosti (zapr. gasa/zapr. ulja)				
		N ₂	H ₂	CO	O ₂	CO ₂
Pamukovo ulje (IV=104,3)	30,5	0,711	0,0463	-	-	-
	49,6	0,0779	0,0540	-	-	-
	78,2	0,0891	0,0673	0,1201	-	-
	101,5	0,0976	0,0783	0,1285	-	-
	147,8	0,1183	0,1024	0,1470	-	-
Svinjska mast (IV=70,1)	41,5	0,0765	0,521	0,1051	-	-
	73,2	0,0879	0,0658	0,1205	-	-
	111,3	0,1038	0,0850	0,1349	-	-
	147,3	0,1206	0,1035	0,1490	-	-
Hidrogenovana svinjska mast (IV=1)	64,3	-	0,0614	-	-	0,920
	67,0	0,0844	-	0,1154	0,1450	-
	84,7	-	-	-	0,1535	-
	88,0	-	-	-	-	0,791
	139,4	0,1168	0,0979	0,1460	-	0,619

Koficijent rastvorljivosti S uglavnom je isti za sve ispitane masti i ulja i može se izraziti sledećim jednačinama:

$$S_{H_2} = 0,0295 + 0,000497 \cdot t$$

$$S_{N_2} = 0,0590 + 0,000400 \cdot t$$

$$S_{O_2} = 0,1157 + 0,000443 \cdot t$$

$$S_{CO} = 0,0890 + 0,000400 \cdot t$$

(1.5.)

1.4.7. Indeks refrakcije masti i masnih kiselina

Indeks refrakcije masti i masnih kiselina važna je karakteristika, koja se može brzo i lako odrediti. Za određivanje je potrebno malo uzorka, a iz tog podatka mogu se donijeti važni zaključci o strukturi. Određivanje indeksa refrakcije može se koristiti za identifikaciju, određivanje čistoće, te za praćenje procesa katalitičke hidrogenacije i izomerizacije. Može se korisno upotrebiti umjesto saponifikacionog broja pri analiziranju binarnih smješa pri destilaciji estara.

Tabela 1.13. prikazuje indekse refrakcije mnogih čistih masti i derivata. Indeks refrakcije ovih jedinjenja smanjuje se za oko 0,0004 po stepenu Celzijusa.

Korelacija između indeksa refrakcije i strukture i sastava masnih kiselina i glicerida može se sumirati u nekoliko pravila:

A : Indeks refrakcije masti i masnih kiselina raste sa dužinom ugljovodoničnog lanca, ali razlika između susjednih članova postaje manja što je molekulska masa veća.

B : Indeks refrakcije masti i masnih kiselina raste sa povećanjem broja dvostrukih veza i sa porastom konjugacije.

C : Indeks refrakcije jednostavnih glicerida veći je nego pripadnih masnih kiselina.

D : Indeks refrakcije mješovitih glicerida približno je jednak indeksu refrakcije smješe pripadnih jednostavnih glicerida.

E : Indeks refrakcije monoglicerida znatno je veći od indeksa refrakcije pripadnih jednostavnih triglicerida.

Tabela 1.13. *Indeksi refrakcije masnih kiselina i njihovih metil i etil estara*

Jedinjenje	Indeksi refrakcije (temperatura u °C)		
	Kiselina	Metil estar	Etil estar
Maslačna	1,3758	1,3608	1,3658
Kapronska	1,3972	1,4052	1,4007
Kaprilna	1,4089	1,4172	1,4116
Nonan-kiselina	1,4132	-	-
Kaprinska	1,4169	1,4256	1,4195
Laurinska	1,4230	1,4318	1,4255
Miristinska	1,4273	1,4370	1,4302
Palmitinska	1,4209	1,4330	1,4343
Stearinska	1,4337	1,4362	1,4375
Oleinska	1,4487	1,4520	-
Elaidinska	1,4468	-	-
Linolna	1,4588	1,4613	1,4578
Linolenska	1,4678	1,4710	1,4683

Međutim, postoji nekoliko većih odstupanja od ovih pravila. Kod potpuno zasićenih glicerida koji sadrže samo dvije masne kiseline simetrični gliceridi imaju nešto viši indeks refrakcije od nesimetričnih izomera. Nesimetrični dioleini koji sadrže zasićene masne kiseline manje molekulske mase imaju enormno visok indeks refrakcije.

Prisutnost konjugovanih dvostrukih veza kod masnih kiselina uzrokuje izrazito povećanje indeksa refrakcije. Isti uticaj, ali u manjoj mjeri, imaju hidroksilne grupe u ricinolnoj kiselini i u ricinusovom ulju.

Uopšteno, indeks refrakcije prirodnih masti pokazuje aproksimativnu linearnu zavisnost o stepenu nezasićenosti. Zavisnost indeksa refrakcije od jodnog, kiselinskog i saponifikacionog broja mnogo je kompleksnija.

1.5. Značaj u ishrani i uticaj na zdravlje

Masti i ulja koja se nalaze u hrani imaju veoma važnu ulogu u funkcionalnost i pronalaženju odgovora na zdravstvena pitanja o ljudskoj ishrani. Najveća količina masti koja se u svijetu proizvede služi kao hrana. Mast je važan izvor energije; sagorijevanjem 1 grama masti osoba da se 37 656 J (9 kcal). Od svih vrsta hrane masti imaju najveću kaloričnu „gustinu“, jer se konzumiraju u gotovo bezvodnom stanju; ostali sastojci hrane troše se pomiješani s velikim količinama vode. U slučajevima kada je snadbijevanje stanovništva mastima ograničena zbog rata ili sličnih nepogoda, uočeno je da dolazi do masovne gladi i pohlepe za mastima. To se može objasniti činjenicom da dodatak masti hrani siromašnoj mastima povećava uživanje, kao i time da masti umanjuju probavljivost hrane i na taj način sprečavaju prerani osjećaj gladi nakon jela. Podaci pokazuju da je potrošnja i primjena ulja u SAD-u porasla za dvije trećine u periodu od 1950/59. do 2000. godine, što je iznad 67 % iznad godišnjeg prosjeka. Prosječna primjena masti i ulja u Americi za period od 1950. do 2000 godine prikazana je **tabelom 1.14.** [34].

Tabela 1.14. Potrošnja masti i ulja po glavi stanovnika u Americi od 1950-2000.godine [34]

Artikal	Godišnji prosjek					
	1950-59	1960-69	1970-79	1980-89	1990-99	2000
kg po glavi stanovnika						
Ukupno dodanih masti i ulja	20,23	21,68	24,22	27,58	29,71	33,79
Ulje za kuvanje i salate	4,45	6,31	9,16	11,34	12,79	15,97
Masti za pečenje i prženje	9,71	9,39	9,30	10,70	11,88	13,15
Šortening	4,94	6,62	7,89	9,30	10,30	10,48
Salo i goveđi loj	4,76	2,77	1,59	1,41	1,81	2,72
Stoni namazi	7,71	7,48	7,21	6,94	6,35	5,81
Buter	4,08	2,99	2,13	2,09	2,00	2,09
Margarin	3,63	4,49	5,08	4,85	4,35	3,72

Funkcionalne sposobnosti masti i ulja zavise od sledećih faktora:

- A:** Izvora ulja i masti (npr. soja, loj, itd.);
- B:** Molekularnog sastav;
- C:** Čvrstoće;
- D:** Uslova zagrijavanja i hlađenja;
- E:** Uslova skladištenja i transporta;
- F:** Kvaliteta i količine korišćenih emulgatora;

Potrošači, generalno, smatraju zasićene masti i holesterol novim zdravstvenim problemima. Tokom 60-ih godina, djelimično hidrogenovano ulje počelo je da mijenja životinjsku mast, jer su doprinosila istim poželjnim osobinama hrane bez pružanja visokog nivoa zasićenih masti i holesterola. Na primjer, 80-ih godina, tropske masti se nisu koristile, jer su imale visok sadržaj zasićenih masti [7]. Umjesto toga, maslinovo ulje je postalo omiljeno, zbog raznih studija koje su tvrdile da 8 % do 27 % zasićenih i 55 % do 83 % monozasićenih masnih kiselina je sadržano u maslinovom ulju i da time doprinosi boljem radu kardiovaskularnog sistema. Ali, troškovi i ostali stavovi, maslinovo ulje drže podalje od potrošača, jer i dalje postoji komercijalni jaz između postupaka dobijanja maslinovog ulja i zasićenja biljnih i tropskih ulja [35]. Osim što su važan izvor energije, masti su neophodan dio optimalne ishrane [36]. Ispitivanja su pokazala da hrana koja sadrži masti ubrzava rast pacova, omogućuje ranije seksualno sazrijevanje i povećava radni kapacitet, zatim utiče na štednju azota, produženje života i pomaže životinji da se očuva od raznih vanjskih i unutrašnjih stresnih situacija i stanja. Esencijalne

masne kiseline igraju važnu ulogu u trudnoći i kod laktacije, služe kao zaštitni agensi kod zračenja i sprečavanja pucanja kapilara.

Linolna i arahidonska kiselina djelotvornije su komponente u ublažavanju simptoma uzrokovanih nedostatkom esencijalnih masnih kiselina, dok je linolenska u tom pogledu manje djelotvorna. Oleinska i zasićene kiseline nemaju nikakav uticaj, dok ostale višestruko nezasićene kiseline imaju umjeren efekat. Sojino i pamukovo ulje, te ulje kukuruznih klica imaju u američkoj ishrani važnu ulogu, jer su bogate linolnom kiselinom; životinjska mast, kao svinjska i goveđa mast i maslac, sadrže dovoljno arahidonske kiseline. Parcijalno hidrogenovane masti imaju znatno smanjenu količinu linolne kiseline, ali je ipak sadrže.

Vitamini A, D, E i K rastvorljivi su u mastima, pa su redovno povezani sa masnom hranom. Osim svog prirodnog vitaminskog sadržaja, masti djeluju i na potrošnju vitamina B, te vrše važnu ulogu u metabolizmu laktoze i tiamina [5].

Posljednjih godina posebna pažnja se pridaje izučavanju uticaja *trans* masnih kiselina na ljudsko zdravlje. *Trans* masti, nezasićene masne kiseline sa bar jednom dvostrukom vezom u *trans* konfiguraciji formiraju se tokom parcijalnog hidrogenovanja biljnih ulja (o hidrogenovanju biljnih ulja više riječi će biti u **Poglavlju 3**), procesu u kome se biljna ulja pretvaraju u polučvrste masti koje se koriste u procesima proizvodnje margarina itd. Prosječna potrošnja vještačkih *trans* masnih kiselina u SAD-u je 2-3 % od ukupno unijetih kalorija [37]. Glavni izvori *trans* masti su brza hrana, pekarski proizvodi, margarini, krekeri. *Trans* masti koje se nalaze u prirodi konzumiraju se u manjim količinama (oko 0,5 % od ukupno unijete energije) putem mesa, mliječnih proizvoda krava, ovaca i drugih preživara. Ove *trans* masti se proizvode (nastaju) kao rezultat djelovanja bakterija u stomaku preživara. Uprava za hranu i lijekove (The Food and Drug Administration-FDA) donijela je zakon 01. januara 2006. godine da na etiketama svih komercijalnih jestivih proizvoda i suplemenata mora biti naznačen sadržaj *trans* masnih kiselina [38]. Odjeljenje za poljoprivredu u SAD-u ograničilo je unos *trans* masnih kiselina, kao ključnu preporuku u piramidi ishrane. Ovo odjeljenje se odlučilo na ovu akciju nakon preporuke Savjetodavnog odbora za dijabetičare da unos *trans* masnih kiselina bude ispod 1 % od ukupne unijete energije [39]. Gradska uprava Njujorka za zdravlje i mentalnu higijenu zatražila je od 20000 restorana i 14000 dobavljača hrane da eliminišu parcijalno hidrogenovana ulja iz kuhinja i obezbijede hranu koja će biti bez vještačkih *trans* masnih kiselina [37]. Danska je usvojila, a Kanada razmatra zakon da se eliminišu vještačke *trans* masne kiseline iz namirnica [37, 40]. Costa i saradnici, [41] su proveli studiju o sadržaju *trans*-masnih kiselina u hrani na tržištu Portugalije u periodu od oktobra do decembra 2013. godine. Uzorci su kategorisani kao margarini i šorteninzi, masti u krem čokoladama, prženi krompir i čips, pekarski proizvodi, žitarice, peciva, začini, instant supe, instant deserti, čokoladne grickalice, kokice iz mikrotalasne peći, biskviti, vafli i brza hrana. Ukupan sadržaj *trans*-masnih kiselina je u opsegu 0,06-30,2 %, sa najvećim prosječnim sadržajem u biskvitima i vaflima (3,4 % *trans*-masnih kiselina), zatim slijede peciva (2 %). 15 uzoraka što je 19 % od ukupno analiziranih je imalo sadržaj *trans*-masnih kiselina manji od 2 %. Kada je riječ o evropskom tlu, Evropska agencija za hranu u planu za period 2015-2020 ističe smanjenje primjene hrane koja je povezana sa nezaraznim bolestima, a to uključuje i intervenciju koja podrazumjeva eliminaciju *trans*-masti, koja bi trebalo da se ograniči na manje od 1 % dnevnog unosa hrane, uključujući i *trans*-masti prirodnog porijekla [42, 43]. Svako od ovih djelovanja promovisano je činjenicom da konzumiranje *trans* masnih kiselina povećava rizik od koronarnih bolesti (CHD-Coronary Heart Disease). *Trans* masti povećavaju sadržaj lipoproteina niske gustine (LDL¹⁷), trigliceride i nivo insulina, a smanjuju korisno djelovanje lipoproteina visoke gustine (HDL¹⁸). Međutim, nizak unos masti i ulja (manji od količine koja odgovara 20 % dnevnog unosa kalorija) povećava rizik od neadekvatnog unosa vitamina E i esencijalnih masnih kiselina i može izazvati nepoželjne promjene u sadržaju

¹⁷ LDL (eng. *Low Density Lipoprotein*) je jedan od pet osnovnih grupa lipoproteina. Ovu grupu, od najmanje vrijednosti gustine pa do najviše vrijednosti gustine čine: hilomikroni, lipoproteini sa veoma niskom gustinom (VLDL), lipoproteini srednje gustine (IDL), lipoprotein niske gustine i lipoprotein visoke gustine (HDL).

¹⁸ HDL (eng. *High Density Lipoprotein*) je jedna od pet osnovnih grupa lipoproteina, koje su navedene u footnoti 11. Porast koncentracije HDL-a snažno su povezani sa opadanjem akumulacije arteriosklerotskog materijala između zidova arterija. Ovo je važno jer upravo taj arteriosklerotski materijal može izazvati stvaranje plaka i pucanje krvnih sudova, kardiovaskularne bolesti i uopšte bolesti vaskularnog sistema.

HDL i triglicerida. Pored kardiovaskularnih bolesti, karcinom dojke, dijabetes, karcinom debelog crijeva, alergije, gojaznost su bolesti koje mogu biti povezane sa unosom vještačkih *trans* masnih kiselina [44]. Autori [45-47] kao alternativne pristupke u cilju smanjenja sadržaja *trans* masti u gotovim proizvodima navode: modifikovanje procesa hidrogenovanja biljnih ulja, primjenu procesa interesterifikacije, pri kome se mijenjaju osobine topljenja i kristalizacije masti, pri čemu se dobijaju masti sa poželjnim osobinama *trans* masti bez sadržaja *trans* masnih kiselina, kao i primjenu viših čvrstih frakcija iz prirodnih ulja, kao što su kokosovo ulje, palmino ulje i ulje palminih sjemenki.

Opšti zaključak koji se izvodi na osnovu svih iznijetih činjenica o *trans* mastima i o njihovom djelovanju na zdravlje ljudi dali su autori [48], koji navode da *trans* masti usporavaju ciklooksigenazu enzimom koji pretvara arahidonsku kiselinu u eikosanoid koji je neophodan u sprečavanju stvaranja krvnog ugruška u arterijama i venama. Ukoliko se takav ugrušak nađe u arterijama i venama može dovesti do iznenadne smrti. Sva ova djelovanja se ne mogu potpuno spriječiti dodavanjem više linolne kiseline prilikom parcijalnog hidrogenovanja biljnih ulja, kako navode autori [48]. Jedini način da se zaštiti zdravlje potrošača jeste da se eliminiše proizvodnja vještačkih *trans* masti, a na proizvodima će se, prema preporukama FDA¹⁹, označavati sadržaj *trans* masti u proizvodu [48, 49].

Literatura

- [1] R. D. O'Brien, *Fats and Oils, Formulating and Processing for Applications 2nd ed.*, CRC Press Taylor & Francis, Boca Raton, (2004), doi: 10.1002/ejlt.200490042
- [2] R. Garcés, E. Martínez-Force, J. J. Salas, M. Venegas-Calcrón, *Current advances in sunfloweroil and its applications*, Lip. Tech., Vol. 21(4), (2009), pp. 79-82, doi: 10.1002/lite.200900016
- [3] D. Stayer, M. Belcher, T. Dawson, B. Delaney, J. Fine, B. Flickinger, C. Heckel, J. Hughes, F. Kincaid, L. Liu, T. Mcbrayer, D. Mccaskill, G. Mcneill, M. Nugnet, E. Paladini, P. Rosegrant, T. Tiffany, B. Weinwright, J. Wilken, *Food, Fats and Oils, 10th ed.*, Institute of Shortening and Edible Oils, Washington D.C., (2016)
- [4] F. A. Bettelheim, W. H. Brown, M. K. Campbell, S. O. Farrell, O. J. Torres, *Introduction to General, Organic, and Biochemistry, 10th ed.*, Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, (2013), doi: 10.1021/ed086p1274
- [5] D. Swern, *Bailey's Industrial Oil and Fats Products*, John Wiley and Sons Inc., New York (1982), doi: 10.1002/047167849X
- [6] J. M. DeMan, *Principles of Food Chemistry, 3rd ed.*, Aspen Publisher Inc., Gaithersburg, (1999), doi: 10.1007/978-1-4614-6390-0
- [7] F. Yildiz, *Advances in Food Biochemistry*, CRC Press Taylor & Francis, Boca Raton, (2010), doi: 10.1201/9781420007695-f
- [8] K. Nandini, P. Srinivas, B. K. Bettadaiah, *RuO₄ catalyzed dehydroxylation for the synthesis of mixed medium-chain triacylglycerols*, Tetrahedron Letters, 56 (21), (2015), pp. 2704-2706, doi: 10.1016/j.tetlet.2015.04.008
- [9] W. Tang, X. Wang, J. Huang, Q. Jin, X. Wang, *A novel method for the synthesis of symmetrical triacylglycerols by enzymatic transesterification*, Bioresource Technology, 196, (2015), pp. 559-565, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.024
- [10] L. Freitas, A. V. Paula, J. C. dos Santos, G. M. Zanin, H. F. de Castro, *Enzymatic synthesis of monoglycerides by esterification reaction using *Penicillium camemberti* lipase immobilized on epoxy SiO₂-PVA composite*, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 65 (1-4), (2010), pp. 87-90, doi: 10.1016/j.molcatb.2009.12.009
- [11] M. Kapoor, M. N. Gupta, *Obtaining monoglycerides by esterification of glycerol with palmitic acid using some high activity preparations of *Candida antarctica* lipase B*, Process Biochemistry, 47 (3), (2012), pp. 503-508, doi: 10.1016/j.procbio.2011.12.009
- [12] F. H. Mattson, R. A. Volpenhein, *The Specific distribution of fatty acids in the glycerides of vegetable fats*, The Journal of Biological Chemistry, 236 (7), (1961), pp. 868-871
- [13] C. R. Noller, *Textbook of Organic Chemistry*, W. B. Saunders Company, London, (1955), pp. 151-155
- [14] S. L. B. Navarro, C. E. C. Rodrigues, *Macadamia oil extraction methods and uses for the defatted meal byproduct*, Trends in Food Science & Technology, 54, (2016), pp. 148-154, doi: 10.1016/j.tifs.2016.04.001
- [15] M. Temina, H. Rezankova, T. Rezanka, V. M. Dembitsky, *Diversity of the fatty acids of the *Nostoc* species and their statistical analysis*, Microbiological Research, 162 (4), (2007), pp. 308-321, doi: 10.1016/j.micres.2006.01.010

¹⁹ FDA (U.S: Food and Drug Administration) uvela je da se na etiketama proizvoda navodi da u u proizvodu nisu zastupljene *trans* masti (oznaka 0 % *trans*) ukoliko je sadržaj *trans* masti u porciji manji od 0,5 g.

- [16] X. Belaunzaran, R. J. B. Bessa, P. Lavin, A. R. Mantecon, J. K. G. Kramer, N. Aldai, *Horse-meat for human consumption-Current research and future opportunities*, *Meat Science*, 108, (2015), pp. 74-81, doi: 10.1016/j.meatsci.2015.05.006
- [17] R. Morales-Medina, G. De Leon, M. Munio, A. Guadix, E. Guadix, *Mass transfer modeling of sardine oil polyunsaturated fatty acid (PUFA) concentration by low temperature crystallization*, *Journal of Food Engineering*, 183, (2016), pp. 16-23, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2016.03.009
- [18] K. M. Linderborg, G. Kaur, E. Miller, P. J. Meikle, A. E. Larsen, J. M. Weir, A. Nuora, C. K. Barlow, H. P. Kallio, D. Cameron-Smith, A. J. Sindair, *Postprandial metabolism of docosapentaenoic acid (DPA, 22:5n-3) and eicosapentaenoic acid (EPA, 20:5n-3) in humans*, *Prostaglandins, Leukotrienes, Essential Fatty Acids (PLEFA)*, 88 (4), (2013), pp. 313-319, doi: 10.1016/j.plefa.2013.01.010
- [19] K. H. Weylandt, *Docosapentaenoic acid derived metabolites and mediators-The new world of lipid mediator medicine in a nutshell*, *European Journal of Pharmacology*, (2015), doi: 10.1016/j.ejphar.2015.11.002
- [20] N. J. Wandersee, J. L. Maciazek, K. M. Gigar, M. S. Hanson, S. Zheng, Y. Guo, B. Mickelson, C. A. Hillery, G. Lykotrafitis, P. S. Low, N. Hogg, *Dietary supplementation with docosahexanoic acid (DHA) increases red blooded cell membrane flexibility in mice with sickle cell disease*, *Bloods Cells, Molecules and Disease*, 54 (2), (2015), pp. 183-188, doi: 10.1016/j.bcmd.2014.11.004
- [21] T. Rezanka, K. Sigler, *Odd numbered very-long chain fatty acids from the microbial, animal and plant kingdoms*, *Progress in Lipid Research*, 48 (3-4), (2009), pp. 206-238, doi: 10.1016/j.plipres.2009.03.003
- [22] R. Kubiec, J. Blaško, R. Gorova, G. Addova, I. Ostrovsky, A. Amann, L. Sojak, *Equivalent chain lengths of all C₄-C₂₃ saturated monomethyl branched fatty acid methyl esters on methylsilicone OV-1 stationary phase*, *Journal of Chromatography A*, 1218 (13), (2011), pp. 1767-1774, doi: 10.1016/j.chroma.2011.01.065
- [23] V. Fievez, E. Colman, J. M. Castro-Montoya, I. Stefanov, B. Vlaeminck, *Milk odd- and branched-chain fatty acids as biomarkers of rumen function*, *Animal Feed Science and Technology*, 172 (1-2), (2012), pp. 51-65, doi: 10.1016/j.anifeedsa.2011.12.008
- [24] G. Papadomichelakis, A. Karagiannidou, V. Anatasopoulous, K. Fergeros, *Effect of dietary soybean oil addition on the odd-numbered and branched-chain fatty acids in rabbit meat*, *Meat Science*, 86 (2), (2010), pp. 264-269, doi: 10.1016/j.meatsci.2010.04.012
- [25] A.G. Marangoni, N. Acevedo, F. Maleky, E. Co, F. Peyronel, G. Mazzanati, B. Quinn, D. Pink, *Structure and functionality of edible fats*, *Sof Matter*, 8(5), (2012), pp. 1275-1300, doi: 10.1039/C1SM06234D
- [26] X. Zhang, L. Li, H. Xie, Z. Liang, J. Su, G. Liu, B. Li, *Effect of temperature on the crystalline form and fat crystal network of two model palm oil-based shortenings during storage*, *Food and Bioprocess Technology*, 7(3), (2014), pp. 887-900, doi: 10.1007/s11947-013-1078-8
- [27] D. Kalnin, P. Lesieur, F. Artzner, G. Keller, M. Ollivon, *Systematic investigation of lard polymorphism using combined DSC and time-resolved synchrotron X-ray diffraction*, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107, (2005), pp. 594-606, doi: 10.1002/ejlt.200501010
- [28] J. H. Lee, C.C. Akoh, D. S. Himmelsbach, K.T. Lee, *Preparation of interesterified plastic fats from fats and oils free of trans fatty acids*, 56 (11), (2008), pp. 4039-4046, doi: 10.1021/jf072936y
- [29] a) H. Nouredini, B. C. Teoh, L. Davis Clements, *Viscosities of vegetable oils and fatty acids*, *Journal of American Oil Society*, 69 (12), (1992), pp. 1189-1191, doi: 10.1007/BF02637678 b) C. M. Rodenbush, F. H. Hsieh, D. S. Viswanath, *Density and viscosity of vegetable oils*, *Journal of American Oil Society*, 76 (12), (1999), pp. 1415-1419, doi: 10.1007/s11746-999-0177-1
- [30] A. Guendouzi, S. M. Mekelleche, *Prediction of melting points of fatty acids from computed molecular description: A quantitative structure-property relationship study*, *Chemistry and Physics of Lipids*, 165 (1), (2012), pp. 1-6, doi: 10.1016/j.chemphyslip.2011.10.001
- [31] J. Xiao, K. Wang, Y. Liu, S. Zhang, Y. Zhao, *Impact of melting point of palm oil on mechanical and water barrier properties of gelatin-palm oil emulsion film*, *Food Hydrocolloids*, 60, (2016), pp. 243-251, doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.03.042
- [32] R. Wadhvani, W. R. McManus, D. J. McMahon, *Improvement in melting and baking properties of low-fat Mozzarella cheese*, *Journal of Dairy Science*, 94 (4), (2011), pp. 1713-1723, doi: 10.3168/jds.2010-3952
- [33] J. F. Hoffmann, J. F. Henry, G. Vaitilingtom, R. Olives, M. Chirtoc, D. Caron, X. Py, *Temperature dependence of thermal conductivity of vegetable oils for use in concentrated solar power plants, measured by 3omega hot wire method*, *International Journal of Thermal Sciences*, 107 (2016), pp. 105-110, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2016.04.002
- [34] USDA, *Agriculture Fact Book*, U.S. Department of Agriculture Economic Research Service, Washington D.C., (2003), p. 17.
- [35] R. J. Bauerlain, *Fats and oils. Proceedings of the 61st annual meeting*, ASBE, Chicago, (1985)

- [36] USDA, *Fats and Oils Situation*, U.S. Department of Agriculture Economic Research Service, Washington D.C., (2016), pp. 1-8
- [37] D. Mozaffarian, D. M. Katan, A. Ascherio, M. J. Stampfer, W. C. Willett, *Trans fatty Acids and Cardiovascular Disease*, *The New Engl. J. Med.*, 354, (2006), pp. 1601-1613, doi: 10.1056/NEJMra054035
- [38] D.B. Allison, S. K. Egan, L. M. Barraj, C. Caughman, M. Infante, J. T. Heimbach, *Estimated <intakes of Trans Fatty and other Fatty Acids in the US Population*, *Journal of the American Dietetic Association*, 99 (2), (1999), pp. 166-174, doi: 10.1016/S0002-8223(99)00041-3
- [39] P. M. Kris-Etherton, M. Lefevre, R. P. Mensink, B. Petersen, J. Fleming, B. B. Flickinger, *Trans Fatty Acids Intakes and Food Sources in the U.S. Population: NHANES 1999-2002*, *Lipids*, 47 (10), (2012), pp. 931-940, doi: 10.1007/s11745-012-3704-z
- [40] T. Leth, H. G. Jensen, A. E. Mikkelsen, A. Bysted, *The effect of the regulation on trans fatty acid content in Danish food*, *Atherosclerosis Supplements*, 7 (2), (2006), pp. 53-56, doi: 10.1016/j.atherosclerosissup.2006.04.019
- [41] N. Costa, R. Cruz, P. Graca, J. Breda, S. Casal, *Trans fatty acids in Portuguese good market*, *Food Control*, 64, (2016), pp. 128-134, doi: 10.1016/j.foodcont.2015.12.010
- [42] World Health Organization, *WHO european ministerial conference on nutrition and noncommunicable disease in the context of health 2020*, Vienna-Austria, (2013)
- [43] World Health Organization, *Eliminating trans fats in europe: A policy brief*, Copenhagen (2015)
- [44] D. Vandana, G. Neelam, A. S. Kulveer, K.S. Bhupender, *Trans fats-sources, health risks and alternative approach-a review*, *Journal of Food Science and Technology*, 48 (5), (2011), pp. 534-541, doi: 10.1007/s13197-010-0225-8
- [45] J. E. Hunter, *Studies on effects of dietary fatty acids as related to their position on triglycerides*, *Lipids*, 36 (7), (2001), pp. 655-668, doi: 10.1007/s11745-001-0770-0
- [46] G. W. Meijer, J. A. Weststrate, *Interesterification of fats in margarine: effect on blood lipids, blood enzymes, and hemostatic parameters*, *European Journal of Clinical Nutrition*, 51 (8), (1997), pp. 527-534, doi:
- [47] P. J. Nestel, M. Noaek, G. B. Belling, R. McArthur, P. M. Clifton, *Effect on plasma lipids of interesterifying a mix of edible oil*, *The American Journal of Clinical Nutrition*, 62 (5), (1995), pp. 950-955
- [48] F.A. Kummerow, *The negative effects of hydrogenated trans fats and what to the about them*, *Atherosclerosis*, 205 (2), (2009), pp. 458-465, doi: 10.1016/j.atherosclerosis.2009.03.009
- [49] C. Stevinson, M.H. Pittler, E. Ernst, *Garlic for Treating Hypercholesterolemia: A Meta-Analysis of Randomized Clinical Trials*, *Ann. Intern. Med.*, 133 (6), (2000), pp. 420-429, doi:10.7326/0003-4819-133-6-200009190-00009

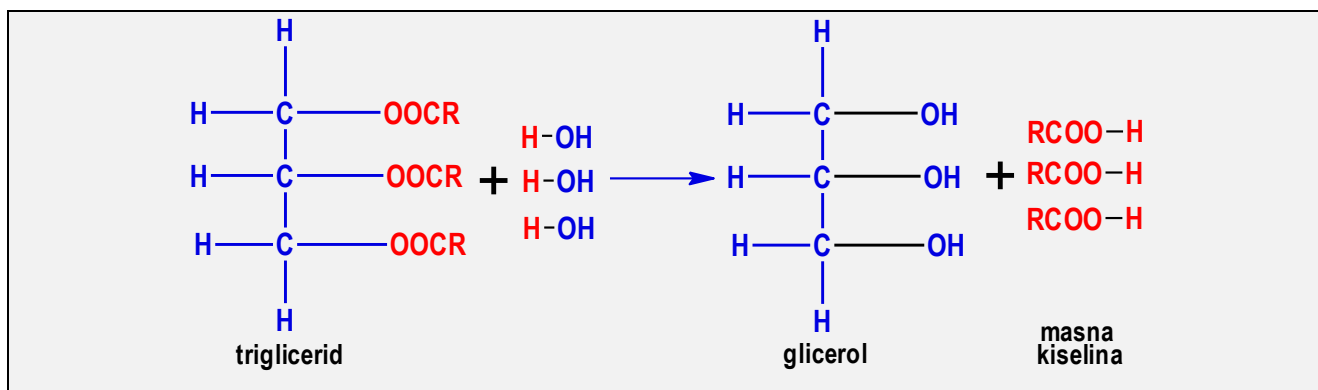
2. HEMIJSKE REAKCIJE MASTI, ULJA I MASNIH KISELINA

Podsejtim se da su masti i ulja triestri, sačinjeni od tri molekule masnih kiselina i triola (molekule alkohola sa tri alkoholne grupe). Trioli se dobijaju redukcijom gliceraldehida. Dvije molekule gliceraldehida reaguju zajedno gradeći glukozu, [1, 2]. Svi eukariotski organizmi, pa čak i neki prokariotski imaju sposobnost da stvaraju triacilglicerole, a sam proces nastanka je izučavan posebno u biljkama i životinjama. Mnogi tipovi ćelija i organa imaju mogućnost sinteze triacilglicerola, ali u jetri životinja, iznutricama i masnom tkivu proces nastanka je najaktivniji. U svim tipovima ćelija, pa čak i u moždanim ćelijama, triacilgliceroli su skladišteni kao citoplazmatske „masne kapljice“ (takođe se nazivaju i „masne globule“, „masna tijela“, „masne čestice“ itd.) ograđene monoslojem fosfolipida i hidrofobnim proteinima, kao što je perilipin u masnom tkivu ili oleosin u sjemenkama [3-5].

2.1. Osnovne reakcije masti, ulja i masnih kiselina

2.1.1. Hidroliza masti i ulja

Naziv hidroliza se primjenjuje za reakcije organskih i neorganskih jedinjenja sa vodom pri kojima dolazi do dvostrukog razlaganja, tako da se vodonik iz molekule vode vezuje za jedan, a hidroksilna grupa za drugi dio molekule jedinjenja. Pri određenim uslovima trigliceridi se hidrolizuju i tada nastaju slobodne masne kiseline i glicerol. Reakcija hidrolize je prikazana na slici 2.1.



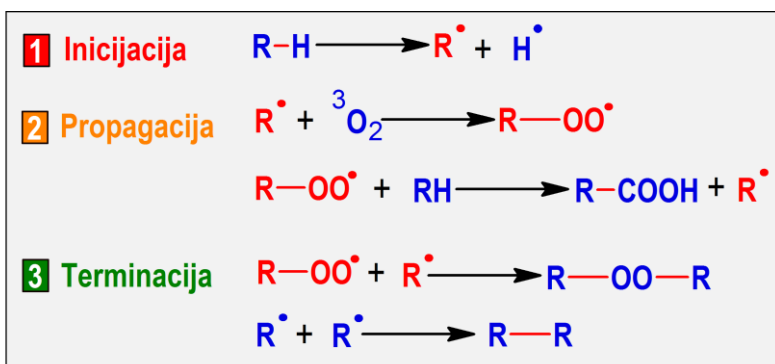
Slika 2.1. Reakcija hidrolize triacilglicerola [6]

Reakcija je reverzibilna i teče stupnjevito. Radikali masnih kiselina se odvajaju od molekule triacilglicerola jedan po jedan, tako da će djelimično hidrolizovana mast sadržati mono- i digliceride, kao i triacilglicerole. U kojoj količini će nastati mono- i digliceridi, zavisi od uslova u kojima se vrši hidroliza. Mono- i digliceridi u količini koja odgovara 3,5 %-tnom suvišku vezanog glicerola mogu se dobiti hidrolizom masti u autoklavu. Twitchell-ovom metodom nastaje manje mono- i diglicerida, a fermentativnom hidrolizom masti još manje [6]. Mueller i Holt našli su da Twitchell-ovom razgradnjom kokosovog ulja odnos mono-, di- i triacilglicerola postaje konstantan odmah na početku reakcije, kod 14, 33 i 42 mas. % ili 25, 33 i 42 mol. % (što otprilike odgovara količini od 18,3 % vezanog glicerola) i nije se promijenio sa kasnijom promjenom koncentracije slobodnog glicerola u vodenoj i masnoj fazi [7]. Laskaray [8], je prvi istakao da se samo neznatan dio razlaganja odvija na graničnoj površini mast-voda i da je razgradnja masti prvenstveno homogena reakcija, koja se odvija djelovanjem vode rastvorene u masnoj fazi. Masne kiseline se bolje rastvaraju u vodi, nego što se rastvaraju neutralne masti. Za reakciju su karakteristični: početni period, kada je razlaganje polagano i ograničeno slabom rastvorljivošću masti u vodi; srednji period, kada je reakcija relativno brza i poslednji period, u toku kojeg brzina reakcije opada približavajući se stanju ravnoteže između masnih kiselina i slobodnog glicerola. Razlaganje je

ubrzano najviše zbog povećane rastvorljivosti vode u masnoj fazi. Ako se reaktanti i reakcioni proizvodi ne uklanjaju iz reakcionog medija, ravnoteža zavisi od koncentracije reaktanata, pa se pomjera udesno povećanjem njihove koncentracije. U praksi se hidroliza pospešuje upotrebom velikih količina vode, uklanjanjem glicerolom bogate faze i dodavanjem svježe vode. Visoke temperature i pritisak ubrzavaju hidrolizu vodom. Kao katalizatori hidrolize masti služe kiseline, jedinjenja koja stvaraju sapune i druge supstance u koje se mogu uvrstiti i lipolitički enzimi. Upotreba enzima zahtijeva provođenje hidrolize pri sobnim ili neznatno povišenim temperaturama. U savremenoj literaturi susrećemo se sa različitim metodama hidrolize, kao i sa različitim katalizatorima koji se koriste u ove svrhe. Satyarthi i saradnici, [9] izučavali su hidrolizu primjenom čvrstih kiselih katalizatora. Autori su koristili Fe-Zn cijanid, kompleks koji ispoljava visoku katalitičku aktivnost za hidrolizu jestivih i nejestivih biljnih ulja i nejestivih masti. Reakcija hidrolize vođena je u šaržnom reaktoru. Potpuna konverzija triacilglicerola biljnog ulja u masne kiseline sa selektivnošću od 73 mas. % dobijena je na temperaturama nižim od 463 K i sa 5 mas. % katalizatora. Autori takođe navode da se brzina hidrolize znatno povećava kada se rastvarači, agensi za prenos faza i produkti ili masna kiselina dodaju u napojnu struju. Pored klasične primjene hidrolize jestivih ulja, katalitička hidroliza danas je našla primjenu i u proizvodnji biodizela iz masnih sirovina. Diaz i saradnici [10], u ove svrhe kao katalizator koriste niki-oksidi (NiO) i paladijum-oksidi (PdO) na Al_2O_3 i SiO_2 , kao nosačima. Kao sirovine u ovom procesu, autori su koristili sojino ulje i goveđi loj. Pored ovih katalizatora, proces hidrolize se odvija i u prisustvu kalaj (IV) oksida kao katalizatora, čijom primjenom se postiže konverzija triacilglicerola od čak 97 % [11]. Pored čisto katalitičkih hidrolitičkih postupaka, danas se hidroliza odvija i pod tzv. superkričnim uslovima. Takođe i ovakvi hidrolitički procesi primjenu su našli u proizvodnji biodizela. Mičić i saradnici [12] su vršili hidrolizu superkričnom vodom, kao predtretman u dobijanju biodizela putem esterifikacije superkričnim metanolom. Autori su u radu analizirali uticaj različitih parametara na prinos masnih kiselina procesom hidrolize. Zaključak do koga su autori došli jeste da povećanje temperature od 200 °C do 250 °C dovodi do porasta prinosa masnih kiselina, zbog porasta konstante jonizacije, što predstavlja izrazito pozitivan efekat koji nastaje smanjenjem dielektrične konstante vode. Daljim povećanjem temperature (od 250 °C do 300 °C) smanjuje se razlika između polarnosti ulja i vode do nivoa koji ograničava difuziju glicerola iz reakcione zone, pri čemu se glicerol akumulira u reakcionoj zoni i usljed te akumulacije dolazi do smanjenja brzine reakcije. Pošto praktično nema razlike u prinosu masnih kiselina na 300 °C i 250 °C, kao optimalna temperatura uzeta je temperatura od 250 °C. Sličnom problematikom bavili su se i Milliren i saradnici [13] koji su kao sirovinu za proces hidrolize koristili sojino ulje. Kao i u prethodnom radu proces hidrolize je vođen u istom temperaturnom intervalu.

2.1.2. Reakcija oksidacije

Oksidativna stabilnost ulja je otpornost na oksidaciju tokom obrade i skladištenja. Otpornost na oksidaciju

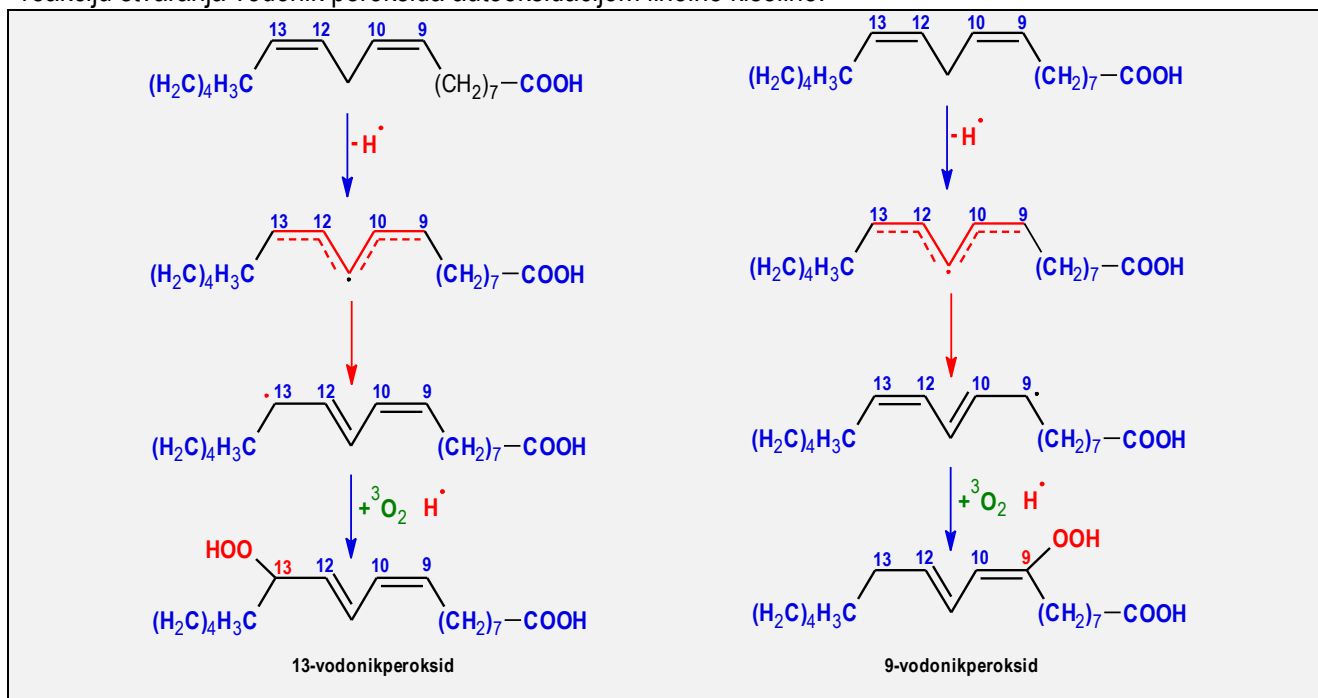


Slika 2.2. Osnovni stupnjevi procesa autooksidacije jestivih ulja [16]

može se definisati kao period vremena neophodan da se postigne kritična tačka oksidacije, bilo da je riječ o čulnoj promjeni ili iznenadnom oksidativnom procesu [14]. Oksidativna stabilnost je važan indikator pri određivanju kvaliteta i roka trajanja, zbog toga što se tokom oksidacije stvaraju jedinjenja niske molekulske mase. Različiti hemijski mehanizmi, autooksidacija i fotooksidacija su odgovorni za oksidaciju jestivih ulja tokom obrade i skladištenja zavisno od tipa oksidacije. Sa uljima

moгу reagovati dva tipa kiseonika. Jedan se naziva triplet kiseonik, $^3\text{O}_2$, a drugi je tzv. „singlet“ kiseonik, $^1\text{O}_2$. $^3\text{O}_2$ reaguje sa radikalima lipida i podstiče autooksidaciju, koja se odigrava sa slobodnim radikalom u lancu. Fotooksidacija jestivih ulja odvija se u prisustvu svjetlosti, senzitizera i atmosferskog vodonika, tokom koje se stvara $^1\text{O}_2$. Oksidacija jestivih ulja se odvija pod uticajem energije, unijete kao svjetlost ili toplota, a njen tok zavisiće od: sastava masnih kiselina, tipa kiseonika i jedinjenja koja su prisutni u veoma malim količinama, poput metala, pigmenta, fosfolipida, slobodnih masnih kiselina, mono- i diacilglicerola, termički oksidovanih jedinjenja i antioksidanasa [15]. Autooksidacija ulja, slobodno radikalske lančane reakcije, uključuje inicijaciju, propagaciju i terminaciju (slika 2.2). Autooksidacija ulja zahtjeva da su masne kiseline ili triacilgliceroli u obliku radikala. Masne kiseline ili triacilgliceroli su u neradikalnom stanju, a reakcija masnih kiselina sa atmosferskim $^3\text{O}_2$ u obliku radikala je termodinamički nepovoljna zbog elektronske spin konverzije. Vodonikov atom u masnim kiselinama ili acilglicerolima u jestivom ulju se uklanja, a lipid alkil radikali se stvaraju u fazi inicijacije. Toplota, metalni katalizatori i UV ili vidljiva svjetlost mogu ubrzati stvaranje slobodnih radikala masnih kiselina ili acilglicerola [16]. Energija potrebna za uklanjanje vodonika iz masnih kiselina i acilglicerola zavisi od pozicije vodonika u molekulama. Atom vodonika koji se nalazi uz dvostruku vezu, posebno vodonik na ugljeniku koji se nalazi između dvije dvostruke veze se uklanja jednostavnije. Energija potrebna za uklanjanje vodonika na C-11 atomu u linolnoj kiselini iznosi $209,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Energija potrebna za uklanjanje vodonika sa C-8 atoma i C-14 atoma ugljenika linolne kiseline je $313,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, a homolitička energija disocijacije između vodonika i C-17 i C-18 ugljenikovog atoma je oko $418,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dvostruka veza uz ugljenikov radikal u linolnoj kiselini pomjera se do sledećeg ugljenikovog atoma i prelazi iz *cis* u *trans* oblik. Autooksidacija linolne i linolenske kiseline proizvodi samo konjugovane proizvode [15].

Lipid alkil radikal reaguje sa $^3\text{O}_2$ i gradi lipid peroksi radikal, drugi reaktivni radikal. Reakcija između lipid alkil radikala i $^3\text{O}_2$ odvija se veoma brzo na normalnom pritisku kiseonika, s tim što koncentracija lipid alkil radikala je mnogo manja nego što je koncentracija lipid peroksi radikala. Lipid peroksi radikal izdvaja vodonik iz drugih molekula lipida i reaguje sa vodonikom gradeći vodonikperoksid i drugi lipid alkil radikal. Ovi radikali katalizuju reakciju oksidacije, a autooksidacija se naziva slobodno radikalska lančana reakcija [17]. Slika 2.3 prikazuje reakciju stvaranja vodonik peroksida autooksidacijom linolne kiseline.



Slika 2.3. Stvaranje vodonikperoksida autooksidacijom linolne kiseline [15]

Najvjerovatniji reakcioni put razgradnje vodonikperoksida je homolitičko cijepanje između kiseonika i kiseonične veze u kojoj se stvaraju alkoksi i hidroksi radikali. Aktivaciona energija cijepanja kiseonične veze je $192,47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ i niža je od energije potrebne za raskidanje kiseonik-vodonik veze [18]. Alkoksi radikal potom podliježe homolitičkom β -cijepanju ugljenik-ugljenik veze i pri tome stvara okso-jedinjenja i zasićene i nezasićene alkil radikale.

Oksidacija ulja ubrzana je svjetlošću, posebno u prisustvu senzitizera²⁰ kao što je hlorofil. Senzitizeri u „singlet“ stanju apsorbuju svjetlosnu energiju vrlo brzo, u pikosekundama, i postaju pobuđeni. Pobuđeni triplet senzitizera može primiti vodonik ili elektron iz supstrata i proizvesti radikal (tip I). Pobuđeni triplet senzitizera reaguje sa $^3\text{O}_2$ i stvara superoksidni anjon prenosom elektrona. Superoksidni anjon proizvodi vodonik peroksid jednu od reaktivnih kiseoničnih vrsta tokom spontane dismutacije, a reakcija vodonik peroksida sa superoksidima rezultuje u stvaranju „singlet“ kiseonika Haber-Weiss-ovom reakcijom u prisustvu prenosnih metala kao što su gvožđe ili bakar [14].

$^1\text{O}_2$ reaguje ili hemijski sa drugim molekulama ili prenosi svoju energiju na njih. Kada $^1\text{O}_2$ reaguje sa nezasićenim masnim kiselinama, uglavnom se stvaraju alil vodonikperoksidi. Elektrofili $^1\text{O}_2$ može direktno reagovati sa dvostrukim vezama sa velikom gustinom elektrona bez stvaranja alkil radikala, a na dvostrukim vezama nastaje vodonikperoksid. Kada se formira vodonikperoksid, dvostruka veza migrira i *trans* masna kiselina reaguje, stvarajući oba konjugovane i nekonjugovne vodonikperokside [19].

Na proces oksidacije utiču sadržaj masnih kiselina u ulju, obrada ulja, toplotna ili svjetlosna energija, koncentracija, tip kiseonika, slobodne masne kiseline, moni- i diacilgliceroli, pigmenti i antioksidansi. Ulja koja su nezasićenija oksiduju se brže nego ulja koja su više zasićena. Kako stepen nezasićenosti raste, obje brzine stvaranja i količina primarnih jedinjenja oksidacije koji se akumuliraju na kraju indukcionog perioda rastu [20]. Soja, šafranika ili suncokret (čiji je jodni broj > 130) skladišteni u mraku pokazali su znatno ($P < 0,05$) kraći indukciono period nego što su pokazala ulja palme i sjemenki kokosa, čiji je jodni broj manji od 20. Visoko oleinska i stearinska ulja pokazala su visoku autooksidativnu stabilnost [21]. Brzina autooksidacije u velikoj mjeri zavisi od stvaranja alkil radikala masne kiseline ili acilglicerola, a brzina stvaranja radikala zavisi uglavnom od vrste masne kiseline ili acilglicerola [16].

Sirovo sojino ulje je najstabilnije pri procesu oksidacije, zatim deodorizacije, degumiranja i bijeljenja ulja tokom 6 dana skaldištenja na $55 \text{ }^\circ\text{C}$ u mraku [22]. Oksidativna stabilnost znatno je manja u orahovom ulju ekstrahovanom superkričnim ugljen-dioksidom, nego u ulju dobijenom cijedenjem [23].

Autooksidacija ulja i razgradnja vodonikperoksida raste kako raste i temperatura [24]. Stvaranje autooksidacionih produkata tokom indukcionog perioda je sporije na nižim temperaturama [25]. Koncentracija vodonikperoksida raste do naprednih faza oksidacije. Sadržaj polimerizovanih jedinjenja raste znatno na kraju indukcionog perioda autooksidacije. Temperatura ima mali uticaj na $^1\text{O}_2$ oksidaciju zbog niske energije aktivacije, koja se kreće od 0 do $25,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [26].

I koncentracija i vrsta kiseonika utiču na oksidaciju ulja. Koncentracija kiseonika u ulju zavisi od parcijalnog pritiska kiseonika u masi ulja [27]. Veća količina kiseonika se rastvara u masi ulja kada je veći parcijalni pritisak kiseonika. Rastvorljivost kiseonika je veća u ulju nego u vodi, a isto tako je veća u sirovom ulju nego u rafinisanom ulju. Jedan gram sojinog ulja rastvara $55 \mu\text{g}$ kiseonika na sobnoj temperaturi. Količina rastvorenog kiseonika u ulju je dovoljna da oksiduje ulje do vrijednosti peroksidnog broja²¹ koji odgovara $10 \text{ meq}^{22}/\text{kg}$ u mraku [27, 28]. Uticaj koncentracije kiseonika na oksidaciju ulja raste na višim temperaturama, kao i u prisustvu svjetlosti i metala, kao što su bakar i gvožđe. Slabija oksidacija ulja na visokim temperaturama je rezultat male rastvorljivosti kiseonika u ulju na visokim temperaturama.

²⁰ Senzitizer-hemikalija koja se uvodi u fotohemijski proces.

²¹ Peroksidni broj predstavlja početni dokaz o užeglosti masti ili ulja. Ovaj broj predstavlja mjeru do kog stepena je uzorak ulja prošao osnovnu oksidaciju i definiše se kao količina kiseonika u obliku peroksida po 1 kg masti ili ulja. Obično se izražava u miliekivalentima, dok je njegova jedinica u SI sistemu mmol po 1 kg [29].

²² meq (enq. *mliequivalent*) je stara jedinica koja se koristila u hemijskim i biološkim naukama prije ere hemijskih formula i jednačina. Ova jedinica se u ovoj oblasti često koristi za izražavanje peroksidnog broja. $1 \text{ meq} = 0,5 \text{ mmol}$, jer je $1 \text{ meq O}_2 = 1 \text{ mmol} / 2 = 0,5 \text{ mmol O}_2$, gdje je 2 valencija kiseonika

2.1.3. Reakcija polimerizacije

Paralelno sa oksidacijom, na sobnoj temperaturi ili u odsustvu kiseonika pri povišenim temperaturama, višestruko nezasićene masne kiseline i njihovi estri se polimerizuju.

Suprotno većini reakcija masti i drugih derivata masnih kiselina, proizvodi dobijeni polimerizacijom veoma zavise od prirode alkohola kojim je masna kiselina esterifikovana, kao i od reakcionih uslova. Molekule triacilglicerola povezuju se jedna sa drugom, pri čemu grade čvrste „trodimenzionalne“ polimere ili gelove. Odgovarajući estri dvovalentnih alkohola ne stvaraju gel, već vrlo viskoznu tečnost. Estri jednovalentnih alkohola ili slobodne kiseline, polimerizacijom rijetko postižu više od dimernog stanja. Estri masnih kiselina sa polivalentnim alkoholima (koji sadrže više od tri hidroksilne grupe), jače polimerizuju od triacilglicerola. Brzina polimerizacije masti raste sa povećanjem nezasićenosti. Ulja koja sadrže konjugovane masne kiseline, kao npr. tungovo i oiticika-ulje, polimerizuju brže od ulja koja sadrže nekonjugovane nezasićene masne kiseline [6]. Mehanizmi i reakcije koje učestvuju u formiranju nepolarnih dimera metilestara masnih kiselina odnosno jedinjenja nastala usljed C-C vezivanja bez prisustva kiseonika u molekuli odvijaju se na temperaturama između 200 °C i 300 °C, u odsustvu vazduha, koji bi izazvao reakcije oksidacije. Maseni spektri izolovanih dimera, prije i posle hidrogenacije dali su jasnu sliku o broju dvostrukih veza i prstenova prisutnih u originalnoj strukturi [30]. Jedinjenja koja nastaju i osnovni procesi koji se odvijaju tokom polimerizacije su:

1. Glavna jedinjenja koja se formiraju tokom termičkog tretmana metil estara masnih kiselina stvaraju se radikalskim reakcijama iz alil radikala. Tri glavne reakcije koje se odvijaju su (**slika 2.4**):

a : Stvaranje dehidrodimera kombinovanjem dva alil radikala

b : Stvaranje necikličnih dimera intermolekularnom adicijom alil radikala na dvostruku vezu nezasićene molekule

c : stvaranje cikličnih dimera intermolekularnom adicijom intermedijernog dimernog radikala na dvostruku vezu u istom molekulu.

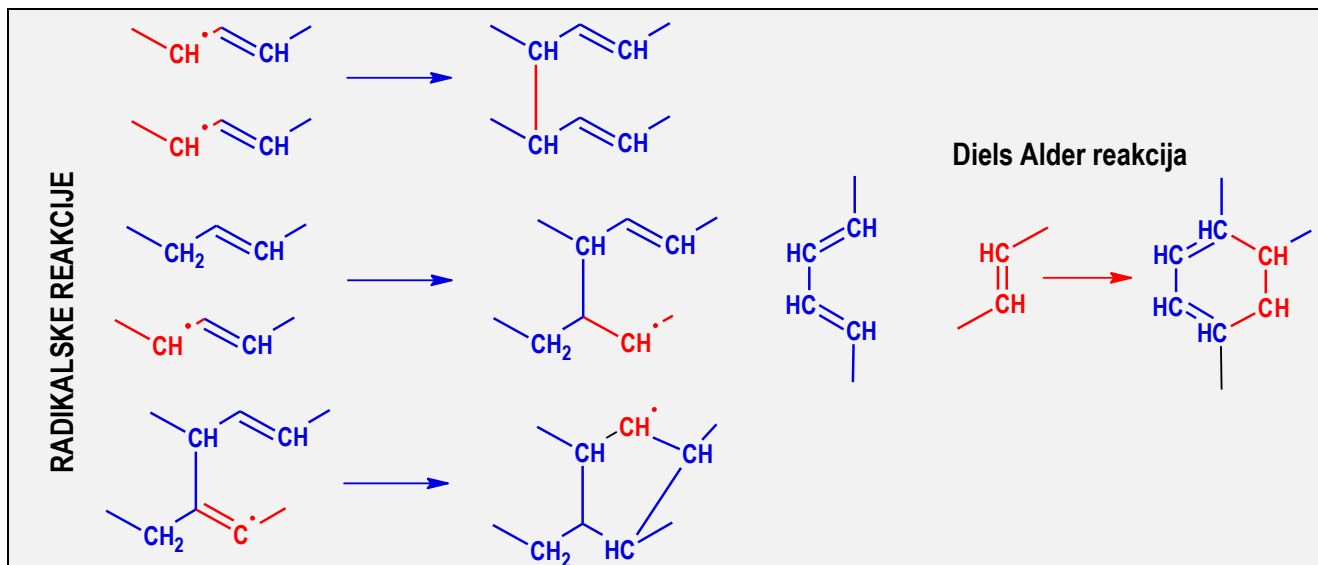
2. Procenat različitih dimera zavisi od uslova procesa polimerizacije. Na primjer, na 150 °C u znatnoj količini bili su prisutni dehidrodimeri. S druge strane, iznad 250 °C, uglavnom se stvaraju mono-, bi- i triacildimeri., dok su dehidrodimeri bili prisutni u veoma malim količinama.

3. Kada su prisutni konjugovani metil estri masnih kiselina, dimeri nastaju *Diels-Alder* reakcijom²³, koja predstavlja reakciju između dvije molekule, jedna od njih je sa dvostrukom vezom i djeluje kao „dienofil“, dodavanjem konjugovanog diena druge molekule gradi se cikloheksan tetrasupstituisane strukture. Ova reakcija je prikazana **slikom 2.4**.

4. Iz masenih spektara može se zaključiti postojanje izomera različitih tipova dimera. Izomerni oblici odgovaraju onima koji pripadaju korišćenim metil estrima masne kiseline [30, 31].

²³ Ovu reakciju su 1928. godine prvi opisali njemački hemičari Otto Diels (1876-1954) i Kurt Alder (1902-1958). Za objašnjenje reakcije za sintezu diena naučnici su 1950. godine dobili Nobelovu nagradu za hemiju. Kurt Alder je umro 1958. godine u svom stanu u Kelnu, pod nerazjašnjenim okolnostima.

(1-http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1950/diels-bio.html 2- http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1950/alder-bio.html)



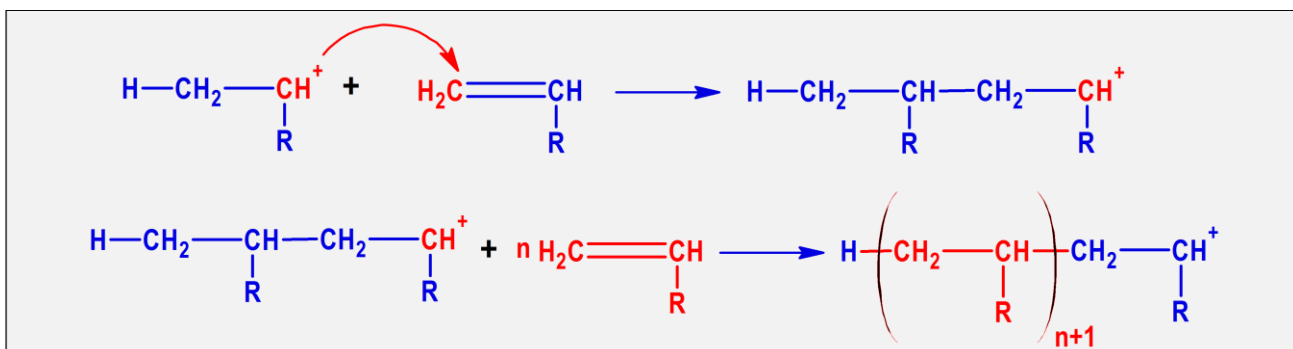
Slika 2.4. Osnovne reakcije stvaranja nepolarnih dimera [30]

Kada je riječ o polarnim dimerima, može se s pravom reći da njihova struktura nije u potpunosti poznata. Poteškoće se javljaju zbog heterogenosti u ovoj grupi jedinjenja. Prvo, različite oksidovane funkcije su vjerovatno prisutne u oksidovanim monomerima prije nego što se stvori dimer ili se stvori oksidacijom nepolarnih dimera. Drugo, više od jedne funkcionalne grupe može biti prisutno u istoj molekuli dimera. I na kraju, kiseonik može ili ne mora biti uključen u vezu dimera. Stoga, u kompleksnoj smješi se nalazi veliki broj mogućih kombinacija koje je teško razdvojiti. Pod ovim okolnostima, studije su više pažnje posvetile definisanju sastava proizvoda, kao i mehanizama koji podrazumjevaju stvaranje dimera. Osnovna saznanja o polarnim dimerima dobijena su zagrijavanjem metil estara masnih kiselina, triacilglicerola ili masti i ulja u prisustvu vazduha ili termičkom razgradnjom vodonikperoksida metil estra masne kiseline. Nakon odvajanja frakcija različitih polarosti adsorpcionom hromatografijom, identifikacione tehnike, uključujući masenu spektroskopiju, nuklearnu magnetnu rezonancu i IC spektroskopiju, su od velike koristi u pronalaženju nekih dokaza o strukturi formiranih dimera [31]. Rezultati dobijeni ovim istraživanjima navode na sledeće zaključke:

1. Zanimljivo je da prisustvo dehidrodimera, bicikličnih, tricikličnih i *Diels-Alder* nepolarnih dimera podržava značaj uloge radikala i stvaranje nepolarnih konjugovanih dimera čak i u prisustvu kiseonika.
2. Među jedinjenjima uključujući i oksidovane funkcionalne grupe, aciklične dimere sa C-O-C vezama i tetrahidrofuran tetra-supstituisanih nalaze se i dimeri izolovani iz nisko-polarnih frakcija dobijenih nakon transesterifikacije zagrijanog sojinog ulja.
3. Strukture pronađene za polarne dimere uglavnom su C-C povezani dimeri koji sadrže monohidroksi, dihidroksi i keto grupe.

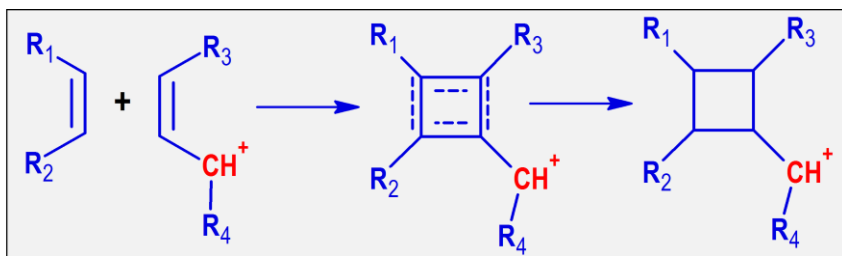
Zbog velikog broja neoksigenovanih i oksigenovanih dimernih metil estara masnih kiselina pronađenih u mastima i uljima pri visokim temperaturama, teško je doći do velikog broja detalja o ovim jedinjenjima [30, 32]. Ionescu i Petrović [33], govore o polimerizaciji sojinog ulja superkiselinama. Klasična katjonska polimerizacija olefina aktiviranih otpuštanjem elektrona supstituenta (etri, izobutilen, vinil karbazol itd.) počinje sa stvaranjem karbokationa nastalih reakcijom kiselih katalizatora sa dvostrukim vezama monomera.

Formirani karbokatjon napada dvostruke veze, postepeno, stvarajući makrokatione (polimere terminovane sa aktivnim centrom karbokatjona). Unutrašnje 1,2 disupstituisane dvostruke veze su mnogo manje reaktivne u katjonskoj polimerizaciji i ne prate klasični reakcioni put **slikom 2.5**. Kada je riječ o polimerizaciji super kiselinama, prvi korak u procesu polimerizacije je nesumnjivo dodavanje protona superkiselina na dvostruke veze ulja. Sledeći korak nije napad nastalog karbokatjona na novu dvostruku vezu, nego prenos karbokatjona sa vodonikovim atomima od mono.alil i posebno od *bis*-alil pozicija. Vodonikovi atomi u alil i *bis*-alil pozicijama su veoma nestabilni i lako reaguju sa reaktivnim karbokatjonom gradeći alil katjone, za koje se smatra da su ključna vrsta u katjonskoj polimerizaciji ulja, posebno ulja soje. Alil katjoni su veoma stabilni zbog hibridne rezonancije, pošto se pozitivno naelektrisanje praktično prenosi između tri ugljenikova atoma. Kao posljedica, alil katjoni imaju mnogo manju reaktivnost nego karbokatjoni nastali adicijom protona na dvostruku vezu. Ovo je razlog zašto olefini imaju alil pozicije, a ne polimerizuju katjonski.

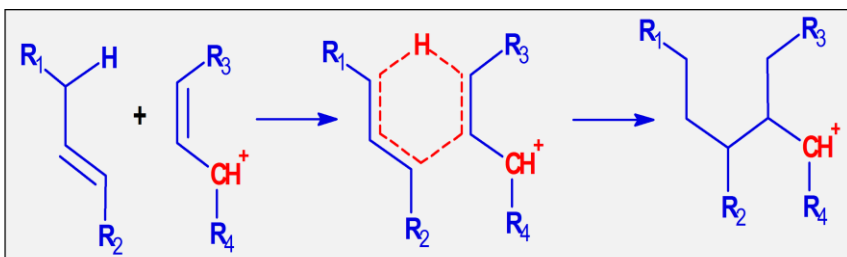


Slika 2.5. Katjonska polimerizacija aktiviranog olefina

Alil katjon može reagovati sa izolovanom dvostrukom vezom, gradeći ciklobutanski prsten ili alil katjon reaguje sa 1,3-dien strukturom gradeći



Slika 2.6. Stvaranje alil katjona teakcijom prenosa karbokatjona sa vodonikovog atoma od alil pozicija [34]



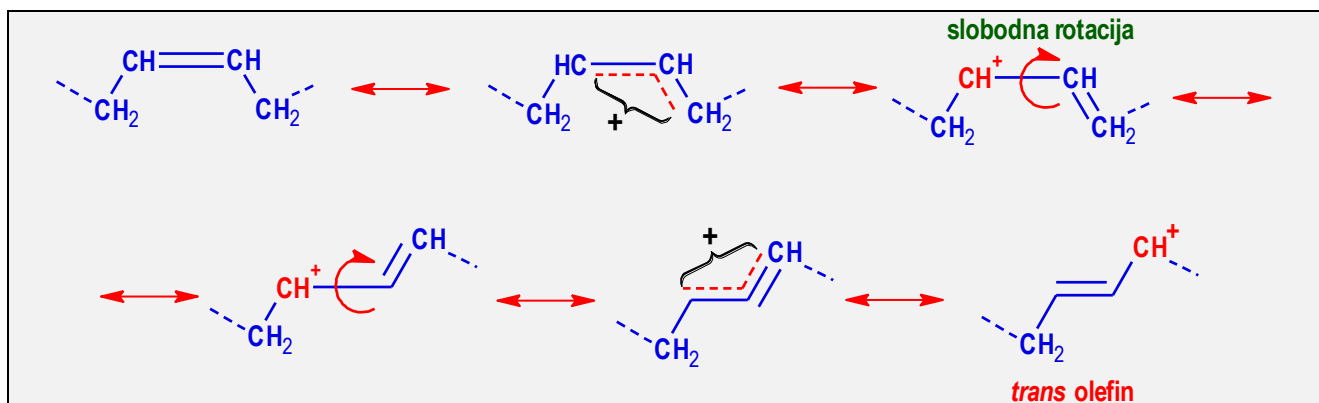
Slika 2.7. „Ene“ reakcija alil katjona [34]

sa 1,3-dien strukturom gradeći šestočlani prsten ili da alil katjon reaguje sa konjugovanom dvostrukom vezom pri čemu gradi sedmočlani prsten (*Diels-Alder* cikloadicijona reakcija). Poslednja *Diels-Alder* reakcija je priznata kao metod za sintezu sedmočlanih cikličnih jedinjenja. Šematski, ovi tipovi *Diels-Alder* reakcija alil katjona prikazani su **slikom 2.6.** [34].

Druge moguća reakcija, koja uključuje alil katjone naziva se „ene“ reakcija, može biti uključena u kajonsku polimerizaciju sojinog ulja. „Ene“ reakcije ili periciklične reakcije, su vrlo slične *Diels-Alder* reakciji, i veoma su zahvalne za stvaranje C-C veza (**slika 2.7.**).

Preuređivanje *cis* dvostrukih veza u *trans* dvostruke veze je takođe moguće zbog rezonantnih hibrida alil katjona. U jednom rezonantnom hibridu,

postojeća dvostruka veza postaje jednostruka veza, a to dopušta slobodnu rotaciju oko ove veze. Pogonska sila ove slobodne rotacije je odbijanje (repulzija) između alkil supstituenata koji se nalaze u *cis* poziciji. Zbog ovih slobodnih rotacija stvara se *trans* izomer koji je stabilniji od *cis* izomera (slika 2.8.) [33, 35].



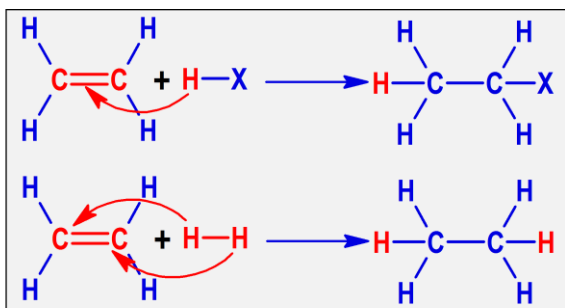
Slika 2.8. Preuređivanje *cis* dvostrukih veza u *trans* dvostruke veze u katjonskoj polimrizaciji ulja

2.2. Grupa hemijskih reakcija koje se odnose na potrebe modifikovanja ulja

2.2.1. Adicija vodonika na dvostruke veze

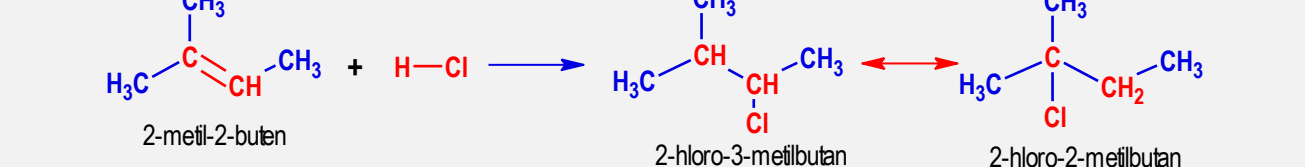
U ovom dijelu će biti prikazane samo osnove, koje se odnose na princip reakcije adicije i osnovne zakone koji se odnose na adiciju nezasićenih ugljovodonika, dok će u **Poglavlju 3** biti detaljno objašnjen mehanizam adicije vodonika na dvostruku vezu.

Najčešća hemijska transformacija dvostruke ($-C=C-$) veze je reakcija adicije. Veliki broj reagenasa i neorganskih i organskih učestvuju u reakcijama ovog tipa. Većina ovih reakcija su egzotermne, zbog činjenice da je $-C=C-$ (π -veza) relativno slaba ($263,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) u odnosu na σ -veze koje su nastale od grupe atoma ili



Slika 2.9. Reakcija adicije vodonika na dvostruku vezu

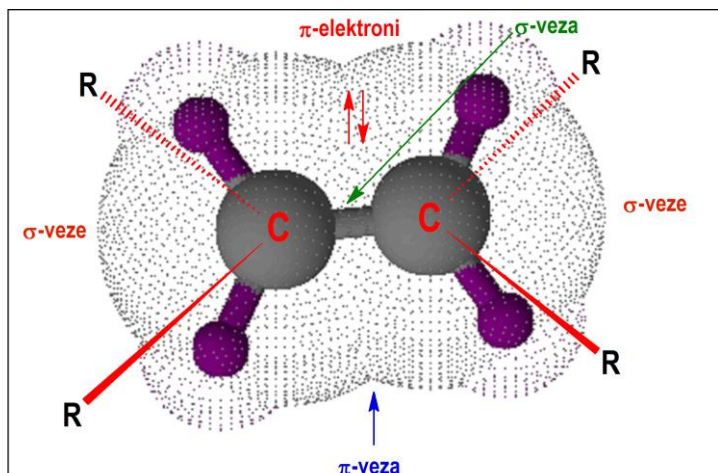
grupa reagenasa. Podsjetimo se, energija veze molekula je energija potrebna za kidanje (homolitičko) svih kovalentnih veza u molekulu. Shodno tome, ako je energija veze molekula reaktanata veća od energije veze molekula produkata, reakcija je onda egzotermna. Prema konvenciji, egzotermne reakcije imaju negativnu toplotu reakcije. Opšta reakcija adicije vodonika na dvostruku vezu prikazana je **slikom 2.9**. Kako je pokazano reakcijama na **slici 2.9** jake Bronštedove kiseline, kao što su HCl, HBr, HI i H_2SO_4 , brzo se vežu na $-C=C-$ funkcionalnu grupu alkena dajući novi proizvod sa novom kovalentnom vezom. Kada u ovom slučaju dođe do adicije vodonika na dvostruku vezu u simetričnim alkenima kakav je eten, može



Slika 2.10. Različiti putevi odvijanja reakcije adicije vodonika prikazan na primjeru 2-metil-2-butena

Nakon izučavanja velikog broja različitih vrsta reakcija adicije, ruski hemičar Vladimir Markovnikov²⁴ zabilježio je rast strukture dobijenog proizvoda adicije. On je ovaj rast formulisao kao pravilo koje danas poznajemo kao Markovnikovljevo pravilo, koje glasi: *Kada se Bronštedova kiselina (HX), dodaje na nesimetričnu dvostruku vezu, vodonik iz kiseline se vezuje na onaj ugljenikov atom koji ima veći broj vodonikovih atoma koji su se već vezali.* Markovnikovljevo pravilo, na primjer, ukazuje da postoje opšti i važni principi u radu sa reakcijama adicije. Ako reakciju adicije posmatramo sa strane Bronštedove kiseline, razumno je da će kiselina ići u pravcu da pronade bazu sa kojom će reagovati. Pošto je poznato da kiseline ne reaguju sa alkenima, u ovom slučaju to moraju biti π -elektroni dvostruke veze alkena, koji će imati ulogu baze.

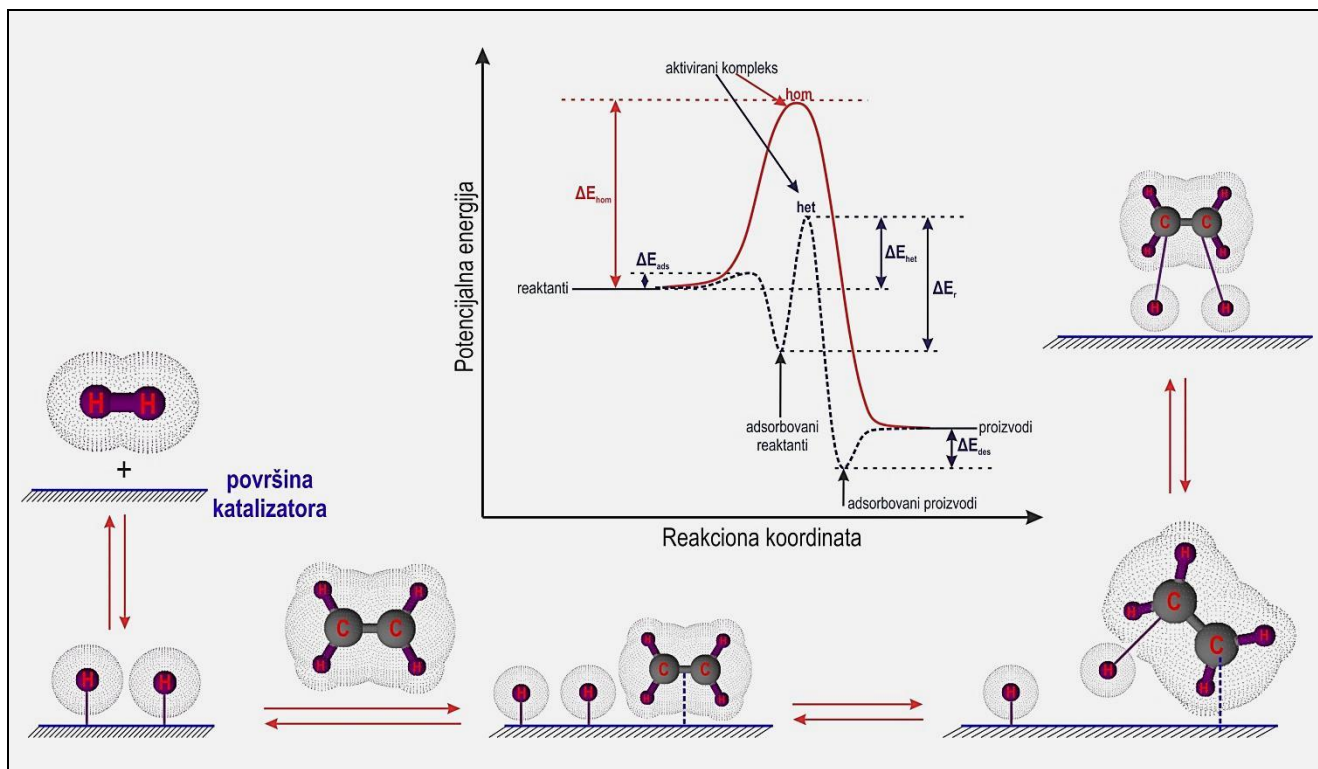
²⁴ Vladimir Vasiljevič Markovnikov (rus. *Владимир Васильевич Маркóвников*) rođen je 1838 godine, bio je ruski hemičar. Markovnikov je studirao ekonomiju na Univerzitetu u Kazanju, tokom ovih studija takođe je studirao i hemiju. Markovnikov je najpoznatiji po tzv. Markovnikovljevom pravilu, koje se odnosi na adiciju vodonika na alkene. Umro je 1904. godine. (<https://www.britannica.com/biography/Vladimir-Vasilyevich-Markovnikov>)



Slika 2.11. Eten i raspored veza u molekuli etena

Kako je prikazano **slikom 2.11**, π -orbitala se proteže u prostoru odmah ispod i iznad ravni dvostruke veze, a elektroni koji okružuju ovu orbitalu mogu privući proton Bronštedove kiseline. Kao rezultat svih ovih djelovanja dolazi do stvaranja karbokatjanskog intermedijera koji se brzo jedini sa anjonskom konjugovanom bazom Bronštedove kiseline. Adicija vodonika na dvostruke veze naziva se hidrogenovanje. Ukupan uticaj takvog dodavanja manifestuje se kao uklanjanje dvostruke veze (**slika 2.10.**). Regioselektivnost ne predstavlja problem, pošto je ista grupa (vodonikov atom) vezana na svaki ugljenik vezan dvostrukom vezom. Najjednostavniji izvor

dva atoma vodonika je molekulski vodonik (H_2), ali miješanje alkena sa vodonikom ne daje primjetne rezultate tokom odvijanja reakcije. Iako je reakcija hidrogenovanja egzotermna, velika energija aktivacije otežava odvijanje procesa pri normalnim uslovima [1]. Zato se reakcija može izvesti korišćenjem pogodnih katalizatora (**slika 2.12**).

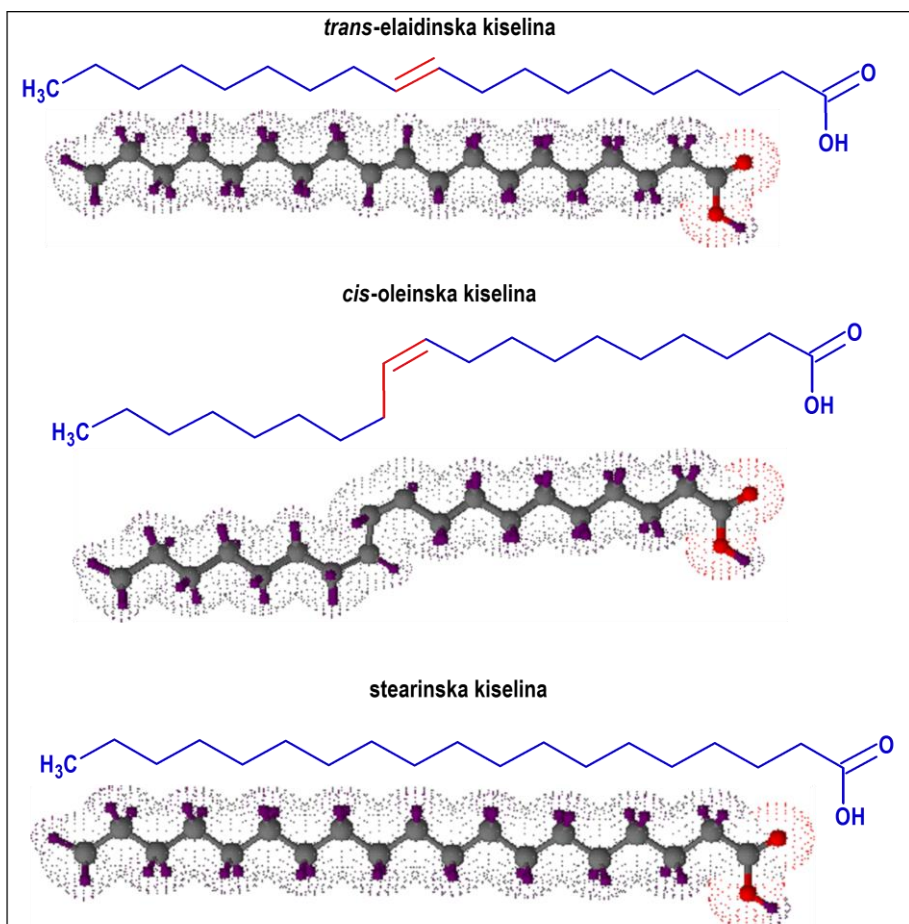


Slika 2.12. Mehanizam katalitičkog hidrogenovanja i energetski profil katalitičke i nekatalitičke reakcije

2.2.2. Trans izomerizacija

Kod nezasićenih kiselina poznati su i položajni i geometrijski izomeri. Većina prirodnih nezasićenih kiselina ima *cis*-konfiguraciju, npr. oleinska, linolna i linolenska kiselina. *Trans*-izomeri imaju višu tačku topljenja, manju rastvorljivost, manju reaktivnost, razičite IR spektre i različitu difrakciju X-zraka u odnosu na *cis*-izomere.

Cis-izomeri lako se prevode u *trans*-izomere upotrebom raznih katalizatora, od kojih su najpoznatiji sumpor, selen, jod, sumporni i azotni oksidi i nikl u procesima hidrogenovanja. Pomjeranje dvostrukih veza posebno uzrokuje nikl katalizator za reakcije hidrogenovanja. *Cis-trans*-izomerizacija je ravnotežna reakcija, a



Slika 2.13. *Trans* oblik elaidinske kiseline, *cis* oblik oleinske kiseline (primjeri izomera nezasićenih masnih kiselina) i stearinska kiselina (primjer zasićene masne kiseline)

ravnotežna smješa može se postići polazeći od bilo kog izomera kao strane supstance.

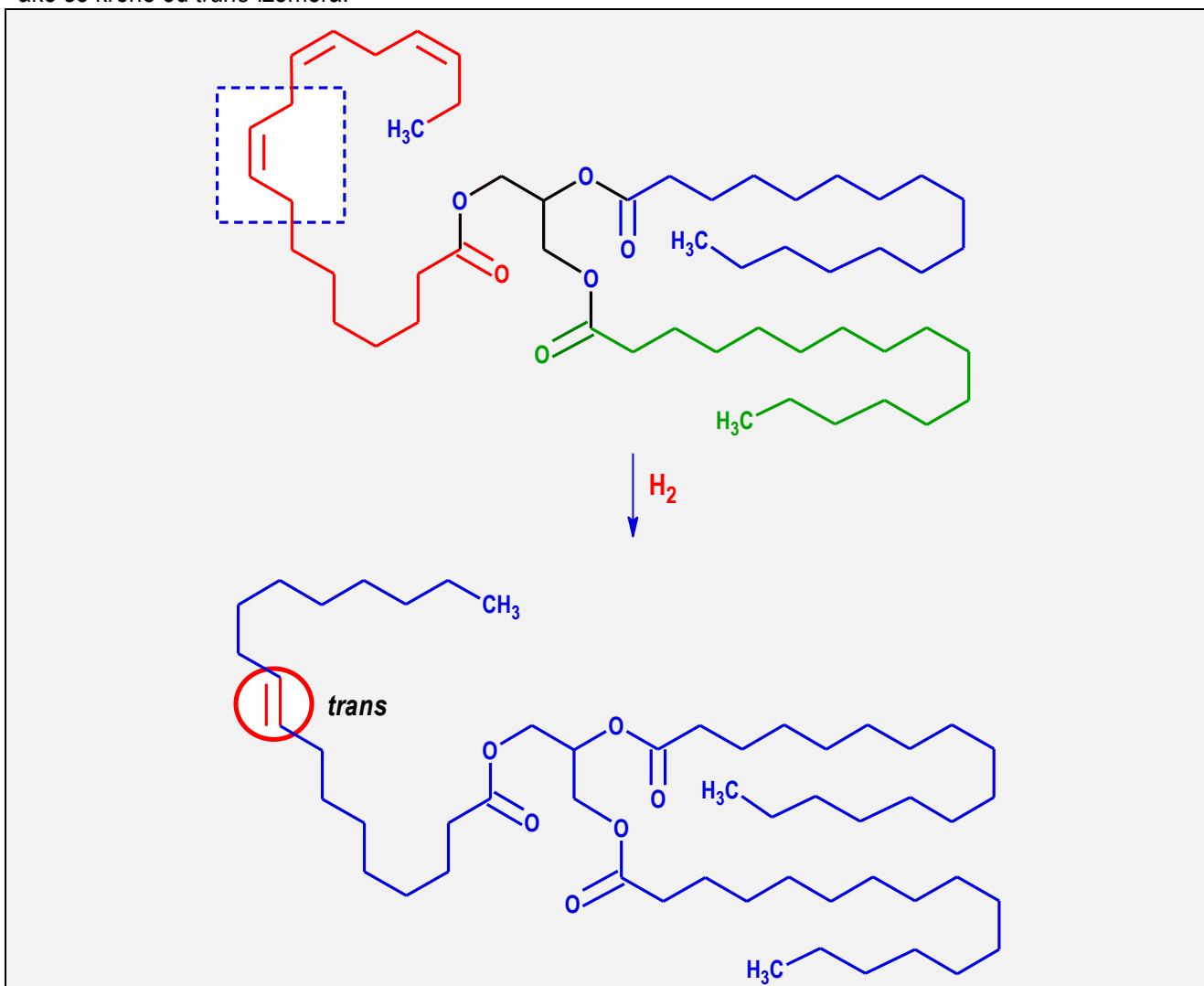
Trans-izomeri linolne i linolenske kiseline mogu se na sličan način dobiti, ali je izomerizacija mnogo kompleksnija. To se dešava iz razloga što svaka dvostruka veza ima svoj par izomera, a osim toga, položaj dvostrukih veza može se mijenjati [6]. Neki primjeri *cis* i *trans* oblika masnih kiselina, kao i zasićenih oblika, prikazani su **slikom 2.13**.

Konjugovane kiseline-eleostearinska i likanska izomerizuju se veoma lako u izomere sa visokom tačkom topljenja, za koje se pretpostavlja da su potpuno *trans*-oblici. Transformacije teku kada je ulje izloženo dnevnom svjetlu, a vrlo su ubrzane kada je ulje izloženo UV svjetlosti. Izomerizacija nekonjugovanih masnih kiselina i njihovih estara u

konjugovane oblike može se odvijati dodavanjem baza na povišenoj temperaturi.

Moguća je i izomerizacija acilnih radikala na samom glicerolu. Tako se 2-monogliceridi lako izomerizuju u 1-izomere sa razblaženim kiselinama ili bazama. Ravnoteža se uspostavlja kada se postigne 90 % 1-izomera. Trigliceridi određene konstrukcije transformišu se grijanjem sa tragovima alkalnih supstanci (npr. natrijum-metilatom) u trigliceride druge strukture prema principu slučajne raspodjele. Ovaj tip izomerizacije je važan kod industrijskih masti, jer se karakteristike šorteninga mogu na taj način mijenjati. Ako se reakcioni sistem razdvaja kristalizacijom iz rastopa bez razaranja katalizatora, u mnogim slučajevima mogu se izolovati čisti gliceridi. Ova reakcija se naziva direktna interesterifikacija. Reakcija nastajanja *trans* oblika masne kiseline tokom hidrogenovanja biljnih masti ili biljnih ulja prikazana je **slikom 2.14**. Kada se oleinska kiselina ili druge

cis-monozasićene masne kiseline ili njihovi estri podvrgnu *cis-trans*-izomerizaciji, postiže se ravnoteža kod odnosa *cis*- i *trans*-oblika od 3:1, nekada je bila prihvaćena vrijednos od 2:1. Ista ravnotežna smješa dobiće se ako se krene od *trans*-izomera.



Slika 2.14. Reakcija nastajanja *trans* oblika tokom hidrogenovanja nezasićenih biljnih masti sa *cis* C-C vezom

Cis-trans-izomerizacija polinezasićenih kiselina i estara mnogo je komplikovanija nego kod monozasićenih supstanci. Kod linolne kiseline (*cis*, *cis*-9,12-oktadekadien kiselina) mogu nastati izomeri *trans*, *trans*, *trans*-9-*cis*-12 i *trans*-12-*cis*-9. Sa više nezasićenim jedinjenjima stvara se veći broj izomera. Osim toga, lakoća kojom se stvaraju konjugovani izomeri premještanjem dvostrukih veza, čine reakcionu smješu još kompleksnijom [36].

2.2.3. Interesterifikacija

Interesterifikacija se može definisati kao preraspodjela grupa masnih kiselina prisutnih u trigliceridu ulja preko njihovih glicerolnih radikala. Ovo može biti slučajno, kada se reakcija odvija u jednoj, tečnoj fazi. Kada je tokom reakcije trigliceridima, sa višom tačkom topljenja, omogućeno da kristališu, njihove glavne zasićene masne kiseline se povlače iz tečne faze, tako da raspodjela masnih kiselina prisutnih u tečnoj fazi više neće biti slučajna. Masne kiseline nastavljaju da se preraspodjeljuju i na taj način nastaju triacilgliceroli više tačke

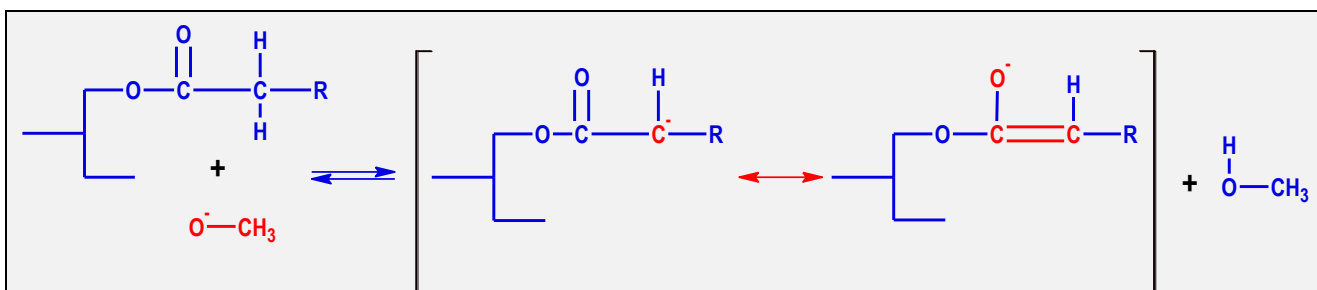
topljenja, koji takođe kristališu. Ovakav proces se naziva *direkta interesterifikacija*. Direktni interesterifikacijski procesi više se ne praktikuju u industriji.

Ranije korišćeni procesi koji su bili zasnovani na slučajnoj preraspodjeli masnih kiselina odvijali su se u dva koraka. Grün je u svojim eksperimentima dokazao da triacilgliceroli reaguju sa glicerolom stvarajući parcijalne gliceride koji se u drugom koraku esterifikuju sa buternom i kapronskom kiselinom kako bi nastao buter. Normann je otišao u suprotnom smjeru i izvršio je acidolizu masti sa buternom kiselinom, a zatim su slobodne masne kiseline reagovala sa glicerolom. Oba ova procesa zahtjevaju katalizator, kao i izvođenje procesa pri povišenim temperaturama (od 140 °C do 250 °C). Visoko-temperaturni procesi koriste vodu kako bi parcijalno hidrolizovali trigliceride i regenerišu ih kada se voda destiliše (flešuje), što je opisao Eckey.

Eckey je takođe uveo i tzv. nisko-temperaturnu interesterifikaciju (< 100 °C), pri čemu se koristi natrijum-metanoat ili natrijum-metoksid (NaOCH₃). Alkalni metali, kao što su natrijum i kalijum i njihove tečne legure (NaK) korišćeni su u Americi za proces direktne interesterifikacije masti (sala), pri čemu su nastajali šorteninzi sa proširenim opsegom plastičnosti. U Evropi su proizvedeni različiti polu-proizvodi procesom interesterifikacije, koji su kasnije korišćeni za proizvodnju margarina sa visokim sadržajem linolne kiseline. Jedan takav margarin sadrži 15-30 % potpuno hidrogenovane interesterifikovane smješe ulja od palmiranih sjemenki i palminog ulja i 70-85 % tečnog ulja. Ovaj proizvod, „Crokvitol“ je bio veoma uspješan da je Unilever kupio kompaniju koja ga je proizvela. Kompaniju je ponovo prodao i sada posluje pod imenom IOI-Loders Crocklaan i koristi Crokvitol™ za enzimski interesterifikovane proizvode [37].

Reakcija interesterifikacije u natrijum-metanoatu katalizovana je gliceroleatom [38]. Otprilike u isto vrijeme, predložen je još jedan mehanizam, koji uključuje nastanak enolata iz α-vodonika putem metanolatnog anjona iz ostatka masne kiseline. Mehanizam pretpostavlja da je β-keto estar aktivni intermedijer ali istraživanja su pokazala da koncentracija ovog estra raste tokom reakcije interesterifikacije, što ovaj mehanizam čini manje mogućim. Dosta kasnije Liu [39] je pokazao da je prisustvo α-vodonika neophodno za izvođenje procesa interesterifikacije. Konačno su Dijkstra i saradnici [37] predložili mehanizam koji je obuhvatao sva do tada poznata zapažanja.

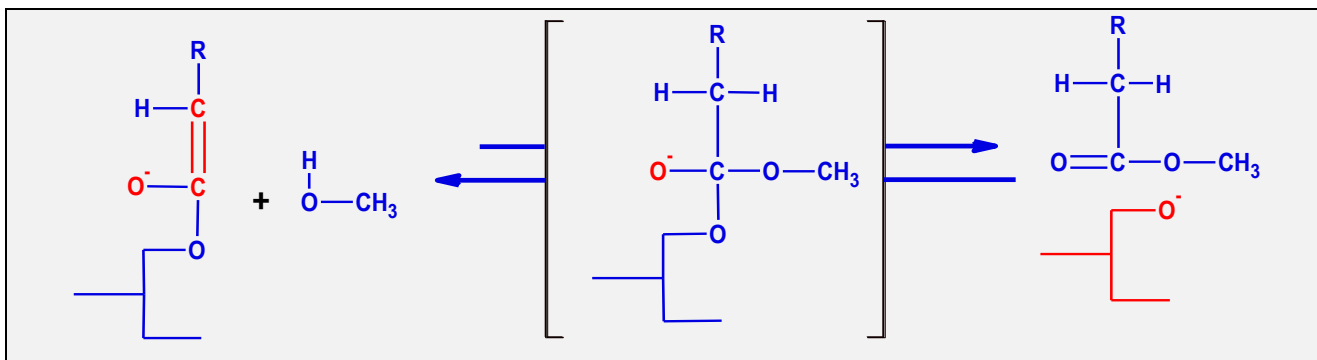
Prema [40], natrijum-metanolat koji se dodaje u ulje kako bi došlo do interesterifikacije, može reagovati na različite načine dajući veliki broj različitih anjona, jedan od njih je gliceroleatni anjon. Međutim, ako je koncentracija slobodnih hidroksilnih grupa u ulju niska, stvaranje enola je vjerovatno najpoželjnija reakcija (slika 2.15.).



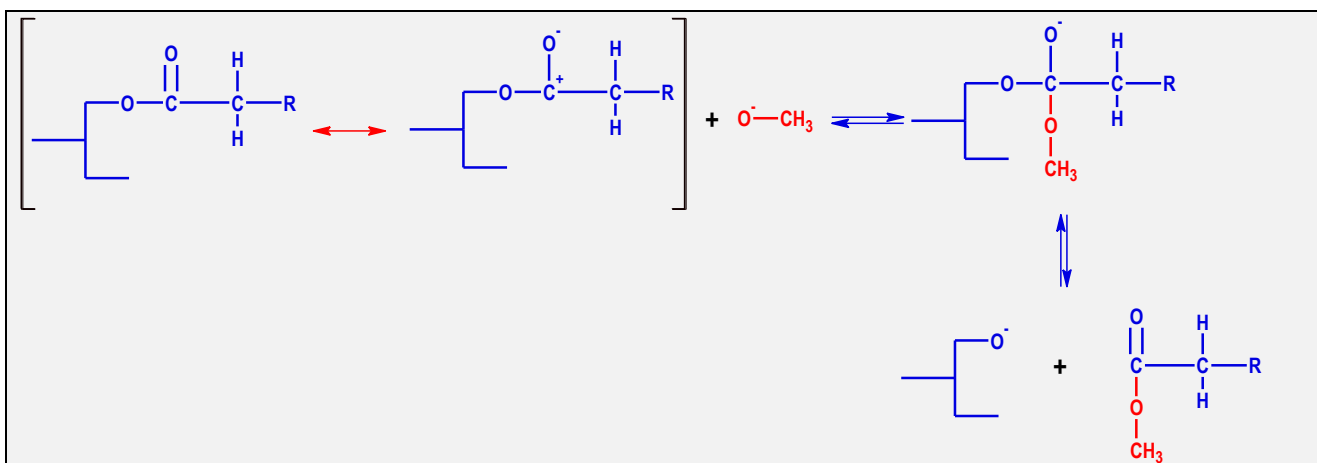
Slika 2.15. Reakcija nastajanja enola prema mehanizmu koji predlaže Dijkstra [40]

Reakcijom se oslobađa metanol i to baš kao metanol koji je dodat u reakcionu smješu, koji može da reaguje gradeći metil estar masne kiseline i gliceroleatni anjon (slika 2.16.). Ova reakcija objašnjava da interesterifikaciona reakcionna smješa sadrži količinu metil estara masne kiseline koja je ekvivalentna količini dodatog natrijum-metoksida. Ova reakcija takođe objašnjava da dalje dodavanje metanola u reakcionu smješu vodi ka stvaranju metil estara masne kiseline. Možda su neki metil estri masne kiseline takođe nastali adicijom natrijum-metoksida, što pokazuje reakcija na slici 2.17. Ova reakcija se može objasniti kao dodavanje natrijum-metanoata, što dovodi do stvaranja metil estara masne kiseline, što ne objašnjava da svi radikali

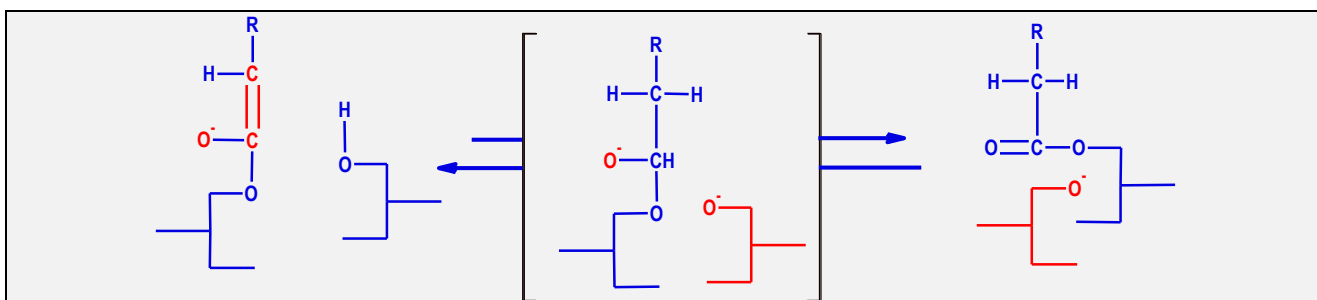
metanola uvedeni sa natrijum metanoleatom zapravo završavaju kao metil estri masnih kiselina. Ovo je važna odlika za praksu, jer će određena količina vode biti prisutna u ulju, a ona će reagovati sa natrijum-metanoatom pri čemu će nastati natrijum hidroksid i metanol; to je slobodni metanol, koji će takođe preći u metil estar masne kiseline, a za objašnjenje ovog procesa koristi se tzv. enoladni mehanizam. Kada enoladni anjon reaguje sa slobodnom hidroksilnom grupom u dijelimičnom gliceridu, to će dovesti do interesterifikacije (**slika 2.18.**)



Slika 2.16. Reakcija nastajanja metil estra masne kiseline i gliceroleata [40]

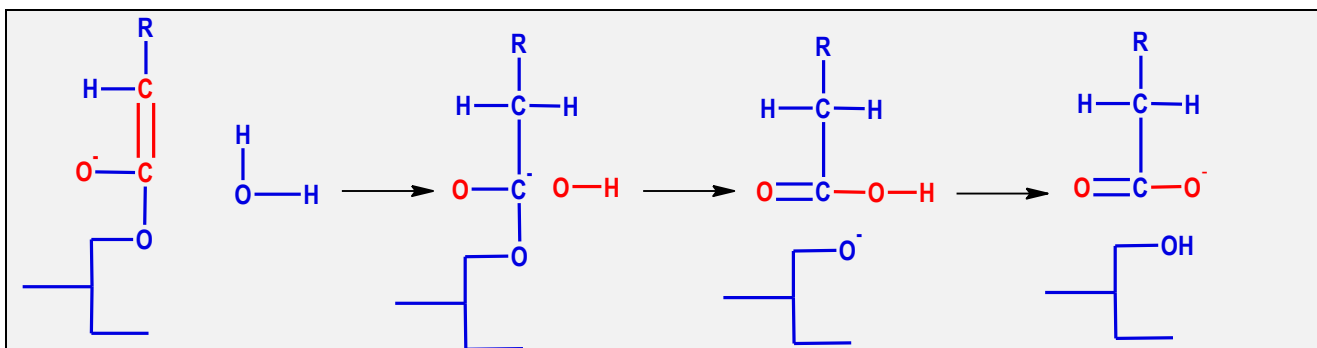


Slika 2.17. Nastajanje metil estara masnih kiselina daljim dodavanjem natrijum-metoksida [40]

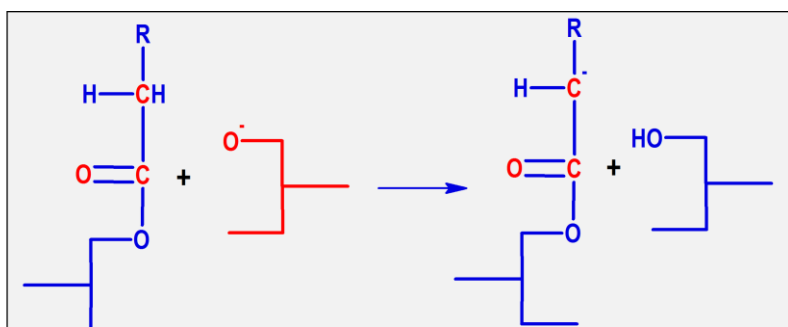


Slika 2.18. Nastajanje metil estara masnih kiselina daljim dodavanjem natrijum-metoksida [40]

Masna kiselina se veže kao enolat na ostatak glicerola na lijevoj strani i završava se vezivanjem na glicerid sa desne strane, gdje je glicerid reagovao sa enolatom pošto je imao slobodnu hidrosilnu grupu. Gore navedena reakcija ukazuje da brzina interesterifikacije glicerida ulja treba da zavisi od sadržaja slobodnih hidroksida. Bitan aspekt ovog enolalnog mehanizma, objašnjava da na deaktivaciju katalizatora utiču jednake količine slobodnih masnih kiselina ili sapuna, koji nastaju reakcijom na **slici 2.19**.



Slika 2.19. Nastajanje slobodnih masnih kiselina [40]



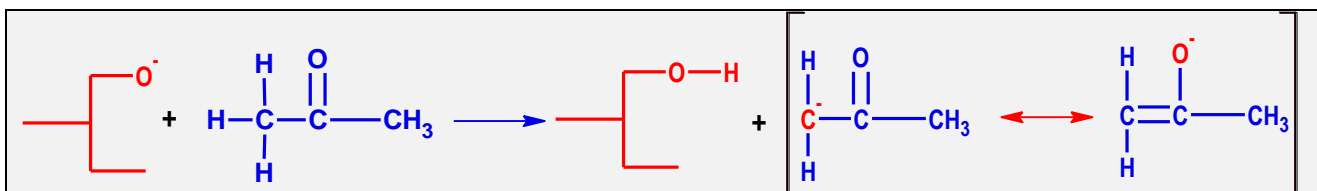
Slika 2.20. Regeneracija enolalnog anjona gliceroleatnim anjonom [40]

Ovo nastajanje sapuna ne može se objasniti gliceroleatnim mehanizmom. Prema Rozendaalu [41], natrijum-hidroksid nastaje kada gliceroleat reaguje sa vodom koja će graditi sapune sa prisutnim gliceridima. Međutim, ova reakcija je spora i ne ide do kraja, dok je primjećeno da je stvaranje sapuna kvantitativno. Njegova tvrdnja da će se katalizator deaktivirati sa kiselim vodom čime će umanjiti stvaranje sapuna/slobodnih masnih kiselina nije eksperimentalno potvrđena. U nekoliko

prethodno navedenih reakcija, reakcije izmjene estara vode ka stvaranju gliceroleatnog anjona. Enoladni mehanizam pretpostavlja da ovaj gliceroleatni anjon regeneriše enoladni anjon prema reakciji na **slici 2.20**.

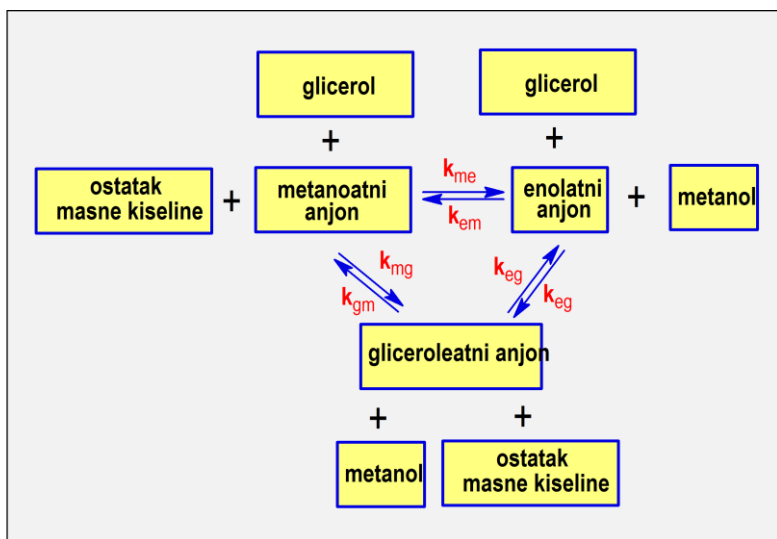
Još jedan fenomen koji nije objašnjen gliceroleatnim mehanizmom je činjenica da jedinjenja kao što je aceton ubrzavaju reakciju interesterifikacije.

Prema enolatnom mehanizmu [40], jedinjenje kao aceton može reagovati sa gliceroleatnim anjonom prema reakciji na **slici 2.21**. i gradi veoma pokretan intermedijer koji zatim reaguje sa ostatkom masne kiseline apstrahovanjem na α -vodoniku.



Slika 2.21. Enoladni mehanizam: reakcija acetona i gliceroleatnog anjona [40]

Reakcija prikazana na **slici 2.21** je eksperimentalno potvrđena [37] korišćenjem triglicerida sa radikalima masne kiseline u α -položajima od kojih su deuterizovani i interesterifikovani oni triglicidi u prisustvu acetona: u toku reakcije, aceton postaje deuterizovan²⁵.



Slika 2.22. Osnovne reakcione ravnoteže u procesu interesterifikacije [40]

U reakcijama gdje trigliceridi reaguju sa drugim trigliceridima (ili rjeđe parcijalnim gliceridima), sa alkoholima kao što je metanol gdje se tokom procesa transesterifikacije proizvodi biodizel iz trigliceridnih ulja ili sa poliolima kao što je glicerol koji se može dodavati kao takav ili nastaje kao sporedni produkt iz drugih reakcija, postoji nekoliko ravnoteža između različitih anjona. Pozicije ovih ravnoteža su određene različitim termodinamičkim osobinama ovih anjona i uvođenjem određenih reagenasa u suvišku. **Slika 2.22.** pokazuje glavne ravnotežne reakcije. Tokom reakcije transesterifikacije, u kojoj je trigliceridima omogućeno da reaguju sa metanolom i pri tome grade metil este masnih kiselina i slobodni

glicerol, nastaju velike koncentracije hidroksida. Zbog toga, koncentracija enolatnog anjona će biti mnogo niža nego tokom interesterifikacije trigliceridnih ulja gdje je koncentracija hidroksida prilično niska.

2.3. Ulja i masti kao sirovine za hemijsku preradu

Ulja i masti su najvažnije obnovljive sirovine za hemijsku industriju. Do danas, oleohemijska industrija je posebno skoncentrisana na karboksi funkcionalnost masnih kiselina ali u poslednje vrijeme, moderne sintetske metode u velikoj mjeri koriste jedinjenja masti za selektivnu funkcionalizaciju alkil lanca [42]. Ovo je važno, kako bi se uvele i više obrađivale uljarice koje sadrže masne kiseline zanimljivih i željenih osobina za hemijsku primjenu, čime bi istovremeno povećali i poljoprivredni biodiverzitet [43]. Od približno 101 milion tona masti i ulja koje su proizvedene širom svijeta 1998. godine, daleko najveći udio korišćen je u ljudskoj ishrani. Za oleohemiju je bilo dostupno 14 miliona tona. Količina proizvedenih masti i ulja kontinualno raste [44]. Sirovine za preradu masti i ulja mogu se podijeliti u tzv. oleohemijske sirovine (materije): metil este masnih kiselina, masne kiseline, glicerol, i kao hidrogenovani proizvodi metil estara masnih kiselina, masni alkoholi [45].

2.3.1. Površinski aktivne materije

Osnovni princip djelovanja površinski aktivnih materija određen je njihovom strukturom. Sa hidrofilnom glavom i hidrofobnim repom, molekule površinski aktivne materije umeću se između vode i supstanci koje nisu rastvorljive u vodi. Površinski aktivne materije se dijele na anjonske, katjonske, nejonske ili amfoterne zavisno od tipa i naelektrisanja hidrofilnih grupa. Najvažnije polje primjene površinski aktivnih materija jeste pranje i čišćenje, kao što je pranje tekstila i kozmetika [46].

²⁵ Deuterizovani aceton-((CD₃)₂CO) je oblik (izotop) acetona ((CH₃)₂CO) u kome je vodonikov atom zamijenjen deuterijumom. Deuterizovani aceton je najčešće korišćen rastvarač u NMR spektroskopiji.

Kokomonoglicerid-sulfat (CMGS) je poznat već duže vremena i korišćen je u proizvodnji nekoliko proizvoda. Međutim, uobičajene metode proizvodnje imaju brojne nedostatke, kao što su visoka cijena proizvodnje, korišćenje rastvarača ili velikih količina sekundarnih proizvoda, što za rezultat ima proizvodnju koja nije optimalna. U novije vrijeme razvijene su metode za proizvodnju CMGS-a, gdje se CMGS dobija direktno iz kokosovog ulja u dvostepenom procesu bez korišćenja rastvarača. U prvom koraku kokomonoglicerid se dobija jednostavnom transesterifikacijom kokosovog ulja sa glicerolom u molarnom odnosu 1:2.

Čist sirovi biljni materijal je preveden u CMGS reakcijom sa sumpor-trioksidom (1-8 % v/v u vazduhu ili azotu) u reaktoru sa padajućim filmom. Sirovi proizvod se neutrališe vodenim rastvorom natrijum-hidroksida. Zbog njegovih osobina u tehničkoj primjeni, CMGS je predodređen za upotrebu u kozmetičkoj industriji, za proizvodnju gelova za tuširanje, pjena ili šampona. Kombinovanje alkil poliglikozida (APG) i CMGS, u kojima SMGS djeluje kao pojačivač pjene je takođe jedan od zanimljivih postupaka za dobijanje kozmetičkih preparata [47].

Ugljenohidratne površinski aktivne materije-alkil-poliglikozidi. Razvoj površinski aktivnih materija zasnovanih na ugljenim-hidratima i uljima je rezultat proizvodnog koncepta zasnovanog na velikoj primjeni obnovljivih izvora. U industriji, saharoza, glukoza i sorbitol, su dostupni u velikim količinama i pristupačnim cijenama i samim tim korišćeni su kao polazna sirovina u mnogim sintezama. Selektivna funkcija saharoze i sorbitola da sa masnim kiselinama gradi tzv. amfifilne strukture²⁶ ne može biti realizovana u jednostavnim tehničkim procesima zbog polifunkcionalnosti molekule. Alkil-poliglikozidi imaju strukturu koja odgovara modelu prethodno opisane površinski aktivne materije. Hidrofobni (ili lipofilni) ugljeno-hidratni lanac nastaje od masnog alkohola (dodekanol/tetradekanol) dobijen iz ulja palminih sjemenki ili kokosovog ulja. Hidrofilni dio molekule je zasnovan na glukozu (dekstrozi) dobijenoj iz skroba. Alkil-poliglikozidi imaju dobru kompatibilnost sa očima, kožom i sluzokožom, pa čak i redukuju iritantne uticaje površinski aktivnih materija. Povrh svega alkil-poliglikozidi su biorazgradivi i u aerobnim i u anaerobnim uslovima [48].

2.4.3. Biorazgradivi estri masnih kiselina kao sredstva za podmazivanje

Osim primjene kao „bio dizela“, estri masnih kiselina, koji se dobijaju iz masnih kiselina (mono-, dikiselina) i alkohola (mono-, poliola) dobijaju veći značaj kao biorazgradiva zamjena za mineralna ulja. U nekim poljima primjene kao što su ulja za motorne testere, ulja za mjenjače, hidraulična ulja i lubrikanti, ovi oleohemijski proizvodi su već dobro ustanovljeni. Aktuelna dešavanja ukazuju na primjenu prilagođenih estara masnih kiselina kao materija sa specifičnim osobinama za podmazivanje. U međuvremenu su ekološke alternative dostupne za skoro sve proizvode bazirane na mineralnom ulju. U Evropi, procjenjuje se da će dugoročni potencijal biti 10-20 % od ukupnog tržišta (500 000 – 1 000 000 tona/godišnje. 1997. godine, 40000 tona biorazgradivih lubrikanata prodato je u Njemačkoj (samo 4,5 % od ukupnog tržišta). Povećanje ovog udjela je cilj mjera koje preduzima industrija, vlada i vlasti [44, 49].

Literatura

- [1] R. A. Harvey, D. Ferrier, *Biochemistry*, 5th ed., Lippincott Williams & Wilkins, Wolters Kluwer Health, Baltimor, (2011), doi: 10.1016/037-4412(87)90018-5
- [2] D. Nelson, M. M. Cox, *Lehinger Principles of Biochemistry*, 5th ed., Palgrave Macmillan, (2008), doi: 10.1002/bmb.2005.494033010419
- [3] K. Athenstaedt, G. Daum, *The life cycle of neutral lipids: synthesis, storage and degradation*, Cellular and Molecular Life Sciences, 63(12), (2006), pp. 1355-1369, doi: 10.1007/s00018-006-6016-8

²⁶ Amfifilnost (grč: *αμφις-oba* i *φιλια-ljubav, prijateljstvo*) je pojam koji opisuje hemijsko jedinjenje koje ispoljava i hidrofилne (rastvorljiv u vodi, polarnim rastvaračima) i lipofilne (rastvorljiv u mastima, nepolarnim sredinama) osobine. Najpoznatije supstance sa izraženom osobinom amfifilnosti su: sapuni, deterdženti i lipoproteini.

- [4] A. Bartelt, M. Merkel, J. Heeren, *A new, powerful player in lipoprotein metabolism: brown adipose tissue*, *Journal of Molecular Medicine*, 90 (8), (2012), pp. 887-893, doi: 10.1007/s00109-012-0858-3
- [5] P. D. Bates, J. Browse, *The significance of different diacylglycerol synthesis pathways on plant oil composition and bioengineering*, *Frontiers in Plant Science*, 147 (3), (2012), doi: 10.3389/fpls.2012.00147
- [6] P. H. Groggins, *Unit processes in organic synthesis, 5th ed.*, McGraw-Hill book company, Inc., (1958), doi: 10.1021/ed012p348.3
- [7] H. H. Mueller, E. K. Holt, *Changes in composition of the fatty phase during the Twitchell splitting of coconut oil*, *Journal of American Oil Chemists Society*, 25(9), (1948), pp. 305-307, doi: 10.1007/BF02637459
- [8] L. Lascaray, *Mechanism of fat splitting*, *Industrial & Engineering Chemistry*, 41(4), (1949), pp. 786-790, doi: 10.1021/ie50472a025
- [9] J. K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Hydrolysis of vegetable oils and fatty acids over solid acid catalysts*, *Applied Catalysts A: General*, 391(1-2), (2011), pp. 427-435, doi: 10.1016/j.apcata.2010.03.047
- [10] G. C. Diaz, N. De la C. Om Topanes, L. Diogenes, T. Camara, D. A.G. Aranda, *Glyceol conversion in the experimental study of catalytic hydrolysis of triglycerides for fatty acids production using Ni or Pd on Al₂O₃ or SiO₂*, *Renewable Energy*, 64, (2014), pp. 113-122, doi: 10.1016/j.renewe.11.006
- [11] E. C. Da Silva, P. R. Mendes, Y. C. Brito, M. R. Meneghetti, Sm. M. P. Meneghetti, *Hydrolysis of triacylglycerides in the presence of tin (IV) catalysts*, *Catalysis Communications*, 78, (2016), pp. 7-10, doi: 10.1016/j.catcom.2016.01.032
- [12] R. D. Micic, M. D. Tomic, F. E. Kiss, E. B. Nikolic-Djoric, M. Dj. Simikic, *Optimization of hydrolysis in subcritical water as a pretreatment step for biodiesel production by esterification in supercritical methanol*, *The Journal of Supercritical Fluids*, 103, (2015), pp. 90-100, doi: 10.1016/j.supflu.2015.04.026
- [13] A. L. Milliren, J. C. Wissinger, V. Gottumukala, C. S. Schall, *Kinetics of soybean oil hydrolysis in subcritical water*, *Fuel*, 108, (2013), pp. 277-281, doi: 10.1016/j.fuel.2012.12.068
- [14] M. D. Guillen, N. Cabo, *Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils*, *Food Chemistry*, 77(4), (2002), pp. 503-510, doi: 10.1016/S0308-8146(01)00371-5
- [15] E. Choe, D. B. Min, *Mechanisms and factors for edible oil oxidation*, *Coprehensive reviews in food science and food safety*, 5, (2006), pp. 169-186, doi: 10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x
- [16] D. B. Min, G. D. Bardley, *Fats and oils: flavors*, *Wiley encyclopedia of food science and technology 2nd ed.*, John Wiley & Sons, New York, (1992), doi: 10.1002/food.19970410625
- [17] I. Aidos, S. Lourencio, A. Van Der Padt, J. B. Luten, R. M. Boom, *Stability of crude herring oil produced from fresh byproducts: Influence of temperature during storage*, *Journal of Food Science*, 67(9), (2002), pp. 3314-3320, doi: 10.1111/j.1365-2621.2002.tb09585.x
- [18] J. Velsaco, M. L. Andersen, L. H. Skibsted, *Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry*, *Food Chemistry*, 85 (4), (2004), pp. 623-632, doi: 10.1016/j.foodchem.2003.07.020
- [19] D. B. Min, A. L. Callison, H. O. Lee, *Singlet oxygen oxidation for 2-pentylfuran and 2-pentenylfuran formation in soybean oil*, *Journal of Food Science*, 68 (4), (2003), pp. 1175-1178, doi: 10.1111/j.1365-2621.2003.tb09620.x
- [20] T. D. Parker, D. A. Adams, K. Zhou, M. Harris, L. Yu, *Fatty acid composition and oxidative stability of cold pressed edible seed oils*, *Journal of Food Science*, 68 (4), (2003), pp. 1240-1243, doi: 10.1111/j.1365-2621.2003.tb09632.x
- [21] Q. Liu, S. Singh, A. Green, *High Oleic and high stearic cottonseed oils: Nutritionally improved cooking oils developed by using gene silencing*, *Journal of American College of Nutrition*, 21 (3), (2002), pp. 205-211, doi: 10.1080/07315724.2002.10719267
- [22] M. Y. Yung, S. H. Yoon, D. B. Min, *Effects of processing steps on the contents of minor compounds and oxidation of soybean oil*, *Journal of American Oil Chemists Society*, 66 (1), (1989), pp. 118-120, doi: 10.1007/BF02661798
- [23] T. D. Crowe, P. J. White, *Oxidative stability of walnut oils extracted with supercritical carbon-dioxide*, *Journal of American Oil Chemists Society*, 80 (6), (2003), pp. 575-578, doi: 10.1007/s11746-003-0740-y
- [24] F. Shahidi, S. A. Spruvey, *Oxidative stability of fresh and heat-processed dark and light muscles og mackerel (*Scomber scombrus*)*, *Journal of Food Lipids*, 3 (1), (1996), doi: 10.1111/j.1745-4522.1996.tb00051.x
- [25] J. Velsaco, C. Dobarganes, *Oxidative stability of virgin olive oil*, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104 (9-10), (2002), doi: 10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<661::AID-EJLT661>3.0.CO;2-D
- [26] D. B. Min, J. M. Boff, *Chemistry and reaction of singlet oxygen oxidation in foods*, *Coprehensive reviews in food science and food safety*, 1 (2), (2002), doi: 10.1111/j.1541-4337.2002.tb00007.x

- [27] K. Anderson, H. Lingnert, *Influence of oxygen and copper concentration on lipid oxidation in rapeseed oil*, Journal of American Oil Chemists Society, 75 (8), (1998), pp. 1041-1046, doi: 10.1007/s11746-998-0284-4
- [28] D. Min, J. Wen, *Effects of dissolved free oxygen on the volatile compounds of oil*, Journal of Food Science, 48 (5), (1983), pp. 1429-1430, doi: 10.1111/j.1365-2621.1983.tb03508.x
- [29] M. Grossi, G. Di Lecce, M. Arru, T. G. Toschi, B. Ricco, *An opto-electronic system in-situ determination of peroxide value and total phenol content in olive oil*, Journal of Food Engineering, 146, (2015), pp. 1-7, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2014.08.015
- [30] G. Marquez-Ruiz, M. Tasioula-Margari, M. C. Dobarganes, *Quantitation and distribution of altered fatty acids in frying fats*, Journal of American Oil Chemists Society, 72 (10), pp. 1171-1176, doi: 10.1007/BF02540984
- [31] K. Figge, *Dimetric fatty acid [$1-^{14}C$] methyl esters. I. Mechanisms and products of thermal and oxidative-thermal reactions of unsaturated fatty acid esters-literature review*, Chemistry and Physics Lipid, 6 (2), (1971), pp. 159-177, doi: 10.1016/0009-3084(71)90040-5
- [32] E. Choe, D. B. Min, *Chemistry of deep-fat frying oils*, Journal of Food Science, 72 (5), (2007), pp. 77-86, doi: 10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x
- [33] M. Ionescu, Z.S. Petrović, *Polymerization of soybean oil with superacids-Soybean application and technology*, InTech, Shanghai, (2011), doi: 10.5772/621
- [34] B. De Pascual-Teresa, K. N. Houk, *The ionic Diels-Alder reaction of allyl cation and butadiene: Theoretical investigation of the mechanism*, Tetrahedron Letters, 37 (11), (1996), pp. 1759-1762, doi: 10.1016/0040-4039(96)00170-0
- [35] O. Türünc, M. A. R. Meier, *The thiol-ene (click) reaction of synthesis of plant oil derived polymers*, European Journal of Lipid Science and Technology, 115 (1), (2013), pp. 41-54, doi: 10.1002/ejlt.201200148
- [36] J. Fischer, F. Schauer, H. J. Heipieper, *The trans/cis ratio of unsaturated fatty acids is not applicable as biomarker for environmental stress in case of long-term contaminated habitats*, Journal of Applied Microbiology and Biotechnology, 87 (1), (2010), pp. 365-371, doi: 10.1007/s00253-010-2544-0
- [37] A. J. Dijkstra, E. R. Töke, P. Kolonits, K. Resceg, K. Kövari, *The base-catalyzed, low temperature interesterification mechanism revisited*, European Journal of Lipid Science and Technology, 107 (12), (2005), pp. 912-921, doi: 10.1002/ejlt.200501199
- [38] J. Baltés, *Reaktionmechanismus und Kinetik dre Umesterung von Fetten: Mitteilung über Umsterungsreaktionen*, Molecular Nutrition and Food Research, 4 (1), (1960), pp. 1-16, doi: 10.1002/food.19600040102
- [39] L. Liu, *How is chemical interesterification initiated: Nucleophilic substitution or α -proton abstraction?*, Journal of American Oil Chemists Society, 81 (4), (2004), pp. 331-337, doi: 10.1007/s11746-004-0903-x
- [40] A. J. Dijkstra, *Revisiting the mechanisms of low-temperature, base-catalysed ester interchange reactions*, Oilseeds & fats Crops and Lipids, 15 (3), (2008), pp. 208-212, doi: 10.1051/ocl.2008.0200
- [41] A. Rozendaal, *Interesterification of oils and fats. Edible fats and oils processing: Basic principles and modern practices*, World Conference Proceedings edited by D. R. Erickson, American Oil Chemists Society, Champaign, (1990), pp. 152-157
- [42] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. O. Metzger, M. R. gen. Klaas, H. J. Schäfer, M. Schneider, *New synthesis with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry*, Angewandte Chemie International Edition, 39 (13), (2000), pp. 2206-2224, doi: 10.1002/1521-3773(20000703)39:133.0.CO;2-P
- [43] U. Biermann, U. Bronscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Oils and fats renewable raw materials in chemistry*, Angewandte Chemie International Edition, 50 (17), (2011), pp. 3854-3871, doi: 10.1002/anie.201002767
- [44] K. Hill, *Fats and oils as oleochemical raw materials*, Pure and Applied Chemistry, 72 (7), (2000), pp. 1255-1264, doi: 10.1351/pac200072071255
- [45] H. Braumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobelein, J. Falbe, *Natural fats and oils-renewable raw materials for the chemical industry*, Angewandte Chemie International Edition, 27 (1), (1988), pp. 41-62, doi: 10.1002/anie.198800411
- [46] J. Falbe, *Surfactants in consumer products: theory, technology, applications*, Springer, Heidelberg, (1987), doi: 10.1007/978-3-642-71545-7
- [47] S. Rabello, A. K. Asok, S. Mundayoor, M. S. Jisha, *Surfactants: Chemistry, toxicity and remediation, Pollutant diseases, remediation and recycling*, Environmental Chemistry for a sustainable world, 4, (2013), pp. 277-320, doi: 10.1007/978-3-319-02387-8_5
- [48] K. Hill, W. Von. Rybinski, G. Stoll, *Alkyl polyglycosides: Technology, properties and applications*, VCH Verlag GmbH, (1997), pp. 9-21, doi: 10.1002/9783527614691

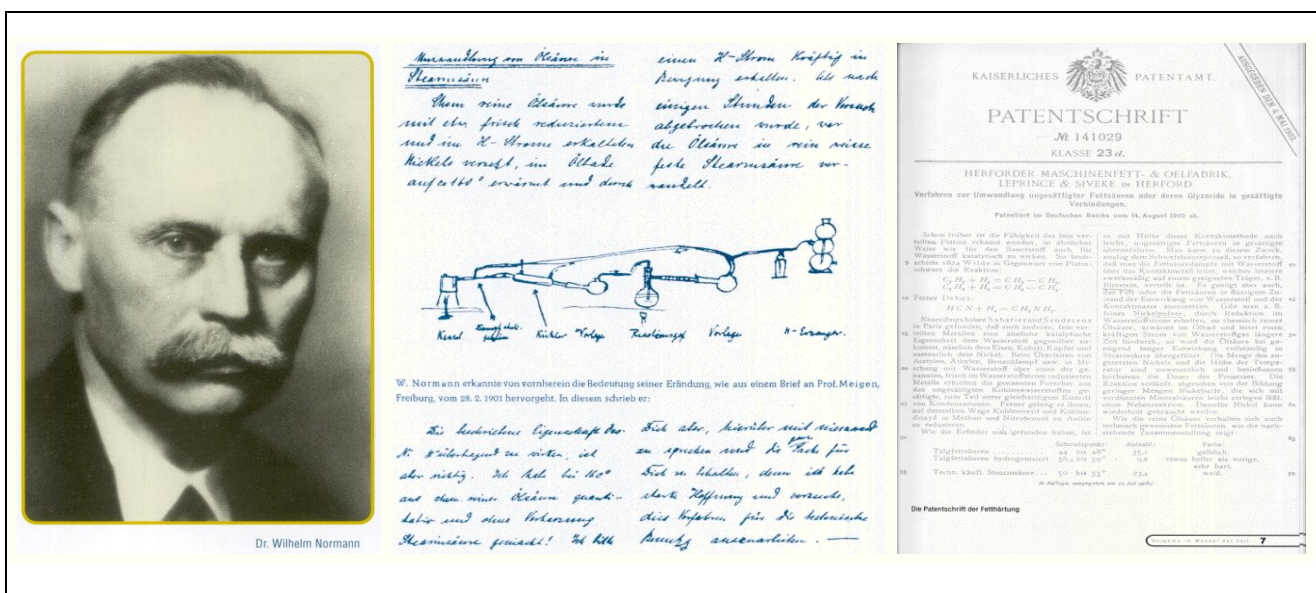
- [49] K. Hill, *Industrial development and application of biobased oleochemicals*, Pure and Applied Chemistry, 79 (11), (2007), pp. 1999-2011, doi: 10.1351/pac200779111999

3. HIDROGENOVANJE BILJNIH ULJA

3.1. Istorijat

Iako su reakcije koje su uključivale katalitičko hidrogenovanje organskih supstanci bile poznate još od davne 1897. godine, svojstvo dispergovanog nikla da katalizuje adiciju vodonika na dvostrukim vezama ugljovodonika otkrio je francuski hemičar Sabatier²⁷ već 1903. godine. Ovim otkrićem omogućena je konverzija nezasićenih ugljovodonika, u parnoj fazi, njihovom reakcijom sa vodonikom preko metalnog nikla kao katalizatora.

Uskoro posle toga, njemački hemičar W. Normann (**slika 3.1**) je pokazao da katalitički metod može biti korišćen i za konverziju nezasićenih masnih kiselina i acilglicerola i njihovo prevođenje iz tečnog stanja u polučvrsto zasićeno stanje. Kada se fini prah nikla, dobijen redukcijom gasovitog vodonika, dodaje hemijski čistoj i zagrijanoj oleinskoj kiselini, a posle toga propusti vodonik, dolazi do potpune konverzije oleinske kiseline u zasićenu stearinsku kiselinu



Slika 3.1. Laboratorijska aparatura i patent (№ 141029, 1902. godine) njemačkog hemičara Dr Wilhelm Normann-a [1a]

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

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

²⁷ Paul Sabatier - otkrio katalitička svojstva nikla u organskim reakcijama; dobitnik Nobelove nagrade za hemiju 1902. godine; Sabatier i Senderens su prvi dobili cikloheksanol katalitičkom hidrogenizacijom fenola koristeći nikl katalizator (1903. godine).

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

Na žalost, *trans* masne kiseline²⁸, proizvodi koji se neizbježno stvaraju u procesu hidrogenovanja uporednim odigravanjem reakcija izomerizacije²⁹, sa negativnom predstavom o njihovom biohemijskom ponašanju u metabolizmu čovjeka, ozbiljno su pokobile prvobitnu pozitivnu predstavu o korišćenju hidrogenovanih ulja i masti u ljudskoj ishrani [1a].

3.2. Teorija hidrogenovanja

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

U hemijskom pogledu jednostavna bimolekulska reakcija:



koja se odigrava u prisustvu katalizatora predstavlja direktnu adiciju vodonika na dvostruke veze u lancu nezasićene masne kiseline. Fizički je teško izvodljiva budući da su tri komponente u tečnom (TAG), gasovitom (H₂) i čvrstom (katalizator) agregatnom stanju.

Preuslov ostvarivog akta hidrogenovanja molekula triacilglicerola u heterogenom katalitičkom sistemu je prisustvo vodonika na površini katalizatora, što podrazumijeva njegovo prethodno rastvaranje u masi ulja i transport do površine katalizatora. Rastvorljivost vodonika i brzina njegovog transporta će biti funkcija fizičkih parametara: temperature, pritiska, načina unošenja H₂ u ulje i brzine miješanja. U polušaržnim reaktorima koji se koriste u laboratorijskoj praksi, izabrani set radnih parametara ostvaruje određenu, stalnu rastvorljivost vodonika u sistemima definisanog sastava biljnog ulja.

Hidrogenovanje nezasićenih masnih kiselina u molekulima TAG može biti: (a) selektivno i (b) neselektivno. Postupak selektivnog hidrogenovanja biljnih ulja izvodi se postepenim zasićivanjem masnih kiselina sa većim brojem dvostrukih veza u mononezasićene masne kiseline³⁰. Kada su sve polinezasićene masne kiseline prevedene u mononezasićene masne kiseline, ukoliko se proces ne prekine, hidrogenovanje se nastavlja do potpunog zasićivanja –C=C– veza. Selektivnim hidrogenovanjem ide se u pravcu što je moguće manjeg prevođenja tečne - oleinske kiseline (O) u čvrstu - stearinsku kiselinu (S).

Nedostatak selektivnog hidrogenovanja biljnih ulja je taj što stvara veću količinu *trans* masnih kiselina. Ulje dobijeno selektivnom hidrogenacijom ima veći sadržaj čvrstih masti i niži jodni broj (IV).

Neselektivnim hidrogenovanjem biljnih ulja postiže se ravnomjerno zasićivanje dvostrukih veza kako PUFA, tako i MUFA. U procesu neselektivne hidrogenizacije nastaju proizvodi sa manjom količinom *trans* izomera ali i manjom otpornošću na oksidativna dejstva u odnosu na postupak selektivnog hidrogenovanja [1a].

²⁸ Termin *trans* masne kiseline se u literaturi najčešće obilježava u skraćenoj formi TFA (engl. *Trans Fatty Acid*). U starijoj literaturi i u industrijskom načinu izražavanja koristi se termin "izo-oleinske kiseline" za geometrijske i pozicione izomere prirodnih *cis* oblika nezasićenih masnih kiselina koji se javljaju kao produkti hidrogenovanja zajedno sa zasićenim masnim kiselinama, a sadrže uglavnom *trans* izomere oleinske i linolne kiseline.

²⁹ Reakciju izomerizacije olefina prvi je opisao G.H. Twigg [1b]. Autor je pokazao da za vrijeme hidrogenovanja butena-1, istovremeno sa reakcijom hidrogenovanja dolazi do reakcije izomerizacije: buten-1 → buten-2. Kinetika migracije dvostruke veze i hidrogenovanja na 65°C bila je identična, i u oba slučaja proporcionalna kvadratnim korijenima parcijalnih pritisaka butena i vodonika.

³⁰ U inostranoj literaturi skraćenica MUFA (engl. *Mono Unsaturated Fatty Acids*) često se koristi umjesto punog naziva kada se govori o mononezasićenim m.k.; polinezasićene m.k. se obilježavaju oznakom PUFA (engl. *Poly Unsaturated Fatty Acids*).

Na osnovu sadašnjih tehnoloških mogućnosti hidrogenovanjem se mogu mijenjati karakteristike biljnih ulja u veoma širokom dijapazonu. Veliki dio tehnologije hidrogenovanja je pod kontrolom uslova hidrogenovanja da bi se dobila dobra ravnoteža između zasićenih - stearinskih i *trans* oblika masnih kiselina. (tabela 3.1.).

Margarinske masti moraju biti čvrste na niskim temperaturama, ali isto tako moraju da budu oslobođene od TAG visokog temperaturnog profila. U prošlosti za njihovu proizvodnju bilo je važno smanjiti nastajanje zasićenih masnih kiselina i favorizovati stvaranje *trans* izomera niskog temperaturnog profila. Ovo je zahtijevalo selektivni katalizator koji je dirigovao reakciju u pravcu obrazovanja manjih količina zasićenih masnih kiselina na zahtijevanom nivou TFA. Hidrogenovanje margarinskih ulja je vrlo osjetljiv proces³¹ koji zahtijeva selektivne uslove³² iako su svojstva koja se zahtijevaju kod gotovog proizvoda vrlo različita (tabela 3.2.).

Tabela 3.1. Karakteristike hidrogenovanog sojinog ulja i hidrogenovanih proizvoda biljnih ulja [3]

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

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

Za stabilnost hidrogenovanih ulja poželjna je visoka selektivnost polinezasićenih masnih kiselina koja podrazumjeva bržu konverziju linolne (L) u oleinsku kiselinu (O) u odnosu na konverziju oleinske u stearinsku kiselinu. Istovremeno se teži za smanjivanjem sadržaja *trans* izomera masnih kiselina u hidrogenizovanim uljima jer njihovo stvaranje u većem obimu daje proizvod loše plastičnosti, uzrokovan dijelom i smanjivanjem granice do koje se hidrogenovanje može odigrati. Hidrogenovanje se vrši tako da se postigne najniži IV i najveća stabilnost uz odgovarajuću konzistenciju hidrogenovanih ulja. Pogodna konzistencija u intervalu temperature 21,1-26,7°C zadovoljavajuće čvrstoće na višim i nižim temperaturama može se postići u području jednog broja 75-80 kod proizvoda za najširu upotrebu, a za proizvode kod kojih je stabilnost važnija od plastičnosti u širem području jednog broja (65 < IV < 75, šorteninzi za kolače i prelive).

Tabela 3.2. Osnovne kompozicije za pripremanje margarina^a [4]

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

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

³¹ U proizvodnji margarina koristi se rafinirano, bijeljeno i deodorizovano biljno ulje.

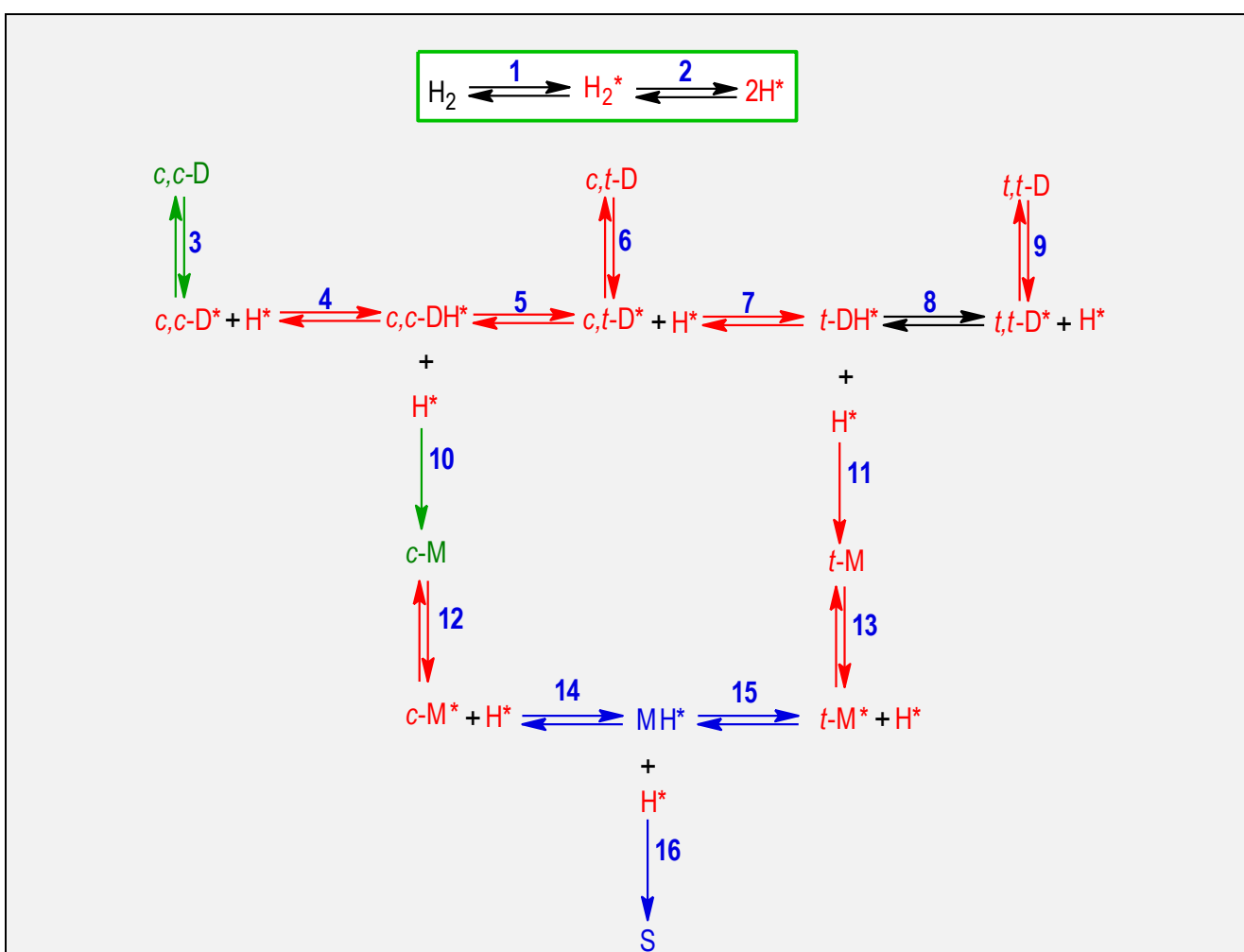
³² Selektivni uslovi: selektivni katalizator; visoka temperatura; nizak pritisak gasovitog vodonika; mala brzina miješanja u reaktorima sa suspenzijom.

³³ SFC-solid fat content

3.3. Mehanizam procesa hidrogenovanja

Svako razmatranje mehanizma hidrogenovanja ulja započinje pretpostavkom da se vodonik već nalazi na površini katalizatora. Ovo podrazumjeva i da su sva difuziona ograničenja, koja su funkcija morfologije i teksture katalizatora, već prevaziđena. U realnim sistemima posebno u slučaju triacilglicerola to nije uvijek slučaj [5, 6], pa zajedno sa brojem aktivnih centara, morfologija i tekstura katalizatora imaju uticaj na njegova svojstva [7].

Mehanizam hidrogenovanja benzena predložen od strane Horiuti i Polanija³⁴ dokazan je i kod hidrogenovanja slobodnih masnih kiselina (kao i kod velikog broja svih jedinjenja sa jednom ili više dvostrukih veza) [8, 9]. Šema mehanizma i objašnjenja koja prate mehanizam preuzeta su iz rada A. Dijekstre [10]. Prema ovom mehanizmu, molekularni vodonik se najprije adsorbuje na površini metalnog nikla (reakcija 1 na slici 3.2., gdje su adsorbovane vrste označene zvjezdicom (*)), a zatim disosuje na dva vodonikova atoma, svaki vezan za pojedinačni atom nikla (reakcija 2).



Slika 3.2. Horiuti-Polanyi mehanizam hidrogenovanja nezasićenih masnih kiselina [10]

³⁴ Mihael Polanji (mađ. *Michael Polanyi*) bio je mađarsko-britanski naučnik, koji je dao veliki doprinos razvoju fizičke hemije, ekonomije i filozofije. Oblasti interesovanja ovog naučnika su bile: hemijska kinetika, x-ray difrakcija i adsorpcija gasova na čvrste površine.

Obje reakcije su brze i povratne, a njihov sveukupni doprinos rezultira određenim stepenom pokrivenosti aktivnih centara Ni na površini katalizatora. Masne kiseline se takođe adsorbuju na niklovu površinu njihovom dvostrukom vezom ili vezama, a u prvom koraku, vodonikov atom se dodaje na ovu vezu gradeći poluhidrogenovan intermedijer. Ako se drugi vodonikov atom doda na ovaj intermedijer, dvostruka veza biva zasićena ali kako je prvo dodavanje vodonika povratan proces, intermedijer može takođe disosovati. Reakciona šema na **slici 3.2.** pokazuje kako se dieni (D u kraćem obliku) hidrogenuju, gradeći monoene (M) i konačno zasićenu masnu kiselinu (S). Tako linolna kiselina (9c, 12c-oktadekadienska kiselina, c,c-D) je reverzibilno adsorbovana u reakciji 3, a vodonikov atom H* se dodaje na adsorbovanu linolnu kiselinu (c,c-D*) gradeći poluhidrogenovan intermedijer (c-DH*). Ovaj intermedijer je adsorbovan kako je prikazano zvjezdicom (*) ali ima samo jednu preostalu vezu koja je zadržala cis-konfiguraciju. Ovaj poluhidrogenovani intermedijer može da reaguje na jedan od nekoliko načina. Može reagovati ireverzibilno sa vodonikovim atomom (H*) u reakciji 10 ili može disosovati. Principijelno, proces hidrogenovanja ovde može da se zaustavi u slučaju kada bi polazni molekul c,c-D bila isključivo linolna kiselina, a izlazni proizvod ovakvog hidrogenovanja oleinska kiselina.

Vodonikov atom osobođen disocijacijom može biti isti kao i onaj koji se vezuje, kako je prikazano reakcijom -4 (minus označava povratnu reakciju), to može biti i različit atom na istom ugljenikovom atomu ili može biti vodonikov atom osobođen sa različitog ugljenikog atoma. Prema tome, masna kiselina koja nastaje ovom disocijacijom može biti podvrgnuta geometrijskoj izomerizaciji tako da prvobitna cis-konfiguracija dvostruke veze bude zamjenjena trans-konfiguracijom, što je prikazano reakcijom 5. Masna kiselina takođe podliježe pozicionoj izomerizaciji, što znači da je dvostruka veza prešla jednu poziciju duž lanca masne kiseline; ovaj tip izomerizacije nije prikazan na **slici 3.2.** U metilenski isprekidanim polinezasićenim masnim kiselinama, ovo može dovesti do stvaranja konjugovanih dvostrukih veza. Zbog toga što dvostruka veza nije duže prisutna u poluhidrogenovanom intermedijeru, ovaj intermedijer se može rotirati oko dvostruke veze i na ovaj način graditi i geometrijski i pozicioni izomer.

Kada se poluhidrogenovani intermedijer zasiti reagujući sa drugim vodonikovim atomom, oslobađa se toplota, jer je proces hidrogenovanja izrazito egzoterman. Zbog toga, reakcioni proizvod je tako „vreo“ da trenutno napušta katalitičku površinu. Dijeljenjem kinetičke energije sa okruženjem, proizvod se hladi, tako da može biti readsorbovan na preostaloj dvostrukoj vezi (c-M*). Ovaj monoen može reagovati sa adsorbovanim vodonikom gradeći poluhidrogenovan monoen (MH*) koji može reagovati na nekoliko načina, jedan od njih (reakcija 16) vodi ka stvaranju stearinske kiseline.

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

Mogući dalji put neostvarenog hidrogenovanja vodi ne preko napuštanja površine, već kroz novo vezivanje H* sa površine (reakcija 7), pri čemu nastaje novi poluhidrogenovani intermedijer t-DH*. On putem neostvarenog hidrogenovanja (reakcija -8) može da oslobodi vodonik, koji se nije prethodno vezao, sa površine katalizatora pri čemu će doći do nove izomerizacije i nastaće t,t-D*. Ovaj vezani molekul može da napusti površinu katalizatora (reakcija -9), što će povećati udio novih vrsta u nehidrogenovanim masnim kiselinama.

Jednom nastali poluhidrogenovani intermedijer t-DH* može poći i novim putem ostvarenog hidrogenovanja (reakcija 11), vezivanjem još jednog vodonika H*. Rezultat će biti hidrogenovani trans monoen t-M koji je kao i monoen c-M sintetisan prethodno u reakciji 10.

Konačno, ako se t-M iz bilo kog razloga ponovo nađe na površini katalizatora i postane t-M* (reakcija 13) on može da veže dostupni H* i postane t-MH* (reakcija 15) i vezivanjem još jednog H* da postane zasićena kiselina (reakcija 16) [10].

Ako znamo da su sve reakcije koje se tiču oslobađanja vodonika sa intermedijerima potencijalni izvor novih vrsta, postaje jasno zašto u slučaju hidrogenovanja nastaje tako mnogo različitih proizvoda. Sve reakcije

oslobađanja vodonika iz poluhidrogenovanih intermedijera, ostvaruju se kao posledica činjenice da vodonika nema dovoljno na površini ili da je veza kiseline sa površinom slaba.

Iako prilično sveobuhvatan, Horiuti-Polanyi mehanizam je veoma komplikovan za praktičnu analizu svojstava katalizatora. Zato se u literaturi mnogo češće sreću različiti redukovani modeli koji pretpostavljaju postojanje dominantnih reakcionih puteva i samim tim služe za izračunavanje odgovarajućih konstanti brzina izabranih reakcija [11-14].

3.4. Kinetika reakcije hidrogenovanja

Mehanizam koji je opisan u **Poglavlju 3.3.** pokazuje koje su reakcije moguće. Kinetikom procesa se utvrđuje, koji proces se zaista odvija. Na osnovu toga, kinetika procesa hidrogenovanja upravlja osobinama proizvoda hidrogenovanja i kontrolišući ove osobine mijenja kinetiku procesa.

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

3.4.1. Osnovne kinetičke jednačine

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

$$r = kC_A\theta_B = \frac{kK_{eqB}C_A C_B}{1 + K_{eqA}C_A + K_{eqB}C_B} \quad (3.1.)$$

Langmuir-Hinshelwood mehanizam-LH (**slika 3.3.**) razmatra površinske reakcije preko teorije aktivnih centara³⁵ uzimajući u obzir: (1) adsorpciju oba reaktanta na površini, (2) disocijaciju molekula na površini, (3) reakciju između adsorbovanih molekula i (4) desorpciju proizvoda sa površine. Mehanizam LH polazi od pretpostavke da supstrat i vodonik reaguju u adsorbovanom stanju na površini katalizatora i da površinska reakcija predstavlja korak koji upravlja brzinom procesa [15-17].

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

$$r = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_{eqA}K_{eqB}C_A C_B}{(1 + K_{eqA}C_A + K_{eqB}C_B)^2} \quad (3.2.)$$

Maksimum brzine hemijske reakcije odgovara maksimalnom broju A-B parova na površini (**slika 3.3.**). Primjena Langmuir-Hinshelwood mehanizma na reakciju hidrogenovanja supstrata i vodonika na idealnoj katalitičkoj površini [18] daje opštu kinetičku jednačinu oblika³⁶:

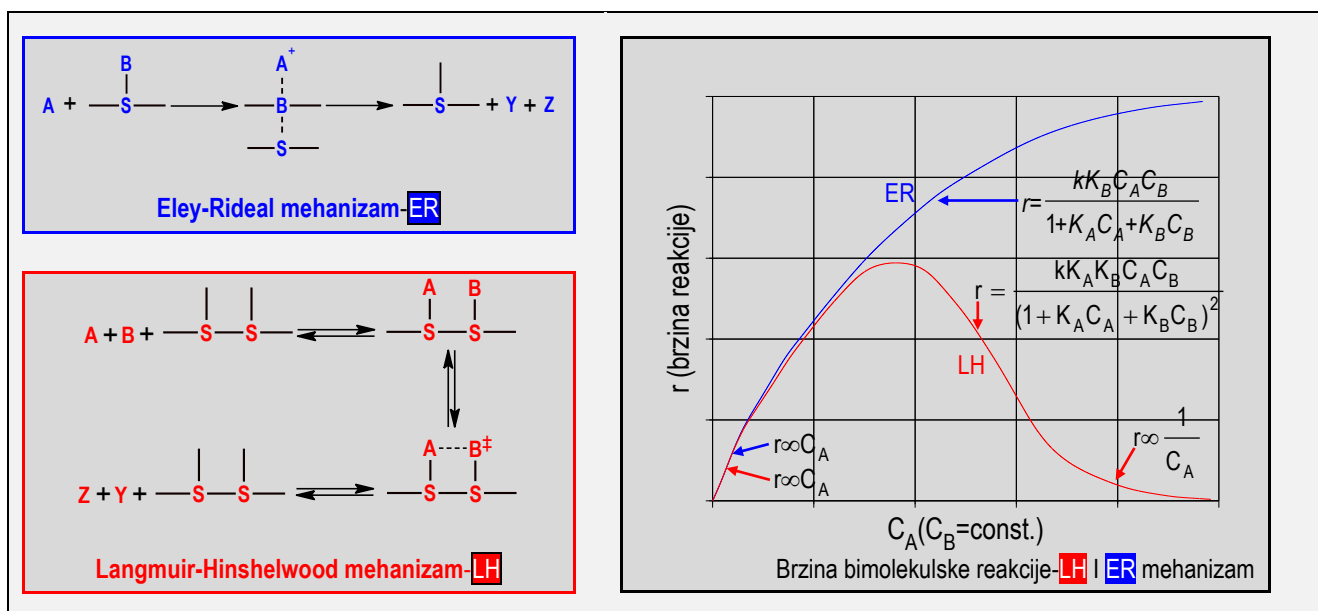
³⁵ Stvarna vrijednost teorije aktivnih centara je što daje kvalitativna predviđanja za svaki od zamišljenih uzastopnih koraka površinske reakcije (adsorpcija → hemijska reakcija → desorpcija).

³⁶ Preuređivanjem jedn. 3.3 (eliminisanjem odgovarajućih konstanti iz imenioca) može se dobiti jednačina za brzinu za pretpostavljeni ER mehanizam.

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

u kojoj r označava brzinu reakcije, dok p_1 , p_{H_2} i p_2 označavaju parcijalne pritiske reaktanta, vodonika i proizvoda hidrogenovanja, dok ostali simboli označavaju konstante³⁷. Za atomski i molekularan vodonik, indeks m ima vrijednosti 0,5 i 1, a $l=2$ znači da u reakciji na površini učestvuju dvije različite hemijske vrste. Za LH mehanizam uobičajeno je $n_1=1$, i $L=0$ ili 1. Za malu pokrivenost površine $l=0$, tako da jednačina 3.3 postaje:

$$r = k p_1^{n_1} p_{H_2}^{n_2} \quad (3.4.)$$



Slika 3.3. Eley-Rideal i Langmuir-Hinshelwood kinetika na površini čvrstog katalitičkog materijala [1a]

Drugačiji stav u pogledu mehanizma procesa hidrogenovanja izneo je Balandin u svojoj multiplet teoriji [19]. Teorija pretpostavlja prosti dvostepeni mehanizam koji uključuje stvaranje i razlaganje multiplet kompleksa ali nije u potpunoj saglasnosti sa raznolikošću kinetičkih podataka koji se javljaju u reakciji. Ipak, detaljnom analizom brojnih mehanizama iz kinetičkih podataka, Balandin daje opštu teoriju (OT) [20], primenjivu na različite tipove procesa hidrogenovanja. Povezivanjem podataka za adsorpciju i desorpciju u stanju ravnoteže sa pretpostavkom sporog koraka reakcije između obrazovanog međuproizvoda - polu-hidrogenovanog intermedijera (PHI) sa vodonikom, Balandin daje opšti oblik kinetičke jednačine:

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

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

³⁷ Čest je slučaj da red reakcije koji je određen metodom početnih brzina u odnosu na svaki reaktant nije u saglasnosti sa redom reakcije dobijenim praćenjem brzine reakcije u funkciji vremena; veće smanjenje brzine reakcije u izrazima oblika $r = f(p_i)$ objašnjava se nepovratnim "trovanjem" površine katalizatora za vrijeme odigravanja reakcije.

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

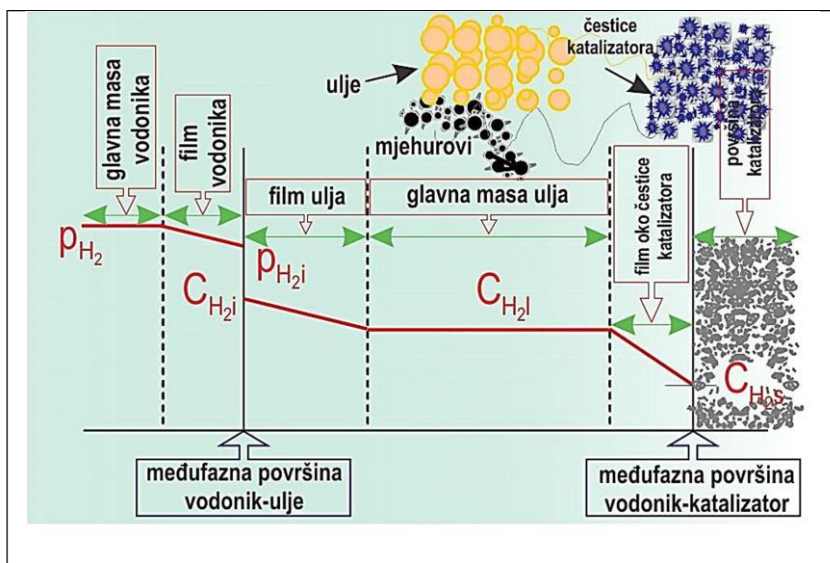
Statistička analiza Hougen-Watson-a (HW) [21], za primjer katalitičkog hidrogenovanja *iso*-oktena (kodimera), u parnoj fazi sa predloženih 18 različitih mehanizama se može prikazati jednačinom:

$$r = \frac{kK_{eqA}K_{eqAP_A}P_B}{(1 + K_{eqA}P_A + K_{eqB}P_B + K_{eqR}P_R)^2} \quad (3.6.)$$

Anand i saradnici [22] su izučavali unutrašnju kinetiku, difuzivnost i reakcione mehanizme hidroprocessa sa obnovljivim uljima. Osnovni zaključci do kojih su autori došli jesu da kinetika hidroprocessa triglicerida biljnih ulja nije difuziono ograničena, reakcija uklanjanja propana u ovom procesu je najegzotermnija (85 % od ukupno oslobođene energije), velika količina energije oslobođena tokom reakcije uklanjanja propana dovela je do najviše egzotermnosti u vrhu jedne petine (15-18 %) dijela katalizatora. U savremenoj literaturi se sreću različiti načini utvrđivanja, verifikacije i pronalaženja mehanizama i kinetike reakcija hidrogenovanja u različitim sistemima i primjenom različitih katalizatora [23-25].

3.4.2. Efekat prenosa mase

Fenomeni prenosa mase reaktanata prema površini i proizvoda hidrogenovanja sa površine katalizatora igraju važnu ulogu u ukupnoj brzini procesa s obzirom da se u poroznim česticama katalizatora reakcija odvija na međufaznoj površini tečno-čvrsto kako na spoljnoj, tako i na unutrašnjoj površini čestice. Procesi hidrogenovanja ulja koji se odigravaju na poroznim česticama katalizatora uključuju sledeće korake prenosa mase (slika 3.4.): (1) prenos vodonika iz gasa u tečno ulje u kome je slabo rastvoran; (2) prenos u ulju rastvorenog vodonika do površine katalizatora; (3) prenos nezasićenog ulja-supstrata (-CH=CH-) do površine



Slika 3.4. Otpori koji se pojavljuju u reaktoru sa suspenzijom u kome vodonik mora doći do površine katalizatora [1a]

katalizatora; (4) prenos mase reaktanata u unutrašnjost pora čestice katalizatora (5) prenos proizvoda koji su hidrogenovani (zasićeni) sa površine katalizatora u glavnu masu ulja;; i (6) prenos izomerizovanih proizvoda sa površine katalizatora u glavnu masu ulja [26].

Koraci 1-6 (1-eksterni; 2-6-interni) uključuju čistu difuziju budući da se u njima ne odvijaju hemijske transformacije. U najzastupljenijim komercijalnim procesima u kojima se koriste polušaržni reaktorski sistemi sa suspenzijom - BSR³⁸, prenos vodonika kroz tečno ulje do

³⁸ BSR (engl. Batch Slurry Reactor) - šaržni reaktor sa suspenzijom.

površine katalizatora (korak 2) predstavlja korak koji određuje brzinu procesa, dok se za korake 3 i 4 veruje da imaju značajan udeo u ukupnoj brzini procesa hidrogenovanja koja se ostvaruje u hidrogenatorima kontinualnog tipa. Za izvođenje kinetičkih eksperimenata najbolji su uslovi odigravanja procesa u odsustvu ograničenja prenosa mase, zbog problema vezanih za precizno i pouzdano određivanje parametara prenosa mase i to: koeficijenta prenosa mase k_G (gas), k_L (tečnost), k_{GL} (gas-tečnost), molekulske difuzije (D), efektivnih koeficijenta difuzije u porama (D_{e,H_2} , $D_{e,TAG}$), kao i koncentracija na međufaznim površinama i katalizatoru.

Za utvrđivanje postojanja otpora prenosa mase na raspolaganju je nekoliko različitih eksperimentalnih tehnika [27-32]. Za određivanje otpora prenosa mase u procesima parcijalnog hidrogenovanja biljnih ulja razvijeno je više metoda, a najčešće se koriste metode Satterfielda [28] i Zwicky-Guta [31].

U mnogobrojnim radovima [5, 32-38] koji proučavaju ovu problematiku je pokazano da parametri prenosa mase vodonika i biljnog supstrata jako zavise od porozne strukture katalizatora i procesnih uslova pri kojima se odigrava hidrogenovanje jestivih biljnih ulja³⁹.

3.4.3. Model reaktora sa suspenzijom (BSR)

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

A Potpuno miješanje tečnog i gasovitog reaktanta, što se može ostvariti snažnim mehaničkim miješanjem impelerima različitih konstrukcionih rešenja; temperaturni i koncentracioni gradijenti se mogu javiti samo unutar čestica katalizatora;

B Prenos mase na međufaznoj površini biljno ulje-katalizator objašnjava se dvofilmskom teorijom (Lewis-Whitmanova) i Fickovim zakonom;

C Otpor prenosu mase na spoljnoj površini čestica katalizatora je zanemarljiv;

D Otpori prenosu mase unutar pora čestica katalizatora određuju se vrijednostima koeficijenta difuzije;

E Termodinamička ravnoteža je preovlađujuća na međufaznoj površini gas - tečno;

F Potpuno odigravanje reakcije u tečnoj fazi, što podrazumijeva kompletnu ovlaženost čestica katalizatora sa kompletnim eliminisanjem mogućnosti odigravanja procesa u gasovitoj fazi;

G Kvazi-stacionarno stanje površinskih fenomena procesa (adsorpcija, površinska reakcija, desorpcija), što dozvoljava primenu Langmuir-Hinshelwoodovih jednačina za brzinu procesa;

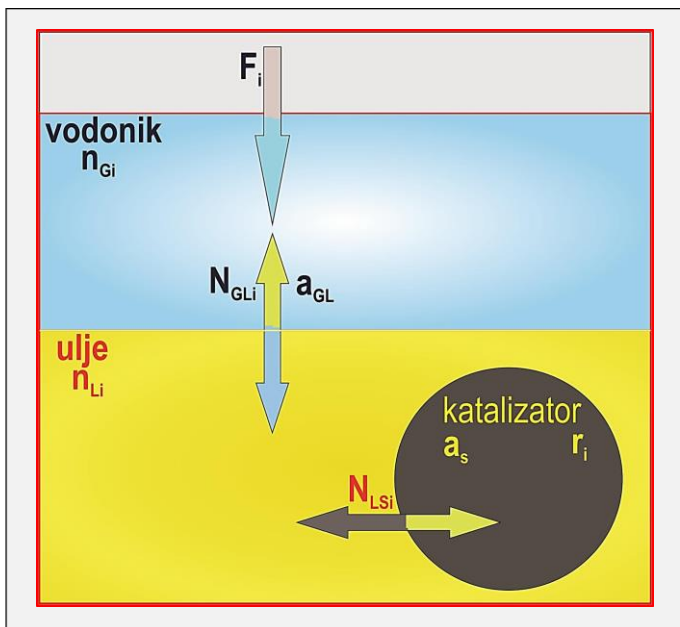
H Postojanje otpora intra-čestičnoj difuziji reaktanata i proizvoda unutar pora katalizatora;

I Model je dinamički i uzima u obzir akumulaciju materije i toplote; toplotni bilans za glavnu masu ulja, po pravilu se ne uključuje u model s obzirom da se temperature u reaktoru neprekidno zapisuju za vrijeme eksperimenta i ovi podaci direktno ugrađuju u model.

³⁹ Za $0,02 \leq p_{H_2} \leq 0,50$ MPa, Pricat 9910 ($d_p = 8,4 \mu m$): $D_{e,H_2} = (1,6 \pm 0,7) \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$ (170°C); hidrogenizacija TAG: $100 \leq T \leq 170^\circ C$ i

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

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



Slika 3.5. Šematski prikaz BS reaktora i procesa prenosa mase [39]

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

(1) tečna faza:

$$\frac{dn_{Li}}{dt} = N_{GLi}A - N_{LSi}A_P \quad 3.7.$$

u kojoj su: $\frac{dn_{Li}}{dt}$ - brzina akumulacije komponente

"i" u tečnoj fazi u elementu zapremine; N_{GLi} i N_{LSi} fluksevi komponente "i" iz gasovite u tečnu fazu i iz tečne faze prema čvrstoj površini katalizatora; A i A_P raspoložive površine za prenos mase;

(2) gasovita faza:

$$\frac{dn_{Gi}}{dt} = -N_{GLi}A + F_i \quad 3.8.$$

gdje su: $\frac{dn_{Gi}}{dt}$ - brzina akumulacije komponente "i" u gasovitoj fazi u elementu zapremine i F_i - brzina pritanja komponente "i" ($F_i = 0$, izuzev za vodonik).

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

$$\frac{dn_{Li}}{dt} = (N_{GLi}a - N_{LSi}a_P)V_R \quad 3.9.$$

$$\frac{dn_{Gi}}{dt} = -N_{GLi}aV_R + F_i \quad 3.10.$$

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

$$N_{GLi} = \frac{c_{Gi}/K'_i - c_{Li}}{1/k_{Gi}aK'_i + 1/k_{Li}a} \quad 3.11.$$

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

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

$$K'_i = \frac{K_i c_{Gtot}}{c_{Ltot}} \quad 3.12.$$

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

$$c_{Li} = n_{Li}/V_L \quad 3.13.$$

$$V_L = \sum n_{Li} M_i / \rho_L \quad 3.14.$$

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

$$N_{LSi}A_p = D_{ei} \left(\frac{dc_{Li}}{dR} \right)_{R=R_p} A_p \quad 3.15.$$

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

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{D_{ei}}{\varepsilon_p} \left(\frac{d^2c_i}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{dc_i}{dR} \right) + \rho_p v_i r \quad 3.16.$$

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

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda_p}{\rho_p c_p} \left(\frac{d^2T}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{dT}{dR} \right) + \frac{(-\Delta H_r)}{c_p} r \quad 3.17.$$

u kojoj ΔH_r predstavlja entalpiju reakcije.

Granični uslovi jednačina 3.16 i 3.17 su trivijalni:

$$\text{centar } (R = 0) \quad \frac{dc_i}{dR} = 0 \quad 3.18.$$

$$\frac{dT}{dR} = 0 \quad 3.19.$$

$$\text{spoljna površina } (R = R_p) \quad c_i = c_{Li} \quad 3.19.$$

$$T = T_L \quad 3.20.$$

Numerička rješenja dobijaju se standardnim postupkom za ovakve slučajeve koji obuhvata konverziju parcijalnih diferencijalnih jednačina u obične u funkciji vremena i rješavanje sistema običnih diferencijalnih jednačina povratnom diferencijalnom metodom [40] korišćenjem metode LSODE [41].

3.5. Selektivnost u procesima hidrogenovanja biljnih ulja

Izraz "selektivna hidrogenizacija", podesan za opis smješa masnih kiselina različitog stepena nezasićenosti podvrgnutih hidrogenizaciji, prvi su upotreбили Richardson i sar. [42]. Izraz je najčešće korišćen za opis prioritetne konverzije linolne kiseline u oleinsku kiselinu ili njene izomere u smješi u kojoj su obje kiseline, prisutne u slobodnom ili estarskom obliku, podvrgnute uticaju vodonika u prisustvu nikl ili drugog metalnog katalizatora. Autori su smatrali logičnim da bi se isti izraz mogao uopštiti i upotrebljavati kao definicioni za konverziju polinezasićenih u mononezasićene masne kiseline pri kojoj ne dolazi do značajnijeg stvaranja zasićenih masnih kiselina. Selektivnost definisana na ovaj način je poznata kao hemijska selektivnost, s obzirom da poredi brzine hemijskih reakcija⁴⁰.

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

⁴⁰ Hemijska selektivnost ne uzima u razmatranje da li je hidrogenizacija vođena tako da se dobije maksimalna mekoća masti kod određenog jednog broja, ili maksimalna tačka topljenja, tačka zamućenja, tačka očvršćavanja i dr. Ovako definisana hemijska selektivnost predstavlja relativnu veličinu budući da se ne može kvantifikovati. Nisu poznati uslovi pri kojima je moguće u potpunosti zaustaviti hidrogenizaciju oleinske kiseline i dirigovati spajanje vodonika isključivo sa linolnom kiselinom kada je u smješi prisutna i oleinska kiselina. Moguće je samo voditi hidrogenizaciju oleinske kiseline vrlo sporo u odnosu na hidrogenizaciju linolne kiseline. Zbog toga je praktično nemoguće dostići granični slučaj u kome bi posljednji tragovi masnih kiselina koje sadrže dve ili više dvostrukih veza bili potpuno eliminisani i konvertovani u oleinsku ili elaidinsku kiselinu bez bilo kakve konverzije oleinske kiseline u zasićenu stearinsku kiselinu.

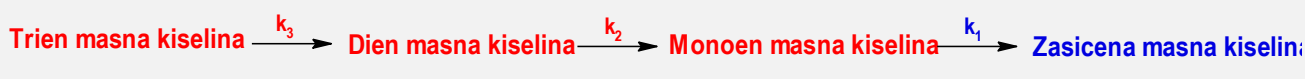
masnih kiselina kod datog nivoa zasićenih kiselina, ili manje zasićenih kiselina kod određenog nivoa *trans* izomera masnih kiselina⁴¹.

Najznačajnije selektivnosti definisane u procesima hidrogenizacije biljnih ulja su polienska selektivnost⁴², *trans* selektivnost i TAG selektivnost.

3.5.1. Polienska selektivnost

Baliev [43] je, pod pretpostavkom da je svaka reakcija prvog reda i nepovratna, razvio kinetičke jednačine za promjenu koncentracije svake estarske grupe u funkciji vremena⁴³.

Albright [44] je predložio prostiju reakcionu šemu. Autor ne uzima u obzir da trien masne kiseline mogu da proizvedu više različitih dien masnih kiselina kada se hidrogenizuje jedna dvostruka veza i činjenicu da postoji mala razlika u brzinama hidrogenovanja smješe dien masnih kiselina, zbog čega ih predstavlja objedinjenim članom dien masne kiseline. Albright uvodi još dve aproksimacije: (a) isključuje mogućnost uporednog povezivanja masnih kiselina zbog male vjerovatnoće vezivanja dva molekula vodonika za linolensku kiselinu i njeno prevođenje u oleinsku, i (b) pretpostavlja istu reaktivnost za geometrijske i pozicione izomere i zbog toga ih ne uključuje u model. Uzimajući u obzir ove aproksimacije Albright prevodi Bailey-ev model u opštiji oblik (slika 3.6.).



Slika 3.6. Opšti reakcioni model za mjerenje relativnih konstanti brzina reakcija

Fenomen prirodno uređene selektivnosti polinezasićenih masnih kiselina objašnjava se prioritonom adsorpcijom nezasićenih masnih kiselina sa više dvostrukih veza⁴⁴ na površini katalizatora i pokrivenošću površine adsorbovanim nezasićenim grupama [45-47]. Prioritetna adsorpcija polinezasićenih masnih kiselina u odnosu na mononezasićene masne kiseline posledica je jače hemisorpcije molekula polinezasićenih m.k. na aktivnim centrima katalizatora i manje reverzibilnosti uspostavljene veze [48, 49].

Kada je koncentracija vodonika na površini katalizatora mala (vrlo vjerovatan slučaj u BSR sistemima) adsorpcija nezasićenih masnih kiselina na aktivnim centrima katalizatora odigrava se sa većim udjelom adsorbovanih polinezasićenih masnih kiselina. Ovakvi uslovi favorizuju odigravanje reakcija hidrogenizacije u selektivnijim uslovima. S obzirom da je po definiciji Richardsona i saradnika [42] polienska selektivnost relativan i nedovoljno određen pojam, uvođenjem novog termina "odnos selektivnosti" nađeno je rješenje za izražavanje selektivnosti u apsolutnijem značenju. Albright [44] je prvi upotrebio izraz "odnos selektivnosti" za kvantitativnu mjeru selektivnosti katalizatora, definišući selektivnost⁴⁵ količnikom konstanti brzina pojedinačnih koraka reakcije.

⁴¹ Kada se selektivnost katalizatora razmatra preko njegovog uticaja na konzistenciju ulja i masti ekvivalentni efekat se postiže ako se kaže da će selektivniji katalizator proizvoditi mast mekše konzistencije sa nižom tačkom topljenja na datom jednom broju ili niže tačke topljenja kod date konzistencije.

⁴² Polienska selektivnost se često u literaturi obeležava simbolima S1 i S2, pri čemu važe sledeće relacije: $S1 = k_2 / k_1$ - Linolna selektivnost; $S2 = k_3 / k_2$ - Linolenska selektivnost; selektivnosti sa konstantom brzine reakcije $> k_3$ nisu do sada definisane jer nemaju praktični smisao, ali se uvek mogu definisati ako se za to ukaže realna potreba.

⁴³ Konstante relativnih brzina reakcije proračunavao je iz nekoliko ogleda, a odnos konstanti brzina za konverziju linolne u oleinsku m.k. i oleinske u stearinsku m.k. je bio mera za selektivnost; odnos konstanti brzina ≥ 31 - selektivna hidrogenizacija; odnos konstanti brzina $\leq 7,5$ - neselektivna hidrogenizacija.

⁴⁴ Smješe poliena sadrže i monoene a isto tako i zasićene masne kiseline što doprinosi velikom broju nepoznatih parametara koje je potrebno uzeti u obzir za kvantitativno određivanje adsorpcije poliena. Zbog toga je kvantitativno određivanje adsorpcije i najprostijih poliena (diena) veoma teško izvodljivo. Međutim, faktor selektivnosti za adsorpciju diena u odnosu na monoene može se dobiti iz sporednih proizvoda koji nastaju za vreme odigravanja hidrogenizacije diena. Za smeše monoena koje se mogu definisati kao pseudo-biname smješe eksperimentom su dobijene vrijednosti sa faktorom selektivnosti > 100 za prioritnu adsorpciju monoena u odnosu na zasićene masne kiseline.

⁴⁵ S_X selektivnosti ($X = 21, 32, 31$) za strukturnu reakcionu shemu $C18 : 3 \xrightarrow{k_3} C18 : 2 \xrightarrow{k_2} C18 : 1 \xrightarrow{k_1} C18 : 0$ definisane su izrazima:

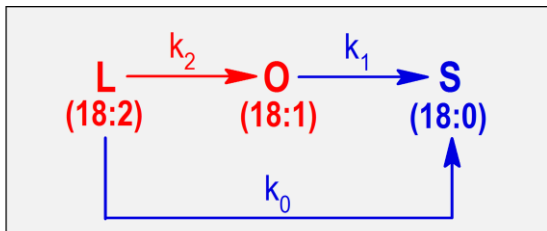
(a) $S_{21} = k_2 / k_1$; (b) $S_{32} = k_3 / k_2$; (c) $S_{31} = k_3 / k_1$ u kojima su željeni intermedijerni proizvodi $C18 : 1$ (slučajevi a i c) i $C18 : 2$ (slučaj b).

3.5.2. S_{21} i S_{32} selektivnost (Linolna i linolenska selektivnost, S_1 i S_2)

Ovaj tip selektivnost ukazuje u kojoj mjeri reakcija polinezasićene linolne kiseline preovlađuje u odnosu na reakciju monozasićene oleinske kiseline, pa je iz tog razloga i definisana kao odnos konstanti brzine hemijske reakcije. U sistemu koji sadrži linolnu (L), oleinsku (O) i stearinsku (S) kiselinu (**slika 3.7.**) S_{21} selektivnost se može predstaviti sledećim izrazom:

$$S_{21} = \frac{k_2}{k_1 + k_0} \quad 3.21.$$

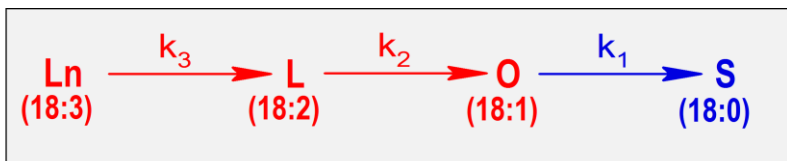
Pošto se za obje reakcije pretpostavlja da zavise na identičan način od koncentracije vodonika, linolna



Slika 3.7. Uporedno-uzastopna strukturalna reakciona shema: Linolna (L), Oleinska (O) i Stearinska kiselina (S)

selektivnost je definisana kao odnos konstanti brzine hidrogenovanja linolne kiseline i oleinske kiseline i određuju se kao odnos relativnih brzina reakcije linolne i oleinske kiseline, pri čemu se relativna brzina definiše kao brzina nestajanja reaktanata podijeljena sa njihovom koncentracijom. Slično ovome, linolenska selektivnost je definisana kao odnos konstanti brzine hidrogenovanja linolenske i linolne kiseline. Ove selektivnosti su od velike koristi pri opisivanju i poređenju procesa hidrogenovanja, kao i katalizatora koji se koriste u ovom procesu. Međutim, pretpostavka da obje reakcije na isti

način zavise od koncentracije vodonika ispostavila se pogrešnom. Ovo je dokazano činjenicom da selektivnost, definisana kao odnos dvije konstante, nije konstantna tokom procesa hidrogenovanja [50]. Reakcioni model sa linolenskom (Ln), linolnom (L), oleinskom (O) i stearinskom kiselinom (S) prikazan je **slikom 3.8.** Primena Langmuir-Hinshelwood teorije na strukturalni reakcioni model: $Ln \xrightarrow{k_3} L \xrightarrow{k_2} O \xrightarrow{k_1} S$ daje sledeći izraz za



Slika 3.8. Linearna strukturalna reakciona šema: Linolenska kiselina (Ln), Linolna kiselina (L), Oleinska kiselina (O) i Stearinska kiselina (S)

S_{32} selektivnost (Linolenska selektivnost, S_2):

$$S_{32} = \frac{k_3 K_{eqLn}}{k_2 K_{eqL}} = \frac{k_3}{k_2} \quad 3.22.$$

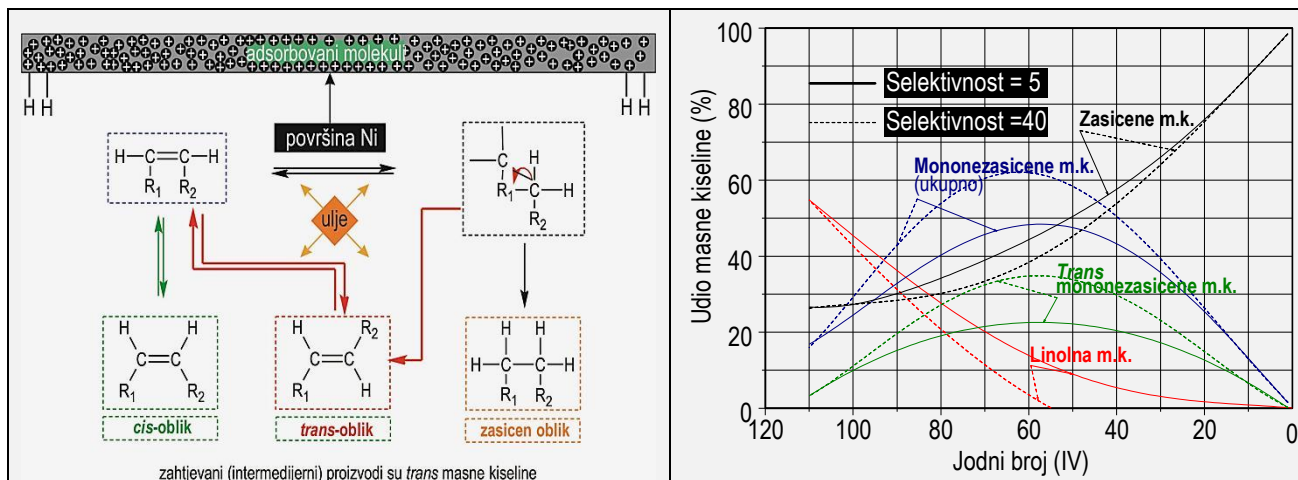
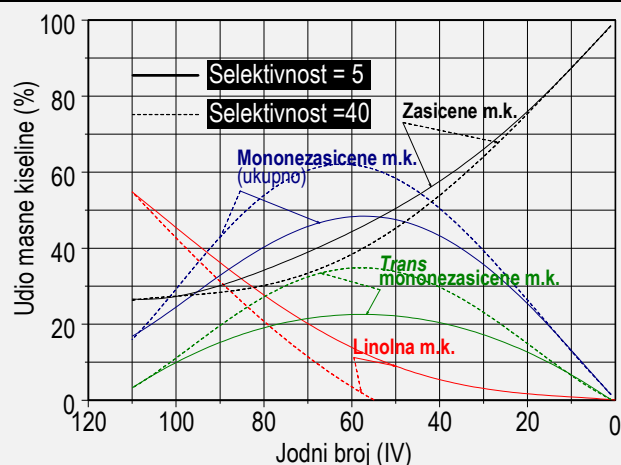
koji predstavlja odnos proizvoda konstanti brzina hemijske reakcije i konstanti adsorpcije i upotrebljava se kao mjera za poređenje brzina

hidrogenizacije linolenske kiseline (Ln) i linolne kiseline (L).

3.5.3. *Trans* selektivnost

Trans selektivnost - S_{trans} ili specifična izomerizacija⁴⁶ [51] je kvantitativna mjera stepena izomerizacije i prema definiciji predstavlja broj obrazovanih dvostrukih veza *trans* konfiguracije u odnosu na ukupan broj zasićenih veza za vrijeme procesa hidrogenovanja (**slika 3.9.**).

⁴⁶ Obrazovani *trans* izomeri mogu se kvantifikovati: (a) indeksom izomerizacije (II)-odnos brzine izomerizacije i brzine hidrogenizacije [52]; (b) indeksom specifične izomerizacije (S_{II}) - količina stvorenih *trans* izomera po jedinici smanjenja jednog broja [52].

Slika 3.9. S_{trans} : Izomerizacija vs hidrogenovanje [1a]Slika 3.10. Selektivnost hidrogenovanje ulja vs *trans* masne kiseline [53]

Utvrđeno je da selektivnost hidrogenizacije utiče na količinu izomerizacijom dobijenih *trans* izomera, kako dien masnih kiselina (*iso*-kiselina), tako i mono en masnih kiselina (elaidinska), i da se može smatrati da što je veća polienska i monoenska selektivnost, to je veći i udio *trans* izomera u proizvodima hidrogenizacije [54-56].

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

Promjena od neselektivnih do selektivnih uslova odigravanja procesa hidrogenizacije ima veliki uticaj na relativnu brzinu reakcije linolenske i linolne kiseline kao grupe, u poređenju sa *iso*-linolnom i oleinskom kiselinom kao grupom, dok ova ista promjena ima mnogo manji uticaj na relativne brzine dvije kiseline u grupi [57,58]. Razlike u relativnim brzinama imaju za posledicu različiti sastav ulja hidrogenizovanih do istog stepena zasićenosti. Najizrazitije razlike u sastavu za ulja iz grupe oleinske i linolne kiseline nalaze se u području jodnog broja između 40 i 80. *Trans* selektivnost ima veliki uticaj na fizičke osobine parcijalno hidrogenizovanih proizvoda.

3.5.4. TAG selektivnost

Selektivnost triacilglicerola, S_{TAG} , je mjera stepena nezavisnog ponašanja različitih acilglicerola koji, iako predstavljaju sastavne dijelove istog molekula TAG, mogu pokazivati različiti afinitet za reakciju adicije vodonika na dvostruku vezu. S_{TAG} je teško kvantifikovati budući da zavisi od više faktora, a među važnije spadaju vrsta acilglicerola i ukupan broj nezasićenih veza u molekulu TAG. Selektivnost triacilglicerola je povezana sa stepenom uredenosti veza koje se zasićuju⁴⁷. Kada je poznat sastav TAG u hidrogenizovanom ulju S_{TAG} se prikazuje izrazom:

$$S_{TAG} = \frac{s - S_3}{s - s^3} \quad 3.23.$$

⁴⁷ Ukoliko postoji bilo kakva pravilnost u zasićivanju dvostrukih veza u acilglicerolima, selektivnost triacilglicerola (S_{TAG}) se smanjuje utoliko više ukoliko je postignuta veća uredenost molekula TAG. Obrnuto, kada je raspodjela u zasićivanju acilglicerola slučajna i bez vidljive međusobne zavisnosti, selektivnost triacilglicerola (S_{TAG}) je veća.

Kada raspodjela hidrogenizovanih acilglicerola nije statistički ujednačena, dolazi do porasta sadržaja tristearina, što dovodi do neželjenih promjena karakteristika hidrogenizovanih ulja, prije svega konzistencije i tačke topljenja [1a, 59].

3.6. Katalizatori za hidrogenovanje biljnih ulja

3.6.1. Teorija katalize i uloga katalizatora tokom hidrogenovanja

Prema Ostwald-ovoj⁴⁸ klasičnoj teoriji, katalizator je materija koja mijenja tok hemijske reakcije bez uticaja na energetske faktore, pri čemu se tokom odvijanja reakcije ne troši. Dakle, katalizator ne može pokrenuti, već može samo ubrzati reakciju. U mnogim slučajevima, među kojima je i reakcija hidrogenovanja masti i ulja, u odsustvu katalizatora reakcija je veoma spora, tako da on mora biti prisutan kao bitan element reakcijskog sistema. Činjenica da katalizator ne može pokrenuti reakciju ne znači da prisustvo katalizatora u reakcijskom sistemu ne može imati uticaj na sastav proizvoda reakcije ili da različiti katalizatori ne mogu stvoriti različite proizvode. U mnogim slučajevima reakcija se može odigrati prema raznim mogućnostima, tako da sastav konačnog proizvoda zavisi od relativnih brzina različitih mogućih reakcija. Tamo gdje se različite reakcije odvijaju zajedno, dodatak katalizatora u sistemu može ubrzati neke od njih u mnogo većoj mjeri nego druge. Prema tome, jedan katalizator se razlikuje od drugog u svom relativnom efektu na brzine različitih reakcija. Kada je riječ o hidrogenovanju, prilikom adicije jednog mola vodonika na lanac linolne kiseline u molekuli glicerida nastane ili normalna oleinska kiselina ili izomerni oblik ove kiseline. Koji će od navedenih oblika nastati, zavisi od vrste katalizatora ali i od načina vođenja procesa hidrogenovanja [60].

Prema postulatu Armstronga i Hilditcha [61], tokom procesa hidrogenovanja stvara se kompleks vodonik-nikl-lanac nezasićene masne kiseline, koji se razlaže stvarajući lanac masne kiseline većeg stepena zasićenosti i slobodan nikl-katalizator. Dakle, hidrogenovanje neke posebne materije u velikoj mjeri zavisiće od stepena njene površinske aktivnosti na katalizator, odnosno od stepena njene adsorpcije na katalitičku površinu. Lanac zasićene masne kiseline ima manji afinitet prema katalizatoru. Aktivnost nezasićenog lanca raste sa porastom njegove nezasićenosti, privlačnost je posebno jaka ako se između dvije dvostruke veze nalazi jedna aktivna metilenska (CH_2) grupa.

Ranije se pretpostavljalo da je dovoljan jednostavan sudar jednog lanca nezasićene masne kiseline sa vodonikom i aktivnim niklom kako bi se hidrogenovala samo jedna dostruka veza. Tačnije, pretpostavljalo se da se hidrogenovanje odvija postupno kod polinezasićenih masnih kiselina, kao npr. linolenska \rightarrow linolna \rightarrow oleinska \rightarrow stearinska, sa razlaganjem kompleksa i desorpcije masne kiseline na kraju svakog procesa. Ovo je moguće i u slučaju linolne \rightarrow oleinske \rightarrow stearinske kiseline ili kod analognog slijeda od dvije izolovane dvostruke veze do jedne i dalje do zasićenih kiselina. Međutim, hidrogenacija lanca linolenske kiseline može ići do oleinske kiseline bez međusobne desorpcije linolne kiseline sa katalizatora [43, 62]. Očigledno je da se dvije od tri dvostruke veze konjugovane trien-masne kiseline hidrogenuju istovremeno [63, 64].

U industriji jestivih biljnih ulja i masti za procese hidrogenizacije najviše se upotrebljava nikl katalizator⁴⁹. Katalizator predstavlja višekomponentan sistem koji pored aktivnog metala-nikla, sadrži porozni nosač i dodatke koji imaju ulogu da poboljšaju termostabilnost i katalitička svojstva. Pored nikla, kao katalizatori za hidrogenizaciju biljnih ulja koriste se srodni elementi iz platinske grupe, bakar i metali podgrupe gvožđa, ali u neuporedivo manjem obimu. Aktivnosti katalizatora⁵⁰ koji pripadaju ovim grupama mogu se predstaviti

⁴⁸ Fridrih Vilhelm Ostwald (rus. *Фридрих Вильгельм Оствальд*, njem. *Friedrich Wilhelm Ostwald* 1853-1932) bio je rusko-njemački hemičar. 1909. godine dobio je Nobelovu nagradu za hemiju, kao zaslugu za rad u oblasti katalize, hemijske ravnoteže i hemijske kinetike.

(http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1909/ostwald-facts.html)

⁴⁹ Industrijski uslovi zahtjevaju količine katalizatora koje variraju u intervalu 0,05 - 1,0 mas.% u odnosu na količinu polaznog biljnog ulja.

⁵⁰ U literaturi se mogu naći i drugačiji redosledi za aktivnost katalizatora, npr. izomerizaciona aktivnost plemenitih metala za vrijeme hidrogenizacije linolne m.k. opada prema sledećem redosledu: $\text{Ru} \geq \text{Pt} > \text{Ir} \gg \text{Pd}$ [65].

sledećim redom: Pd > Pt > Rh > Ru, Ni [66a,b, 67, 68], dok se njihova upotrebljivost, izražena preko otpornosti na trovanje sumporom⁵¹, može prikazati redom: Pd > Rh > Ni-Fe > Ni >> Cu-Cr [68].

3.6.2. Sinteza katalizatora

Proces pripreme katalizatora je izuzetno složen zadatak kome prethodi projektovanje novog tipa katalizatora, ili novih varijanti već postojećeg katalizatora, unaprijed definisanih osobina. Ako se razrađuje sinteza katalizatora za neku novu reakciju, prvi korak predstavlja termodinamički proračun (proračun Gibsove slobodne energije), odnosno sagledavanje opsega reakcionih uslova (temperatura i pritisak) pri kojima je posmatrana reakcija uopšte moguća. Zatim je, u skladu sa termodinamičkim, fizičkim i procesnim ograničenjima, potrebno precizno definisati temperaturu i pritisak novog procesa, a potom za ove vrijednosti odrediti konstantu ravnoteže. Projektovanje katalizatora obuhvata sledeće glavne etape:

- A** Definisanje i kombinacije hemijskog sastava, strukture i teksture za konkretne intervale procesnih uslova u kojima će se katalizator koristiti;
- B** Definisanje metode sinteze prekursora katalizatora, kao i metoda njegovog naknadnog tretmana uključujući i aktivaciju.

Na ovaj način, dobiće se katalizator željenih osobina, odnosno katalizator sa visokom aktivnošću, selektivnošću i stabilnošću. Da bi imao sve ove osobine katalizator mora posjedovati optimalno određenu strukturu aktivne faze, što veću specifičnu površinu i pravilno izabranu strukturu, mehaničku otpornost na specifične uslove rada u reaktoru, kao i hidrodinamičke karakteristike koje rezultiraju minimalnim padom pritiska kroz katalitički sloj u reaktoru [69]. Kada katalizator radi u izuzetno oštrim uslovima (visoka temperatura, pritisak, prisustvo otrova) stabilnost je najvažnija osobina katalizatora. Navedene osobine industrijskih katalizatora zavise od dvije osnovne grupe karakteristika [70]:

- 1.** Hemijske prirode, koja obuhvata: hemijski i fazni sastav katalizatora.
- 2.** Fizičkih osobina, u koje spadaju: kristalna struktura; tekstura (specifična površina, ukupna poroznost, porozna struktura); mehaničke osobine (čvrstina katalizatora, otpornost na abraziju); magnetne osobine; električne osobine; morfologija površine; disperznost aktivne komponente.

Polazna ključna pretpostavka za odabir materijala, odnosno za projektovanje hemijske prirode, je sposobnost adsorpcije komponenata reakcione smеше, jer bez toga nema formiranja aktiviranog kompleksa [71]. Tu se podrazumjeva definisanje, ne samo odnosa komponenata, nego i određivanje elemenata, jedinjenja, molekula, jona ili kompleksa koji mogu učestvovati u katalitičkom aktu. O pripremanju katalizatora takođe mogu da odlučuju i drugi faktori, kao što je pristupačnost sirovina i njihova cijena. Čvrsta tijela imaju „memoriju“ i pamte, kako prirodu polazne komponente, tako i put kojim su se transformisali tokom pripreme. Porijeklo i put transformacije ostavlja trag na konačnoj strukturi katalizatora. Na primjer, neće biti svejedno hoće li se u sintezi krenuti od nitratnih ili oksalatnih rastvora, iako se kao produkt od ovih soli dobijaju isti oksidi, ali samo u pogledu hemijskog sastava. Ovi oksidi, međutim, mogu imati različitu građu i različite veličine čestica, koje zatim različito reaguju sa ostalim komponentama katalitičkog sistema [72-74].

Pored definisanja hemijskog sastava aktivne katalitičke mase, definišu se i sve ostale komponente katalitičkog sistema: promotori i nosač. Ako se aktivna komponenta radi povećanja termostabilnosti nanese na nosač, po pravilu se ne predviđaju teksturalni promotori, jer ulogu termostabilizatora vrši sam nosač. Pošto se katalitički akt odigrava na aktivnim centrima na površini katalizatora treba stvoriti razvijenu spoljnu i unutrašnju površinu, odnosno određenu poroznu strukturu, koja će omogućiti što veću izloženost aktivnih centara reaktantima. Time

⁵¹ Dodatak sumpora katalizatorima za hidrogenizaciju ima dva efekta: (1) smanjuje aktivnost katalizatora; (2) povećava sadržaj *trans* izomera m.k. u proizvodima.

se obezbjeđuju uslovi za adsorpciju⁵², ali uz zadržavanje potrebne mehaničke otpornosti, stabilnosti i hidrodinamičkih svojstava katalizatora [75, 76].

Dobijanje katalizatora optimalnih fizičkih karakteristika postiže se variranjem parametara u pojedinim fazama pripreme. To zahtjeva detaljno poznavanje raznih uticaja na osobine katalizatora, velikog broja parametara koji se mogu mijenjati u svim fazama pripreme, počevši od porijekla sirovine, njene čistoće, načina sinteze, koncentracije, brzine miješanja, redoslijeda i brzine dodavanja komponenata, termičke obrade, atmosfere, pa sve do oblikovanja i aktiviranja katalizatora [75, 77-80].

Postupak pripreme obuhvata niz operacija, kao što su rastvaranje, taloženje, filtriranje, sušenje, žarenje, oblikovanje, aktiviranje, stabilizacija itd., tokom kojih se odigravaju veoma bitne fizičke i hemijske promjene polaznih supstanci (prekursora), aktivne komponente, promotora, nosača, kao i promjene disperznosti, poroznosti i porozne strukture svih komponenata katalizatora.

Priprema katalizatora obuhvata dvije osnovne etape:

1. Hemijska priprema-podrazumjeva sintezu katalizatora u užem smislu, odnosno sintezu prekursora katalizatora;
2. Naknadna obrada-termički tretman prekursora (sušenje i žarenje); oblikovanje zrna katalizatora (peletiranje, ekstrudiranje, tabletiranje); aktiviranje ili/i pasiviranje.

Metode hemijske pripreme mogu se podijeliti na metode sa: istovremenim formiranjem prekursora aktivne faze i nosača i formiranjem aktivne faze na ranije pripremljeni nosač.

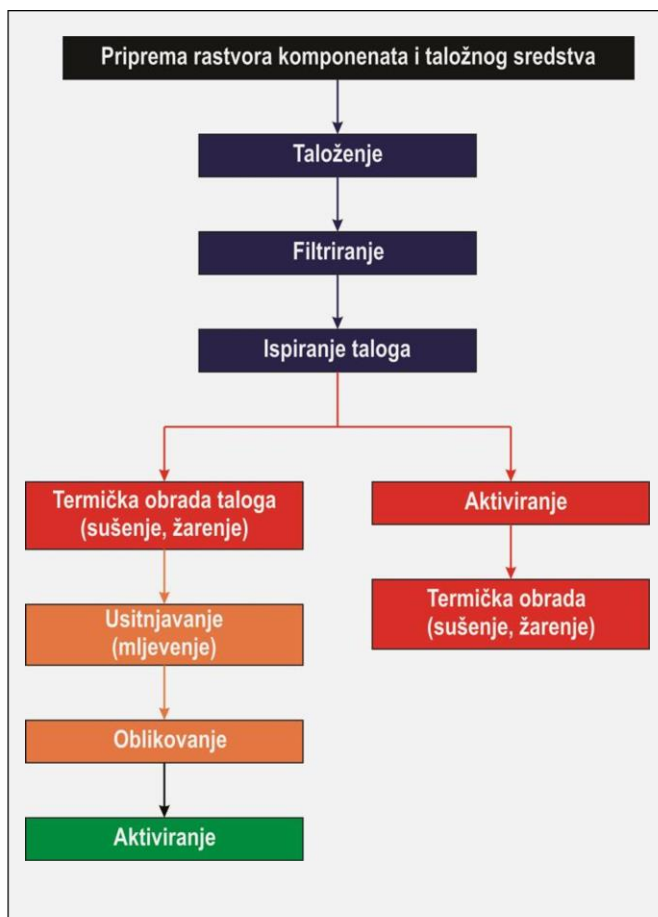
3.6.2.1. Metode hemijske pripreme

3.6.2.1.1. Metode taloženja (precipitacija) i zajedničkog taloženja (koprecipitacija)

Kod ovih metoda obično se polazi od vodenih (ili drugih) rastvora komponenata ili se pomješaju rastvori ili suspenzija komponenata katalizatora. Dodatkom pogodnog taložnog sredstva u određenim uslovima pritiska, temperature i pH vrijednosti i atmosfere odigrava se taloženje ili zajedničko taloženje komponenata ili prekursora komponenata katalizatora. Nekada se pod nazivom taloženje koristi varijanta kada se nosač potapa u rastvor soli aktivne komponente i pri dodatku odgovarajućeg taložnog sredstva aktivna komponenta se raspodjeljuje na nosač u vidu taloga [71, 75, 76]. Kako bi se dobio talog željenih osobina, veoma je važno da se obrati pažnja pri izboru supstance iz koje se vrši taloženje, jer postoji mogućnost da onečišćenja koja se nađu u supstanci okluduju u talogu ili se teško otklanjaju u kasnijoj fazi pripreme, a ponekad djeluju i kao otrovi katalizatora. Kako taloženje nastaje kao rezultat obrazovanja centara kristalizacije i rasta kristala tako na svojstva katalizatora dobijenih taloženjem aktivne faze veoma utiču različiti parametri: temperatura, pH sredine, polazni sastav i koncentracija rastvora, brzina miješanja, brzina taloženja, dužina sazrijevanja taloga, osobine tečnosti za ispiranje i dr. [81]

Uticaj temperature i koncentracije. Uticaj temperature se obično ogleda u smanjenju rastvorljivosti pri sniženju temperature, što povećava zasićenost i broj centara kristalizacije, nastaje sitnozrnast talog velike površine i visoke aktivnosti. Sa porstom koncentracije rastvora za taloženje i povećanjem brzine taloženja takođe se dobijaju sitni kristali [71, 81]. Uslov kristalizacije definisan je kritičnom koncentracijom na određenoj temperaturi pri kojoj dolazi do pojave prvih kristala. S obzirom na mali broj centara kristalizacije dobija se i mali broj krupnih kristala.

⁵² Uobičajeni katalizatori imaju specifičnu površinu 10-1000 m² g⁻¹. Za veoma brze reakcije više odgovaraju katalizatori velikih pora i stoga male specifične površine.



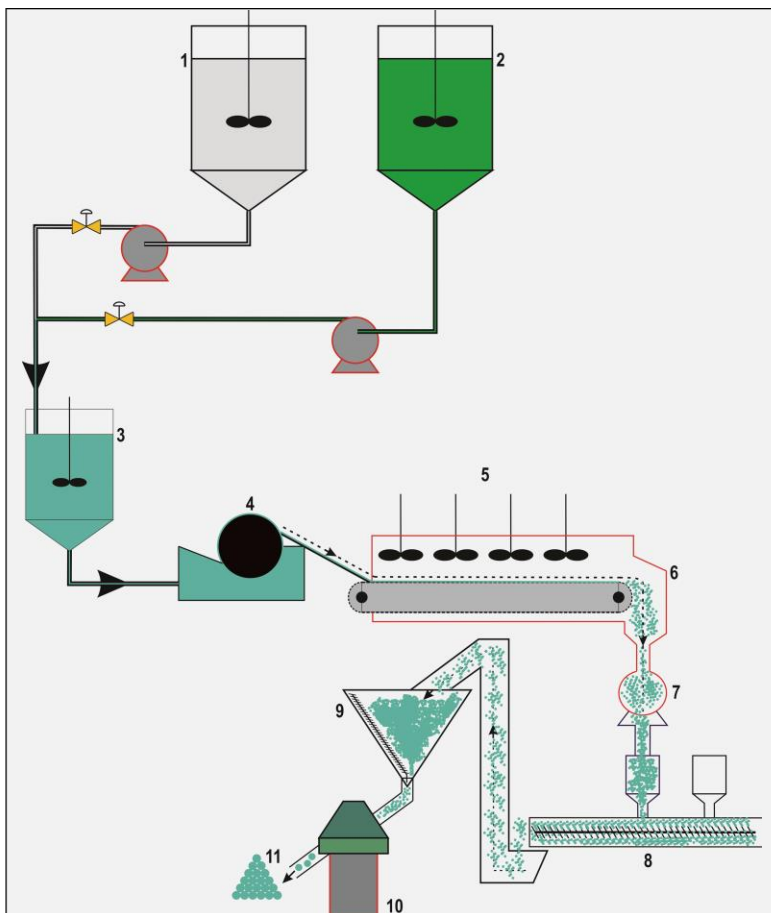
Slika 3.11. Tehnološka šema proizvodnje katalizatora metodom taloženja

čestice ili sa druge strane utiče na njeno povećanje, ukoliko je to potrebno. Oni su obično visoko molekularne supstance, kao što su polimeri i organske kiseline [81]. Takođe, ulogu modifikatora mogu imati i neki metali, kao što su metali I-a grupe (alkalni metali). Barroso - Quiroga i saradnici [83], su pokazali da dodatkom samo 0,5 mas. % Li i K, kao aktivnih modifikatora, Ni katalizator za proces reforminga metana postaje aktivniji i stabilniji. Slične rezultate su dobili i Tang i saradnici [84], koji su kao modifikator tokom sinteze Cu-ZnO katalizatora koristili ZrO_2 . U njihovim eksperimentima dobijeni katalizator za nisko-temperaturnu sintezu metanola je ispoljavao najveću aktivnost upravo primjenom ovog modifikatora.

Uticao starenja ili sazrevanja gela. Često se talog ostavlja da odstoji u matičnom rastvoru. U suprotnom, u slučaju brzog taloženja, dobijaju se čestice nepravilnog oblika, oštih ivica i uglova. Tokom starenja čestice se zaobljuju i ujednačuju po obliku i povećavaju se. Pošto starenje obuhvata procese aglomeracije, kristalizacije, rasta kristala i rekristalizaciju, ono dovodi do pada specifične površine [71]. Prilikom sinteze katalizatora, veoma je važno odrediti vrijeme starenja, jer u nekim slučajevima nije poželjno da talog stari dosta dugo. Jeong i saradnici [85], su izučavali uticaj vremena starenja taloga na aktivnost Cu-ZnO katalizatora za nisko-temperaturnu sintezu metanola uz pomoć alkohola. Rezultati katalitičkih aktivnosti i katalitičkih karakterizacija jasno pokazuju da veličina čestice bakra, morfologija, jaka kiselost Cu-ZnO katalizatora igra važnu ulogu u ovoj reakciji. Male čestice bakra, pločast morfološki oblik i jaka kiselost su osobine katalizatora koje su poželjne za efikasnu proizvodnost metanola, a sve ove željene osobine katalizatora dobijaju se pri starenju od 5 sati.

Uticao pH vrijednosti Uticaj pH vrijednosti je povezan sa hemijskim sastavom i varira od rastvora do rastvora. U kiseloj i alkalnoj sredini obično nastaju veće, a u neutralnim manje čestice. Taloženje se može izvesti pri konstantnim ili promjenljivim pH vrijednostima. Kod postupaka koji se vode pri promjenljivim pH vrijednostima obično se mijenja koncentracija rastvora. U ovakvim uslovima dobijaju se nehomogeni talozi, što se može izbjeći taloženjem u pufernom rastvoru čiji pH odgovara optimalnoj vrijednosti taloženja [75]. Zhang i saradnici [82] su izučavali uticaj pH vrijednosti na morfologiju i valentno stanje tokom sinteze platinskog katalizatora na titanu procesom fotodepozicije. Osnovni zaključci do kojih su došli jesu da tokom depozicije platine pH vrijednost suspenzije ne utiče samo na stabilnost, površinsko naelektrisanje i disperznost titanijuma, nego takođe mijenja hidrolitičke komponente $PtCl_6^{2-}$ jona i njihovu adsorpciju na površinu titanijuma. Eksperimentalni rezultati ove grupe naučnika su takođe pokazali da sintetizovane čestice PtO_2/TiO_2 imaju oštru raspodjelu veličina i disperznu raspodjelu u oblasti pH vrijednosti od 9 do 13.

Uticao modifikatora. Modifikatori su supstance koje se dodaju u rastvor da spriječe ili pospiješe agregaciju, odnosno spriječe neželjeno povećanje



Slika 3.12. Tehnološka šema pripremanja katalizatora taloženjem u industrijskim uslovima

(1-rezervoar sa rastvorima za taloženje, 2-rezervoar sa rastvorima metala, 3-posuda za taloženje i sazrevanje taloga, 4-vakuum filter, 5-sušenje i kalcinacija 6-miješani oksidi, 7-mlin, 8-vage, 9-hranilice sa mješalicom, 10-peletiranje, 11-katalizator)

Specifičan vid taloženja supstance u toku postupka sinteze katalizatora odvija se tokom tzv. sol-gel metode. Sol-gel hemija je svestran alat za pripremanje i razumjevanje katalitičkih materijala. Velika raznovrsnost dostupnih parametara omogućava izuzetnu kontrolu strukture sol-gel proizvoda i hemijskih osobina, a ova kontrola omogućava istraživačima iz oblasti katalize da projektuju i istražuju uticaje sastava, homogenost, metastabilne faze i strukture pora na osobine katalizatora. Ova tehnika se od klasičnih metoda taloženja razlikuje kako po kvalitetu polaznog rastvora, tako i po mehanizmu nastajanja taloga, [86]. Katalizatori dobijeni ovom metodom pronašli su široku primjenu u reakcijama hidrogenovanja. Ovaj tip reakcije se odvija uz metalne katalizatore $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, Cu-SiO_2 i Cu-MgO , koji se koriste za selektivno hidrogenovanje ciklopentadiena u ciklopenten i acetilena u etilen [87-88]. Hidrogenovanje benzena izučavano je na Ni-MoO_2 [89] katalizatorima. MoO_2 pripremljen ovom tehnikom može snažno reagovati sa Ni pod redukcionim uslovima, što vodi ka povećanju specifične aktivnosti metala [87]. Nakon taloženja slijedi odvajanje taloga od rastvarača dekantovanjem ili filtriranjem. Potrebno je voditi računa o

dužini filtracije, jer se pri dugom procesu može stvoriti želatinozan talog koji se kasnije teško ispira. ispiranje se vrši više puta manjim količinama odgovarajućeg rastvarača (najčešće vode), do negativne reakcije na jone koji mogu djelovati kao otrovi katalizatora. Tokom filtracije, veoma je važno da se talog ne rastvara i da ne hidrolizuje. Tehnološka šema procesa proizvodnje katalizatora metodom taloženja prikazana je slikom 3.11., a šema pripremanja katalizatora metodom taloženja u industrijskim uslovima slikom 3.12.

3.6.2.1.2. Metoda impregnacije

Prema ovoj metodi, aktivna komponenta se nanosi na već pripremljen nosač, pa se ova metoda prvenstveno koristi za dobijanje katalizatora na nosaču. U većini slučajeva nosači se oblikuju u zrna željenog oblika i veličine prije nanošenja aktivne komponente. Proces nanošenja sastoji se od natapanja rastvorom aktivne komponente ili neke pogodne supstance, koja tokom dalje obrade prelazi u aktivnu fazu, ili reakcije neke gasovite supstance sa nosačem [76].

Za impregnaciju se najčešće primjenjuju rastvori soli koje se lako razlažu na gasovite supstance na povišenim temperaturama (nitrati, karbonati, acetati, formijati ili različiti kompleksi, rijeđe sulfati, fosfati itd.) Sastav, količina nanijete aktivne komponente i njena raspodjela se kontrolišu odabirom sredstva za impregnaciju, vrstom nosača i načinom impregnacije. Najčešći faktori koji utiču na pomenute veličine su: priroda, koncentracija, pH vrijednost rastvora za impregnaciju, temperatura, vrijeme i način natapanja. Od iste važnosti su i karakteristike nosača, odnosno njegova adsorpciona sposobnost, razvijenost površine, poroznost i porozna struktura. Posebno je važno voditi računa o pH vrijednosti rastvora za impregnaciju pošto jako kiseli rastvori mogu da izazovu promjene porozne strukture nosača. Željena količina nanijete supstance se uspješno reguliše podešavanjem koncentracije rastvora za natapanje kao i načinom natapanja.

Natapanje može biti jednostruko i višestruko. Prvim načinom se može nanijeti oko 10-12 mas. % supstance u odnosu na nosač. Ukoliko je potrebna veća količina aktivne komponente na nosaču, tada se nakon prvog natapanja materijal suši, da bi se nanijeta supstanca prevela u nerastvoran oblik, a zatim se natapanje ponovo vrši, ponekad i više puta.

Željeni sastav u višekomponentnim katalizatorima se može postići impregnacijom nosača većim brojem komponenata iz miješanih rastvora ili naizmjenično odgovarajućim rastvorima [76]. Tokom sinteze teži se homogenoj raspodjeli aktivne komponente duž katalitičkog zrna, međutim, ponekad je poželjan obrnut slučaj. Na homogenost i nehomogenost katalizatora se može uticati putem načina pripreme i variranjem količine rastvora za impregnaciju [90].

Metoda impregnacije uključuje tri koraka [91]:

1. Kontakt nosača sa rastvorom za impregnaciju za određeni vremenski period;
2. Sušenje nosača kako bi se uklonila upijena tečnost;
3. Aktivacija katalizatora, kalcinacijom, redukcijom ili drugim prikladnim tretmanom;

Postoji i metoda impregnacije prskanjem aktivne komponente na nosač, kada se dobija katalizator sa aktivnom fazom na samoj površini nosača. Varijanta ove metode je napanje nosača aktivnom komponentom u pogodnom hemijskom obliku. Specifičan vid pripreme impregnisanih katalizatora jeste metoda kontrolisane adsorpcije.

3.6.2.1.3. Druge metode hemijske pripreme katalizatora

Metoda mehaničkog miješanja komponenata. Ova metoda se primjenjuje za dobijanje katalizatora tipa miješanih oksida metala. Komponente katalizatora se usitnjavaju obično mljevenjem, a zatim se miješaju i homogenizuju. Postupak može biti: suv i mokar. Kod korišćenja mokrog postupka miješaju se suspenzije komponenata ili se suspenzije jedne grupe komponenata miješaju sa rastvorom druge grupe komponenata. Talog se odvaja od rastvora presovanjem.

Miješanje svih komponenata odigrava se u miješalicama uz istovremeno vlaženje nastale mješavine radi formiranja granula. Mljevenje polaznih sirovina, što je prvi stupanj pripreme ovog tipa katalizatora, u velikoj mjeri određuje stepen kontakta i homogenost katalizatora putem veličine primarnih čestica. Katalizatori dobijeni ovom metodom su veoma stabilni i uspješno rade pod rigoroznim pogonskim uslovima. Ovom metodom se pripremaju npr. NiO-CaO fotokatalizatori [92] i Ni-Al₂O₃ katalizator [93].

Metoda topljenja katalitičke mase. Metoda podrazumjeva topljenje polaznih sirovina u električnim pećima, nakon čega slijedi naknadna obrada stopljene mase. Na ovaj način se najčešće dobijaju katalizatori na bazi metala, ili njihovih oksida, koji imaju visoku mehaničku čvrstoću, dobru toplotnu provodljivost, ali relativno malu specifičnu površinu iako su u nekim slučajevima to visokoporozni katalizatori. Ova metoda ispoljava dosta sličnosti sa metodom impregnacije [94].

Skeletni katalizatori. Ovi katalizatori predstavljaju poseban tip katalizatora, koji se dobijaju iz dvo- ili višekomponentnih rastopa komponenata ili legura, čemu se dodaju materijali koji se djelimično ili potpuno

mogu udaljiti rastvaranjem, otapanjem, otparavanjem, nagrizanjem ili nekom drugom operacijom. Najpoznatiji katalizatori ovog tipa su Teni katalizatori: Teni-nikl, -gvožđe, -kobalt itd. [75, 95]. Katalizatori pripremljeni na ovaj način se koriste u procesima hidrogenovanja. Jedan od primjera je i hidrogenovanje 1-oktana primjenom skeletnih Pd i Ni katalizatora dobijenih iz Pd-Zr amorfnih legura [96, 97].

Elektrolitička metoda. Ova metoda je specifičan način sinteze katalizatora kada se elektrolitičkim putem izaziva taloženje aktivne komponente na katodi. Aktivna komponenta se može taložiti ili iz unaprijed pripremljenog rastvora elektrolita ili sa anode čiji su se joni prethodno rastvorili u rastvoru elektrolita. Ovom metodom se dobijaju katalizatori kompaktnog tima-bez nosača. Ovaj postupak je veoma skup i zahtijeva veliki utrošak električne energije.

Metoda jonske izmjene. Ova metoda se ubraja u kategoriju savremenih načina pripremanja katalitičke mase. Ova metoda se zasniva na zamjeni jona nekog materijala jonima druge vrste istog naelektrisanja iz rastvora, odnosno anjonima ili katjonima, u reverzibilnoj hemijskoj reakciji između najmanje dvije faze, pri čemu može biti prisutno više faza i više grupa koje se izmjenjuju. Rastvarač može da bude u kontaktu sa svim fazama i da u izmjeni učestvuju katjoni svih tih faza, sve dok se ne uspostavi ravnoteža. U katalizi se najčešće zamjenjuju katjoni nosača katjonima aktivne komponente. Jedan od primjera primjene ove metode je i istraživanje Yanga i saradnika [98], koji su koristili ovu metodu za sintezu Pt-CeO₂-ZrO₂/MgO katalizatora.

3.6.3. Nikl katalizatori za hidrogenovanje

Uloga nikl katalizatora u procesu hidrogenizacije biljnih ulja je da poveća brzinu procesa i odredi njegovu selektivnost⁵³. Djelimično ili potpuno hidrogenizovana biljna ulja koja se proizvode radi poboljšanja boje, mirisa i termičke stabilnosti ulja, kao i karakteristika topljenja hidrogenizovanih proizvoda dobijaju se u katalitičkom procesu koji se u industriji izvodi upotrebom nikl katalizatora.

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

Upotreba katalizatora u količini 0,01-0,10 mas.% Ni u odnosu na količinu polaznog ulja je obično dovoljna da obezbjedi zahtijevani stepen hidrogenizacije u toku 1-2 časa kada se vrši djelimično hidrogenovanje ulja⁵⁴.

Upotreba katalizatora u više ciklusa je ograničena gubitkom selektivnosti zagađivačima⁵⁵.

Ovi zagađivači se uglavnom nalaze u polaznom biljnom ulju i vodoniku (jedinjenja sumpora⁵⁶ i fosfatidi u rafinisanim polaznim uljima; H₂S i CO⁵⁷ u komercijalnom vodoniku). Nikl katalizatori zatrovani sumporom imaju slaba selektivna svojstva⁵⁸ jer nastala jedinjenja sumpora dovode do većeg stvaranja *trans* izomera u hidrogenizovanim proizvodima⁵⁹.

⁵³ Nikl sa svim specifičnostima mnogostranog katalitičkog materijala omogućava dobijanje hidrogenizacionih proizvoda na zahtijevanom nivou učestvovanjem u reakcijama: (1) zasićivanja dvostrukih veza (povećanje tačke topljenja i porast stabilnosti ulja prema atmosferskoj oksidaciji); (2) izomerizacije (pozicione - premeštanje dvostruke veze i geometrijske - prelaz iz *cis* u *trans* konformacioni oblik).

⁵⁴ Kompletna hidrogenizacija zahtijeva duže vrijeme i veću količinu katalizatora. Ni katalizator zadržava veliki dio početne aktivnosti posle jedne upotrebe ako je polazno ulje dobrog kvaliteta. Ukoliko se posmatra samo aktivnost katalizatora dozvoljena je upotreba katalizatora u više reaktorskih ciklusa [99].

⁵⁵ UENO je 1918. g. na početku razvoja hidrogenovanja utvrdio oko 50 zagađivača katalizatora na osnovu ispitivanja 100 potencijalnih zagađivača.

⁵⁶ Deaktivacija nikl katalizatora jedinjenjima sumpora je pokazala [101] da količina sumpora od 5 mg/kg_{ulja} nepovratno zagađuje 13 m² površine nikla. Imajući u vidu da katalizatori dobre filterabilnosti ne bi trebali da imaju čestice < 5 μm (specifična površina Ni čestice ovih dimenzija iznosi ≈ 0,15 m² g⁻¹ - bez nosača), tada sumpor iz jedne tone ulja može da pokrije 87 kg Ni, što odgovara zatrovanosti katalizatora od ≈ 9% za vrijeme jednog ciklusa. Sa praktičnog i ekonomskog stanovišta efekat je vrlo nepovoljan. Međutim, u industrijskoj praksi primjenu nalaze samo katalizatori na nosačima sa poroznim česticama i jako razvijenom unutrašnjom površinom koja omogućava finu raspodjelu metalnog nikla (površina nikla: 50 - 1000 m² Ni/g_{kat} ili ≈ 300 - 600 puta veća površina nikla na nosaču) i znatno smanjuje količinu zatrovanog nikla na ≈ 0,2 kg Ni/t_{ulja}. Ukoliko se za mjeru veličine površine metalnog nikla uzme količina zagađivača potrebna za njegovu deaktivaciju može se konstatovati da je površina metalnog nikla u komercijalnim katalizatorima za hidrogenovanje biljnih ulja velika.

⁵⁷ Ugljen monoksid je uobičajeni konstituent nedovoljno prečišćenog H₂ koji se dobija u procesima vodena para/gvožđe iz LPG ili prirodnog gasa i zagađuje katalizator reverzibilno. Manje je opasan na temperaturama od 190 °C do 205 °C ali predstavlja jak "otrov" na nižim temperaturama.

⁵⁸ Ima slučajeva kada se trovanje katalizatora tačno određenom količinom sumpora koristi za usmjeravanje aktivnosti procesa u pravcu smanjenja sadržaja zasićenih masnih kiselina u hidrogenizacionim proizvodima.

⁵⁹ Prisustvo sumpora u Ni katalizatorima izaziva: (1) smanjenje hidrogenizacione aktivnosti nikla; (2) povećanje *trans* izomera u proizvodima hidrogenovanja [102].

Većina komercijalnih postrojenja koristi katalizator u obliku praha. Katalizator usitnjen do finog praha se normalno koristi u šaržnim reaktorima sa suspenzijom u procesima koji se odigravaju u diskontinualnom režimu rada.

Katalizatori za hidrogenizaciju biljnih ulja su u prošlosti pripremani od strane proizvođača ulja metodama koje su bile patentirane i čuvane kao tajna. Uopšte, manje ili više, empirijski procesi bili su zasnovani na nizu pokušaja koji su vrlo često bili pogrešni. Danas, komercijalni niki katalizatori dobrog kvaliteta se proizvode u specijalizovanim hemijskim kompanijama, Johnson Matthey (Synetix, Unihema International-Pricat 9908, 9910, 9920, 9936), Engelhard (Nysosel 325), Mallinckrodt, Hoechst, Sued-Chemie/United Catalyst Inc., a mnogi proizvođači hidrogenovanih ulja napustili su sopstvene teške, nesavremene procese.

Uobičajen postupak sinteze industrijskog katalizatora obuhvata korak redukcije koju proizvođači primjenjuju na dva različita načina: (a) suva redukcija; i (b) mokra redukcija⁶⁰. Postupkom suve redukcije dobijaju se Ni katalizatori na nosačima, dok se mokrom redukcijom dobijaju Ni katalizatori bez nosača.

U procesima hidrogenizacije biljnih ulja gotovo isključivu primjenu imaju niki katalizatori na nosačima, iako su se u prošlosti često upotrebljavali niki katalizatori bez nosača i katalizatori koji pripadaju grupi skeletnih katalizatora.

3.6.3.1. Nikl katalizatori bez nosača

Za dobijanje niki katalizatora bez nosača primjenjuje se postupak mokre redukcije. Kod ovog postupka pripreme katalizatora redukciji se podvrgava u ulju suspendovani niki u obliku prekursora svoje soli. Temperatura redukcije mora biti ispod temperature ključanja i dekompozicije ulja. Za vrijeme redukcije nije poželjno nastajanje supstanci koje se mogu teško ukloniti iz ulja. Od niki soli ove uslove zadovoljavaju niki acetati, oksalati i formijati. Soli se u reakcionim uslovima razlažu na CO₂ i H₂O, koji lako napuštaju ulje. Uobičajeno se primjenjuje niki formijat [100] koji se razlaže na sledeći način:



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

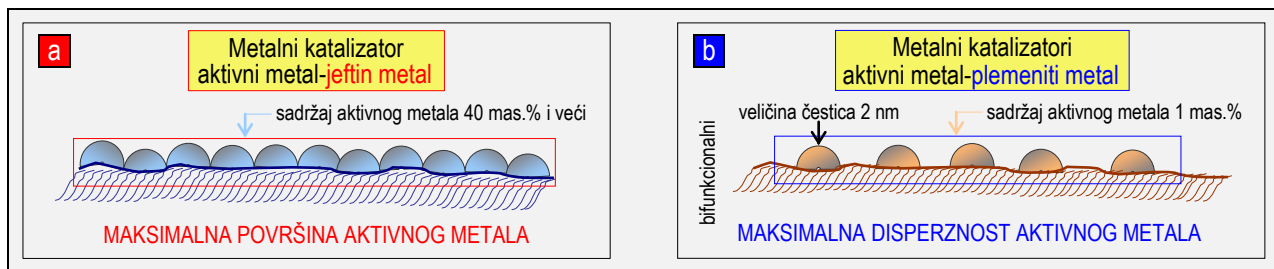
3.6.3.2. Nikl katalizatori na nosaču

U industrijskoj heterogenoj katalizi procesi hidrogenovanja biljnih ulja i masti odvijaju se gotovo isključivo na niki katalizatorima gde je aktivni metal - niki nanijet na pogodan nosač (dijatomit ili alumosilikatni materijali - sintetički ili prirodni - aktivirani). Savremeni komercijalni katalizatori⁶¹ za hidrogenovanje jestivih biljnih ulja

⁶⁰ Redukcija u tečnoj fazi (mokra ili vlažna redukcija) nije praćena sinterovanjem kao u slučaju redukcije u gasovitoj fazi (suva redukcija), međutim, veliki gubitak površine aktivnog metala može nastati stvaranjem polimerizovanih proizvoda koji pokrivaju površinu metala.

⁶¹ Fundamentalna istraživanja heterogenih katalizatora u naučnim i industrijskim laboratorijama širom svijeta koja su vršena na uzorcima veoma malih količina [104, 105] nametnula su potrebu za sintezom standardnih tipova katalizatora koji imaju strateški značaj u hemijskoj industriji. Tako je 1975 g. osnovana istraživačka grupa za katalizu (oblast istraživanja: metalni katalizatori), finansijski podržana od Šavjeta Evrope, u cilju stvaranja novih naučnih programa koji bi doprinijeli razvoju najprikladnijih metoda za sintezu standardnih metalnih katalizatora. Program je sa uspjehom realizovan razvijanjem novih tipova standardnih katalizatora Euro Ni-1 (primena: procesi parcijalne hidrogenizacije jestivih biljnih ulja u prehrambenoj industriji), Euro Pt-1 i dr. Standardni katalizator Euro Ni-1 sintetizovan je precipitacijom nikla na SiO₂ urea metodom. Kao nosač katalizatora korišćen je mikrosferoidni SiO₂ (tip Aerosil 180 proizvodnje Degussa) dobijen hidrolizom SiCl₄. Paralelna ispitivanja hemijskog sastava, temperaturno-programirane redukcije (TPR) i izotermne redukcije vršena su u akreditovanim evropskim laboratorijama (B-2, F2, N11 i N12), a rezultati saopšteni u radovima [103, 106, 107].

predstavljaju višekomponentne materijale koji pored nikla (20-22 mas.%) i nosača (22-26 mas.%), sadrže i modifikator komponente (1-5 mas.%, metali II i VIII grupe periodnog sistema) i impregnante (51-55 mas.%). Posljednjih godina sve veću primjenu nalaze katalizatori za procese proizvodnje "zdrave hrane", među koje spadaju i procesi hidrogenovanja biljnih ulja koji se odigravaju u prisustvu modifikovanih nikl katalizatora za dobijanje hidrogenovanih ulja sa smanjenim sadržajem *trans* masnih kiselina. U osnovi, postoje dva tipa katalizatora na nosačima. Prvi tip čine jeftini metali (Ni, Cu i dr.) na nosačima kod kojih se nanose veće količine aktivnog metala kako bi bila postignuta njegova maksimalna površina po jedinici zapremine. Drugom tipu pripadaju plemeniti metali na nosačima, gde visoka cijena metala favorizuje postupke sinteze za nanošenje malih količina skupocjenih metala. (slika 3.13) [103].



Slika 3.13. Katalizatori na nosačima: **a** visok sadržaj aktivnog metala; **b** nizak sadržaj aktivnog metala [1a]

U hetero-katalitičkim reakcijama hidrogenovanja primjena metalnih katalizatora na nosačima ima prioritet u odnosu na ostale tipove katalizatora jer omogućava postizanje sledećih efekata: 1. bolja disperznost - veća površina čestica metala (kristalita, klastera i individualnih atoma); 2. veća otpornost na sinterovanje; 3. *spillover*⁶² vodonika i bifunkcionalna kataliza⁶³ u sistemima sa više metalnih faza na nosaču; 4. manja otpornost na trovanje; 5. metal-nosač interakcija; i 6. duži vijek. Velika površina aktivnog metala po jedinici zapremine katalizatora omogućava dobijanje visokih konverzija na relativno niskim temperaturama u reaktorima manjih dimenzija.

Nosač je odgovoran za teksturu i mehanička svojstva katalizatora. Postoji više fizičkih veličina koje se moraju kontrolisati za provjeru pogodnosti nosača ili katalizatora u određenom procesu. Među važnije spadaju specifična površina⁶⁴, ukupna zapremina pora, raspodjela zapremine pora⁶⁵, gustina, čvrstoća⁶⁶, veličina i oblik čestica. Ove veličine su u međusobnom odnosu jedne sa drugima i zbog toga se u postupku sinteze moraju pronalaziti rješenja putem kompromisa kako bi se postigao optimalan rezultat za proces u kome se katalizator primjenjuje.

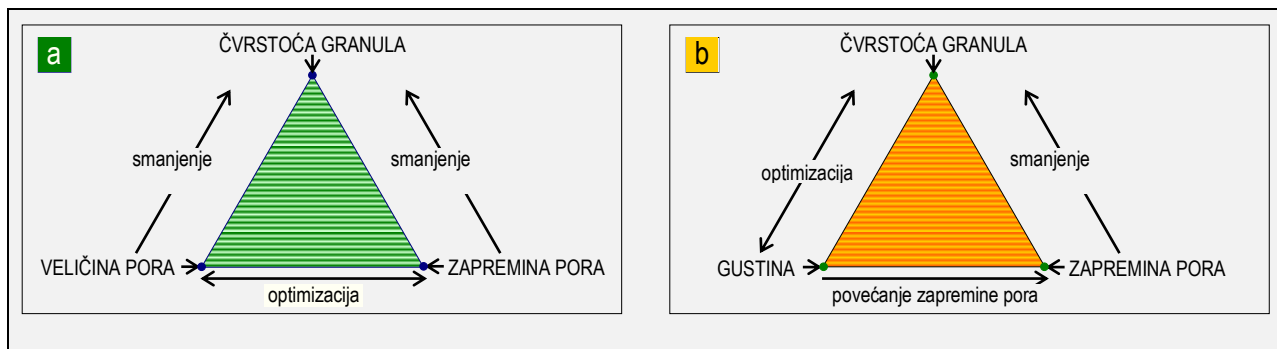
⁶² *Spillover* - fenomen koji se vezuje za pokretljivost aktiviranih reaktanata. *Spillover* efekat sa površinskom difuzijom zahtijeva: (i) dve odvojene faze (D i A); (ii) površinsku difuziju iz jedne u drugu fazu (D→A); i (iii) površinsku reakciju u drugoj fazi (A). Detaljan opis *spillover* efekta katalizatora na nosačima prvi su dali Sinfelt i Lucchesi [108].

⁶³ Bifunkcionalna kataliza u slučaju metalnih katalizatora na nosačima se dešava kada se jedna reakcija odigrava na aktivnom metalu dajući intermedijer koji dalje reaguje sa nosačem. Pojedinačno aktivni metal i nosač ne daju proizvode koji se dobijaju kada se metal nanese na nosač [109].

⁶⁴ Specifična površina se ne može uopšteno komentarisati jer su zahtjevi za njenom veličinom različiti, što zavisi od prirode procesa u kome se katalizator primjenjuje. Kod procesa koji se odigravaju u gasovitoj sredini težnja je da se postigne maksimalno moguća površina katalizatora i nosača. Međutim, za procese u tečnoj fazi, koja predstavlja sredinu veće gustine, osnovni zahtjev je da veličina pora bude relativno velika, što bi značilo da prioritet u ovakvim sredinama dobijaju katalizatori sa malim specifičnim površinama. Opšta klasifikacija za rangiranje specifičnih površina materijala po njihovoj veličini ne postoji, ali je uobičajena podjela na intervale 1-125 (male specifične površine) i 125-2000 m² g⁻¹ (velike specifične površine) [110].

⁶⁵ Raspodjela pora predstavlja parametar teksture koji je obično prilagođen potrebama katalizatora sa posebnom namjenom. Ako se katalizator koristi u obliku većih granula ili čestica sferoidnog oblika raspodjela mora biti takva da pored slobodnog pristupa velikim porama omogući pristup reaktantima u manjim tzv. pomoćnim porama gde se može odigrati značajan deo katalitičke reakcije. Ukupna zapremina pora je veoma važan parametar teksture nosača katalizatora jer ukazuje na reaktivni raspoloživi prostor u katalitičkom materijalu.

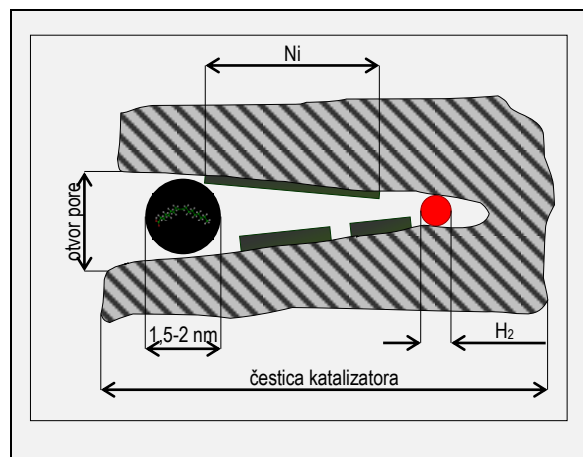
⁶⁶ U sistemima sa suspenzijom u odnosu na sisteme sa stacionarnim slojem katalizatora javljaju se dopunski zahtjevi za čvrstoću čestica. Zahtjevi se odnose na abrazivnost čestica koja može nastati ne samo pri kontaktu čestice katalizatora sa strujom reaktanata, već i međusobnim sudaranjem čestica, kao i sudarima čestica sa zidovima reaktora. Gustina katalizatora koji se koriste u sistemima sa suspenzijom ne smije biti suviše velika jer može praviti smetnju za održavanje suspenzije pri mehaničkom miješanju ili miješanju strujom gasa.



Slika 3.14. Međusobni odnosi fizičkih karakteristika nosača/katalizatora: **a** čvrstoća granula, veličina pora, zapremina pora; **b** čvrstoća granula, gustina, i zapremina pora [110].

U heterogenim sistemima veličina čestica je veća od veličine molekula i za većinu sistema je reda veličine nekoliko desetina mikrona (20 - 40 μm) [110], mada neki procesi zahtijevaju manje veličine čestica (< 10 μm) (slika 3.15) radi postizanja boljih katalitičkih efekata. Kod nikl katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja nosač, pored mehaničke stabilnosti, omogućava kontrolu⁶⁷ i dobru regulaciju veličine pora i njihovu raspodjelu, budući da se transfer reaktanata i proizvoda hidrogenizacije odigrava u porama. Za ovakve sisteme, najprihvatljivija predstava realnosti je porozna čestica katalizatora na čijoj se spoljnoj i unutrašnjoj površini transfer reaktanata i proizvoda odvija prosecima difuzije gde način miješanja glavne mase ulja nema uticaja. Prenos mase masnih kiselina u porama je mnogo teži od prenosa mase vodonika. Zbog toga je veličina pora veoma važna ukoliko su reaktanti velikih dimenzija, a to je slučaj sa molekulima TAG.

Coenen i sar. [7] su proučavajući teksturalna svojstva nikl katalizatora (tip: Ni/silikatni nosač) koji se primenjuju za hidrogenizaciju biljnih ulja utvrdili da ove katalizatore karakterišu pore koje se grubo mogu podeliti na: (a) pore sa prečnicima < 2 nm, koje su praktično neupotrebljive u procesu hidrogenizacije biljnih ulja zbog sternih smetnji⁶⁸ izazvanih spriječenom ili jako otežanom difuzijom dugačkih molekula TAG; (b) pore sa prečnicima > 10 nm –“velike”, koje dozvoljavaju nesmetanu difuziju molekula TAG kod kojih se veza između aktivnosti katalizatora i specifične površine nikla može uspostaviti; i (c) “intermedijarne pore” (slika 2.8, 2-10 nm) gde se selektivnost može korelisati odnosom prečnika pora koje pripadaju grupama (b) i (c). Autor je vršeci eksperimente na istom katalizatoru sa FAME i TAG, pokazao da FAME difunduju u porama katalizatora mnogo lakše od glomaznih i dugačkih molekula TAG [1a].



Slika 3.15. Relativne veličine reakcionih komponenta u reakciji hidrogenovanja biljnih ulja [1a, 111]

⁶⁷ Kontrola fizičkih karakteristika nosača i katalizatora omogućava da se dobije: (1) zadovoljavajuća aktivnost; (2) maksimalna selektivnost; (3) odgovarajuća fizička čvrstoća; (4) dobra otpornost na termičku i hemijsku deaktivaciju; i (5) zahtijevani protok u reaktoru.

⁶⁸ Ako se pretpostavi sferni oblik molekula TAG sa prosečnim prečnikom $\approx 1,5$ nm tada je efikasan deo katalizatora koji ima pore sa dvostruko većim prečnikom (3 nm).

3.6.4. Drugi katalizatori

Industrijsko hidrogenovanje biljnih ulja se uglavnom izvodi primjenom Ni katalizatora na nosaču. Međutim, od velikog je interesa je da se kao zamjena za nikl koriste plemeniti metali. Rodijum je najaktivniji i najselektivniji katalizator za stvaranje monoena u sledećem nizu: Rh>Pd>Pt>Ru>Ni. Važi opšte pravilo da paladijum predstavlja bolji kompromis između ova dva suprotna slučaja: relativno veća aktivnost i niža selektivnost za nastajanje TFA putem izomerizacije. U smislu proizvodnje bez TFA, platina može biti posmatrana kao najaktivniji metal za hidrogenovanje biljnih ulja. Međutim, Pt je poznata da favorizuje nepoželjan visok nivo zasićenih masnih kiselina [112]. Plourde i saradnici [14] su pokazali da hidrogenovanje biljnih ulja primjenom plemenitih metalnih katalizatora na nanostrukturnom silicijumu kao nosaču, kao rezultat daje manji sadržaj *trans*-masnih kiselina. McArdle i saradnici [113] izučavajući proces parcijalnog hidrogenovanja suncokretovog ulja korišćenjem katalizatora zasnovanih na plemenitim metalima pokazali su da je Pd katalizator aktivniji od niklovih i platinskih katalizatora za hidrogenovanje biljnih ulja. Međutim, katalizatori zasnovani na platini tokom hidrogenovanja stvaraju manje *trans* masnih kiselina. Nivo *trans* masnih kiselina se još smanjuje povećanjem operativnog pritiska i smanjenjem reakcione temperature. Smanjenje *trans* masnih kiselina je međutim najprisutnije kod primjene katalizatora baziranih na platini. Veoma mali uticaj na aktivnost u slučaju Pd i Pt katalizatora su imale karakteristike poput metalne disperzije, specifične površine, veličine čestice i dr. Ključno pitanje u pogledu aktivnosti katalizatora jeste sadržaj metala. Pored istraživanja koja se vode još od 60-ih godina XX vijeka u pravcu zamjene nikla paladijumom [114], istraživanja su danas usmjerena u smislu valorizacije biomase kroz hidrogenovanje. Ipak, rezultati su pokazali da je proizvodnja čistih margarina primjenom Pd katalizatora do sada bila neekonomična. Štaviše, zbog ograničenja, koja se odnose na prisustvo Pd u hrani, koja su deset puta niža, nego što su ograničenja za nikl (100 vs. 1000 µg/dan respektivno), količina Pd koja se koristi u procesima hidrogenovanja trebalo bi da bude smanjena; inače Ni će se i dalje koristiti iako pokazuje nižu aktivnost od Pd [115]. Pandarus i saradnici [116] navode da je razvijena serija sol-gel Pd katalizatora pod trgovačkim imenom SiliaCat Pd(0). Ovaj katalizator je sačinjen od ultra malih Pd nanočestica (veličine 4-9 nm) enkapsuliran između organosilikatne matrice i predstavlja dobar medijator za selektivno hidrogenovanje nitroarena. Isti autori u radu [115] navode da su otkrili da SiliaCat Pd(0) je selektivan i efikasan heterogeni katalizator za hidrogenovanje velikog broja biljnih ulja. Autori su eksperiment izveli u vodoničnom balonu na sobnoj temperaturi. U eksperimentu je bila potrebna veoma mala količina katalizatora (0,1 mol %) kako bi došlo do potpunog hidrogenovanja masnih kiselina, metil estara masnih kiselina i biljnih ulja bez izomerizacije i sa neznatnim gubitkom Pd. O sintezi ovih katalizatora, kao i o njihovoj primjeni navodi se u referencama [117-119]. U cilju poboljšanja proizvoda hidrogenovanja u literaturi se susrećemo sa istraživanjima koja se odnose na modifikovanje niklovih katalizatora. Stanković i saradnici [120] su izučavali uticaj dodavanja srebra modifikatora na strukturu i katalitičke osobine Ni-Mg/dijatomitnih katalizatora za hidrogenovanje jestivih ulja. Istraživanja na ovom polju su pokazala da je opadanje adsorpcionog kapaciteta vodonika i aktivnost hidrogenovanja modifikovanih prekursora povezano sa prekrivanjem Ni²⁺ vrsta metalnim srebrom i uticajem blokiranja, što ugrožava pristup vodonika. Suprotno, prisustvo srebra je korisno u ograničavanju C18:1 *cis-trans* izomerizacije. Podešavanje sastava katalizatora tj. promjena sadržaja srebra modifikatora pruža mogućnost kontrole ukupne količine štetnih *trans* masnih izomera, stearinske kiseline i sadržaja čvrstih masti u derivatima hidrogenovanja.

3.7. Uticaj procesnih uslova na proces hidrogenovanja

Kao što je prikazano u **Poglavlju 3.3**, hidrogenovanje biljnih ulja i životinjskih masti (koje pretežno sadrže trigliceride) uključuje nekoliko uzastopnih i simultanih reakcija. Promjene operativnih promjenljivih često utiču na brzinu pojedinih reakcija i samim tim utiču na ukupan tok odvijanja hemijske reakcije [45]. Operativne promjenljive koje utiču na selektivnost tokom hidrogenovanja, a takođe i na *cis-trans* i pozicionu izomerizaciju [43], su one procesne promjenljive kojima se povećava koncentracija vodonika na površini katalizatora što

dovodi do smanjenja selektivnosti i oba tipa izomerizacije [121]. Prenos mase reaktanata i proizvoda na i sa površine je takođe od velikog značaja, a promjena brzine miješanja će uticati na otpornost prenosu mase. Stvarni uticaj procesnih promjenljivih, temperature, pritiska i koncentracija katalizatora, na odvijanje reakcija na površini katalizatora može se procijeniti samo ukoliko je otpornost prenosu mase otklonjena. O uticajima procesnih uslova (temperature, pritiska, koncentracije katalizatora i brzine miješanja) na proces hidrogenovanja, tačnije na aktivnost katalizatora i selektivnost tokom hidrogenovanja biljnih ulja govori se u radu Bekacemija i saradnika [122].

Temperatura Temperatura je jedna od najvažnijih promjenljivih koje utiču na reakciju. Praktično, svaka reakcija hidrogenovanja može se odvijati u suprotnom smjeru povišenjem temperature. Zbog toga je neophodno da se radi na nižoj temperaturi na kojoj je brzina reakcije još uvijek zadovoljavajuća. Dok katalizator djeluje samo na brzinu i pravac reakcije, temperatura utiče na ravnotežni položaj, brzinu i mehanizam ili smjer reakcije. Prema

Tabela 3.3. Uticaj temperature reakcije na aktivnost komercijalnih Ni i 1 % Pd/SBA-15 katalizatora u procesu hidrogenovanja suncokretovog ulja i ulja kanole [122]

Katalizator/ulje	Temperatura (°C)			
	100	110	120	130
Aktivnost- mk_r (min ⁻¹)				
Ni/suncokretovo ulje	0,01100	0,01380	0,02120	0,03230
Pd/suncokretovo ulje	0,01040	0,01400	0,02290	0,02880
Ni/ulje kanole	0,00040	0,00080	0,00240	0,00660
Pd/ulje kanole	0,00200	0,00370	-	0,00600

površina katalizatora je na neki način smanjena ili stopljena tako da se efikasnost katalizatora ozbiljno smanjuje.

Uticaj temperature (80-130 °C) na aktivnost katalizatora izučavan je za proces hidrogenovanja biljnih ulja (suncokretovo i kanola) na Ni i Pd katalizatorima, od strane autora [122]. Tabela 3.3 prikazuje uticaj temperature reakcije na aktivnost (mk_r (min⁻¹)) komercijalnih Ni i 1 % Pd/SBA-15 katalizatora za hidrogenovanje suncokretovog ulja i ulja kanole. Pritisak na kome je vršeno hidrogenovanje je 365 kPa. Povećanjem temperature reakcije, povećava se i aktivnost oba katalizatora. Povećanjem temperature dolazi do pada viskoznosti i na taj način se favorizuje prenos mase u sistemima gas-tečno, tečno-čvrsto, kao i prenos mase između čestica. Štaviše, povećanje temperature poboljšava aktivnost i učestalost hemijskih reakcija. Sa

Tabela 3.4. Uticaj pritiska H₂ na aktivnost komercijalnih Ni i 1 % Pd/SBA-15 katalizatora u procesu hidrogenovanja suncokretovog ulja i ulja kanole na 130 °C [122]

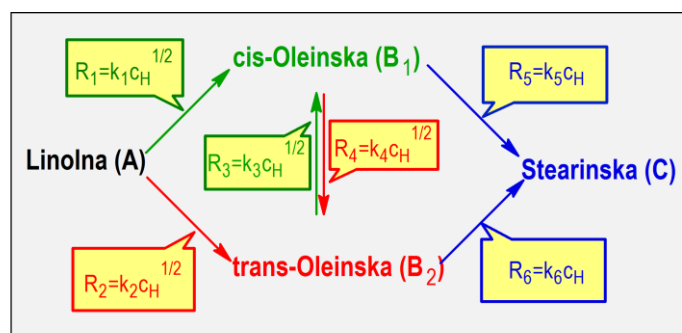
Katalizator/ulje	Pritisak (kPa)			
	365	507	719	942
Aktivnost- mk_r (min ⁻¹)				
Ni/suncokretovo ulje	0,03230	0,03760	0,05080	0,05790
Pd/suncokretovo ulje	0,02880	0,03490	0,04660	0,05630
Ni/ulje kanole	0,00660	0,01180	0,01570	0,01890
Pd/ulje kanole	0,00600	0,00700	0,01000	0,01550

tome, povišenje temperature u principu djeluje negativno na ravnotežni položaj, tako da se ravnotežni prinos smanjuje, ali se u isto vrijeme povećava brzina reakcije, tako da se za neko dato vrijeme može postići veća količina proizvoda. Zato je neophodno naći ravnotežu između manje poželjnog ravnotežnog položaja i veće brzine reakcije. Selektivnost se uglavnom poboljšava sa porastom temperature, a u nekim kombinacijama ovih radnih uslova uticaj selektivnosti je odsutan. U nekim slučajevima porast temperature može negativno uticati na katalizator tako da se brzina reakcije smanji ili svede na nulu. Ovi slučajevi su poznati kao sinterovanje katalizatora, tj. jako povećana i porozna

povećanjem temperature raste i sadržaj C18:1-*trans* primjenom oba katalizatora. Međutim, povećanje sadržaja C18:1-*trans* je zabilježeno povećanjem temperature ali je to povećanje znatnije na višim pritiscima.

Pritisak Pritisak kao i temperatura može da utiče na brzinu reakcije i na ravnotežni položaj. Brzina reakcije se uglavnom povećava sa povećanjem pritiska, pošto je obično prisutna gasna faza pa se povećanjem pritiska povećavaju koncentracije što, u principu, ubrzava reakciju. Pritisak povećava ravnotežni prinos reakcije hidrogenovanja ako tokom reakcije dolazi do smanjenja zapremine. Armstrong i

saradnici [61] su dokazali da je brzina hidrogenovanja proporcionalna pritisku. Armstrong je objavio da se brzina hidrogenovanja piridina u piperidin mijenja sa kvadratom pritiska vodonika. Analizirajući uticaj pritiska na aktivnost Ni i Pd katalizatora autori [122] su došli do rezultata prikazanih u tabeli 3.4. Povećanjem pritiska dolazi do povećanja aktivnosti oba katalizatora. Međutim, kada je riječ o sadržaju C18:1-*trans*, zabilježeno je da povećanjem pritiska H₂ dolazi do opadanja sadržaja C18:1-*trans*. Ovo ukazuje da je *cis/trans* izomerizacija znatnija, kako raste pritisak H₂. Štaviše, na pritisku od 365 kPa zabilježeno je da temperatura utiče veoma slabo gdje je sadržaj C18:1-*trans* opada od 15 % na 130 °C do ≈7-10 % na 100 °C. Ovo se pripisuje teškoćama adekvatnog pristupa molekula H₂ na površinu katalizatora. Pod ovim uslovima potrošnje vodonika, dvostruke veze masnih kiselina su poluhidrogenovane i usvajaju stabilnu *trans* konfiguraciju, kada se masne kiseline desorbuju sa aktivnih centara katalizatora.



Slika 3.16. Predloženi model hidrogenovanja Hashimotoa i saradnika [124]

Količina katalizatora Porast koncentracije katalizatora izaziva porast brzine reakcije, iako takvo povećanje ima granice. Niskom koncentracijom katalizatora ulje postaje zasićeno vodonikom, te ako je nezasićenost ulja visoka, količina katalizatora postaje činioc koji ograničava brzinu reakcije. Kako koncentracija katalizatora raste, uloga ograničavajućeg činioca postupno se mijenja od koncentracije katalizatora do koncentracije vodonika, koja postaje tako niska da će brzina reakcije postati nezavisna od količine katalizatora. Albright i Wisniak [45] izučavajući hidrogenovanje ulja pamuka, došli su do zaključka da je stepen *trans* izomerizacije nešto viši pri koncentraciji Ni katalizatora od 0,05 mas.% nego pri koncentraciji katalizatora od 0,10 mas.% ili većim koncentracijama, gdje je izomerizacija u suštini identična. Autori su takođe dokazali da stepen selektivnosti i izomerizacije za pamukovo ulje teži da bude nezavisan od koncentracije katalizatora, posebno pri višim koncentracijama. Koncentracija katalizatora ispod 0,04 mas.% Ni dala je u nekim slučajevima niže brzine od onih koje su predviđene linearnom zavisnošću [123]. Ono što posebno može uticati na dostupnost katalizatora tokom procesa su onečišćenja koja se nalaze u ulju. Stoga, ulja prije procesa moraju proći procese rafinisanja i bijeljenja, kako bi se u procesu hidrogenovanja mogla koristiti bez bojazni da neće doći do trovanja katalizatora.

Miješanje Koristeći eksperimentalne podatke Eldib i Albrighta [121] i iz svoje eksperimentalne analize Hashimoto i saradnici [124, 125] su razvili kinetičku analizu i odnos između selektivnosti i brzine miješanja za proces hidrogenovanja masnih kiselina. Autori su proces hidrogenovanja vodili pri različitim brojevima obrtaja i to: pri 550, 1175 i 1760 ob·min⁻¹. Eksperimenti su pokazali da su srednja i visoka brzina miješanja (1175 i 1750 ob·min⁻¹ respektivno) dale čak isti uticaj na selektivnost i na stvaranje C18:1-*trans*. Međutim, pri niskoj vrijednosti broja obrtaja (550 ob·min⁻¹), hidrogenovanje je bilo selektivnije i došlo je do porasta C18:1-*trans*. Kombinovanjem eksperimentalnih podataka i kinetičkih analiza, može se izvesti sledeće objašnjenje: Ako je brzina miješanja veća, otpornost pri prenosu mase postaje manja i koncentracija vodonika na površini katalizatora se pomjera ka većoj vrijednosti. Hashimotoa i saradnici [124] su korišćenjem reakcionog modela (slika 3.16) izveli zavisnost između selektivnosti i brzine miješanja u reakciji hidrogenovanja masnih kiselina. Zavisnosti su prikazane jednačinama (3.25-3.27), u kojima R₁, R₂, ..., R₆ označavaju brzine reakcije.

$$-\frac{dC_A}{dt} = R_1 + R_2 = (k_1 + k_2) C_H^{1/2} C_A \quad (3.25.)$$

$$\frac{dC_{B_1}}{dt} = R_1 - R_3 + R_4 - R_5 = k_1 C_H^{1/2} C_A - k_3 C_H^{1/2} C_{B_1} + k_4 C_H^{1/2} C_{B_2} - k_5 C_H C_{B_1} \quad (3.26.)$$

$$\frac{dC_{B_2}}{dt} = R_2 + R_3 - R_4 - R_6 = k_2 C_H^{1/2} C_A + k_3 C_H^{1/2} C_{B_1} - k_4 C_H^{1/2} C_{B_2} - k_6 C_H C_{B_2} \quad (3.27.)$$

Prema jednačinama (3.25-3.27), ako koncentracija vodonika postaje veća, R_5 i R_6 su više ubrzane nego R_1 - R_4 . Ovo je razlog zašto se selektivnost smanjuje porastom brzine miješanja ili povećanjem pritiska H_2 .

Belkacemi i saradnici [122], pri analizi uticaja miješanja, koristili su dva tipa sistema za miješane i to: barbotiranje i turbinsku miješalicu. Primjenom turbinske miješalice došlo je do umjerenog smanjenja sadržaja C18:2. Međutim, to je izazvalo neželjeno smanjenje sadržaja *cis*-monena (C18:1-*cis*). Autori su takođe dokazali da barbotiranje ograničava sadržaj C18:1-*trans* i C18:0 na veoma nizak nivo (5 i 3 % respektivno) u odnosu na vrijednosti dobijene primjenom turbinske miješalice, gdje sadržaj C18:1-*trans* i C18:0 iznosi 14 i 9 % respektivno. Zahvaljujući povećanju vremena kontakta gas/tečnost između gasne i tečne faze, fenomeni prenosa mase su uveliko intenzivirani i pri tome je C18:1-*cis* selektivnost poboljšana.

Literatura

- [1] a) M. Stanković, *Sinteza, karakterizacija i selektivnost katalizatora za hidrogenizaciju biljnih ulja-doktorska disertacija*, (2009), Beograd b) G.H. Twigg, The catalytic isomerization of butene-1, *Proceedings of the Royal Society Lond. A*, 178, (1941), pp. 106-117; doi: 10.1098/rspa.1941.0047
- [2] C. Okkerse, A. de Jonge, J. W. E. Coenen, A. Rozendaal, Selective hydrogenation of soybean oil in the presence of copper catalysts, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 44 (2), (1967), pp. 152-156, doi: 10.1007/BF02558177
- [3] G. R. List, Decreasing Trans and Saturated Fatty Acid Content in Food Oils, *Food Technology*, 58 (1), (2004), pp. 23-31 doi: 4169 35400011911824.0020
- [4] A. Moustafa, C. Stauffer, *Bakery Fats*, American Soybean Association (ASA), (1997), pp. 1-55
- [5] G. C. M. Colen, G. Van Duijn, H. J. Van Oosten, Effect of pore diffusion on the triacylglycerol distribution of partially hydrogenated trioleoylglycerol, *Applied Catalysis*, 43 (2), (1988), pp. 339-350, doi: 10.1016/S0166-9834(00)82736-0
- [6] R. J. Grau, A. E. Cassano, M. A. Baltanás, Catalysts and network modeling in vegetable oil hydrogenation processes, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 30 (1), (1988), pp. 1-48, doi: 10.1080/01614948808078615
- [7] J. W. E. Coenen, Catalytic hydrogenation of fatty oils, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 25 (1), (1986), pp. 43-52, doi: 10.1021/i100021a006
- [8] I. Horiuti, M. Polanyi, Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts, *Transactions of Faraday Society*, 30, (1934), pp. 1164-1172, doi: 10.1039/TF9343001164
- [9] G. Pierre, Hydrogenations-Heterogeneous in *Encyclopedia of Catalysis* (ed. I. T. Horvath), John Wiley & Sons, 6, (2003), doi: 10.1002/0471227617
- [10] A.J. Dijkstra, Kinetics and mechanism of the hydrogenation process-the state of art, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114 (9), (2012), pp. 985-998, doi: 10.1002/ejlt.201100405
- [11] J. Krstić, M. Grabovska, 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, (2015), pp. 72-80, doi: 10.1016/j.cherd.2015.05.001
- [12] A.A. Susu, Kinetics, mass transfer and scale-up in nickel catalyzed oil hydrogenators, *Applied Catalysis*, 4 (4), (1982), pp. 307-320, doi: 10.1016/0166-9834(82)80130-9
- [13] G. Gut, J. Kosinka, A. Prabucki, A. Schuerch, Kinetic of the liquid-phase hydrogenation and isomerisation of sunflower seed oil with nickel catalysts, *Chemical Engineering Science*, 34 (8), (1979), pp. 1051-1056, doi: 10.1016/0009-2509(79)80005-6

- [14] M. Plourde, K. Belkacemi, J. Arul, Hydrogenation of sunflower oil with novel Pd catalysts supported on structured silica, 43 (10), (2004), pp. 2382-2390, doi: 10.1021/ie030708x
- [15] N. S. Schbib, M. A. Garcia, C. E. Gigola, A. F. Errazu, Kinetics of front-end acetylene hydrogenation in ethylene production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (5), (1996), pp. 1496-1505, doi: 10.1021/ie950600k
- [16] M. V. Rajashekharam, D. D. Nikalje, R. Jaganathan, R. V. Chaudhari, Hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene using a Pd/Al₂O₃ catalyst in slurry reactor: a molecular level approach to kinetic modeling and nonisothermal effects, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (3), (1997), pp. 592-604, doi: 10.1021/ie960365l
- [17] C. K. Lambert, R. D. Gonzalez, Sol gel preparation and thermal stability of Pd/γ-Al₂O₃ catalysts, *Journal of Material Science*, 34 (13), (1999), doi: 10.1023/A:1004657101391
- [18] A.J. B. Robertson (Reader in Physical Chemistry, King's College University of London), *Catalysis of gas reactions by metals*, Logos Press Limited, Scientific Publications, London (1970); ISBN: O 236 30872 6
- [19] a) A.A. Balandin, Modern state of multiplet theory of heterogeneous catalysis, *Advances in Catalysis*, 19, (1969), pp. 589-614, doi: 10.1070/RC1962v031n11ABEH001323 b) A.A. Balandin, Modern state of multiplet theory of heterogeneous catalysis, Nauka, Moscow, (1970)
- [20] a) A.A. Balandin, The multiplet theory of catalysis. Structural factors in catalysis, *Russian Chemical Reviews*, 31 (11), (1962), pp. 1-210, doi: 10.1016/S0360-0564(08)60029-2 b) A.A. Balandin, Multiplet Theory of Catalysis part 3, Moscow University Publication, Moscow, (1970)
- [21] N. H. Ceaglske, *Chemical Process Principles, Part Two Thermodynamics. Part Three, Kinetics and Catalysis* by O. A. Hougen and K. M. Watson, *The Journal of Physical Chemistry*, 52 (7), (1948), doi: 10.1021/j150463a019
- [22] M. Anand, S. Akthar Farooqui, R. Kumar, R. Joshi, R. Kumar, M. Gopalan Sibi, H. Singh, A. Kumar Sinha, Kinetics, thermodynamics and mechanisms for hydroprocessing of renewable oils, *Applied Catalysts A: General*, 516, (2016), pp. 144-152, doi: 10.1016/j.apcata.2016.02.027
- [23] Y. Hou, L. Xu, Z. Wei, Y. Liu, X. Li, S. Deng, Reaction process and kinetics of the selective hydrogenation of resorcinol into 1,3-cyclohexanedione, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (4), (2014), pp. 1428-1434, doi: 10.1016/j.jtice.2013.12.007
- [24] J. Gaube, H. F. Klein, Kinetics and mechanism of butene isomerization/hydrogenation and of 1,3-butadiene hydrogenation on palladium, *Applied Catalysis A: General*, 470, (2014), pp. 361-368, doi: 10.1016/j.apcata.2013.11.008
- [25] S. Lee, Z. Yu, N. Zaborenko, A. Varma, Acetophenone hydrogenation of Rh/Al₂O₃ catalyst: Intrinsic reaction kinetics and effects of internal diffusion, *Chemical Engineering Journal*, 288, (2016), pp. 711-723, doi: 10.1016/j.cej.2015.12.018
- [26] L. F. Albright, Theory and chemistry for the hydrogenation of fatty oils, *Chemical Engineering, CE Refresher*, (1967), pp. 197-202
- [27] R. J. Madon, M. Boudart, Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 21 (4), (1982), pp. 438-447, doi: 10.1021/i100008a022
- [28] a) C.N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press: Cambridge MA, (1970), doi: 10.1002/aic.690160303 b) J.J. Carberry, Book review of Satterfield's *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*: MIT Press, Cambridge, Massachusetts and London, England, *Chemical Engineering Science*, 26(2), (1971), pp. 261-262, doi: 10.1016/0009-2509(71)80012-X
- [29] a) E. Alper, Introduction to mass transfer with chemical reaction operations (with emphasis on gas-liquid systems), in: E. Alper (Ed.), *Mass Transfer with Chemical Reaction in Multiphase Systems*, 1, (1983), pp. 1-15, doi: 10.1007/978-94-015-6900-2_1 b) E. Alper, Process design aspects of gas absorbers, *Ibid*, 72, (1983), pp. 291-339, doi: 10.1007/978-94-015-6900-2_8 c) E. Alper, N. Wichtendahl, W.D. Deckwer, Gas absorption mechanism in catalytic slurry reactors, *Chemical Engineering Science*, 35 (1-2), (1980), pp. 217-222, doi: 10.1016/0009-2509(80)80090-X
- [30] O. Stenberg, N.H. Schön, Aspects of the graphical determination of the volumetric mass transfer coefficient (kLa) in liquid-phase hydrogenation in a slurry reactor, *Chemical Engineering Science*, 40 (12), (1985), pp. 2311-2319, doi: 10.1016/0009-2509(85)85134-4
- [31] J.J. Zwicky, G. Gut, Kinetics, poisoning and mass transfer effects in liquid-phase hydrogenations of phenolic compounds over a palladium catalyst, *Chemical Engineering Science*, 33 (10), (1978), pp. 1363-1369, doi: 10.1016/0009-2509(78)85118-5
- [32] H.W. Haynes Jr, The Experimental evaluation of catalyst effective diffusivity, *Catalysis Reviews*, 30 (4), (1988), pp. 563-627, doi: 10.1080/01614948808071754
- [33] K. Andersson, M. Hell, L. Löwendahl, N.H. Schön, Diffusivities of hydrogen and glyceryl trioleate in cottonseed oil at elevated temperature, *Journal of American Oil Chemists Society*, 51 (4), (1974), pp. 171-173, doi: 10.1007/BF02639732

- [34] C. Niklasson, B. Andersson, N.H. Schoeoen, Influence of Hydrogen Pressure on Selectivity in Consecutive Hydrogenation Reactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26 (7), (1987), pp. 1459-1463, doi: 10.1021/ie00067a031
- [35] L. Bern, M. Hell, N.H. Schöön, Kinetics of hydrogenation of rapeseed oil: I. influence of transport steps in kinetic study, *Journal of American Oil Chemists Society*, 52 (6), (1975), pp. 182-187, doi: 10.1007/BF02672166
- [36] K. Tsuto, P. Harriott, K.B. Bischoff, Intraparticle mass transfer effects and selectivity in the palladium-catalyzed hydrogenation of methyl linoleate, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 17 (3), (1978), pp. 199-205, doi: 10.1021/i160067a010
- [37] A.A.C.M. Beenackers, W.P.M. van Swaaij, Mass transfer in gas-liquid slurry reactors - Review article, *Chemical Engineering Science*, 48 (18), (1993), pp. 3109-3139, doi: 10.1016/0009-2509(93)80199-Z
- [38] F. García-Ochoa, A. Santos, Effective diffusivity under inert and reaction conditions, *Chemical Engineering Science*, 49 (18), (1994), pp. 3091-3102, doi: 10.1016/0009-2509(94)E0124-9
- [39] S. Toppinen, T.-K. Rantakylä, T. Salmi, J. Aittamaa, The liquid phase hydrogenation of benzene and substituted alkylbenzenes over a nickel catalyst in a semi-batch reactor, *Catalysis Today*, 38 (1), (1997), pp. 23-30 doi: 10.1016/S0920-5861(97)00035-7
- [40] P. Henrici, *Discrete Variable Methods in Ordinary Differential Equations*, John Wiley & Sons, Inc., Interscience Publisher Inc., New York, (1962), ISBN: 0124366406
- [41] A.C. Hindmarsh, ODEPACK, a Systematized Collection of ODE Solvers, in: R.S. Stepleman et al. (Eds), *Scientific Computing*, North-Holland, Amsterdam, (1983), pp. 55-64
- [42] A.S. Richardson, C.A. Knuth, C.H. Milligan, Heterogeneous Catalysis, I - Selective Action of Catalytic Nickel in Hydrogenation of Certain Vegetable Oils, *Industrial & Engineering Chemistry*, 16 (5), (1924), pp. 519-522, doi: 10.1021/ie50173a027
- [43] A.E. Bailey, Some additional notes on the kinetics and theory of fatty oil hydrogenation, *Journal of American Oil Chemists Society*, 26 (11), (1949), pp. 644-648, doi: 10.1007/BF02651503
- [44] L.F. Albright, Quantitative measure of selectivity of hydrogenation of triglycerides, *Journal of American Oil Chemists Society*, 42 (3), (1965), pp. 250-253, doi: 10.1007/BF02541141
- [45] L.F. Albright, J. Wisniak, Selectivity and Isomerization During Partial Hydrogenation of Cottonseed Oil and Methyl Oleate: Effect of Operating Variables, *Journal of American Oil Chemists Society*, 39 (1), (1962), pp. 14-19, doi: 10.1007/BF02633340
- [46] G.H. Jonker, Ph.D. Thesis, Hydrogenation of edible oils and fats, Rijksuniversiteit Groningen, Holland (1999)
- [47] I. Eldib, L. Albright, Operating Variables in Hydrogenating Cottonseed Oil, *Industrial & Engineering Chemistry*, 49 (5), (1957), pp. 825-831, doi: 10.1021/ie50569a025
- [48] L.F. Albright, Mechanism of Hydrogenation of Triglycerides, *Journal of American Oil Chemists Society*, 40 (5), (1963), pp. A16-A29, doi: 10.1007/BF02632593
- [49] B.G. Linsen, The texture of nickel-silica catalysts, Ph.D. Thesis, Uitgeverij Waltman - Delft, Netherlands (1964).
- [50] A.J. Dijkstra, Hydrogenation revisited, *Inform*, 8 (11), (1997), pp. 1150-1158
- [51] J.W.E. Coenen, *Margarine Today - Technological and Nutritional Aspects*, Proceedings of a Seminar held at Dijon University, Leiden, E.J. Brill, (1970), p. 143
- [52] L.F. Albright, R.R. Allen, M.C. Moore, Quantitative measure of geometrical isomerization during the partial hydrogenation of triglyceride oils, *Journal of American Oil Chemists Society*, 47(8), (1970), pp. 295-298, doi: 10.1007/BF02609498
- [53] L.F. Albright, Theory and chemistry for the hydrogenation of fatty oils, *Chemical Engineering*, CE Refresher, (1967), pp. 197-202
- [54] R.R. Allen, A.A. Kiess, Isomerization during hydrogenation. I. Oleic acid, *Journal of American Oil Chemists Society*, 32 (7), (1955), pp. 400-405, doi: 10.1007/BF02639696
- [55] R.R. Allen, J.E. Covey, The Effects of process variables on the formation of trans - unsaturation during hydrogenation, *Journal of American Oil Chemists Society*, 47 (12), (1970), pp. 494-496, doi: 10.1007/BF02639235
- [56] M.P. Gonzáles-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, C. Gonzáles-Ortiz de Elguea, J.I. Alvarez, J.R. Gonzáles-Velasco, Control of the product distribution in the hydrogenation of vegetable oils over nickel on silica catalysts, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76 (5), (1998), pp. 927-935, doi: 10.1002/cjce.5450760510
- [57] D. Rebello, B.F. Daubert, Hydrogenation of methyl linolenate. I. The Formation of methyl isolinoleate on the hydrogenation of methyl linolenate, *Journal of American Oil Chemists Society*, 28(5), (1951), pp. 177-182, doi: 10.1007/BF02646542
- [58] D. Rebello, B.F. Daubert, Hydrogenation of methyl linolenate. II. Studies on the structure of the isolinoleic acids, *Journal of American Oil Chemists Society*, 28(5), (1951), pp. 183-185, doi: 10.1007/BF02646543

- [59] D. Jovanović, Ž. Čupić, M. Stanković, Lj. Rožić, B. Marković, *The influence of the isomerization reactions on the soybean oil hydrogenation process*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 159 (2), (2000), pp. 353-357, doi: 10.1016/S1381-1169(00)00154-0
- [60] E. K. Rideal H.S. Taylor, *Catalysis in theory and practice*, Macmillan and Co. Limited and St. Martin's Street, London, (1919), pp. 1-14, doi: 10.1002/jctb.5000461811
- [61] E.F. Armstrong, T.P. Hilditch, *A study of catalytic actions at solid surfaces. V. The Rate of change conditioned by a nickel catalyst and its bearing on the law of mass action*, Proceedings of the Royal Society A, 98 (688), (1920), pp. 27-40, doi: 10.1098/rspa.1920.0049
- [62] A.E. Bailey, G.S. Fisher, *Modification of vegetable oils. V. Relative reactivities toward hydrogenation of the mono-, di- and triethenoid acids in certain oils*, Oil & Soap, 23 (1), (1946), pp. 14-18, doi: 10.1007/BF02593231
- [63] E. H. Farmer, R. A. E. Galley, *Catalytic hydrogenation of unsaturated compounds. Part I. Additive mode in relation to selectivity of attack and catalyst activity*, Journal of the Chemical Society, 175 (2), (1933), pp. 687-696, doi: 10.1039/JR9330000687
- [64] J.P. Riley, *The seed fat of Parinarium laurinum. Part III. Catalytic hydrogenation of methyl piranate*, 574 (5), (1951), pp. 2579-2583, doi: 10.1039/JR9510002579
- [65] Y. Kitayama, M. Muraoka, M. Takahashi, T. Kodama, E. Takahashi, M. Okamura, *Catalytic hydrogenation of linoleic acid over platinum-group metals supported on alumina*, Journal of American Oil Chemists Society, 74 (5), (1997), pp. 525-529, doi: 10.1007/s11746-997-0175-0
- [66] (a) G. Cecchi, J. Castano, E. Ucciani, *Noble metal catalysis in lipid chemistry. I. Hydrogenation of soybean oil catalyzed by supported noble metals - Catalyse par les métaux précieux en lipochimie. I: hydrogénation de l'huile de soja catalysée par les métaux précieux supportés* (Fr), Revue Francaise Corps Gras, 26(10), (1979), pp. 391-397. (b) G. Cecchi, J. Castano, E. Ucciani, *Noble metal catalysis in lipid chemistry. II. Hydrogenation of the new rapeseed oil catalyzed by supported precious metals*, Revue Francaise Corps Gras, 27(8-9), (1980), pp. 387-392
- [67] E. Ucciani, G. Mallet, G. Cecchi, J. Castano, C. Dimitriades, *Etude de la sélectivité de l'hydrogénation des esters linoléique et linoléique par des systèmes catalytiques homogènes du type ziegler, Activation sélective en chimie organique*, DGRST-76-70-343, Publisher, Institute Corps Gras, Paris France (Monographie) (1977)
- [68] G. Cecchi, J. Castano, E. Ucciani, *Comparison of some catalysts in the selective hydrogenation of the new rape seed oil*, Revue Francaise Corps Gras, 27(10), (1980), pp. 443-447, ISSN: 0035-3000
- [69] K. P. de Jong, J. W. Gues, *Preparation of catalysts III*, G. Poncelet et al., (Eds.), Elsevier, Amsterdam, (1983), pp. 111-119, ISBN: 9780080960517
- [70] D. L. Trimm, *Design of industrial catalysts*, Elsevier, New York, (1980), pp. 69-87
- [71] J. Falbe, U. Hasserodt, *Katalizatoren, Tenside und Mineralöladitive*, Geogr Thieme Verlag, Stuttgart, (1978), pp. 8-21
- [72] P. Putanov, G. Lomić, *Chemical reaction and phase transformations of components of low temperature shiftcatalyst in various atmosphere*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 32 (1), (1986), pp. 165-169, doi: 10.1007/BF02063467
- [73] E. Kis, R. P. Marinkovic-Neducin, G. A. Lomic, P. S. Putanov, *Influence of MgO origin on the catalyst properties in Fischer-Tropsch synthesis and oxidative coupling of methane*, 8th International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Sofija, (1996), pp. 805-810
- [74] P. Putanov, E. Kis, G. Boskovic, *Effects of the method of preparation of MgC2O4 as a support precursor on the properties of iron/magnesium oxide catalysts*, Applied Catalysis, 73 (1), (1991), pp. 17-26, doi: 10.1016/0166-9834(91)85109-9
- [75] E.E. Kiš, G. A. Lomić, R. P. Marinković-Nedučin, G. C. Bošković, T. J. Vulić, *Eksperimentalna kataliza*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, (2009), pp. 11-30, ISBN: 978-86-80995-71-7
- [76] C.N. Satterfield, *Heterogeneous catalysis in practice*, McGraw-Hill Company, New York, (1980), doi: 10.1002/aic.690270223
- [77] P. Putanov, G. Lomic, *The phase composition of low temperature shift catalyst model system thermally treated in CO and H2*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 14 (1), (1980), pp. 31-36
- [78] P. Putanov, *Current study on catalyst component interactions*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 35 (1), (1987), pp. 271-279, doi: 10.1007/BF02062163
- [79] B. Delmon, P. Grange, *Catalyst deactivation*, B. Delmon and G. F. Froment (Eds), Elsevier, Amsterdam, (1980), p. 507, ISBN: 9780444502131
- [80] M. D. Argyle, C. H. Bartholomew, *Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review*, Catalysts, 5 (1), (2015), pp. 145-269, doi: 10.3390/catal5010145

- [81] J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, Method of preparation of catalytic materials, *Chemical Reviews*, 95 (3), (1995), pp. 477-510, doi: 10.1021/cr00035a002
- [82] F. Zhang, J. Chen, X. Zhang, W. Gao, R. Jin, N. Guan, Y. Li, Synthesis of titania-supported platinum catalyst: the effect of pH on morphology and valence state during photodeposition, *Langmuir*, 20 (21), (2004), pp. 9329-9334, doi: 10.1021/la049394o
- [83] M. M. Barroso-Quiroga, A. E. Castro-Luna, Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (11), (2010), pp. 6052-6056, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.073
- [84] X. Tang, T. Noritatsu, H. Xie, Y. Han, Y. Tan, Effect of modifiers on the performance of Cu-ZnO-based catalysts for low-temperature methanol synthesis, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 42 (6), (2014), pp. 704-709, doi: 10.1016/S1872-5813(14)60031-1
- [85] Y. Jeong, I. Kim, J. Y. Kang, N. Yan, H. Jeong, J. K. Park, J. H. Park, J. C. Jung, Effect of the aging time of the precipitate on the activity of Cu/ZnO catalysts for alcohol-assisted low temperature methanol synthesis, *Journal of Molecular Synthesis A: Chemical*, 418-419, (2016), pp. 168-174, doi: 10.1016/j.molcata.2016.03.044
- [86] D. A. Ward, E. I. Ko, Preparing catalytic materials by the sol-gel method, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (2), (1995), pp. 421-433, doi: 10.1021/ie00041a001
- [87] M.A. Cauqui, J. M. Rodriguez-Izquierdo, Application of the sol-gel methods to catalyst preparation, *Journal for Non-Crystalline Solids*, 147-148, (1992), pp. 724-738, doi: 10.1016/S0022-3093(05)80707-0
- [88] M. B. Taghavi, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, On the structure-sensitive and structure-insensitive catalytic reactions and their new characteristics, demonstrated with copper-supported catalysts, *Journal of Colloid and Interface Science*, 71 (3), (1979), pp. 451-465, doi: 10.1016/0021-9797(79)90320-5
- [89] M. Astier, A. Bertrand, S. J. Teichner, Synergetic effect of molybdenum dioxide on nickel in the catalytic hydrogenation of benzene, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60 (1), (1982), pp. 40-43, doi: 10.1002/cjce.5450600108
- [90] V. V. Kostrov, I. P. Kirillov, Y. F. Akulichev, V. A. Smirnov, The formation of disperse structure of an active component on the carrier surface in the process preparation and activation of an impregnated catalyst, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1, (1976), pp. 293-302, doi: 10.1016/S0167-2991(08)63959-2
- [91] C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, *Catalysis Today*, 34 (3-4), (1997), pp. 281-305, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00055-7
- [92] L. Song, S. Zhang, A simple mechanical mixing method for preparation of visible-light-sensitive NiO-CaO composite photocatalysts with high photocatalytic activity, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), (2010), pp. 563-566, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.088
- [93] E. E. Kiss, M. M. Lazić, G. C. Bošković, Catalyst component interactions in nickel/alumina catalyst, *Acta Periodica Technologica*, 38 (1-190), (2007), pp. 61-68, doi: 10.2298/APT0738061K
- [94] P. Munnik, P. E. de Jongh, K. P. De Jong, Recent development in the synthesis of supported catalysts, *Chemical Reviews*, 15, (2015), pp. 6687-6718, doi: 10.1021/cr500486u
- [95] A. J. Smith, D. L. Trimm, The preparation of skeletal catalysts, *Annual Reviews of Material Research*, 35, (2005), pp. 127-142, doi: 10.1146/annurev.matsci.35.102303.140758
- [96] A. Nozaki, Y. Tanihara, Y. Kuwahara, T. Ohmichi, K. Mori, T. Nagase, H. Y. Yasuda, H. Yamashita, Hydrogenation of 1-octene over skeletal Pd catalysts prepared from Pd-Zr amorphous alloys and the effect of Ni addition, *Catalysis Today*, 265, (2016), pp. 138-143, doi: 10.1016/j.cattod.2015.07.044
- [97] A. Nozaki, Y. Tanihara, Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Active skeletal Ni catalysts prepared from Ni-Zr amorphous alloys by oxygen treatment, *Applied Catalysis A: General*, 504, (2015), pp. 559-564, doi: 10.1016/j.apcata.2015.01.016
- [98] M. Yang, H. Guo, Y. Li, W. Wang, L. Zhou, Study on methane conversion to syngas over nano Pt-CeO₂-ZrO₂/MgO catalysts: Structure and catalytic behavior of catalysts prepared by using ion exchange resin method, *Journal of Environmental Sciences*, 23, (2011), pp. S53-S58, doi: 10.1016/S1001-0742(11)61077-2
- [99] L. F. Albright, M. M. Win, J. M. Woods, Hydrogenation of cottonseed oil with reused catalyst, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 42 (6), (1965), pp. 556-560, doi: 10.1007/BF02540103

- [100] T. Sasa, Hydrogenation of organic compounds by the nickel catalyst obtained from nickel formate. I. Preparation of the catalyst and hydrogenation of phenol, *Journal of Synthetic Organic Chemistry*, 11 (12), (1953), pp. 463-466, doi: 10.5059/yukigoseikyokaishi.11.463
- [101] J. W. E. Coenen, Hydrogenation of edible oils, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 53 (6), (1976), pp. 382-389, doi: 10.1007/BF02605727
- [102] D. V. Okonek, Nickel-sulfur catalysts for edible oil, in: R. C. Haster (Ed.), *Hydrogenation*, Proceedings AOCs, Colloquium, AOCs Press, Champaign Ill, (1987)
- [103] J. W. E. Coenen, Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1: III. Investigations of catalyst structure, *Applied Chemistry*, 75 (1), (1991), pp. 193-223, doi: 10.1016/S0166-9834(00)83132-2
- [104] G. C. Bond (Laboratory GB-1), J. C. Védrine (Laboratory F-3), Origins and objectives, *Catalysis Today*, 20 (1), (1994), pp. 1-6, doi: 10.1016/0920-5861(94)85008-9
- [105] G. C. Bond, R. R. Rajaram, R. Yahya, Studies on ruthenium catalysts part 3. Effects of type of support, method of preparation and conditions of use of Ru/TiO₂ catalysts on their behaviour in n-butane hydrogenolysis, *Journal of Molecular Catalysis*, 69 (3), (1991), pp. 359-381, doi: 10.1016/0304-5102(91)80116-K
- [106] J. W. E. Coenen, Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1: I. Background, aims, organization and outline, *Applied Catalysis*, 54 (1), (1989), pp. 59-63, doi: 10.1016/S0166-9834(00)82354-4
- [107] J. W. E. Coenen, Characterization of the standard nickel/silica catalyst EuroNi-1: II. Chemical aspects: Precipitation, reduction and chemical analysis, *Applied Catalysis*, 54 (1), (1989), pp. 65-78, doi: 10.1016/S0166-9834(00)82355-6
- [108] J. H. Sinfelt, P. J. Lucchesi, Kinetic evidence for the migration for migration of reactive intermediates in surface catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 85 (21), (1963), pp. 3365-3367, doi: 10.1021/ja00904a012
- [109] J. E. Germain, Support effects and bifunctional catalysts, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 23 (1), (1966), pp. 2-9
- [110] A.B. Stiles, Catalyst supports and supported catalysts, Chapter 4, Butterworths Publishers, Boston, (1987), p. 89
- [111] M. W. Balakos, E. E. Hernandez, Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation, *Catalysis Today*, 35 (4), (1997), pp. 415-425, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00212-X
- [112] K. Belkacemi, A. Boulmerka, S. Hamoudi, J. Arul, Activity and selectivity of novel structured Pd-catalysts: Kinetics modeling of vegetable oils hydrogenation, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3 (1), (2006), pp. 1-25, doi: 10.2202/1542-6580.245
- [113] S. McArdle, S. Girish, J. J. Leahy, T. Curtin, Selective hydrogenation of sunflower oil over noble metal catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351, (2011), pp. 179-187, doi: 10.1016/j.molcat.2011.10.004
- [114] M. Zajcew, The hydrogenation of fatty oils with palladium catalysts. VI. Hydrogenation for margarine, *Journal of American Oil Chemist Society*, 39 (6), (1962), pp. 301-304, doi: 10.1007/BF02638123
- [115] V. Pandarus, G. Gingras, F. Béland, R. Ciriminna, M. Pagliaro, Selective hydrogenation of vegetable oils over SiliaCat Pd(0), *Organic Process Research & Development*, 16 (7), (2012), pp. 1307-1311, doi: 10.1021/op300115r
- [116] V. Pandarus, R. Ciriminna, F. Bélanda, M. Pagliaro, Selective hydrogenation functionalized nitroarenes under mild conditions, *Catalysis Science & Technology*, 1, (2011), pp. 1616-1623, doi: 10.1039/C1CY00097G
- [117] R. Ciriminna, V. Pandarus, A. Fidalgo, L. M. Ilharco, F. Bélanda, M. Pagliaro, SiliaCat: A versatile catalyst series for synthetic organic chemistry, *Organic Process Research & Development*, 19 (7), (2015), pp. 755-768, doi: 10.1021/acs.oprd.5b00137
- [118] R. Ciriminna, V. Pandarus, G. Gingras, M. Pagliaro, Closing the organosilicon synthetic cycle: efficient heterogeneous hydrosilylation of alkanes over SiliaCat Pd(0), *Sustainable Chemistry & Engineering*, 1 (2), (2013), pp. 249-253, doi: 10.1021/sc3001096
- [119] V. Pandarus, R. Ciriminna, F. Bélanda, G. Gingras, M. Drobot, O. Jina, M. Pagliaro, Greening heterogeneous catalysis for fine chemicals, *Tetrahedron Letters*, 54 (9), (2013), pp. 1129-1132, doi: 10.1016/j.tetlet.2012.12.058
- [120] M. Stanković, M. Grabovska, J. Krstić, P. Tzvetkov, M. Shopska, T. Tsacheva, P. Banković, R. Edreva-Kardjieva, D. Jovanović, Effect of silver modification on structure and catalytic performance of Ni-Mg/diatomite catalysts for edible oil hydrogenation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 297 (1), (2009), pp. 54-62, doi: 10.1016/j.molcata.2008.09.004
- [121] I. A. Eldib, L. F. Albright, Operating variables in hydrogenating cottonseed oil, *Industrial & Engineering Chemistry*, 49 (5), (1957), pp. 825-831, doi: 10.1021/ie50569a025

-
- [122] K. Belkacemi, S. Hamoudi, Low trans and saturated vegetable oil hydrogenation over nanostructured Pd/Silica catalysts: Process parameters and mass-transfer features effects, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, (2009), pp. 1081-1089, doi: 10.1021/ie800559v
- [123] J. Wisniak, L. F. Albright, Hydrogenating cottonseed oil at relatively high pressure, *Engineering Approaches*, 53 (5), (1961), pp. 375-380, doi: 10.1021/ie50617a025
- [124] K. Hashimoto, K. Muroyama, S. Nagata, Kinetics of hydrogenation of fatty oils, *Journal of American Oil Chemists Society*, 48 (6), (1971), pp. 291-295, doi: 10.1007/BF02638464
- [125] K. Hashimoto, M. Teramoto, S. Nagata, Effect of mass transfer on the selectivity in the hydrogenation of fatty oils, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 4 (2), (1971), pp. 150-155, doi: 10.1252/jcej.4.150



DIO II

EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

4. EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

Istraživanja procesa hidrogenovanja suncokretovog ulja, kao i sve analize koje ovaj proces podrazumjeva kako bi se u potpunosti opisao i razumio, vršene su u Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju-Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo u Beogradu.

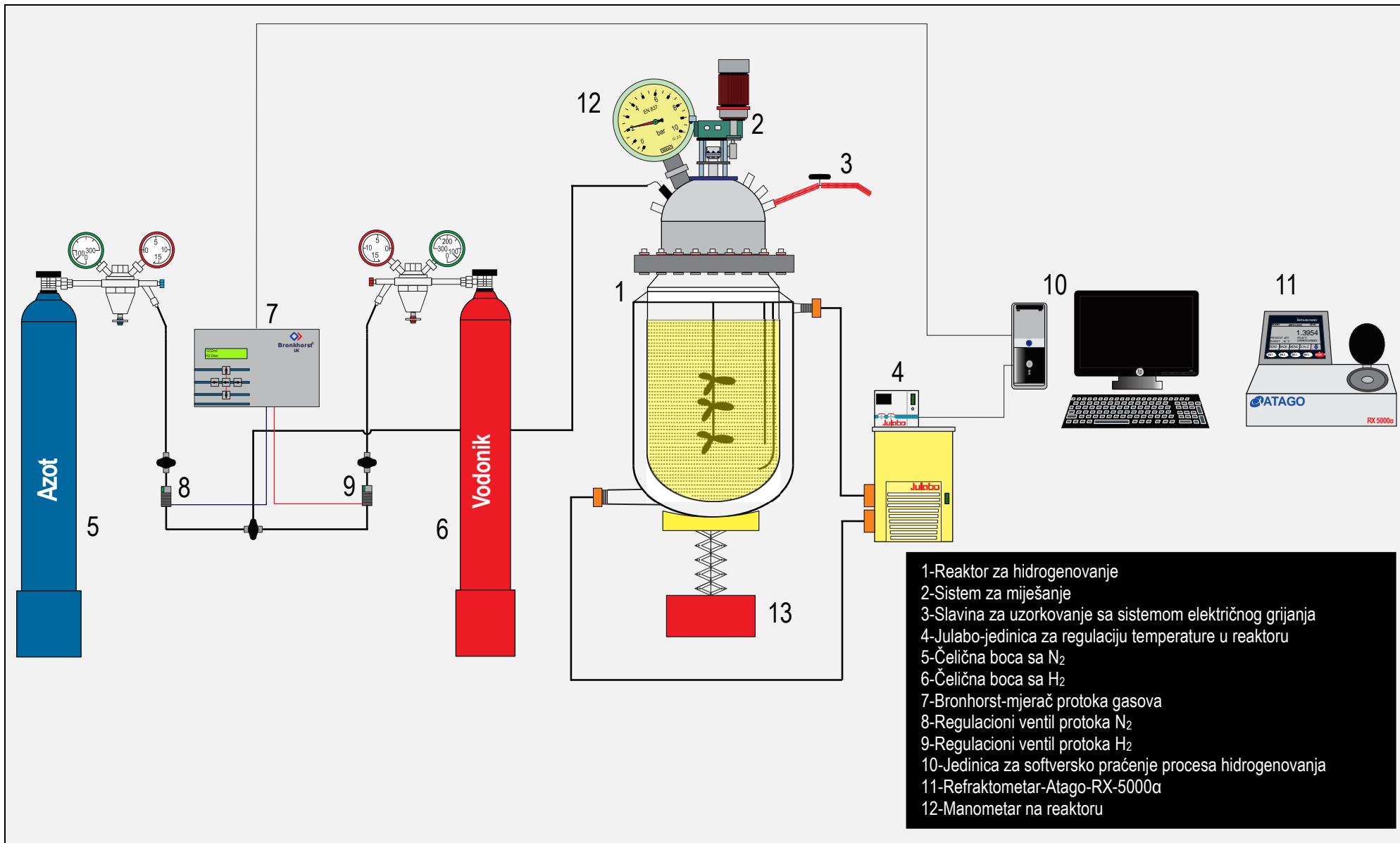
4.1. Opis postupka hidrogenovanja suncokretovog ulja

Proces hidrogenovanja suncokretovog ulja vršen je u staklenom reaktoru zapremine 1 litar sa dvostrukim zidom, Series 5100 (Parr Instrument), prikazan na **slici 4.1**. Za dostizanje i održavanje radne temperature tokom procesa hidrogenovanja korišteno je uljano cirkularno kupatilo SL-6 (Julabo) opremljeno PID kontrolerom uz upotrebu Pt 100 sonde kao mjernog elementa. Uljano kupatilo kontrolisano je u realnom vremenu kompjuterski upotrebom softverskog paketa EasyTemp Control. Za proces hidrogenovanja korišćeno je suncokretovo ulje, proizvedeno u fabrici ulja „DIJAMANT“ u Zrenjaninu, Republika Srbija. Proces hidrogenovanja je izvođen pri različitim temperaturama (120, 130, 140 i 150 °C), različitom broju obrtaja (800, 1200 i 1600 ob·min⁻¹) i različitim koncentracijama katalizatora (0,0075, 0,015 i 0,03 mas. %). Protok vodonika (H₂) kontrolisan je digitalnim kontrolerom protoka mase (Mass Flow Controller F-201C) kao i digitalnim manometrom (Pressure Meter F-502C Bronkhorst) za mjerenje pritiska unutar reaktora, koji imaju odzive u milisekundskom području. Preko kontrolne jedinice (E-7000) istog proizvođača i odgovarajućeg interfejsa, manometar i mjerač protoka mase vezani su za računar, čime je omogućeno preuzimanje i čuvanje podataka o potrošnji vodonika (H₂) tokom hidrogenovanja u realnom vremenu.

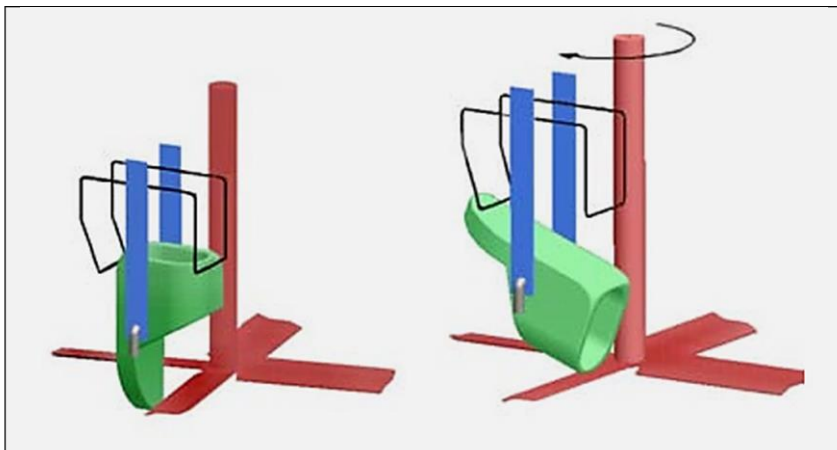
Reaktorski sistem posjeduje slavinu za uzorkovanje čija konstrukcija omogućava neometano uzimanje uzoraka, uprkos prisustvu čestica katalizatora u suspenziji uzorka. Tokom procesa hidrogenovanja raste tačka topljenja hidrogenovanih ulja, pa uzeti uzorci mogu da očvrstnu na izlaznom dijelu slavine, van reaktora, i pri tome potpuno spriječe uzorkovanje. Neometano uzorkovanje obezbijeđeno je upotrebom grejnih traka na dijelu slavine izvan reaktora, čime je ovaj dio održavan na temperaturi iznad 70 °C.

Postupak hidrogenovanja u uobičajenoj praksi započinje unošenjem definisane mase ulja i katalizatora u reaktor. Zatim se reaktor zatvori i vakumiranjem se ukloni vazduh. Nakon vakumiranja započinje zagrijavanje do željene temperature i nakon njenog dostizanja u reaktor se pušta vodonik. Zbog male rastvorljivosti vodonika u ulju, javlja se indukcioni period koji traje od trenutka puštanja vodonika u reaktoru, pa sve dok se ne uspostavi ravnotežni odnos između brzine rastvorljivosti vodonika, brzine njegove adsorpcije na aktivnim centrima katalizatora i njegove potrošnje u procesu hidrogenovanja. Indukcionni period se može više okarakterisati znatnim smanjenjem brzine reakcije na početku procesa, nego brzinom reakcije tokom procesa na određenim procesnim uslovima. Pojava indukcionog perioda je povezana i sa vremenom potrebnim za postizanje procesne temperature koja ispunjava termodinamičke uslove procesa. Ova temperatura je obično znatno niža od temperature potrebne za hidrogenovanje biljnih ulja, tako da reakcija obično počne prije nego što se obezbijedi potrebna temperatura. Upravo to, čini praktično nemogućim određivanje vremena i trenutka otpočinjanja reakcije. Da bi se prevazišao ovaj problem i obezbijedilo dodavanje katalizatora u trenutku kad se dostignu željeni procesni parametri, napravljen je originalan sistem za dodavanje katalizatora (**slika 4.2**).

Konstrukcija se sastoji od dva dijela: dodavač katalizatora (zeleni dio na **slici 4.2**) u koji se može odmjeriti potrebna masa katalizatora i držač dodavača katalizatora (crno i plavo, **slika 4.2**) koji je fiksiran za donji dio glave reaktora. Dodavač katalizatora je teflonska posuda sa izduženim donjim dijelom sličnom krmu, dovoljno dugačak da dopre do lopatica mješalice (crveno, **slika 4.2**). Dodavač može da se pozicionira u držač katalizatora umetanjem osovine koja omogućava i rotaciju dodavača oko te ose, pri pokretanju lopatica mješalice. Držač dodavača katalizatora se sastoji od žice (2) koja je dovoljno čvrsta da spriječi nenamjerno izvrtanje dodavača katalizatora, (time i neželjenog ubacivanja katalizatora u ulje) i dovoljno elastična da ne ugrozi izvrtanje dodavača kada se pokrenu lopatice mješalice. Takođe, žica definiše ugao obrtanja dodavača katalizatora da bi kompletan njegov sadržaj mogao biti ispran uljem tokom procesa miješanja.



Slika 4.1. Reaktorski sistem za hidrogenovanje biljnih ulja

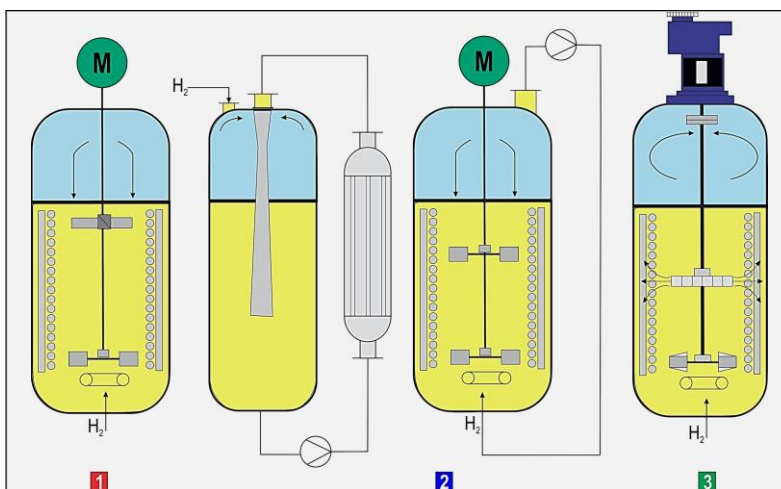


Slika 4.2. Dodavač katalizatora: pozicija izvan ulja (lijevo) i pozicija u ulju (desno) [1]

U industrijskom hidrogenovanju biljnih ulja primat u svijetu ima šaržna (batch) tehnologija. Procesi hidrogenovanja u industriji se izvode u šaržnim reaktorima sa miješanjem u kojima se gasoviti reaktant (vodonik) u obliku mjehurova uvodi u suspenziju ulja i katalizatora. Glavni problem u *batch* procesima predstavlja obezbjeđenje odgovarajućeg kontakta vodonika i čestica katalizatora. Da bi učestvovao u reakciji, vodonik mora biti dispergovan u ulju i transportovan do površine katalizatora. Od tri otpora⁶⁹ koje

gasoviti reaktant mora savladati najsporiji korak koji određuje ukupnu brzinu procesa u *batch* reaktorima predstavlja difuzija vodonika kroz sloj tečnog filma koji okružuje mjehur gasovitog reaktanta⁷⁰ [2]. U *batch* reaktorima se koriste dva različita postupka za dispergovanje vodonika: (1) recirkulacija-gdje se kretanje vodonika vrši dejstvom spolja i (2) *dead-end*- u kome se kretanje vodonika vrši samo radom mješalice. U tehničkom pogledu jednostavnija *dead-end* unutrašnja recirkulacija zahtijeva da stepen miješanja bude veliki kako bi se vodonik dobro dispergovao u masi ulja, što može dovesti do razbijanja čestica katalizatora i time

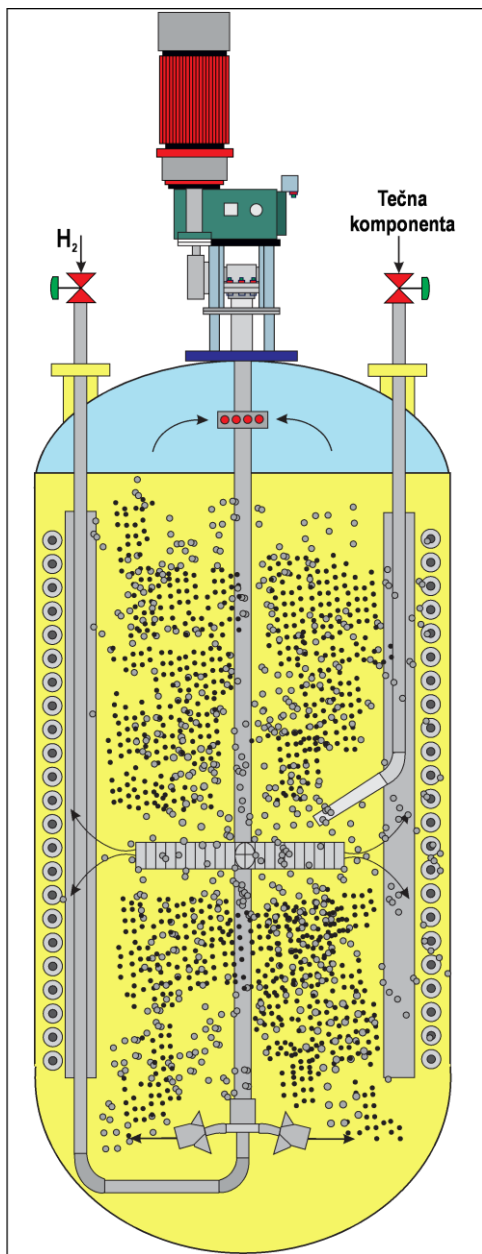
pogoršati njegove kako katalitičke, tako i filtrabilne osobine. Gasoviti proizvodi koji se stvaraju u procesu zadržavaju se u hidrogenovanom proizvodu i posle odvajanja vodonika od suspenzije, pogoršavajući tako kvalitet dobijenih proizvoda. Ovi nedostaci *dead-end* postupka izbjegavaju se u postupcima koji koriste spoljnu recirkulaciju vodonika. Isparljivi proizvodi se kontinualno iznose sa vodonikom iz reaktora i izdvajaju, dok se apsorbirani vodonik u toku procesa stalno nadoknađuje ubacivanjem svježeg gasa. Tradicionalni reaktori (slika 4.3) opremljeni su sa prskalicama za ubrizgavanje gasa, koje su odmah iznad impelera, kako bi gas bio ravnomjerno raspoređen u tečnosti. Gas koji nije rastvoren i koji nije



Slika 4.3. Različiti oblici miješanja u reaktorima za hidrogenovanje biljnih ulja **1** Klasični reaktor za hidrogenovanje: kompaktan sa površinskim uvođenjem gasa **2** Reaktori sa spoljašnjom recirkulacijom **3** Reaktor sa samoindukujućom turbinom

⁶⁹ 1. Otpori tečnog filma; 2. Otpor prenosa mase vodonika kroz sloj ulja; 3. Otpor tečnog filma koji okružuje česticu katalizatora.

⁷⁰ Konvektivni prenos je relativno brz kada je vrijeme miješanja kratko (za dobro urađeno tehničko rješenje mješača); difuzija kroz granični sloj oko čestica katalizatora ne predstavlja ograničavajući korak s obzirom na mali prečnik čestica i mnogostruko veću specifičnu površinu katalizatora u poređenju sa površinom mjehura gasovitog reaktanta; minimalne vrijednosti Sherwoodovog broja: $Sh_{min}=2$ dovoljne su da se prenos odigrava bez većih smetnji.



Slika 4.4. Detaljniji prikaz reaktora sa samoindukujućom turbinom

hidrostatički pritisak u glavi reaktora, što izaziva recirkulaciju. Brzina recirkulacije gasa može se izračunati iz grupe bezdimenzionih kriterijuma. Ovi kriterijumi su u funkciji vrste turbine, dijametra, brzine i uronjenosti [4, 5]. Sve ove osobine sistema za miješanje mogu uticati na prenos mase, koji se u navedenim reaktorima može određivati na različite načine [6-10]. Tip turbine sa šupljom cijevi daje veću usisnu efikasnost, nego što je daje tzv. kanalna turbina, koja se sastoji od serije radialno postavljenih kanala između dva horizontalna diska, a pad pritiska se stvara dvofaznim tokom kroz kanale [11, 12]. Tadepalli i saradnici [13] su poredili osobine mikro-

izreagovao, stiže do površine tečnosti i do ulaza u glavu reaktora, što sve zajedno vodi ka povećanju pritiska.

Kako bi se poboljšao prenos mase sa strane gasa, neki reaktori su opremljeni sistemom za recirkulaciju tečnosti sa dna posude putem injektora (slika 4.3, druga sa leve strane). Ovakav način kontakta vodonika i tečne faze dovodi do poboljšanja brzine prenosa mase. Međutim, ovakav postupak ima i nekoliko nedostataka, kao što su: 1. Kašnjenje između reakcije i uklanjanja toplote u eksternom izmjenjivaču toplote može dovesti do lokalnog pregrijavanja⁷¹; 2. Efektivan prenos mase u mlaznicama praćen je relativno dugim periodom nedostatka vodonika tokom recirkulacije⁷²; 3. Recirkulacija zahtijeva dodatan prostor i regulisanje prenosa toplote između izmjenjivača toplote i reaktora; 4. Katalizator se ne može homogeno suspendovati u reaktoru; 5. Pumpa je potopljena u proizvod. U suspenzijskim reaktorima čest je slučaj da se koriste i sistemi za miješanje sa više impelera, što poboljšava prenos mase u reaktoru [3]. Kako bi se izbjegli ovi problemi, često se koristi recirkulacija vodonika sa vrha reaktora na dno primjenom kompresora koji se nalazi sa spoljne strane reaktora (slika 4.3, druga sa desne strane). Moderno rješenje (slika 4.3, desno) podrazumjeva korišćenje samoindukujuće turbine, koja djeluje kao kompresor sa unutrašnje strane reaktora. Rad ovog mehanizma miješanja je bolje ilustrovan na slici 4.4. Gas se uvodi u reaktor kroz jednostavnu napojnu cijev sve do ispod primarnog impelera za raspršivanje gasa, koji je projektovan tako da tokom rotiranja dolazi do raspršivanja gasa. Moderni primarni rotori za raspršivanje pripadaju porodici modificovanih i proširenih konkavnih turbina, koje zadržavaju svoje dobre osobine kada se nađu u gasovitoj fazi. Nerastvoreni gas koji se sakuplja u glavi reaktora vraća se u tečnu fazu posebno projektovanim gasnim rotorom. Ova neprestana recirkulacija gasa od glave reaktora do reakcione smješe ne zahtjeva primjenu pumpe ili kompresora. Ovako indukovano dejstvo dolazi od šupljih lopatica. Gas se uvlači kroz ove lopatice sa strane niskog pritiska impelera. Kada brzina poraste iznad kritične vrijednosti, pad pritiska u šupljini prevazilazi

⁷¹ Lokalno pregrijavanje može dovesti do smanjenja selektivnosti.

⁷² Ovo dovodi do stvaranja sporednih proizvoda, kao i do deaktivacije katalizatora.

reaktora i polušaržnog reaktora za hidrogenovanje o-nitroanizola. Eksperimentalni rezultati ovog eksperimenta su pokazali da se u mikro-reaktoru postiže dva puta veći prenos mase nego kod polu-šaržnog reaktora. Za proces hidrogenovanja u svim slučajevima promjene procesnih parametara korišteno je 900 g suncokretovog ulja. Sorte suncokreta koje se gaje na našem geografskom području daju ulja visokog sadržaja C18:2-cis-cis kiselina, što je glavni uzrok njegove loše oksidacione stabilnosti pri čuvanju u velikim rezervoarima, a njegov jodni broj ne ispunjava uslove za direktnu EN 1414 upotrebu u dobijanju biodizela. Istovremeno, visok sadržaj dvostrukih veza omogućava neometano praćenje procesa hidrogenovanja tokom laboratorijskih testova. Rezultati pokazuju da je sastav ulja korišćenog u svim slučajevima bio isti, a vrijednosti pojedinih masnih kiselina u korištenom ulju prikazane su u **tabeli 4.1**.

Tabela 4.1. Sastav korištenog suncokretovog ulja u procesu hidrogenovanja

Masna kiselina	C16:0	C18:0	C18:1-cis	C18:1-trans	C18:2-9,12-cis,cis	C18:2-trans	C18:3-cis	C20:0
mol. %	6.89	3.84	21.23	0.11	67.08	0.22	0.26	0.23

Takođe, indeks refrakcije na 50,00 °C (D_{50}^n) u svim mjerenjima polaznih ulja bio je isti i iznosio je $1,46418 \pm 0,00002$. Iz svega gore navedenog, kao supstrat za hidrogenovanje izabrano je komercijalno dostupno, rafinisano suncokretovo ulje, pakovano u PET ambalaži od 1 litra.

Postupak hidrogenovanja započinje dodavanjem 900 g suncokretovog ulja u reaktor. Katalizator se odmjeri tako da maseni odnos nikla iz katalizatora i ulja u reaktoru bude 0,03 % za slučajeve u kojima je vršena promjena temperature tj. pri 120, 130, 140 i 150 °C i promjena broja obrtaja miješalice tj. pri 800, 1200 i 1600 ob·min⁻¹, odnosno 0,0075 i 0,015 % u slučajevima analize uticaja promjene koncentracije na proces hidrogenovanja. Pri analizi uticaja koncentracije katalizatora, radna temperatura je bila 140 °C, broj obrtaj 1200 ob·min⁻¹, dok je parcijalni pritisak vodonika u svim slučajevima procesa hidrogenovanja bio 2 bar. Sistem za dodavanje katalizatora se smjesti u reaktor. Reaktor se zatvori i vazduh se u potpunosti izbacuje iz reaktorskog sistema višestrukim „ispiranjem“ pomoću azota. Kada je u reaktoru, u prostoru iznad ulja, prisutan samo azot započinje proces grijanja. Sve vrijeme miješalice je u stanju mirovanja. Kada temperatura u reaktoru dostigne 120 °C, pomoću sistema slavina izvrši se zamjena prisutnog azota vodonikom (u slučajevima kada se hidrogenovanje vrši pri temperaturi od 120 °C, postupak zamjene azota vodonikom se vrši pri nižoj temperaturi), a pritisak se podesi na 2 bara. Kada je dostignuta stabilna radna temperatura (120, 130, 140 ili 150 °C), pokreće se program za praćenje potrošnje vodonika i startuje motor miješalice. Tim činom se dodavač katalizatora izvrće i sav sadržaj katalizatora prelazi u ulje, a reakcija započinje trenutno, što se registruje promjenom pritiska u reaktoru i otvaranjem elektroventila kojim se potrošeni vodonik nadoknađuje u sistemu.

Napredak procesa hidrogenovanja tradicionalno se određuje mjerenjem jodnog broja. Jodni broj je jednostavna konstanta masti i ulja, koja se brzo određuje. To je dragocjena karakteristika u analizi masti, koja pokazuje stepen nezasićenosti ali ne definiše posebno masne kiseline. Analize jodnog broja omogućavaju približno teorijske vrijednosti, posebno u slučaju konjugovanih dvostrukih veza ili kada je dvostruka veza blizu karboksilne grupe. Međutim, osim ako je poznata istorija masti ili vrsta masti u proizvodu, jodni broj može biti ponekad besmislen sam po sebi. Na primjer, proizvod dosledno pripremljen od životinjske masti sa osobinama sličnim proizvodu koji je pripremljen primjenom biljnog ulja imaće različit jodni broj. Pored toga, čak i proizvodi pripremljeni od biljnih ulja uporedivih karakteristika ali različitih izvora ulja, neće imati iste jodne brojeve. Jodni broj se određuje Wajsovom metodom [14] (AOCS Method Cd 1-25) koja se izvodi dodavanjem u višku Wajsovog reagensa u uzorak, dozvoljavajući da smješa reaguje 30 minuta na 25 ± 5 °C, tretirajući višak reagensa sa kalijum-jodidom kako bi se preveo u jod, a to se vrši titracijom sa tiosulfatom uz škrob kao indikator dok se ne izgubi plava boja. Ova metoda je spora i informacije o napretku hidrogenovanja moguće je dobiti tek posle 45 minuta od trenutka uzorkovanja. Slično je i sa GC (gasno-hromatografskom) metodom, gdje mjerenje samo

jednog uzorka, ne računajući vrijeme pripreme neophodno za pripremu uzorka putem transesterifikacije, može trajati preko 75 minuta. Kyriakidis i saradnici [15] su poredili rezultate jednog broja dobijene izračunavanjem jednog broja iz mjerenja metil estara masnih kiselina nekih ulja sa Wajs i AOCS metodama. Predložena izračunavanja dala su rezultate, koji se bolje slažu sa rezultatima dobijenim Wajsovom metodom, nego AOCS metodom.

Autori predlažu ovu metodu, kao dobar način da se izbjegne korišćenje toksičnih reagenasa, koji mogu u velikoj mjeri uticati na ljudsko zdravlje. Rezultati uporedne analize vrijednosti jednog broja za suncokretovo ulje

Tabela 4.2. IV i procenti mono (C1)-, di (C2)- i Tri (C3)- nezasićenih metil estara masnih kiselina uzoraka suncokretovog ulja [15]

	IV (Wajs)	C ₁	C ₂	C ₃	IV (Jed. 1) ^a	IV (AOCS)
1	125,8	23,92	63,56	1,35	128,0	134,2
2	128,0	24,08	62,81	1,76	128,0	134,0
3	128,7	25,44	65,25	0,21	129,1	135,4
4	124,8	25,55	63,69	0,29	126,9	132,9
5	124,3	34,26	55,47	0,18	121,8	120,7
6	125,6	27,80	60,40	1,24	126,3	131,7
7	126,1	27,32	61,25	1,31	127,4	132,4
8	124,9	26,32	60,59	0,33	122,8	130,7
9	127,8	24,82	63,05	1,03	127,2	131,5
10	126,5	24,91	60,87	1,65	125,4	133,8
11	125,3	26,58	61,02	1,34	126,4	130,6
Srednje odstupanje					-0,1267 ^b	-5,4636 ^c
Standardno odstupanje					1,5804	3,2751

^aIV (Jed. 1)=x_{C1}+y_{C2}+z_{C3}; x=0,95, y=1,6 i z=2,62

^bIV(Wajs)-IV(Jed.1)

^cIV(Wajs)-IV(AOCS)

primjenom različitih metoda prikazane su u tabeli 4.2⁷³. Međutim, mnogi mokri hemijski postupci određivanja jednog broja imaju ograničenu primjenu i/ili su skloni greškama, što se obično i navodi u opisima ovih postupaka [16]. Istraživači su takođe posvećeni primjeni drugih metoda za određivanje jednog broja, uključujući infracrvenu (IR) [17, 18] i nuklearnu magnetnu rezonantnu (NMR) spektroskopiju [19]. Ukupno vrijeme potrebno za dobijanje podataka ¹H NMR spektroskopije je oko 3 minute po uzorku [19]. Jodni broj ima izvjesna ograničenja, prvenstveno kada jer riječ o karakterizaciji biodizela⁷⁴, u evropskim standardima, vrijednost jednog broja biljnih ulja koja se koriste za proizvodnju biodizela su ograničena na vrijednost od maksimalno 115 [16, 20]. Ovo bi isključilo nekoliko važnih biljnih ulja, uključujući sojino i suncokretovo ulje, bar u obliku njihovih metil estara, kao izvora biodizela.

Prvenstveno, primjena jednog broja, kao indeksa za karakterizaciju goriva, predlaže se samo za čista biljna ulja, a ne za derivate kao što su mono-alkil estri. Kako bi se jednim dijelom uklonile greške koje se unose primjenom jednog broja za karakterizaciju biljnih ulja i životinjskih masti, kao i njihovih proizvoda, odnosno kako bi se zaobišla prethodno navedena ograničenja, Knothe [16] predlaže moguće alternative za jodni broj. Riječ je o alil pozicionim ekvivalentima (APE⁷⁵) i bis-alil pozicionim ekvivalentima (BAPE⁷⁶). Jedan APE je ekvivalentan jednoj alil poziciji koja je sadržana u masnom jedinjenju pri koncentraciji od 1 % u smješi. Isto važi i za jedan BAPE. Međutim, pošto C18:1, C18:2 i C18:3 masne kiseline sadrže po dvije alil pozicije sledeća jednačina važi za ova masna jedinjenja:

$$APE = 2 \cdot (A_{C18:1} + A_{C18:2} + A_{C18:3}) \tag{4.1}$$

U jednačini (4.1) A predstavlja količinu svake masne kiseline, u procentima. Uopšteno, jednačina (4.1) postaje:

⁷³ Kyriakidis i saradnici [15] su razvili relaciju za izračunavanje jednog broja, koja ima oblik: Izračunata vrijednost IV:IV=x_{C1}+y_{C2}+z_{C3}, gdje C1, C2 i C3 odgovaraju sumama relativnih procentnih koncentracija nezasićenih masnih kiselina sa jednom, dvije i tri dvostruke veze, respektivno, a x, y i z su koeficijenti koji se moraju odrediti za svako ulje posebno.

⁷⁴ Biodizel se definiše kao mono-alkil estar biljnih ulja ili životinjskih masti. Biodizel predstavlja odgovarajuću zamjenu ili dopunu za konvencionalno dizel gorivo. Najčešći oblici biodizela su metil estri biljnih ulja [16].

⁷⁵ APE-allylic position equivalents

⁷⁶ BAPE-bis-allylic position equivalents

$$\text{APE} = a_{p_a} \cdot A_{C_a} + a_{p_b} \cdot A_{C_b} + a_{p_c} \cdot A_{C_c} + \dots \quad (4.2)$$

U kojoj a_{p_x} predstavlja broj alil pozicija u posebnoj masnoj kiselini, a A_{C_x} je količina (%) svake masne kiseline u smješi.

Prema tome, za BAPE, važi jednačina:

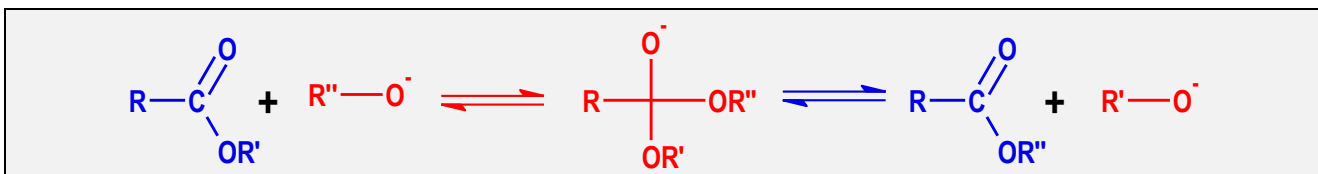
$$\text{BAPE} = A_{C_{18:2}} + 2 \cdot A_{C_{18:3}} \quad (4.3)$$

pošto C18:2 ima samo jednu *bis*-alil poziciju, a C18:3 dvije.

U ovom radu, napredak hidrogenovanja u svim slučajevima praćen je mjerenjem indeksa refrakcije uzoraka periodičnim uzorkovanjem pomoću slavine za uzorkovanje. Mjerenje je vršeno na temperaturi od 50,00 °C upotrebom refraktometra ATAGO RX-5000α. Napredovanjem procesa hidrogenovanja tačka topljenja produkata raste. Odabrana je temperatura od 50 °C kako bi se preduprijedili mogući problemi u mjerenju indeksa refrakcije usljed eventualne pojave čvrste faze u uzorku preuzetom iz reaktora tokom reakcije. Da bi preuzeti uzorak bio reprezentativan za stanje u reaktoru, prije uzorkovanja za mjerenje indeksa refrakcije linija za uzorkovanje je isprana ispuštanjem 2-3 ml suspenzije iz reaktora kroz slavinu za uzorkovanje. Odmah potom, oko 3 ml uzorka se uzorkuje u stakleni špric na čijem kraju se nalazi PTFE filter 0,2 μm. Iako čestice katalizatora ne smetaju mjerenju indeksa refrakcije, postupak njihovog uklanjanja je usvojen u cilju prevencije eventualnih oštećenja mjernog elementa uređaja za mjerenje indeksa refrakcije. Za mjerenje indeksa refrakcije potrebno je nekoliko kapi uzorka, a čitav proces pranja, koji obuhvata pranje n-heksanom, potom alkoholom, i mjerenja završava se za nekoliko minuta. Zato je ovo izuzetno praktičan i brz način mjerenja napretka procesa hidrogenovanja, koji ima očigledne prednosti u odnosu na jodometrijsku titraciju ili GC analizu. Preostali dio uzorka filtriranjem se prenese u bočicu i koristi za buduća GC određivanja sadržaja masnih kiselina u parcijalno hidrogenovanom ulju.

4.2. GC analiza parcijalno hidrogenovanog suncokretovog ulja

Kako bi se mogao utvrditi uticaj navedenih parametara na proces hidrogenovanja suncokretovog ulja, aktivnost i selektivnost korišćenog komercijalnog katalizatora (PRICAT 9910), pored mjerenja indeksa refrakcije, pravi uvid u tok hidrogenovanja dobija se tek na osnovu poznavanja promjene hemijskog sastava masnih kiselina u uzorcima parcijalno-hidrogenovanog suncokretovog ulja. Jedna od metoda koja je danas najzastupljenija za analizu sastava masnih kiselina je gasno hromatografska analiza. Kako je tačka ključanja triacilglicerola prisutnih u suncokretovom ulju veoma visoka [21], preko 400 °C, pa je prije unošenja uzoraka ulja u kolonu neophodno izvršiti derivatizaciju tj. prevođenje triacilglicerola u metil estre masnih kiselina. Najčešće korišćeni postupak je bazno-katalizovana transesterifikacija [22]. Estri, u prisustvu baze kao što je alkoholatni anjon, grade anjonske intermedijere, koji mogu disosovati nazad u polazni estar ili će graditi novi estar. U prisustvu velikog suviška alkohola iz koga je anjon i dobijen, reakciona ravnoteža će se pomjeriti dok praktično jedini proizvod ne bude novi estar. Reakcija nastanka estara u procesu bazno katalizovane transesterifikacije prikazana je na slici 4.5.



Slika 4.5. Bazno-katalizovana transesterifikacija masti [22]

Sa druge strane, neesterifikovana masna kiselina se prevodi u karboksilatni jon (RCOO^-), u baznom rastvoru, a on ne podliježe nukleofilnom napadu alkohola ili baza dobijenih od njih zbog svog negativnog naelektrisanja.

U prisustvu vode, intermedijer ($\text{R}^+=\text{H}$) će disosovati nepovratno do slobodne kiseline. Za bazno-katalizovanu transesterifikaciju postojećih estara, veoma je važno da postoji veliki suvišak novog alkohola i da nema prisustva vode u reakcionom mediju. Najkorisniji bazni agensi za transesterifikaciju su 0,5 do 2M natrijum ili kalijum metoksid u anhidrovanom metanolu, koji je pripremljen rastvaranjem čistih metala u anhidrovanom metanolu (reakcija je izrazito egzotermna). Kalijum-hidroksid sličnih koncentracija u metanolu se povremeno koristi, ali se ne preporučuje, pošto je primijećeno da dolazi do hidrolize masti u slobodne masne kiseline, koja se odigrava čak i kada je voda prisutna u tragovima, posebno ako je reakcija produžena [22-24]. Pri jednakim molskim koncentracijama sa istim uzorcima masti, kalijum metoksid utiče da se esterifikacija završi brže nego sa natrijum metoksidom [25]. Reakcija transesterifikacije je sporija kada se koriste alkoholi sa višom molekulskom masom, na primjer, vrijeme odvijanja reakcije dostiže i do 60 minuta ukoliko se koristi heksanol [26, 27].

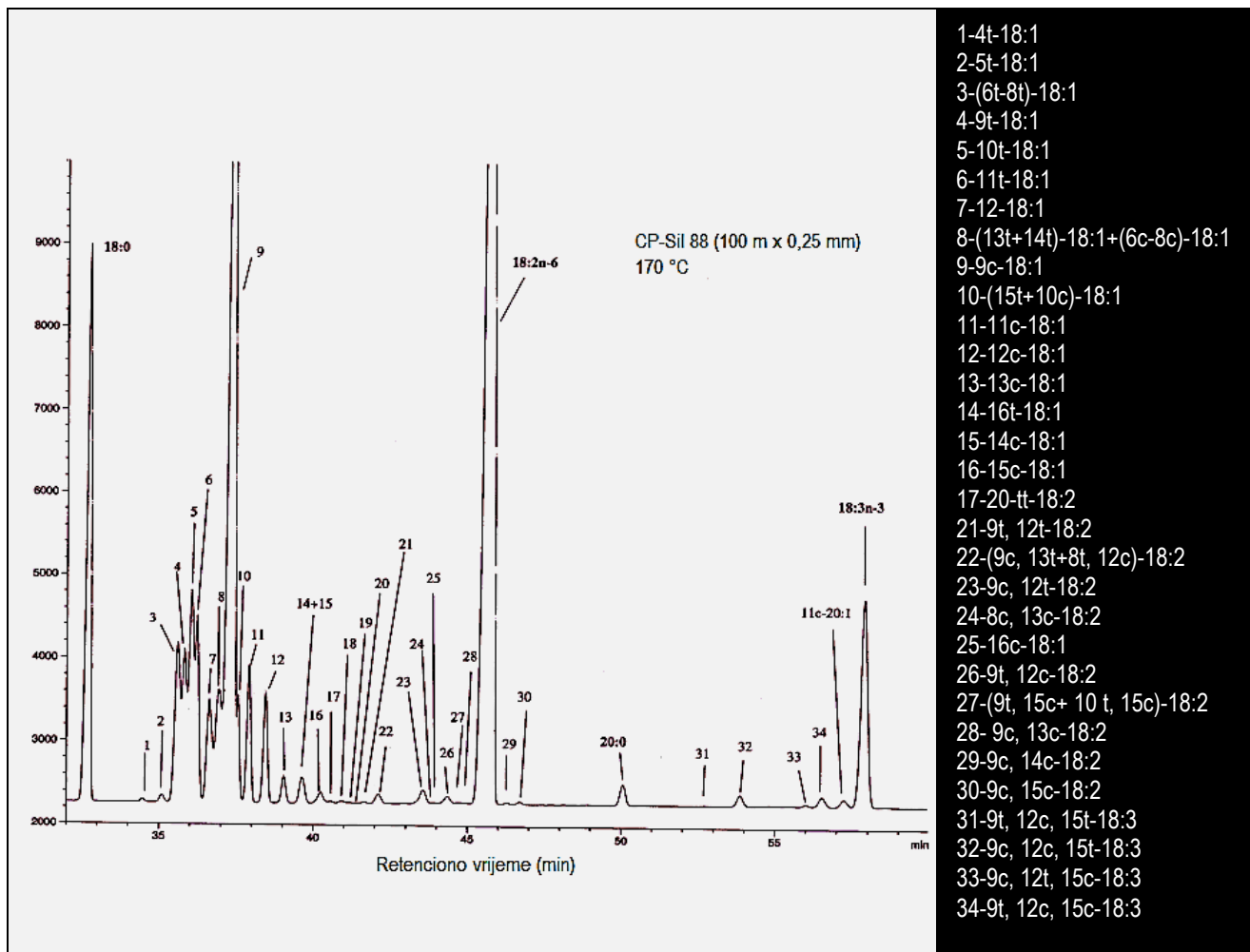
U tipičnoj reakciji transesterifikacije, uzorak masti, koji je rastvoren, u dovoljnoj količini toluena ili drugog rastvarača kako bi ostao u rastvoru, reaguje u 100-strukom višku 0,5 do 2 M natrijum ili kalijum metoksida na 50 °C. Triacilgliceroli se u potpunosti transesterifikuju za 10 minuta, a fosfogliceridi za 5 minuta, mada je za esterifikaciju holesterola pod ovim uslovima potrebno i 60 minuta. Nakon određenog vremenskog perioda, dodaje se razblažena kiselina, kako bi se neutralisao natrijum ili kalijum metoksid i na taj način smanjio rizik od odvijanja hidrolize, a metil-estri se uklanjaju solventnom ekstrakcijom kao i kiselom katalizom. Pored ove metode dobijanja metil-estara masnih kiselina, poznata je i metoda koju su razvili Dutton i saradnici [28, 29] u kojoj se proces metanolize odvija u mikro-reaktoru na vrhu GC kolone neposredno prije analize. Lall i saradnici [30] su razvili mikro-bazno-katalizovanu metodu za pripremanje metil-estara masnih kiselina u kojoj su koristili samo 1 mg uzorka, a postupak traje 30 minuta. Ova metoda je prvenstveno razvijena za brzo analiziranje sastava masnih kiselina u sojinom ulju, međutim metoda se može koristiti i za čista biljna ulja. U novijoj literaturi dostupni su podaci o primjeni nekih novih katalizatora, koji mogu poslužiti za proces transesterifikacije za pripremu uzoraka za GC analizu, ali i za proces dobijanja biodizela [31].

Metil-estri masnih kiselina u ovom radu su dobijeni prema standardnoj metodi metanolize pomoću KOH [32]. Prema ovoj metodi u cilindar se odmjeri oko 0,5 g ulja i rastvori u 10 ml n-heksana. Zatim se doda 2,5 ml 2N KOH u metanolu i mućka se 20 sekundi, a onda se stavi u vodeno kupatilo čija je temperatura 50-60 °C i grije se 40 sekundi. Nakon toga, posuda se izvadi iz vodenog kupatila i mućka se 20 sekundi. Doda se 3 ml 1N HCl i ponovo mućka 20 sekundi. Nakon mućkanja, razredi se sa 30 ml n-heksana, nakon čega će doći do razdvajanja slojeva. Gornji sloj gdje se nalaze metil-estri sipa se u viole i na taj način uzorci su spremni za gasno hromatografsku analizu.

Sadržaji metil estara masnih kiselina u ovom radu određivani su na kapilarnoj koloni HP-88 (J&W Scientific fused silica Agilent) dužina kolone je 100 m, a promjer 0,25 mm sa 0,20 μm debljine filma. Temperatura kolone iznosila je 170 °C, a ukupno vrijeme analize je 75 minuta. Temperatura injektora u split modu, odnosa 1:80, iznosila je 240 °C, a temperatura FID detektora 250 °C. Kao noseći gas korišćen je helijum, a njegova brzina iznosila je 0,8 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Za dobijanje individualnih korekcionih koeficijenata korišćen je standard AOCs#1 FAME mix-Restek.

Kada je riječ o rezoluciji *cis*- i *trans*- izomera masnih kiselina parcijalno hidrogenovanog biljnog ulja, temperatura je veoma važan parametar koji će se odraziti na rezoluciju dobijenog hromatograma. Ratnayake i saradnici, [33] izučavajući uticaj temperature na rezoluciju *cis*- i *trans*- izomera masnih kiselina na dobijenim hromatogramima, došli su do zaključka da je najbolja rezolucija dobijena na 170 °C primjenom CP-Sil 88 (biscijanopropil polisiloksan) kapilarne kolone, a pored ovih temperatura, hromatografija je vršena na 175, 180, 185 i 190 °C, korišćena je i kapilarna kolona SP-2560 (biscijanopropil polisiloksan). Pored ovog zaključka, Ratnayake i saradnici su utvrdili da iznad i ispod temperature od 180 °C dolazi do pojave problema preklapanja pikova. Na 185 i 190 °C, preklapaju se pikovi 16t-18:1 i 13c-18:1 izomera. Na 175 i 170 °C, pik 16t-18:1 je

prekriven pikom 14c-18:1, a pikovi izomera 13t+14t-18:1 djelimično su prekrili osnovni pik *cis*-18:1. Pored pomenutih kolona, među fleksibilno-spojenim kapilarnim kolonama (dužine od 50 do 100 m), koje su presvučene sa visoko-polarnim cijanoalkil polisiloksan stacionarnim fazama, koje se dosta koriste za određivanje *cis* i *trans* izomera masnih kiselina u mastima i uljima su i kolone koje se prodaju pod trgovačkim oznakama, BPX-70 (biscijanopropilsiloksan polisilifenilen), SP-2340 (biscijanopropil polisiloksan), SP-2380 (5% cijanopropil fenil polisiloksan + 95 % bicijanopropil polisiloksan) [34, 35]. Hromatogram sa pripadajućim oznakama pikova metil-estara masnih kiselina uzorka, koje su analizirali Ratnayake i saradnici, primjenom CP-Sil 88 kapilarne kolone (100m x 0,25 mm i.d.) čija je temperatura iznosila 170 °C, prikazan je na **slici 4.6**.



Slika 4.6. C-18 oblast metil estara masnih kiselina gasnog hromatograma za uzorke margarina, koji su analizirani na CP-Sil kapilarnoj koloni (100 m x 0,25 mm id) temperature 170 °C [33]

U savremenoj literaturi, susrećemo se sa savremenim uređajima i savremenim metodama analize metil estara masnih kiselina biljnih ulja, kao i o važnosti ovih analiza za zdravlje ljudi. Ove metode su detaljnije obrađene u radovima [36-39].

4.3. Aktivnost i selektivnost katalizatora PRICAT 9910

Smanjenje jednog broja⁷⁷ (ΔIV) sa protokom vremena reakcije (Δt) pod zadanim uslovima odigravanja procesa hidrogenovanja ulja postignuto sa određenim katalizatorom, uzeto je kao kriterijum za određivanje brzine hidrogenovanja (r) i mjeru aktivnosti katalizatora (A).

Ukupna konverzija ($X, \%$) izračunata je na osnovu izraza:

$$X(\%) = \frac{IV_{t=t_0} - IV_{t=t_f}}{IV_{t=t_0}} \times 100 \quad (4.4.)$$

u kome je: X (konverzija-stepen konverzije) - odnos veza koje su zasićene u reakciji hidrogenovanja u odnosu na ukupan broj nezasićenih dvostrukih veza; $IV_{t=t_0}$ - početna vrijednost jednog broja (IV polaznog - hehidrogenizovanog ulja; vrijeme reakcije (min): $t = 0$); $IV_{t=t_f}$ - finalna vrijednost jednog broja (IV parcijalno hidrogenizovanog ulja; vrijeme reakcije (min): $t = t_f$, gde je t_f - finalno vreme reakcije).

Selektivnost dien (L - linolna) i monoen (O -oleinska) masnih kiselina (S_x , saturaciona)⁷⁸ izračunata je pri istoj konverziji (X) iz odnosa konstanti brzina reakcija na osnovu izraza datih jednačinom 4.5.

$$S_L = \frac{k_L}{k_O} \quad (4.5.)$$

u kome je: S_L - linolna selektivnost; k_L - konstanta brzine hidrogenovanja linolne masne kiseline i k_O - konstanta brzine hidrogenovanja oleinske masne kiseline.

Za određivanje *trans* selektivnosti (S_{trans}) upotrijebljena je modifikovana definicija Coenen-a [40] koja se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$S_{trans} = \frac{\sum_{i=0}^{i=k} trans.}{IV_{t=0} - IV_{t=t_f}} \quad (4.6.)$$

gde je: S_{trans} - *trans* selektivnost, i $\sum_{i=0}^{i=k} trans$ - ukupna količina *trans* masnih kiselina u hidrogenizovanom ulju.

Redukovana *trans* selektivnost obračunata je prema formuli:

$$R_{trans}(\%) = 1 - \frac{(\sum_{i=0}^{i=k} trans)_{kat}}{(\sum_{i=0}^{i=k} trans)_{kat,ref}} \cdot 100 \quad (4.7.)$$

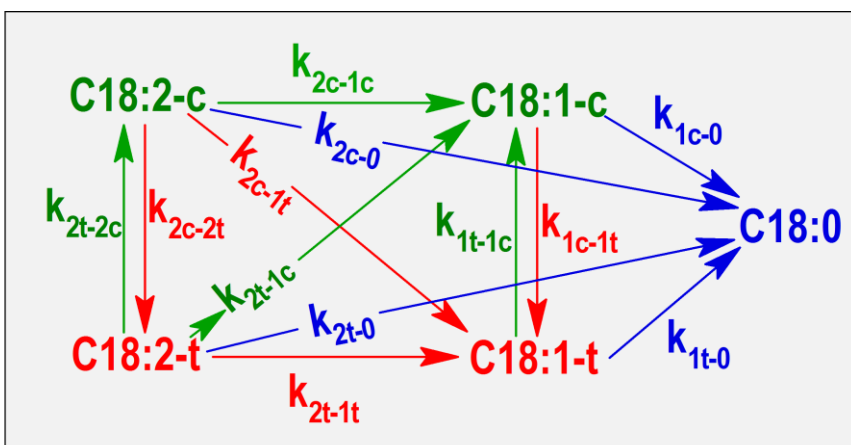
⁷⁷ Jodni broj (IV) definiše ukupan broj nezasićenih veza u ugljovodoničnim lancima nezasićenih masnih kiselina i prirodno je da kao takav predstavlja meru konverzije u procesima hidrogenizacije biljnih ulja.

⁷⁸ Izrazi su izvedeni iz pretpostavljene uprošćene reakcione sheme: $L_n \xrightarrow{k_{L_n}} L \xrightarrow{k_L} O \xrightarrow{k_O} S$ u kojoj L_n , L , O i S predstavljaju koncentracije linolenske, linolne, oleinske i stearinske masne kiseline, dok k_{L_n} , k_L , i k_O označavaju konstante brzina hidrogenizacije linolenske, linolne i oleinske m.k.

gde je: $\sum_{i=0}^{i=k} trans)_{kat}$ - ukupna količina *trans* masnih kiselina dobijena upotrebom katalizatora sa manjom S_{trans} ,
 $\sum_{i=0}^{i=k} trans)_{kat_{ref}}$ - ukupna količina *trans* masnih kiselina proizvedena upotrebom referentnog katalizatora.

4.4. Postupak određivanja konstanti brzina reakcije hidrogenovanja

Kako bi se identifikovali reakcioni putevi tokom procesa hidrogenovanja ulja pretpostavlja se kinetički model koji je prikazan na slici 4.7. Modeli uključuju pet vrsta kiselina C18:2-*cis*, C18:2-*trans*, C18:1-*cis*, C18:1-*trans* i C18:0. Konformacije molekula u modelu predstavljene su samo prvim slovima (t za *trans* i c za *cis*). U okviru



Slika 4.7. Opšti mehanizam hidrogenovanja suncokretovog ulja [1]

reakcionog mehanizma dato je 12 mogućih reakcionih puteva (predstavljenih strelicama), a na svakoj od njih nalazi se oznaka konstante brzine date reakcije. Prvi broj u oznaci konstante predstavlja broj nezasićenih veza kiseline koja u reakciji učestvuje kao reaktant, a drugi broj predstavlja broj nezasićenih veza u kiseline koja je proizvod reakcije. Slova pored brojeva u konstanti predstavljaju konformaciju kiseline (t i c; *trans* i *cis*), a ako drugog slova nema proizvod je zasićena masna

kiseline. Konstante brzine pojedinačnih reakcija u modelu određene su numeričkim postupkom minimizacije sume kvadrata odstupanja izračunatih vrijednosti koncentracija masnih kiselina u odnosu na izmjerene vrijednosti dobijenih GC analizom.

Za pretpostavljeni reakcioni mehanizam za svaku od reakcionih vrsta napisano je pet jednačina brzina reakcije (jed. 4.8.-4.12.), pretpostavljajući da je reakcija prvog reda prema vrstama masnih kiselina i nultog reda prema koncentraciji vodonika [1, 41, 42]. U uglastim zagradama koje predstavljaju koncentraciju kiselina slovo C, koje postoji u oznaci kiseline u modelu, u jednačinama 4.8-4.12 je izostavljeno.

$$r_{18:0} = k_{1c-0}[18:1-c] + k_{1t-0}[18:1-t] + k_{2c-0}[18:2-c] + k_{2t-0}[18:2-t] \quad (4.8.)$$

$$r_{18:1-t} = k_{2t-1t}[18:2-t] - k_{1t-0}[18:1-t] + k_{1c-1t}[18:1-c] - k_{1t-1c}[18:1-t] + k_{2c-1t}[18:2-c] \quad (4.9.)$$

$$r_{18:1-c} = k_{2c-1c}[18:2-c] - k_{1c-0}[18:1-c] + k_{1t-1c}[18:1-t] - k_{1c-1t}[18:1-c] + k_{2t-1c}[18:2-t] \quad (4.10.)$$

$$r_{18:2-t} = -k_{2t-1c}[18:2-t] - k_{2t-1t}[18:2-t] + k_{2c-2t}[18:2-c] - k_{2t-2c}[18:2-t] - k_{2t-0}[18:2-t] \quad (4.11.)$$

$$r_{18:2-c} = -k_{2c-1c}[18:2-c] - k_{2c-1t}[18:2-c] - k_{2c-2t}[18:2-c] + k_{2t-2c}[18:2-t] - k_{2c-0}[18:2-c] \quad (4.12.)$$

Svi programi za potrebe određivanja konstanti brzina napisani su u programskom paketu MatLab R2009. Za izračunavanje koncentracija u funkciji vremena korišćen je postupak integracije sistema običnih diferencijalnih jednačina zasnovan na Runge-Kutta [43-45] algoritmu četvrtog i petog reda (ODE 45). Ovaj algoritam omogućava programu da bez numeričkih problema izađe na kraj sa integracijom sistema diferencijalnih jednačina u razumno kratkom vremenu. Ovo je veoma važno za primjenu u postupku istovremene optimizacije vrijednosti niza konstanti brzina. Sama optimizacija je izvedena korišćenjem Nelder-Mead simpleks algoritma [46-48]. Ovaj postupak pronalazi lokalni minimum pogodno definisane ciljne funkcije više promjenljivih. U našem slučaju, funkcija cilja je bila suma kvadrata devijacija izračunatih i mjernih vrijednosti pojedinih koncentracija. Algoritam kreće od zadatih početnih vrijednosti konstanti brzina i iz njih se izračuna vrijednost funkcije cilja. Nakon izračunavanja funkcije cilja, algoritam zatim identifikuje tačku najboljeg slaganja sa eksperimentalnim vrijednostima, odnosno najveću vrijednost funkcije cilja i traganje za optimalnim vrijednostima započinje zamjenom ove tačke nekom novom tačkom u parametarskom prostoru. Cijeli postupak se iterativno ponavlja, a izostanak promjene vrijednosti funkcije cilja znači da je algoritam konvergirao ka optimalnom rješenju. Kao alternativni kriterijum konvergencije, može se izabrati i dodatni uslov da funkcija cilja ima vrijednost manju od neke unaprijed zadate granične vrijednosti. Na ovaj način se izbjegava mogućnost da program pri kraju rada nepotrebno troši puno vremena na precizno lociranje minimuma iako se pritom vrijednosti konstanti brzina mijenjaju samo u nekim uzanim intervalima. Konačno, u posljednjem iteracionom koraku se dobija simpleks sa N+1 tačaka kojima odgovara N+1 kombinacija vrijednosti N konstanti brzina. Među ovim kombinacijama jedna je optimalna. Optimalno rješenje odgovara onoj kombinaciji konstanti koja je okarakterisana minimalnom vrijednošću funkcije cilja i prema tome, minimalnim odstupanjem u odnosu na eksperimentalno izmjerene vrijednosti koncentracija.

Preliminarna izračunavanja su pokazala da reakcije izomerizacije C18:2-*cis* u C18:2-*trans* su u suštini nepovratne reakcije ($k_{2t-2c} \approx 0$ i $k_{1t-1c} \approx 0$), što u suštini pojednostavljuje reakcioni mehanizam (slika 4.7). Dakle, svi C18:2-*trans* izomeri se mogu povezati zajedno u jedan imaginarni supstrat, čiju je koncentraciju jednostavno odrediti kao C18:2-*trans*. Na sličan način se može doći i do koncentracije C18:1-*trans* izomera. Ovo pojednostavljenje može biti korisno ukoliko se želi procijeniti selektivnost, a sve ovo dodatno olakšava cjelokupnu kinetičku analizu [49].

Literatura

- [1] J. Krstić, M. Grabovska, 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, (2015), pp. 72-80, doi: 10.1016/j.cherd.2015.05.001
- [2] W. Himmelsbach, M. Lovallo, *Increased productivity in hydrogenation of edible fats and oils*, Oil Mill Gazeteer, 109, (2004); pp. 11-15
- [3] O. P. Klenov, A. S. Noskov, *Solid dispersion in the slurry reactor with multiple impellers*, Chemical Engineering Journal, 176-17, (2011), pp. 75-82, doi: 10.1016/j.cej.2011.07.056
- [4] Y. T. Shah, *Design parameters for mechanically agitated reactors*, Advances in Chemical Engineering, 17, (1991), pp. 1-206, doi: 10.1016/S0065-2377(08)60115-5
- [5] J. B. Loshi, A. B. Pandit, M. M. Sharma, *Mechanically agitated gas-liquid reactors*, Chemical Engineering Science, 37 (6), (1982), pp. 813-844, doi: 10.1016/0009-2509(82)80171-1
- [6] [7] R. P. Fishwick, J. M. Winterbottom, E. H. Stitt, *Effect of gassing rate on solid-liquid mass transfer coefficients and particle slip velocities in stirred tank reactors*, Chemical Engineering Science, 58 (3-6), (2003), pp. 1087-1093, doi: 10.1016/S0009-2509(02)00651-6
- [7] [8] J. W. Neale, A. Pinches, *Determination of gas-liquid mass-transfer and solids-suspension parameters in mechanically-agitated three-phase slurry reactors*, Minerals Engineering, 7 (2-3), (1994), pp. 389-403, doi: 10.1016/0892-6875(94)900078-7

- [8] [9] H. Oguz, A. Brehm, W. D. Deckwer, *Gas/liquid mass transfer in sparged agitated slurries*, Chemical Engineering Science, 42 (7), (1987), pp. 1815-1822, doi: 10.1016/0009-2509(87)80186-0
- [9] [10] J. H. Lee, N. R. Foster, *Measurement of gas-liquid mass transfer in multi-phase reactors*, Applied Catalysis, 63 (1), (1990), pp. 1-36, doi: 10.1016/S0166-9834(00)81703-0
- [10] F. Scargiali, R. Russo, F. Grisofi, A. Brucato, *Mass transfer and hydrodynamic characteristics of a high aspect ratio self-ingesting reactor for gas-liquid operations*, Chemical Engineering Science, 62 (5), (2007), pp. 1376-1387, doi: 10.1016/j.ces.2006.11.040
- [11] W. Himmelsbach, W. Keller, M. Lovallo, T. Grebe, H. Ekato David, *Increase productivity through better gas-liquid mixing: the trend towards larger reactors has increased the demand on agitator systems. Developments in gas-liquid mixing technology can help meet these demands*, Chemical Engineering, Academic OneFile, 50, (2007), pp. 50-58
- [12] E. A. Brouwer, C. Buurman, *A novel gas-including agitator system for gas-liquid reactors for improved mass transfer and mixing*, 10th European Conference on Mixing, (2000), pp. 455-460, doi: 10.1016/B978-044450476-0/50057
- [13] S. Tadepalli, D. Qian, A. Lawd, *Comparison of performance of microreactor and semi-batch reactor for catalytic hydrogenation of o-nitroanisole*, Catalysis Today, 125 (1-2), (2007), pp. 64-73, doi: 10.1016/j.cattod.2007.01.076
- [14] ASTM D5768-02, *Standard Test Method for Determination of Iodine Value of Tall Oil Fatty Acids*, (2002), vol. 05.01. ASTM International.
- [15] N. B. Kyriakidis, T. Kastiloulis, *Calculation of iodine value from measurements of fatty acid methyl esters of some oils: Comparison with the relevant American oil chemists society method*, Journal of American Oil Chemists Society, 77 (12), (2000), pp. 1235-1238, doi: 10.1007/s11746-000-0193-3
- [16] G. Knothe, *Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value*, Journal of American Oil Chemists Society, 79 (9), (2002), pp. 847-854, doi: 10.1007/s11746-002-0569-4
- [17] Y. B. Che Man, G. Setiowaty, F. R. van de Voort, *Determination of iodine value of palm oil by Fourier transform infrared spectroscopy*, Journal of American Oil Chemists Society, 76 (6), (1999), pp. 693-699, doi: 10.1007/s11746-999-0161-9
- [18] P. Adewale, O. Mba, M. J. Dumont, M. Ngadi, R. Cocciardi, *Determination of the iodine value and the free fatty acid content of waste animal fat blends using FT-NIR*, Vibrational Spectroscopy, 72, (2014), pp. 72-78, doi: 10.1016/j.vibspec.2014.02.016
- [19] Y. Miyake, K. Yokomizo, N. Matsuzaki, *Rapid determination of iodine value by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Journal of American Oil Chemists Society, 75 (1), (1998), pp. 15-19, doi: 10.1007/s11746-998-0003-1
- [20] G. Knothe, *Analyzing biodiesel: Standards and other methods*, Journal of American Oil Chemists Society, 83 (10), (2006), pp. 823-833, doi: 10.1007/s11746-006-5033-y
- [21] C. M. G. Garcia Santander, S. M. Gómez Rueda, N. de Lima da Silva, C. L. de Camargo, T. K. Kieckbusch, M. R. Wolf Maciel, *Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis*, Fuel, 92 (1), (2012), pp. 158-161, doi: 10.1016/j.fuel.2011.08.011
- [22] W. W. Christle, *Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis*, in *Advances in Lipid Methodology-Two*, [Ed. W.W. Christle], Oil Press, Dundee, (1993), pp. 69-111
- [23] R. L. Glass, *Alcoholysis, saponification and the preparation of fatty acid methyl esters*, Lipids, 6 (12), (1971), pp. 919-925, doi: 10.1007/BF02531175
- [24] G. Hübscher, J. N. Hawthorne, P. Kemp, *The analysis of tissue phospholipids: hydrolysis procedure and results with pig liver*, Journal of Lipid Research, 1 (5), (1960), pp. 433-438
- [25] F. E. Luddy, R. A. Barford, R. W. Riemenschneider, *Direct conversion of lipid components to their fatty acid methyl esters*, Journal of American Oil Chemists Society, 37 (9), (1960), pp. 447-451, doi: 10.1007/BF02631205
- [26] E. J. Gauglitz Jr., L. W. Lehnam, *The preparation of alkyl esters from highly unsaturated triglycerides*, Journal of American Oil Chemists Society, 40 (5), (1963), pp. 197-198, doi: 10.1007/BF02632581
- [27] A. I. Güğür, F. Karaosmanoglu, H. A. Aksoy, *Methyl ester from safflower seed oil of Turkish origin as a biofuel for diesel engines*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 45 (1), (1994), pp. 103-112, doi: 10.1007/BF02941791
- [28] E. D. Bitner, V. L. Davison, H. J. Dutton, *Integrated system for microreactor gas chromatography*, Journal of American Oil Chemists Society, 46 (2), (1969), pp. 113-117, doi: 10.1007/BF02541221
- [29] V. L. Davison, H. J. Dutton, *Microreactor for methanolysis of triglycerides before gas-liquid chromatography*, Journal of Lipid Research, 8, (1967), pp. 147-149

- [30] R. K. Lall, A. Proctor V. P. Jain, *A rapid, micro FAME preparation method for vegetable oil fatty acid analysis by gas chromatography*, Journal of American Oil Chemists Society, 86, (2009), pp. 309-314, doi: 10.1007/s11746-009-1359-6
- [31] R. Shan, J. Shi, B. Yan, G. Chen, J. Yao, C. Liu, *Transesterification of palm oil to fatty acids methyl ester using K₂CO₃/palygorskite catalyst*, Energy Conversion and Management, 116, (2016), pp. 142-149, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.084
- [32] AOAC method 969.33, *Fatty acids in oils and fats*, Official Methods of Analysis of the AOAC, 17th edn., AOAC, Arlington, (2000)
- [33] W. M. Nimal Ratnayake, K. J. Plouffe, E. Pasquier, C. Gagnon, *Temperature-sensitive resolution of cis- and trans- fatty acid isomers of partially hydrogenated vegetable oils on SP-2560 and CP-Sil 88 capillary columns*, Journal of AOAC International, 85 (5), (2002), pp. 1112-1118, doi:
- [34] W. M. Nimal Ratnayake, S. L. Hansen, M. P. Kennedy, *Evaluation of the CP-Sil 88 and SP-2560 GC columns used in the recently approved AOCS official method Ce 1h-05: Determination of cis-, trans-, saturated, monounsaturated, and polyunsaturated fatty acids in vegetable or non-ruminant animal oils and fats by capillary GLC method*, Journal of American Oil Chemists Society, 83 (6), (2006), pp. 475-488, doi: 10.1007/s11746-006-1230-y
- [35] I. Brondz, *Development of fatty acid analysis by high-performance liquid chromatography, gas chromatography, and related techniques*, Analytica Chimica Acta, 465 (1-2), (2002), pp. 1-37, doi: 10.1016/S0003-2670(01)01467-2
- [36] T. Seppänen-Laakso, I. Laakso, R. Hiltunen, *Analysis of fatty acids by gas chromatography, and its relevance to research on health and nutrition*, Analytica Chimica Acta, 465 (1-2), (2002), pp. 39-62, doi: 10.1016/S0003-2670(02)00397-5
- [37] H. Steenbergen, K. Hrnčičik, A. Ermacora, S. de Koning, H. G. Janssen, *Direct analysis of intact glycidyl-fatty acid esters in edible oils using gas-chromatography mass spectrometry*, Journal of Chromatography A, 1313 (2013), pp. 202-211, doi: 10.1016/j.chroma.2013.06.056
- [38] R. Lin-Liu, S. Hong Song, M. Wu, T. He, Z. Q. Zhang, *Rapid analysis of fatty acid profiles in raw nuts and seeds by microwave-ultrasonic synergetic in situ extraction-derivatisation and gas chromatography-mass spectrometry*, Food Chemistry, 141, (2013), pp. 4269-4277, doi: 10.1016/j.foodchem.2013.07.011
- [39] R. O. Adolf, L. C. Copes, E. A. Emken, *Analysis of monoenoic fatty acid distribution in hydrogenated vegetable oils by silver ion high performance liquid chromatography*, Journal of American Oil Chemists Society, 72 (5), (1995), pp. 571-574, doi: 10.1007/BF02638858
- [40] J. W. E. Coenen, *Hydrogenation of edible oils*, Journal of American Oil Chemists Society, 53 (6), (1976), pp. 382-389, doi: 10.1007/BF02605727
- [41] M. B. Fernández, G. M. Tonetto, G. H. Crapiste, D. E. Damiani, *Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst*, Journal of Food Engineering, 82 (2), (2007), pp. 199-208, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.02.010
- [42] H. Iida, D. Itoh, S. Minowa, A. Yanagisawa, A. Igarashi, *Hydrogenation of soybean oil over various platinum catalysts: Effect of support materials on trans fatty acid levels*, Catalysis Communications, 62, (2015), pp. 1-5, doi: 10.1016/j.catcom.2014.12.025
- [43] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Runge-Kutta method and Adaptive step size control for Runge-Kutta §16.1 and 16.2 in Numerical recipes in FORTRAN: The Art of scientific computing, 2nd ed.*, Cambridge University Press, Cambridge, (1992), pp. 704-716
- [44] C. Runge, *Über die numerische Auflösung von Differentialgleichungen*, Matematische Annalen, 46 (2), (1895), pp. 167-178, doi: 10.1007/BF01446807
- [45] Lj. Savić, *Programiranje u MATLAB-u*, Građevinski fakultet, Beograd, (2005), ISBN: 86-7518-061-6
- [46] J. Neadler, R. Mead, *A simplex method for function minimization*, The Computer Journal, 7 (4), (1965), pp. 308-313, doi: 10.1093/comjnl/7.4.308
- [47] C. W. Gear, *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*, Prentice Hall PTR Inc., New Jersey, (1971)
- [48] R. E. Stone, C. A. Tovey, *The Simplex and projective scaling algorithms as iteratively reweighted least squares methods*, Society for Industrial and Applied Mathematics Review, 33 (2), (1991), pp. 220-237, doi: 10.1137/1033049
- [49] K. Belkacemi, F. Larachi, A. Sayari, *Lumped kinetics for solid-catalyzed wet oxidation: A versatile model*, Journal of Catalysis, 193 (2), (2000), pp. 224-237, doi: 10.1006/jcat.2000.2891



DIO III REZULTATI I DISKUSIJA

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Uticaj temperature

Katalitička aktivnost i selektivnost, sastav masnih kiselina i njihova konverzija iz nezasićenih u zasićene oblike praćena je u procesu hidrogenovanja suncokretovog ulja na temperaturama: 120, 130, 140 i 150 °C u reaktorskom sistemu koji je opisan u **Poglavlju 4.1**. Pri tim istraživanjima parcijalni pritisak vodonika je bio 0,2 MPa, a koncentracija komercijalnog Ni katalizatora, čije je trgovačko ime PRICAT™ 9910, je bila 0,03 mas. % u odnosu na Ni prisutan u katalizatoru kao aktivna komponenta, a broj obrtaja u svim eksperimentima iznosio je 1200 ob·min⁻¹.

5.1.1. Rezultati kinetičke aktivnosti katalizatora na različitim temperaturama

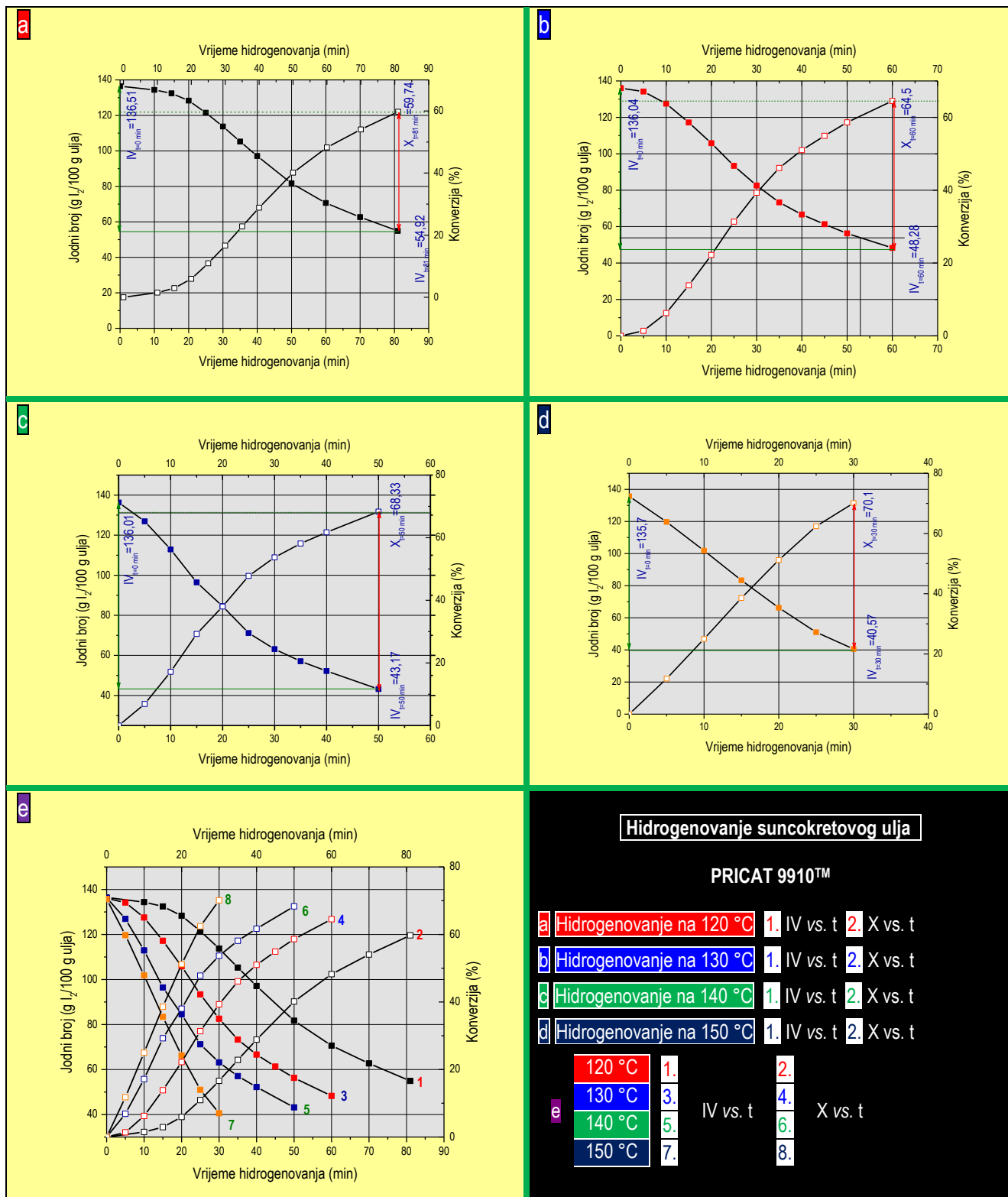
Rezultati ispitivanja kinetičke aktivnosti katalizatora PRICAT 9910™ u procesu hidrogenovanja suncokretovog ulja „DIJAMANT“ prikazani su na **slici 5.1**. Za ocjenu aktivnosti upotrijebljen je kriterijum vremena reakcije potrebnog za dostizanje vrijednosti jednog broja (IV) od 55 jedinica, što odgovara smanjenju jednog broja (ΔIV) od 81 jedinica (ΔIV=136-55=81) i konverziji od 59,74 %.

Rezultati na **slici 5.1a** pokazuju da se pri temperaturi od 120 °C i ostalim uslovima odigravanja procesa hidrogenovanja suncokretovog ulja (pritisak H₂: 0,2 MPa, brzina miješanja: 1200 ob·min⁻¹, količina katalizatora: 0,03 mas. % Ni) uz primjenu komercijalnog katalizatora PRICAT 9910™ postiže smanjenje jednog broja (IV) hidrogenovanog suncokretovog ulja na vrijednost od 55 jedinica za reakciono vrijeme od 81 min. Na **slikama 5.1b-d** uočavamo da sa porastom temperature raste brzina opadanja jednog broja sa vremenom reakcije, usled čega se proces hidrogenovanja skraćuje, a samim tim i željeni jedni broj (IV≈55) se postiže za kraće vrijeme. Na temperaturi vođenja procesa od 130 °C potrebno vrijeme za dostizanje jednog broja od ≈55 je 51 min, na 140 °C je 37 min i na 150 °C potrebno je 24 min. Zapravo, povećanjem temperature dolazi do pada viskoznosti, što favorizuje prenos mase u sistemima gas-tečno, tečno-čvrsto, kao i prenos mase između čestica katalizatora. Štaviše, povećanjem temperature povećava se i aktivnost i učestalost odvijanja hemijskih reakcija [1]. Prateći zavisnost jednog broja od vremena, uočljivo je da pri nižim temperaturama hidrogenovanja dolazi do pojave indukcionog perioda⁷⁹. Indukcioni period je posebno izražen pri nižim temperaturama. Na **slici 5.1a** uočavamo da je za hidrogenovanje na temperaturi od 120 °C indukcioni period oko 15 min, dok je za hidrogenovanje na temperaturi od 130 °C oko 5 min. Na temperaturama većim od 130 °C indukcioni period za ove uslove rada je zanemariv. Aktivnost korišćenog katalizatora možemo razmatrati i preko konstante brzine reakcije i energije aktivacije. Pošto je ukupna brzina reakcije u polušaržnom reaktoru prvog reda, konstanta brzine reakcije se može izračunati kao $\ln(IV_0/IV_t)$, gdje su IV_0 početna vrijednost jednog broja suncokretovog ulja, a IV_t je vrijednost jednog broja hidrogenovanog suncokretovog ulja u nekom vremenu t. Energija aktivacije se može odrediti iz Arenijusove jednačine:

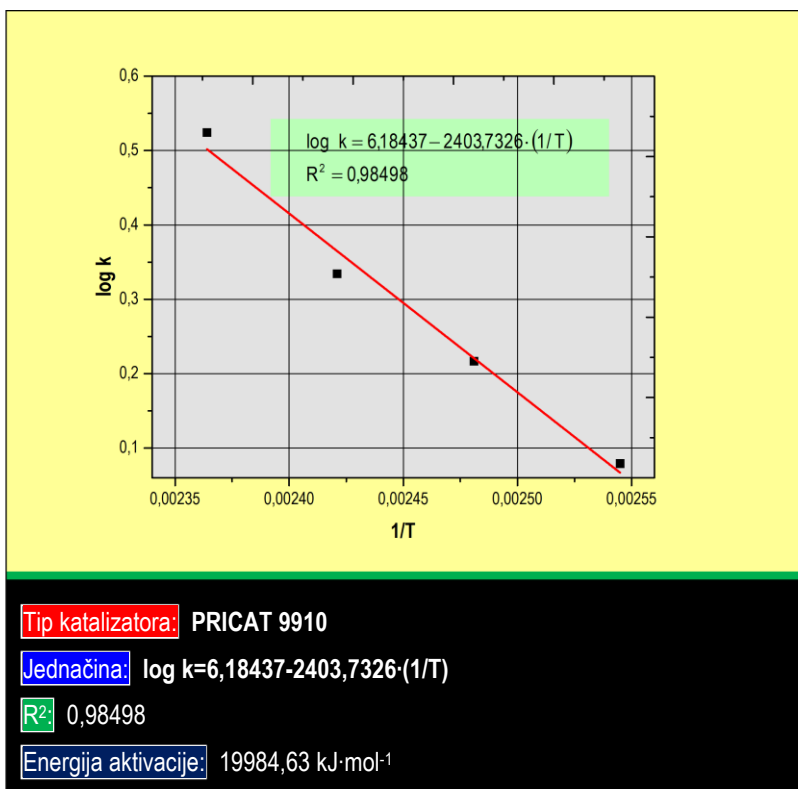
$$\log k = \left(\frac{E_a}{2,303 \cdot R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \right) + \log A \quad (5.1.)$$

gdje je A-konstanta, R je gasna konstanta i iznosi 8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹, E_a je energija aktivacije i T je apsolutna temperatura u stepenima Kelvina [2]. Ako se vrijednosti log k prikazan u funkciji 1/T, dobija se linearna zavisnost. **Slika 5.2** prikazuje dobijenu zavisnost za proces hidrogenovanja suncokretovog ulja uz PRICAT 9910™ i temperature 120, 130, 140 i 150 °C. Analizirajući dobijene konstante, dolazimo do istog zaključka, da sa porastom temperature dolazi do povećanja aktivnosti katalizatora.

⁷⁹ Indukcioni period je opisan u Poglavlju 4.1.



Slika 5.1. Krive zavisnosti jodnog broja (IV) i konverzije (X) od vremena reakcije (t) za različite temperature hidrogenovanja suncokretovog ulja sa PRICAT 9910™ katalizatorom u polušaržnom reaktoru



Slika 5.2. Relacija $\log k=f(1/T)$ za katalizator PRICAT 9910TM sa koncentracijom 0,03 mas. % na 120, 130, 140 i 150 °C

aktivnosti smanjenjem jednog broja u jedinici vremena (pod specifičnim uslovima hidrogenovanja), koja je kasnije postala jedna od najčešće korišćenih metoda za kinetička ispitivanja procesa hidrogenovanja biljnih ulja [6-10] s obzirom na poznatu činjenicu da se saturacija dvostrukih veza u nezasićenim biljnim supstratima odigrava prema prostoj kinetici prvog reda u odnosu na smanjenje jednog broja $r=d(IV)/dt=k_{IV}(IV)$. Jednostavan prikaz brzine hidrogenovanja funkcijom $\Delta IV=f(t)$ ima veliki značaj za projektovanje hemijskih reaktora. Za slučajeve hidrogenovanja suncokretovog ulja primjenom Ni i Pd katalizatora Belkacemi i saradnici [11] su na osnovu Arenijusove jednačine došli do zaključka da se pri različitim pritiscima vodonika nagib ($-E_a/R$) ne mijenja, odnosno mijenja se veoma malo, pa se sa pravom može reći da je riječ o kvazi sličnim nagibima. Sve navedeno navodi na osnovni zaključak da energija aktivacije neće zavisiti od pritiska vodonika. Analizirajući proces hidrogenovanja suncokretovog ulja i ulja kanole primjenom Ni i Pd katalizatora autori [11-13] su došli do zaključka da u slučaju hidrogenovanja oba ulja Pd katalizator zahtjeva manju energiju aktivacije. Za hidrogenovanje ulja kanole uz Ni katalizator potrebno je znatno više energije nego što je potrebno za hidrogenovanje suncokretovog ulja uz isti katalizator. Ovakva pojava se može objasniti reaktivnošću korišćenih ulja. Ulje kanole u odnosu na suncokretovo ulje je manje reaktivno, što se pripisuje visokom sadržaju stabilnih i manje reaktivnih mononezasićenih masnih kiselina (C18:1-*cis*) u ulju kanole.

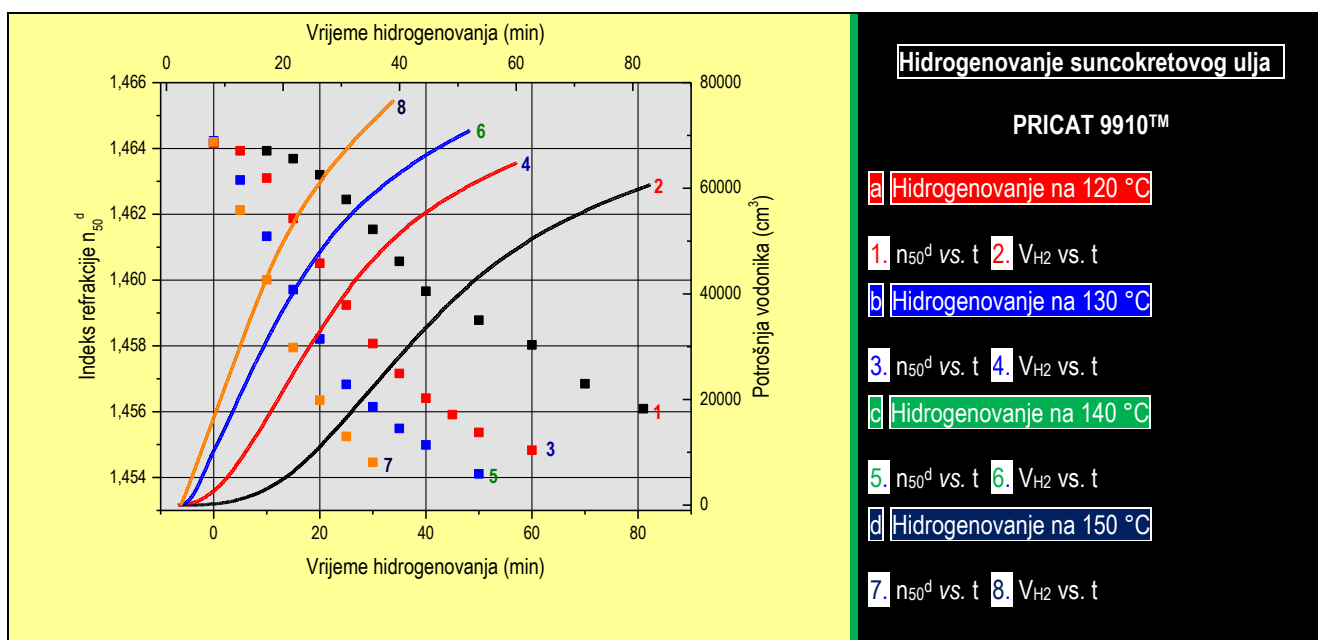
Na aktivnost katalizatora pored navedenih procesnih parametara i pored procesnih parametara o kojima će biti riječi u nastavku ovog rada utiču i ukupna površina katalizatora, veličina čestica, fizičke osobine pora, kao i dodatak modifikatora [10, 14]. Ovi faktori su direktno povezani sa difuzijom reaktanata i njihovom pristupačnosti na aktivne centre katalizatora. Kada je riječ o modifikatorima, Stanković i saradnici [10] su došli do zaključaka da tokom hidrogenovanja sojinog ulja u prisustvu katalizatora modifikovanih srebrom i bakrom dolazi do sporijeg smanjenja jednog broja sa vremenom, usljed čega se proces hidrogenovanja produžava kako bi se

Babaeaa i saradnici [3] su analizirajući različite komercijalne katalizatore i njihov uticaj na proces hidrogenovanja došli do zaključka da se PRICAT 9910 katalizator svrstava u red veoma aktivnih katalizatora, što smo za sada i potvrdili, dok je katalizator PRICAT 9920 manje aktivan. Pored ova dva komercijalna katalizatora autori su analizirali i katalizatore čija su trgovačka imena DM-3-Plus, G-53 i Harcat. Takođe, ispitivanjem aktivnosti i selektivnosti nekoliko komercijalnih katalizatora (G95E, Resan 22, Nysosel 222 i 325, DM3 i G95H) koji su imali različite energije aktivacije, pokazano je da katalizatori sa manjom energijom aktivacije (G95E, Resan 22, Nysosel 222 i 325) imaju bolju aktivnost u procesu hidrogenovanja sojinog ulja nego katalizatori sa većom energijom aktivacije (DM3 i G95H) [2, 4]. Štaviše, manje aktivni katalizatori imaju veću linolnu selektivnost. Allen je prvi predložio [5] definiciju

postigao željeni jodni broj. Sporije opadanje jodnog broja hidrogenovanog ulja kada se proces izvodi u prisustvu modifikovanih katalizatora ukazuje na manju saturaciju nezasićenih masnih kiselina u TAG molekulama, što je posljedica njihove slabije katalitičke aktivnosti, odnosno efikasnosti u procesu.

5.1.2. Rezultati mjerenja potrošnje vodonika i indeksa refrakcije

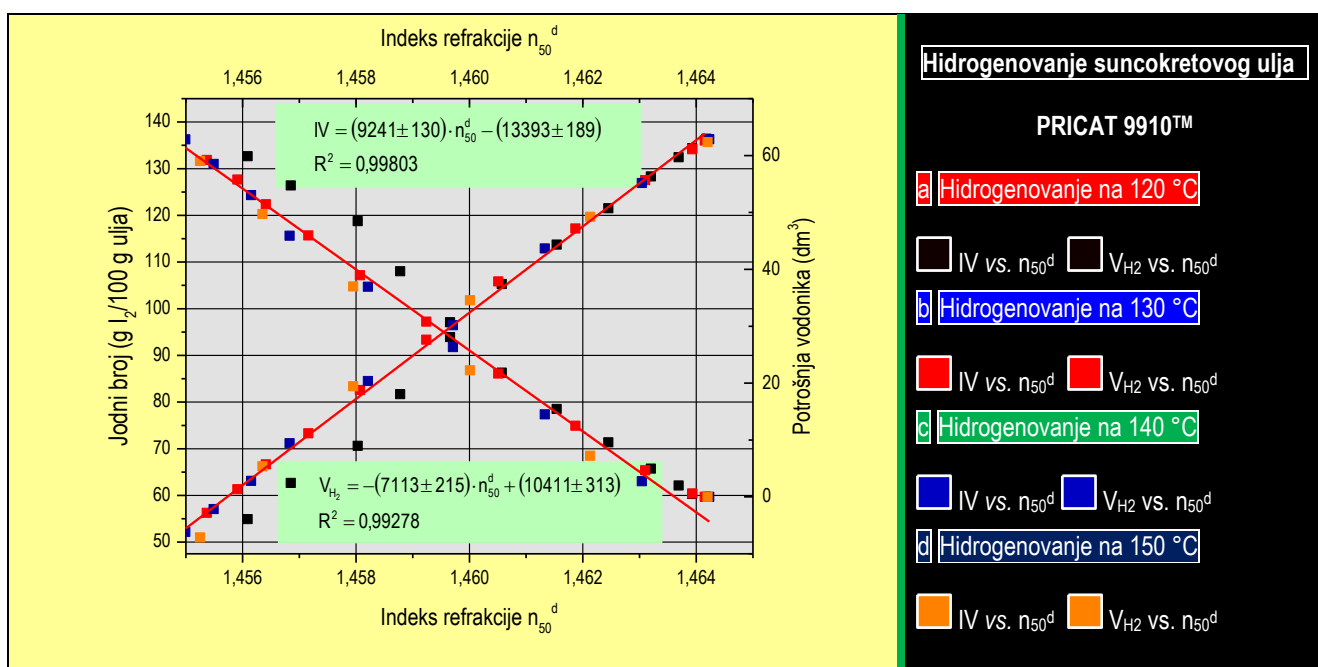
Rezultati testova hidrogenovanja analizirani su tek po njihovom završetku integracijom vrijednosti utrošenog vodonika dobijenog sa elektronskog protokometra Bronkhorst, a rezultati koji se odnose na praćenje sastava masnih kiselina, kao i stepen njihovog zasićenja dobijeni su GC analizom. Ove analize nisu dovoljne kako bi se u potpunosti pratio proces hidrogenovanja tokom odvijanja procesa. Ključni problem koji može da nastane je nedostatak informacija o stepenu hidrogenovanja ulja. Ovo može da dovede i do suviše „dubokog“ hidrogenovanja, što rezultira onečišćenjem dovodne linije vodonika sadržajem produkata hidrogenovanja, a preko slavine za uzorkovanje. Proces napredovanja hidrogenovanja u svim testovima praćen je mjerenjem indeksa refrakcije (n_{50^d}). Ranija istraživanja kolega sa Instituta za hemiju tehnologiju i metalurgiju-Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo u Beogradu koja su se odnosila na primjenu komercijalnog katalizatora PRICAT 9908, pokazala su da je za praćenje svojstava aktivnih katalizatora pad indeksa refrakcije do vrijednosti 1,45510 optimalan, kako za praćenje toka hidrogenovanja (hidrogenuje se oko 60 % svih dvostrukih veza i skoro 100 % početne C18:2_{9,12-cis, cis}), tako i sa stanovišta održavanja reaktorskog sistema u smislu prevencije onečišćenja dovodne linije vodonika djelimično hidrogenovanim uljem. Ovo je razlog zbog čega su svi testovi za sve navedene procesne uslove vođeni do ove vrijednosti indeksa refrakcije. Na **slici 5.3** prikazane su zavisnosti vrijednosti indeksa refrakcije i potrošnje vodonika od vremena hidrogenovanja za četiri različite temperature na kojima je vršeno hidrogenovanje suncokretovog ulja.



Slika 5.3. Indeks refrakcije (simboli) i potrošnja vodonika (linije) u funkciji vremena hidrogenovanja za različite temperature hidrogenovanja

Vođeni tumačenjima aktivnosti preko jodnog broja (**Poglavlje 5.1.1**) sa **slike 5.3** je jasno da se može izvesti sličan zaključak i na osnovu praćenja pada vrijednosti indeksa refrakcije. U našim testovima završne vrijednosti indeksa refrakcije su slične (oko 1,45411) pa kraće vrijeme dostizanja ove vrijednosti upućuje na aktivniji katalizator. Ocjenu o odnosima aktivnosti katalizatora moguće je donijeti na sličan način i kod potrošnje H_2 , tj.

za izborom nekog konkretnog, istog vremena za sve temperature tokom testova za upoređivanje vrijednosti n_{50}^d . S obzirom da su početne vrijednosti n_{50}^d ulja u svim testovima iste, pa je mjerena vrijednost potrošnje vodonika u nekom trenutku istovremeno proporcionalna promjeni n_{50}^d pa prema tome i aktivnosti katalizatora. Ako za naš slučaj uzmemo da posmatramo 25 minut odvijanja procesa hidrogenovanja možemo uočiti da je potrošnja vodonika koja se postigne za ovo vrijeme na različitim temperaturama 120, 130, 140 i 150 °C iznosi 9,58646, 30,80667, 45,91217 i 59,04097 dm³ respektivno. Prosječna potrošnja vodonika za proces hidrogenovanja na svim temperaturama iznosila je 66,03689 dm³. Dakle, iz ovih rezultata se vidi da se pri procesu na 150 °C za 25 minuta postigla skoro potrebna vrijednost potrošnje vodonika pri kojoj se dostiže indeks refrakcije koji smo usvojili kao trenutak kada prekidamo reakciju, što ukazuje da je korišćeni katalizator PRICAT 9910™ najaktivniji pri temperaturi od 150°C. Kako temperatura opada i vrijednost potrošnje vodonika se udaljava od vrijednosti potrebne za dostizanje željenog indeksa refrakcije pa na 120 °C ona iznosi svega 9,58646 dm³. U industrijskoj praksi kao i u brojnim radovima iz ove oblasti, uobičajeno je da se aktivnost katalizatora prati promjenom jodnog broja (**Poglavlje 5.1.1**). Ranije je predloženo da se za praćenje procesa hidrogenovanja sojinog ulja koristi indeks refrakcije [15, 16]. Na **slici 5.4** je prikazana zavisnost jodnog broja (IV) i potrošnje vodonika (V_{H_2}) od indeksa refrakcije (n_{50}^d) za sve četiri temperature hidrogenovanja. Ovo će pomoći da se ispita mogućnost primjene indeksa refrakcije za praćenje postupka hidrogenovanja suncokretovog ulja. U literaturi se nalaze neki primjeri ovih zavisnosti za različita biljna ulja [17-19].



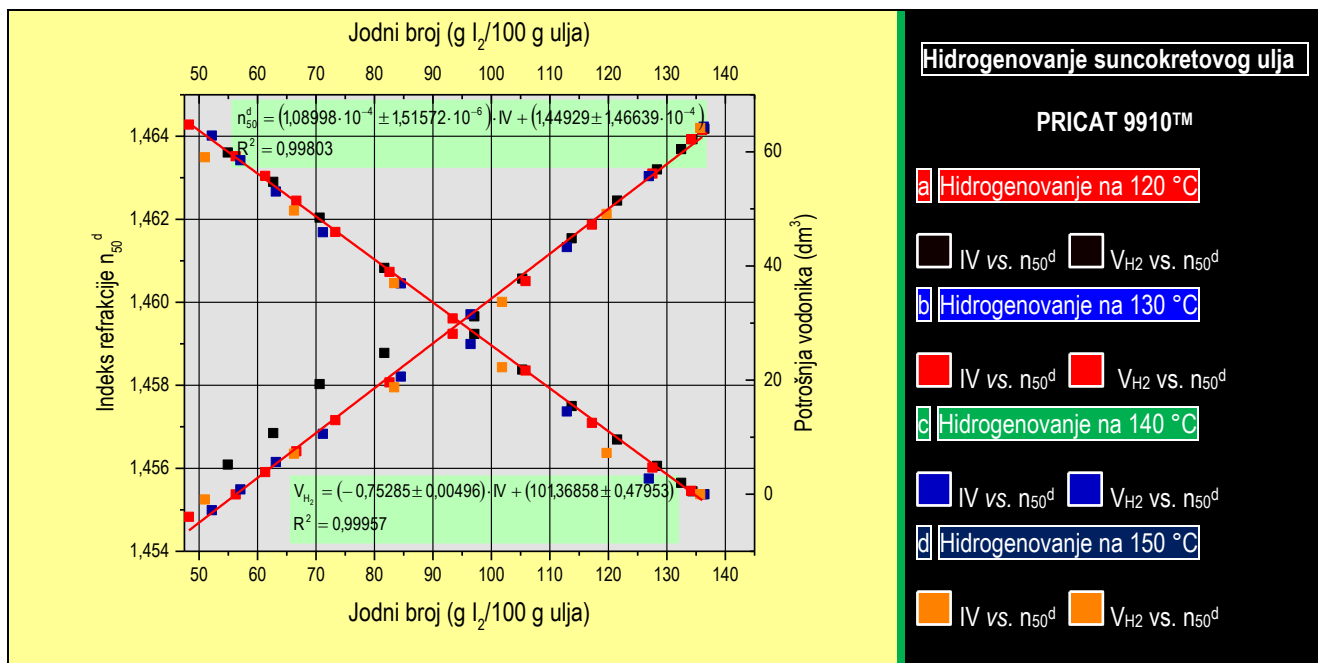
Slika 5.4. Jodni broj i zapremina utrošenog vodonika u funkciji indeksa refrakcije za različite temperature hidrogenovanja

Kako su zavisnosti $IV=f(n_{50}^d)$ i $V_{H_2}=f(n_{50}^d)$ koje su prikazane na **slici 5.4** linearne, mogu se predstaviti jednačinama 5.2 i 5.3 sa visokim stepenom korelacije 0,99803 za $IV=f(n_{50}^d)$ i 0,99278 za $V_{H_2}=f(n_{50}^d)$.

$$IV = 9241 \cdot n_{50}^d - 13393 \quad (5.2.)$$

$$V_{H_2} = -7113 \cdot n_{50}^d + 10411 \quad (5.3.)$$

U cilju provjere dobijenih relacija, odnosno određivanja minimalne vrijednosti indeksa refrakcije korišćenog suncokretovog ulja ili određivanje vrijednosti koja bi se dobila kada bismo proces vodili do potpunog hidrogenovanja tj. vrijednosti jodnog broja 0, prikazana je na **slici 5.5** zavisnost indeksa refrakcije i potrošnje vodonika od jodnog broja.



Slika 5.5. Indeks refrakcije i zapremina utrošenog vodonika u funkciji jodnog broja za različite temperature hidrogenovanja

Linearne zavisnosti $n_{50}^d=f(IV)$ i $V_{H_2}=f(IV)$ mogu se predstaviti jednačinama 5.4 i 5.5 sa visokim stepenom korelacije 0,99803 i 0,99957 respektivno.

$$n_{50}^d = 1,08998 \cdot 10^{-4} \cdot IV + 1,44929 \quad (5.4.)$$

$$V_{H_2} = -0,75285 \cdot IV + 101,36858 \quad (5.5.)$$

Ukoliko u jednačini 5.4 vrijednosti jodnog broja (IV) dodijelimo vrijednost 0, u tom slučaju indeks refrakcije (n_{50}^d) će iznositi 1,44929. Kako je početna vrijednost indeksa refrakcije u svim testovima 1,46418, pad indeksa refrakcije od početka reakcije pa do potpunog hidrogenovanja suncokretovog ulja (kako je pretpostavljeno) je 0,01489 ($\Delta n_{50}^d = (n_{50}^d)_{\text{počet}} - (n_{50}^d)_{\text{minimalna}} = 1,46418 - 1,44929 = 0,01489$).

Koliku grešku ćemo napraviti ukoliko koristimo jednačinu 5.2 za izračunavanje jodnog broja u odnosu na vrijednost jodnog broja dobijenu GC analizom možemo ocijeniti na osnovu maksimalne vrijednosti promjene jodnog broja (ΔIV_{max}), a do ove vrijednosti dolazimo primjenom jednačine za potpuno hidrogenovano suncokretovo ulje odnosno:

$$\Delta IV_{\text{max}} = 9241 \cdot \Delta n_{50}^d \quad (5.6.)$$

S obzirom da smo izračunali razliku između početne vrijednosti indeksa refrakcije i vrijednosti indeksa refrakcije pri vrijednosti $IV=0$, maksimalna vrijednost promjene jodnog broja prema jednačini 5.6 će iznositi 137,6. Na osnovu rezultata GC analize polaznog suncokretovog ulja (o kojima će kasnije biti riječi), vrijednost jodnog broja iznosila je 136,41, što predstavlja razliku od oko 0,9 %, što potvrđuje ispravnost jednačine 5.2.

Kako jednačine 5.3 i 5.5 nemaju univerzalni karakter jer je zapremina utrošenog vodonika povezana sa masom ulja koje se hidrogenuje, potrebno je izvršiti korekciju tih jednačina i prilagoditi ih oblicima koji će se odnositi na zapreminu utrošenog vodonika za hidrogenovanje 100 g ulja ($V_{H_2,spec}$) u funkciji n_{50}^d . S obzirom da je proces hidrogenovanja u svim slučajevima vođen sa 900 g suncokretovog ulja, koeficijente u jednačinama 5.3 i 5.4 ćemo podijeliti sa 9 (900/100) i dobiti nove jednačine (5.7 i 5.8).

$$V_{H_2,spec} = -790 \cdot n_{50}^d + 1157 \quad (5.7.)$$

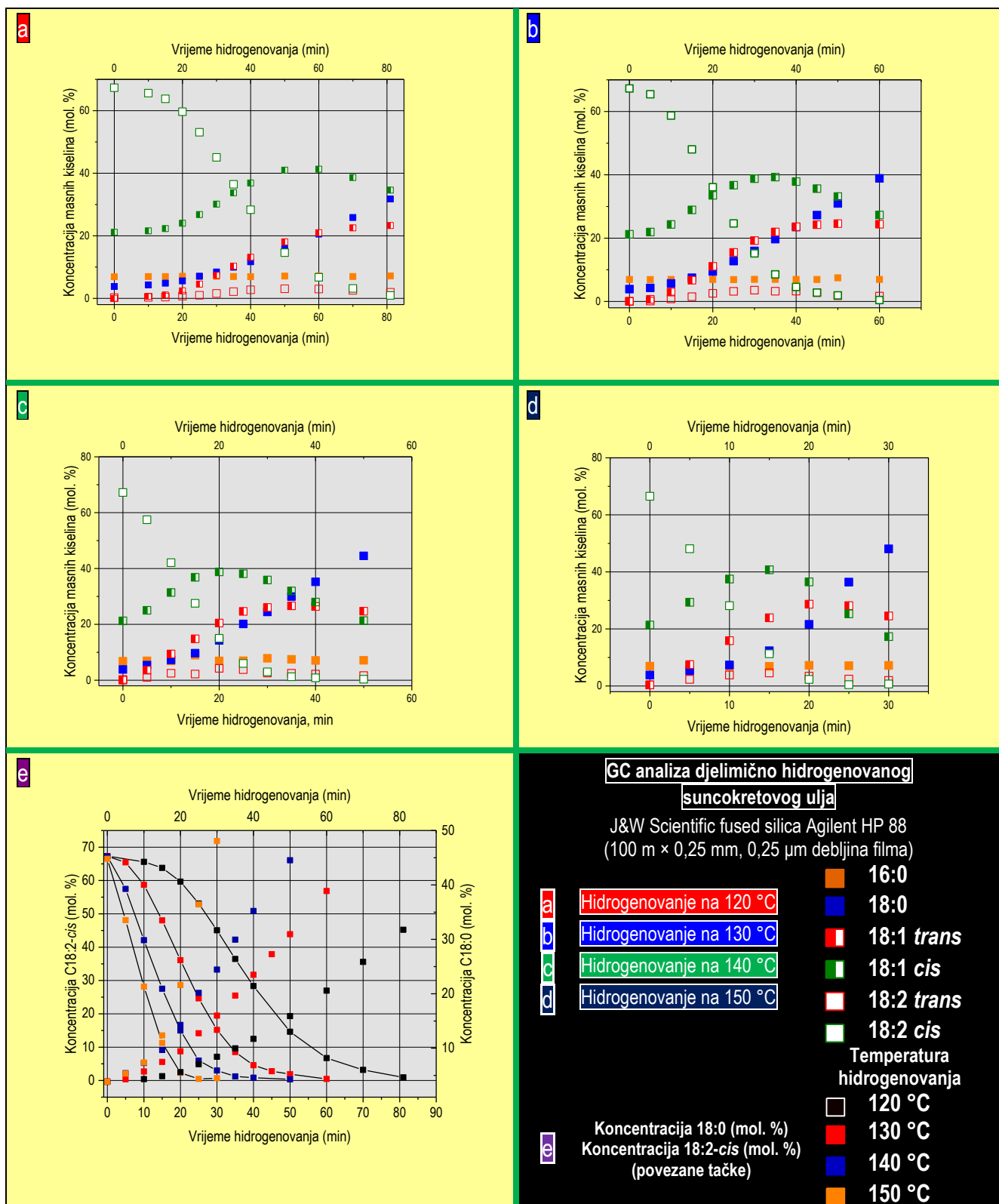
$$V_{H_2,spec} = -0,08365 \cdot IV + 11,26318 \quad (5.8.)$$

Dakle, korišćenjem ovih jednačina možemo doći do zapremine vodonika potrebne za potpuno hidrogenovanje 100 g ulja. Kako je već rečeno da pri potpunoj hidrogenaciji vrijednost indeksa refrakcije dostiže vrijednost od 1,44929, prema jednačini 5.7 potrebna zapremina vodonika za potpuno hidrogenovanje 100 g suncokretovog ulja iznosi 12,06 dm³. Prema jednačini 5.8, za isti slučaj ($IV=0$) potrebna zapremina vodonika je 11,26 dm³, što predstavlja razliku u odnosu na jednačinu 5.7 od oko 6 %.

I kod indeksa refrakcije za niže temperature takođe možemo uočiti indukcionu period koji za temperaturu hidrogenovanja od 120 °C iznosi oko 15 min, za temperaturu od 130 °C nešto manje od 5 min, dok na ostalim temperaturama indukcionu period nije zapažen.

5.1.3. Rezultati GC analize

Primjena kapilarne kolone velike moći razdvajanja omogućila je analizu svih masnih kiselina koje ulaze u sastav triacilglicerola polaznog i djelimično hidrogenovanog suncokretovog ulja. Na ovaj način u pojedinim fazama hidrogenovanja utvrđeno je prisustvo i određen sadržaj 27 različitih masnih kiselina koje ulaze u sastav pojedinačnog uzorka proizvoda hidrogenovanja. Radi jasnijeg prikazivanja sadržaja masnih kiselina u pojedinim segmentima hidrogenovanja na različitim temperaturama, sadržaj masnih kiselina biće prikazan po grupama. Sve masne kiseline koje sadrže samo jednu dvostruku vezu nezavisno od njene pozicije ukoliko su u *trans* konformaciji (7 izomera) označene su sa C18:1-*trans*, a ukoliko su u *cis* konformaciji (4 izomera) označene su sa C18:1-*cis*. Sve dvostruko nezasićene kiseline koje u svom sastavu sadrže bar jednu dvostruku vezu u *trans* konformaciji (8 izomera) označene su kao C18:2-*trans*. Iz prikazivanja rezultata izostavljene su kiseline sa više od 18 C-atoma, čiji je sadržaj u početnom ulju bio ispod 0,2 %, ali je kiselina C18:3-*cis* korišćena za izračunavanje jodnog broja. Kiselina C16:0 je za sva mjerenja prikazana, jer se njena koncentracija ne mijenja tokom procesa hidrogenovanja, pa se praćenjem njenih vrijednosti može ocijeniti i tačnost mjerenja. Na **slici 5.6** prikazane su zavisnosti koncentracije masnih kiselina (mol. %) u funkciji vremena za različite temperature hidrogenovanja, kao i promjene koncentracije C18:0 i C18:2-*cis* sa vremenom tokom hidrogenovanja na različitim temperaturama dobijene GC analizom. Ove vrijednosti su dobijene integracijom površina pikova na hromatogramu. Detaljno tumačenje hromatograma prikazano je u **Poglavlju 4.2**, a za naše uzorke hromatogrami su prikazani na **slici 5.7**. U ovom radu prikazujemo samo četiri hromatograma, po jedan za svaku temperaturu, pri vrijednosti jodnog broja od oko 70, jer tokom svih eksperimenata u ovom radu dobijeno je preko 90 hromatograma, tako da iz praktičnih razloga nije ih moguće sve smjestiti u rad.



Slika 5.6. Zavisnost koncentracije masnih kiselina (mol. %) od vremena hidrogenovanja suncokretovog ulja na različitim temperaturama

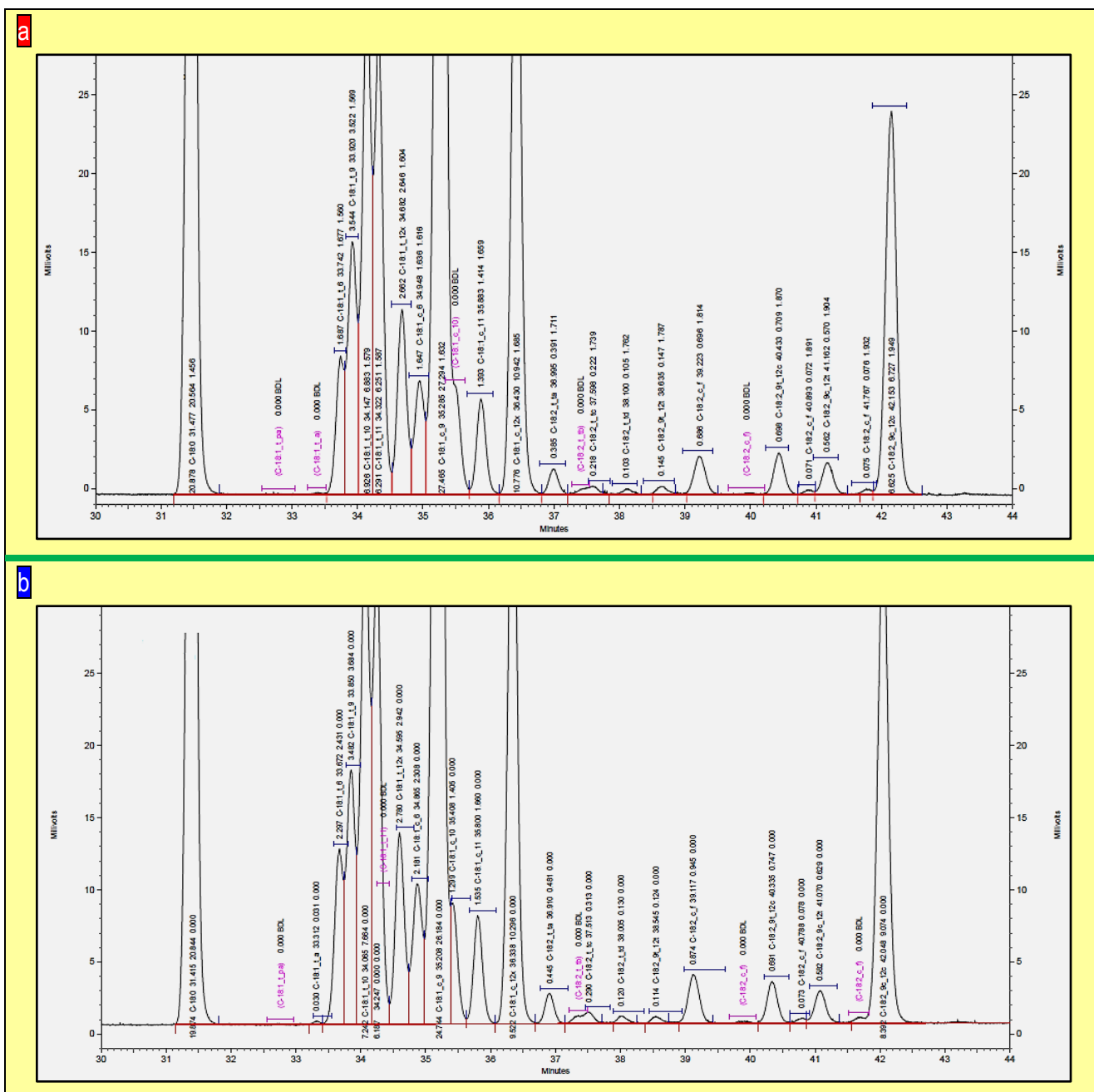
Kao što i mehanizam hidrogenovanja predviđa, a što se jasno vidi i na **sluci 5.6 a-d**, tokom procesa hidrogenovanja nezasićeni oblik C18:2-*cis* se kontinuirano troši, dok se oblik C18:2-*trans* takođe troši, međutim tokom procesa hidrogenovanja jedan dio C18:2-*cis* prelazi u C18:2-*trans* čija koncentracija u prvoj etapi hidrogenovanja raste i dostiže maksimum, a zatim se u drugoj etapi hidrogenovanja troši. Na temperaturama na kojima je vršeno hidrogenovanje vrijednosti ovih maksimuma se kreću u okviru 2 % tj. od 3 % do oko 5%. Istovremeno sa padom C18:2-*cis* u prvoj etapi hidrogenovanja rastu i koncentracije C18:1-*cis* i C18:1-*trans* čija brzina promjene nije jednaka i različita je za različite temperature, a sadržaj *cis* oblika kiseline dostiže maksimum nakon čega počinje da se smanjuje. Što je katalizator aktivniji, vremenska pozicija ovog maksimuma je kraća. Tako da, ako se povedemo ranije prikazanim rezultatima, gdje smo potvrdili da je katalizator veću aktivnost pokazao na višim temperaturama, isti zaključak možemo izvesti i u ovom slučaju. Na 120 °C maksimum C18:1-*cis* oblika se postiže za 30 min, dok je na temperaturi od 150 °C ovaj maksimum dostignut za 15 minuta. Sadržaj C18:1-*cis* kiselina na maksimumima varira u maloj mjeri i kreće se oko 41 %. Nakon dostizanja maksimuma sadržaj C18:1-*cis* kiselina monotono opada dostižući vrijednost od 17 % do 35 %. Što je temperatura viša sadržaj C18:1-*cis* kiselina na kraju procesa hidrogenovanja je niži. Kada je riječ o sadržaju C18:1-*trans* kiselina, njihov sadržaj sa promjenom temperature je uglavnom konstantan. Na temperaturi hidrogenovanja od 120 °C na kraju procesa ova vrijednost je iznosila oko 23 %, a za ostale temperature kretala se oko vrijednosti 24,5 %. Ono što je takođe primijećeno, kada je riječ o maksimumima C18:2-*trans* i C18:1-*cis*, jeste da se maksimumi navedenih kiselina nalaze na skoro istim vremenskim intervalima, s tim što je jasno da je sadržaj C18:2-*trans* oblika znatno niži u odnosu na C18:1-*cis* oblik. Takođe, zapaženo je da rast C18:1-*trans* u poslednjoj etapi hidrogenovanja u svim slučajevima stagnira, a kako temperatura hidrogenovanja raste sadržaji C18:1-*trans* i C18:1-*cis* se približavaju, dok će na temperaturama od 140 i 150 °C sadržaj C18:1-*trans* premašiti sadržaj C18:1-*cis*, a ta razlika iznosi od 3 % na 140 °C do 8 % na 150 °C. Ovo bi moglo da se odrazi i na smanjenje *cis*-selektivnost o kojoj će više biti riječi kasnije.

Na **sluci 5.6e** je prikazan rast sadržaja zasićenog oblika C18:0 i pad sadržaja C18:2-*cis* tokom hidrogenovanja suncokretovog ulja na različitim temperaturama hidrogenovanja. Sa slike se vidi da ove promjene sadržaja nisu jednake i da je pad sadržaja C18:2-*cis* mnogo brži od porasta C18:0. Na kraju procesa hidrogenovanja za različite temperature hidrogenovanja sadržaj C18:0 se kretao od 32 do 48 %, pri kome je zabilježen pad sadržaja C18:0 sa padom temperature hidrogenovanja, tako da je na 150 °C iznosio oko 48 %, a na 120 °C oko 32 %.

Da GC analiza nudi širok spektar mogućnosti za kvalitetno praćenje procesa hidrogenovanja pokazuje i **tabela 5.1**. U tabeli su prikazane vrijednosti sadržaja masnih kiselina za različite temperature u pojedinim segmentima hidrogenovanja i potrošnja vodonika. Upravo ovi podaci su nam poslužili da dođemo do vrijednosti jednog broja (IV), odnosno broja dvostrukih veza. Sve ovo nam je pomoglo da bolje sagledamo sam tok procesa hidrogenovanja. Do vrijednosti jednog broja dolazimo iz proizvoda broja dvostrukih veza i molekulske mase joda (253,808), a do broja dvostrukih veza dolazimo iz odnosa broja molova dvostrukih veza i ukupne mase ulja, koji množimo sa 100. Broj molova dvostrukih veza dobijamo prostim sabiranjem molskih udjela masnih kiselina s tim što moramo voditi računa da C18:2 ima dvije, a C18:3 tri dvostruke veze, pa je u tom slučaju molske udjele potrebno pomnožiti sa 2, odnosno 3. Ukupnu masu ulja čine glicerinski i kiselinski dio. Glicerinski dio se računa kao sadržaj glicerina (zbir broja molova masnih kiselina C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, C20:0, C22:0 podijeljen na 3) pomnožen sa razlikom molekulske mase glicerina (92,093) i 3, dok kiselinski dio predstavlja sumu svih kiselina, odnosno dijelova mase molekule TAG-a koji pripada kiselini, a to se izračunava kao molski udio masnih kiselina pomnožen sa korigovanom molekulskom masom masne kiseline⁸⁰. Kao što se iz rezultata vidi, broj dvostrukih veza sa vremenom opada, jer dolazi do njihovog zasićenja. Poznavanje broja

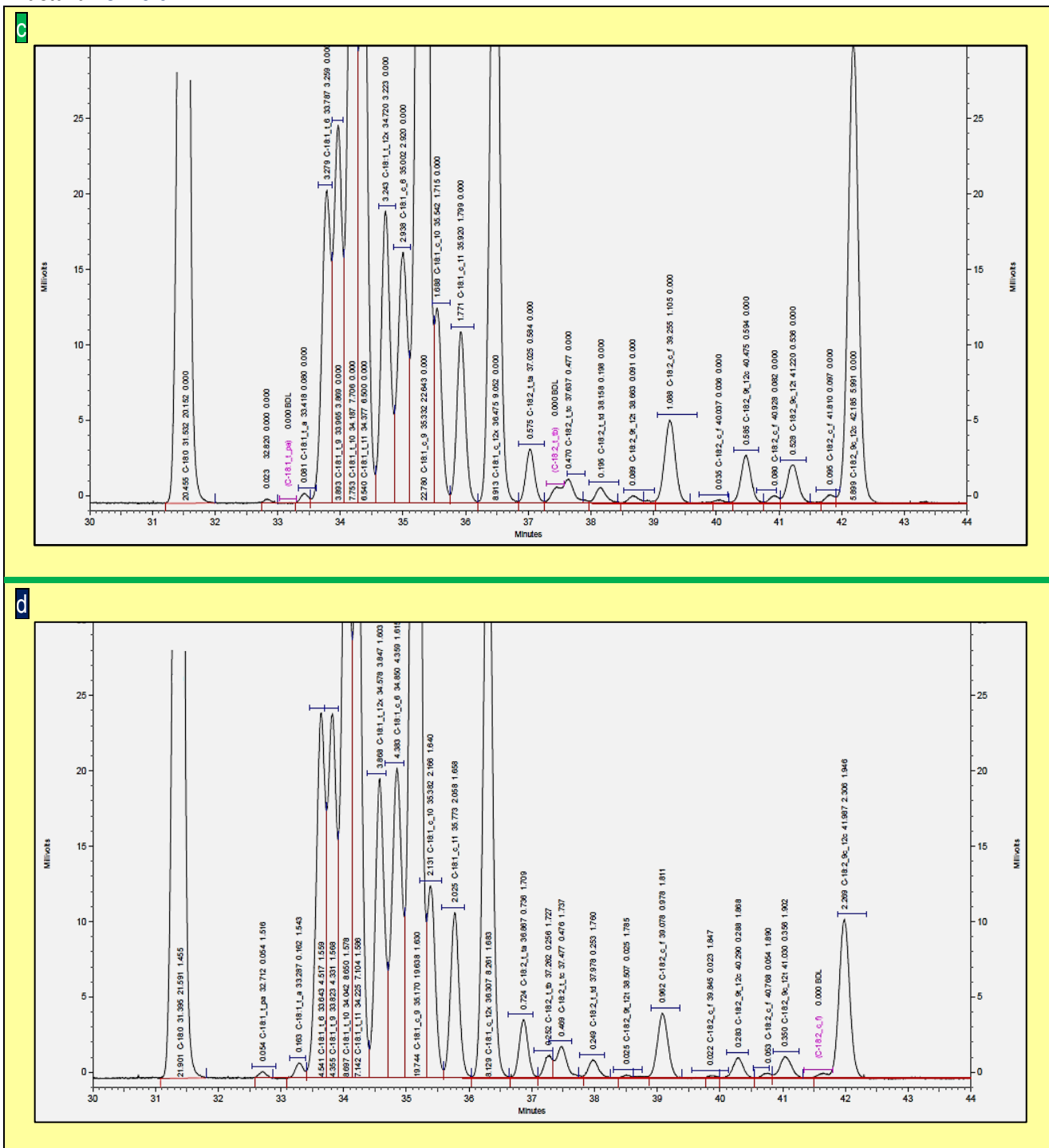
⁸⁰ Korigovana molekulska masa predstavlja molekulsku masu masne kiseline umanjenu za 17 (-OH grupa). Molekulske mase masnih kiselina su: C16:0-256,408; C18:0-284,477; C18:1-282,461; C18:2-280,445; C20:0-312,530; C18:3-278,430; C22:0-340,580. Primjer: Korigovana molekulska masa C16:0=256,408-17=239,408.

dvostrukih veza može poslužiti da se procijeni i potvrdi uzajamni odnos između jodnog broja (IV) i indeksa refrakcije (n_{50}^d) o kojima je bilo riječi u **Poglavlju 5.1.2**. U ovom radu za proračun broja dvostrukih veza korišćena je ista procedura, koju su koristili Krstić i saradnici [20]. Prema ovoj proceduri za svaki sakupljeni uzorak tokom procesa hidrogenovanja, nakon računanja jodnog broja (IV) iz GC analize (**tabela 5.1**) čija vrijednost se oduzima od početne vrijednosti jodnog broja, računa se vrijednost ΔIV . Dobijene ΔIV vrijednosti prevode se u broj molova na 100 g ulja, koji zapravo predstavlja količinu hidrogenovanih dvostrukih veza.



Slika 5.7. Hromatogrami uzoraka poluhidrogenovanog suncokretovog ulja **a** 120 °C, 1200 ob·min⁻¹, 0,03 mas. % Ni katalizatora, **b** 130 °C, 1200 ob·min⁻¹, 0,03 mas. % Ni katalizatora; analizirani na J&W Scientific fused silica Agilent HP 88 kapilarnoj koloni (100 m × 0,25 mm, debljina filma 0,20 μm)

nastavak slike 5.7



Slika 5.7. (nastavak) Hromatogrami uzoraka poluhidrogenovanog suncokretovog ulja **c** 140 °C, 1200 ob·min⁻¹, 0,03 mas. % Ni katalizatora, **d** 150 °C, 1200 ob·min⁻¹, 0,03 mas. % Ni katalizatora; analizirani na J&W Scientific fused silica Agilent HP 88 kapilarnoj koloni (100 m × 0,25 mm, debljina filma 0,20 μm)

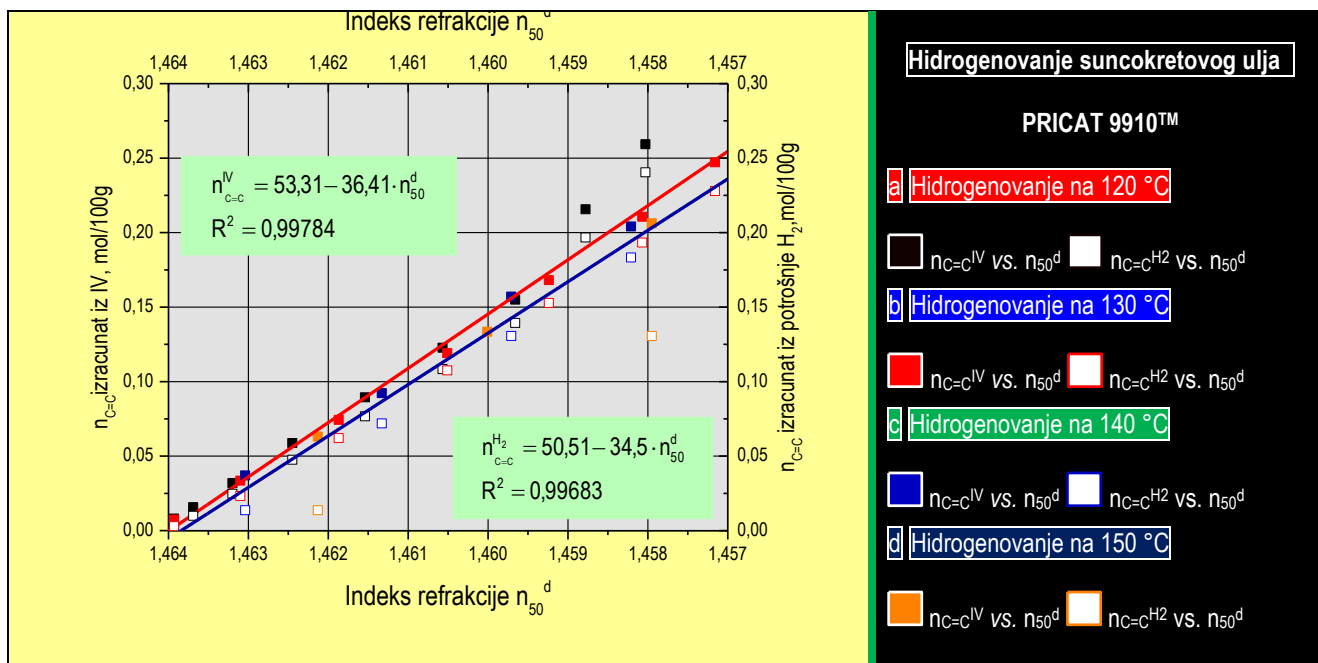
Tabela 5.1. Sadržaj masnih kiselina tokom hidrogenovanja suncokretovog ulja (mol. %) na različitim temperaturama, jedni broj (IV) dobijen iz sadržaja masnih kiselina, potrošnja vodonika (V_{H_2}), broj dvostrukih veza dobijen iz jednog broja i potrošnje vodonika ($n_{C=C}$)

	Vrijeme min	Masne kiseline						Ukupno		IV*	$n_{C=C}$ iz IV**	Potrošnja vodonika dm ³	$n_{C=C}$ iz V_{H_2} ***
		16:0	18:0	18:1-trans	18:1-cis	18:2-trans	18:2-cis	trans	cis				
		Konzentracija (mol. %)								gl/100 g ulja	mol/100g ulja		mol/100g ulja
Temperatura hidrogenovanja 120 °C	0	6,900	3,798	0,000	21,128	0,253	67,323	0,253	88,451	136,42	0,5375	0,0000	0,0000
	10	6,965	4,314	0,632	21,574	0,305	65,608	0,936	87,182	134,38	0,5294	0,5001	0,0025
	15	6,965	4,858	1,087	22,311	0,414	63,794	1,501	86,105	132,45	0,5218	1,9996	0,0099
	20	7,049	5,594	2,406	24,023	0,702	59,661	3,108	83,684	128,32	0,5056	4,9779	0,0247
	25	7,030	7,059	4,538	26,794	0,977	53,103	5,515	79,897	121,50	0,4787	9,5865	0,0476
	30	7,043	8,424	7,346	30,128	1,572	45,071	8,918	75,199	113,72	0,4481	15,4627	0,0767
	35	6,975	9,974	10,285	33,751	2,155	36,455	12,440	70,205	105,28	0,4148	21,8483	0,1084
	40	6,914	11,703	13,135	36,869	2,728	28,324	15,863	65,193	97,08	0,3825	28,0895	0,1393
	50	7,099	15,895	18,047	40,983	3,069	14,624	21,116	55,606	81,68	0,3218	39,6652	0,1968
	60	7,154	20,564	20,979	41,286	2,988	6,727	23,968	48,013	70,62	0,2782	48,4725	0,2404
	70	6,983	25,858	22,530	38,620	2,547	3,165	25,076	41,785	62,69	0,2470	54,7372	0,2715
81	7,156	31,764	23,282	34,600	1,940	0,928	25,223	35,528	54,92	0,2164	59,8687	0,2970	
Temperatura hidrogenovanja 130 °C	0	6,935	3,899	0,085	21,217	0,000	67,262	0,085	88,478	136,04	0,5360	0,0000	0,0000
	5	6,925	4,283	0,678	21,933	0,129	65,442	0,807	87,375	134,16	0,5286	0,5924	0,0029
	10	6,937	5,720	2,958	24,335	0,792	58,706	3,750	83,041	127,53	0,5025	4,6694	0,0232
	15	6,854	7,478	6,719	28,918	1,505	48,038	8,224	76,956	117,19	0,4617	12,5088	0,0620
	20	6,936	9,435	11,090	33,499	2,570	36,095	13,660	69,593	105,83	0,4170	21,6685	0,1075
	25	6,903	12,745	15,486	36,718	3,188	24,639	18,674	61,357	93,37	0,3679	30,8067	0,1528
	30	6,978	15,974	19,224	38,765	3,566	15,169	22,791	53,933	82,58	0,3253	38,9655	0,1933
	35	6,993	19,669	21,956	39,280	3,236	8,551	25,191	47,831	73,31	0,2888	45,9487	0,2279
	40	6,967	23,485	23,605	37,857	3,256	4,582	26,861	42,439	66,65	0,2626	51,4354	0,2551
	45	6,936	27,271	24,252	35,629	2,769	2,796	27,020	38,425	61,32	0,2416	55,7814	0,2767
	50	7,469	30,939	24,584	33,148	1,792	1,913	26,376	35,060	56,27	0,2217	59,2269	0,2938
60	6,966	38,877	24,395	27,318	1,680	0,446	26,075	27,764	48,28	0,1902	64,7730	0,3213	

Nastavak **tabele 5.1**

	Vrijeme min	Masne kiseline						Ukupno		IV*	n _{c=c} iz IV**	Potrošnja vodonika dm ³	n _{c=c} iz V _{H2} ***
		16:0	18:0	18:1-trans	18:1-cis	18:2-trans	18:2-cis	trans	cis				
		Koncentracija (mol. %)								gl/100 g ulja	mol/100g ulja		mol/100g ulja
Temperatura hidrogenovanja 140 °C	0	6,809	3,839	0,000	21,236	0,255	67,222	0,255	88,458	136,31	0,5371	0,0000	0,0000
	5	6,952	5,416	3,571	25,027	1,006	57,479	4,577	82,506	126,92	0,5001	2,7568	0,0137
	10	6,912	7,286	9,402	31,410	2,489	42,096	11,891	73,506	112,91	0,4449	14,5059	0,0720
	15	8,945	9,669	14,806	36,842	2,193	27,544	16,999	64,386	96,45	0,3800	26,3299	0,1306
	20	6,926	14,273	20,454	38,784	4,239	14,989	24,693	53,773	84,52	0,3330	36,9480	0,1833
	25	6,974	20,152	24,637	38,129	3,800	5,991	28,437	44,120	71,17	0,2804	45,9122	0,2277
	30	7,864	24,436	26,047	35,891	2,555	2,985	28,602	38,876	63,13	0,2487	53,0433	0,2631
	35	7,468	29,946	26,640	31,967	2,494	1,234	29,134	33,201	57,07	0,2248	58,5303	0,2903
	40	7,078	35,214	26,388	27,984	2,203	0,846	28,591	28,830	52,19	0,2056	62,8394	0,3117
	50	7,111	44,538	24,709	21,341	1,654	0,347	26,363	21,688	43,17	0,1701	69,7529	0,3460
Temperatura hidrogenovanja 140 °C	0	6,918	3,824	0,369	21,355	0,368	66,516	0,737	87,871	135,70	0,5347	0,0000	0,0000
	5	6,907	5,334	7,504	29,327	2,312	48,108	9,816	77,435	119,69	0,4716	2,7568	0,0137
	10	6,864	7,365	15,868	37,489	3,841	28,150	19,709	65,639	101,82	0,4012	14,5059	0,0720
	15	6,876	12,349	23,892	40,739	4,579	11,292	28,471	52,031	83,37	0,3285	26,3299	0,1306
	20	7,244	21,591	28,665	36,482	3,445	2,306	32,110	38,788	66,24	0,2610	36,9480	0,1833
	25	7,082	36,406	28,152	25,272	2,387	0,446	30,539	25,718	51,00	0,2009	45,9122	0,2277
	30	7,204	48,069	24,541	17,297	1,927	0,677	26,468	17,974	40,58	0,1599	53,0433	0,2631

Ova vrijednost se izražava u molima i predstavlja broj mola dvostrukih veza prisutnih u 100 g ulja. Potrošnja vodonika je takođe prevedena u istu jedinicu, mola hidrogenovanih dvostrukih veza na 100 g ulja. Iz integracije krive rezultata potrošnje vodonika, za sve temperature hidrogenovanja i za jednaka vremena uzorkovanja uzete su diskretne vrijednosti i prevedene su u odgovarajuću jedinicu dijeljenjem sa 22,4 (kako bi se prevela u mole) i sa 9 (da se prevede na 100 g ulja). Obje izračunate vrijednosti broja dvostrukih veza (iz jednog broja (IV) i iz potrošnje vodonika) prikazane su na **slici 5.8**.



Slika 5.8. Broj dvostrukih veza izračunat iz jednog broja (IV) (crvena linija) i iz potrošnje H_2 (plava linija) u funkciji indeksa refrakcije (n_{50^d})

Linearne zavisnosti $n_{C=C^{IV}} = f(n_{50^d})$ i $n_{C=CH_2} = f(n_{50^d})$ su prikazane jednačinama 5.9 i 5.10.

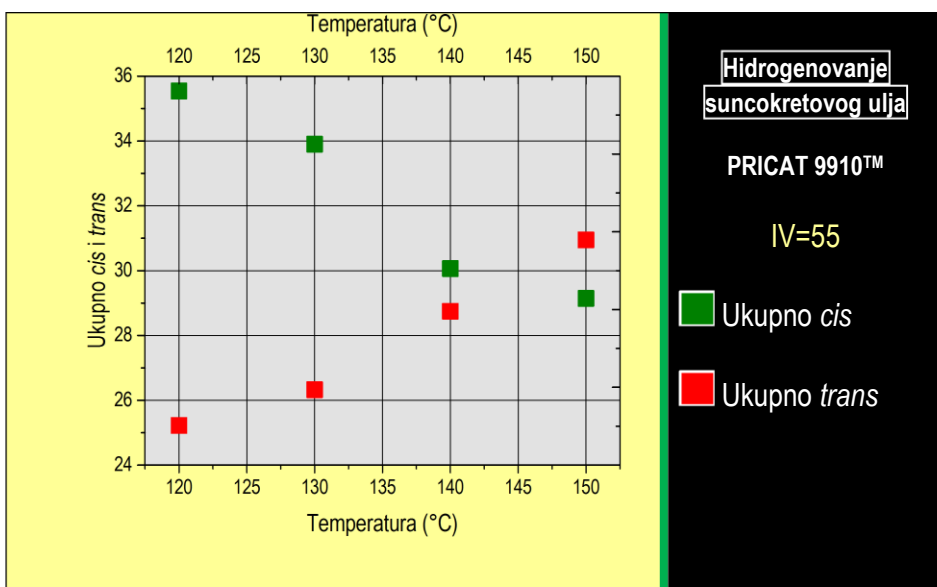
$$n_{C=C^{IV}} = 53,31 - 36,41 \cdot n_{50^d} \quad (5.9.)$$

$$n_{C=CH_2} = 50,51 - 34,5 \cdot n_{50^d} \quad (5.10.)$$

Dobijene vrijednosti koeficijenata (za oba slučaja) se ne razlikuju u velikoj mjeri, kao i u slučaju prikazanom na **slici 5.4**, međutim, u poređenju sa jednačinama (5.2) i (5.3), vrijednosti dobijene u jednačinama (5.9) i (5.10) su skoro identične.

5.1.4. Selektivnost u procesu hidrogenovanja

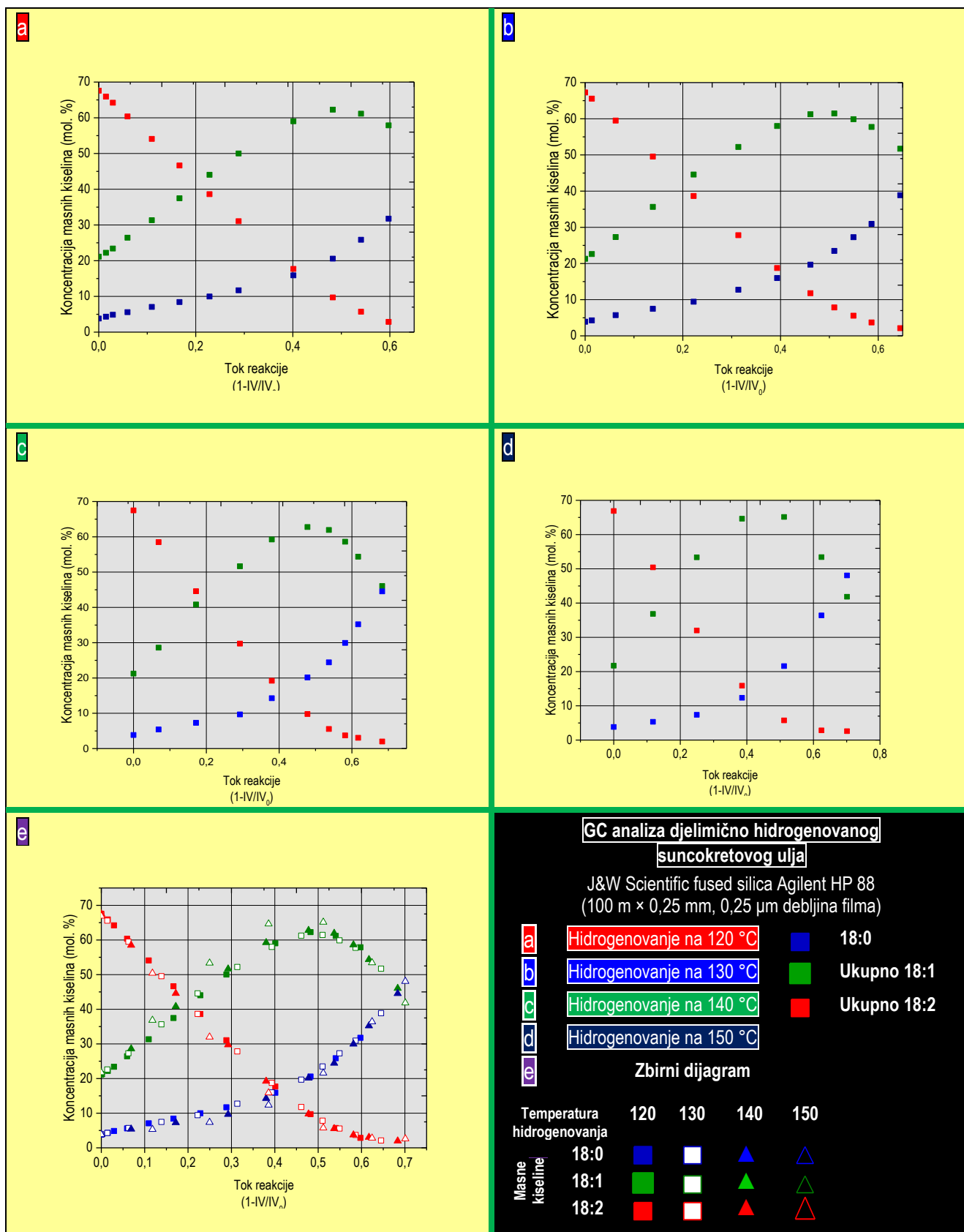
Tokom procesa hidrogenovanja, reakcija nastanka *trans* izomera je termodinamički povoljnija, pa se pored podešavanja karakteristika katalizatora [21], odnosno sinteze selektivnih katalizatora, vrlo često procesni parametri, poput temperature, pritiska i brzine miješanja, mogu znatno uticati da se smanji *trans*, odnosno povećava *cis* selektivnost. Kako je mehanizmom hidrogenovanja i prikazano (Poglavlje 3.3), dodavanjem prvog vodonikovog atoma na dvostruke veze u linolnoj kiselini, ove veze postaju jednostruke omogućavajući im da na taj način izgube *cis*-oblik. Stoga, oslobađanje vodonika može dovesti do stvaranja *cis*-veze ili stvaranja *trans*-veze. Uticaj temperature na *cis* i *trans* izomere može se posmatrati na slici 5.9. Proizvodnja *cis*-izomera u uzorcima sakupljenih tokom procesa hidrogenovanja prikazana je na različitim temperaturama na jednom



Slika 5.9. Stravarnje *trans* izomera u funkciji reakcione temperature (IV=55)

broju 55. Već ovde se vidi da se sa porastom temperature reakcije promoviše *trans*-izomerizacija, bez uticaja ukupnog sadržaja *cis*-izomera. Sadržaj *trans* i *cis* izomera na 120 °C je 25,2214 mol. % i 35,5400 mol. % respektivno, dok je na temperaturi od 150 °C sadržaj *trans* izomera premašio sadržaj *cis* izomera i iznosi 30,9506 mol. %, što čini razliku od oko 5,68 % u odnosu na vrijednost na 120 °C, a razlika između sadržaja *cis* izomera na ove dvije temperature je oko 6,4 %.

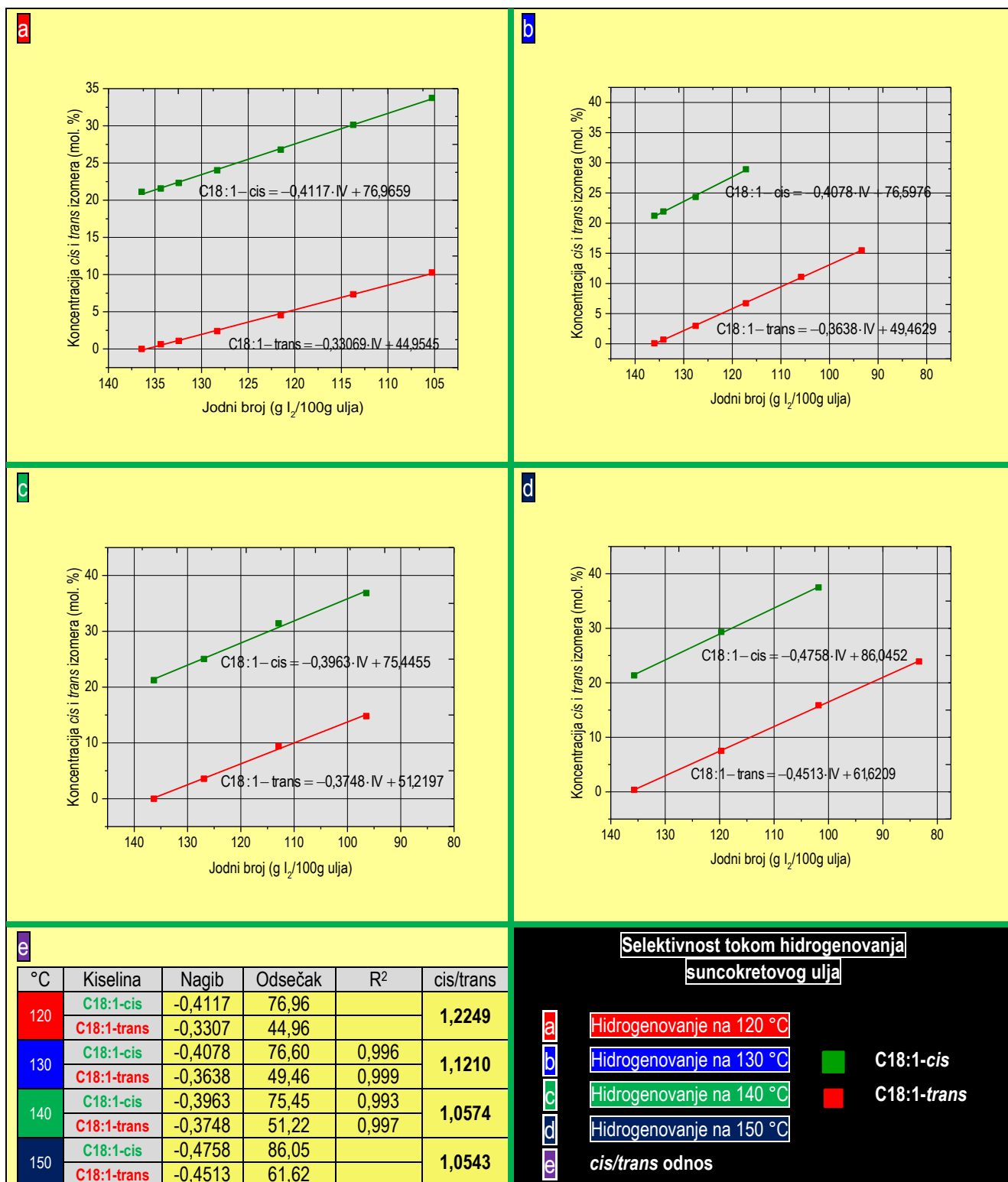
Raspodjela proizvoda reakcije, koji prate tipičnu tendenciju sledbenih reakcija (slika 3.7), prikazana je na slici 5.10, gdje je raspodjela proizvoda reakcije (ukupni C18:1 i C18:2 i C18:0) u funkciji toka reakcije ($1-IV/IV_0$), IV je jodni broj u nekom vremenu t, a IV_0 je početna vrijednost jodnog broja. Kao što se vidi na dijagramima (slika 5.10-a-d), tokom reakcije koncentracija C18:2 kontinualno opada, a koncentracija C18:1 raste do dostizanja maksimuma koji se nalaze u opsegu od 62 do 65 %, a zatim opada. Kada je riječ o koncentraciji C18:0, kao što je već i rečeno, ona tokom reakcije raste, međutim ono što možemo da uočimo jeste, kako raste temperatura reakcije vrijednost koncentracije C18:0 i vrijednost koncentracije C18:1 se približavaju, tako da će u jednom momentu (na temperaturi 150 °C) koncentracija C18:0 premašiti koncentraciju C18:1 i iznosiće oko 42 % za C18:1 i 48 % za C18:0. Koncentracija C18:2 na kraju reakcije se kreće u granicama od 0,59 % za 120 °C i 2,5 % za 150 °C. Kako bismo utvrdili *cis/trans* odnos (odnos nagiba C18:1-*cis* i C18:1-*trans*) u funkciji temperature poslužiće nam zavisnosti koncentracija ovih masnih kiselina od jodnog broja. Ove zavisnosti, kao i način određivanja ovog odnosa su prikazani na slici 5.11, dok će kasnije biti prikazana verifikacija ovog postupka primjenom konstanti brzine hemijske reakcije. Ono što smo i do sada razjasnili, opadanjem jodnog broja sadržaj ovih masnih kiselina će rasti.

Slika 5.10. Raspodjela proizvoda reakcije u funkciji toka reakcije (1-IV/IV₀)

Međutim, dostizanjem određene vrijednosti jednog broja dolazi do opadanja sadržaja ovih masnih kiselina. Kako bi se izbjegli maksimumi, koji se javljaju u zavisnosti sadržaja *cis* i *trans* izomera od jednog broja, za analizu smo uzeli samo tačke koje ispoljavaju približno linearnu zavisnost, a potom smo izvršili linearizaciju i odredili odsječke i nagibe. Jednačine koje smo dobili pokazuju visok stepen korelacije. Ono što uočavamo na osnovu dijagrama na slici 5.11 i na osnovu podataka prikazanim u tabeli na slici 5.11e jeste da povećanjem temperature odnos *cis/trans* opada i kreće se u opsegu od 1,2249 (na 120 °C) do 1,0543 (na 150 °C). Dakle, *cis* selektivnost je veća kako se temperatura procesa hidrogenovanja smanjuje. Koncentracija C18:1-*trans* na kraju procesa koji je vođen na 120 °C je iznosila malo više od 23 %, dok je koncentracija na kraju procesa na 150 °C bila oko 25 %. Takođe, treba uzeti u obzir i činjenicu da katalizator PRICAT™ 9910 u procesima hidrogenovanja biljnih ulja ispoljava veću aktivnost nego selektivnost. Kako je već pomenuto zasićenjem veza (dodatkom prvog vodonikovog atoma na dvostruku vezu linolne kiseline ova veza postaje jednostruka) stvara se mogućnost da dođe do rotacije oko jednostruke veze i na taj način dolazi do prelaska *cis* u *trans* konfiguraciju. Prema Dijkstra [22] ovaj *cis/trans*, odnosno *trans/cis* odnos koji, kako smo vidjeli zavisi od temperature, proizilazi iz toplote izomerizacije koja iznosi 4,1 kJ·mol⁻¹ [23]. Prema tome, predloženo je da energija aktivacije koraka 4, dodavanje vodonika na *c,c*-D (slika 3.2), iznosi 4,1 kJ·mol⁻¹, što je niže od energije aktivacije koraka 5, dodavanje vodonika na *c,t*-D (slika 3.2). Ovo dovodi do toga da *cis*-izomer reaguje tri puta brže nego *trans*-izomer, što na kraju dovodi do stvaranja *cis*, *trans*-ravnoteže. Prema Applewhite [24], u proizvodima hidrogenovanja, rijetko kada su primijećeni *trans*, *trans*-dieni, a sadržaj *cis*, *trans*-diena je takođe veoma nizak (4-6 %). To znači da standardni nikel katalizatori veoma dobro zadržavaju poluhidrogenovane diene, tako da oni mogu reagovati dalje sa vodonikom, a da pri tome ne dođe do izomerizacije. Međutim, ono što je važnije i ono na šta operativni uslovi (temperatura, pritisak, brzina miješanja, količina katalizatora itd.) posebno utiču jeste koncentracija vodonika, koja u velikoj mjeri može uticati na stvaranje *trans*-izomera. Snižanjem temperature ili povećanjem pritiska dolazi do povećanja rastvorljivosti vodonika, pa samim tim i koncentracije. Povećanjem koncentracije vodonika na površini katalizatora podstiče se reakcija zasićenja na račun reakcija izomerizacije. Ukoliko je koncentracija u masi ulja niska, samim tim koncentracija vodonika na površini katalizatora će biti niska, pa je time veća i vjerovatnoća da će doći do reakcije izomerizacije, a ne do reakcije hidrogenovanja. Dakle, deficit vodonika na površini katalizatora vodi ka stvaranju *trans* izomera. Takođe, veoma je važno uzeti u obzir i činjenicu da brzina hidrogenovanja zavisi od koncentracije vodonika u masi ulja, tj. može se pretpostaviti da je koncentracija vodonika u atomarnom stanju na površini katalizatora direktno proporcionalna kvadratnom korijenu koncentracije vodonika rastvorenog u masi ulja ($[H^+] \cong [katalizator] \cdot \sqrt{[H_2]_{ulje}}$), a konstanta koja figuriše u toj zavisnosti zavisi od katalizatora koji se koristi u procesu [25].

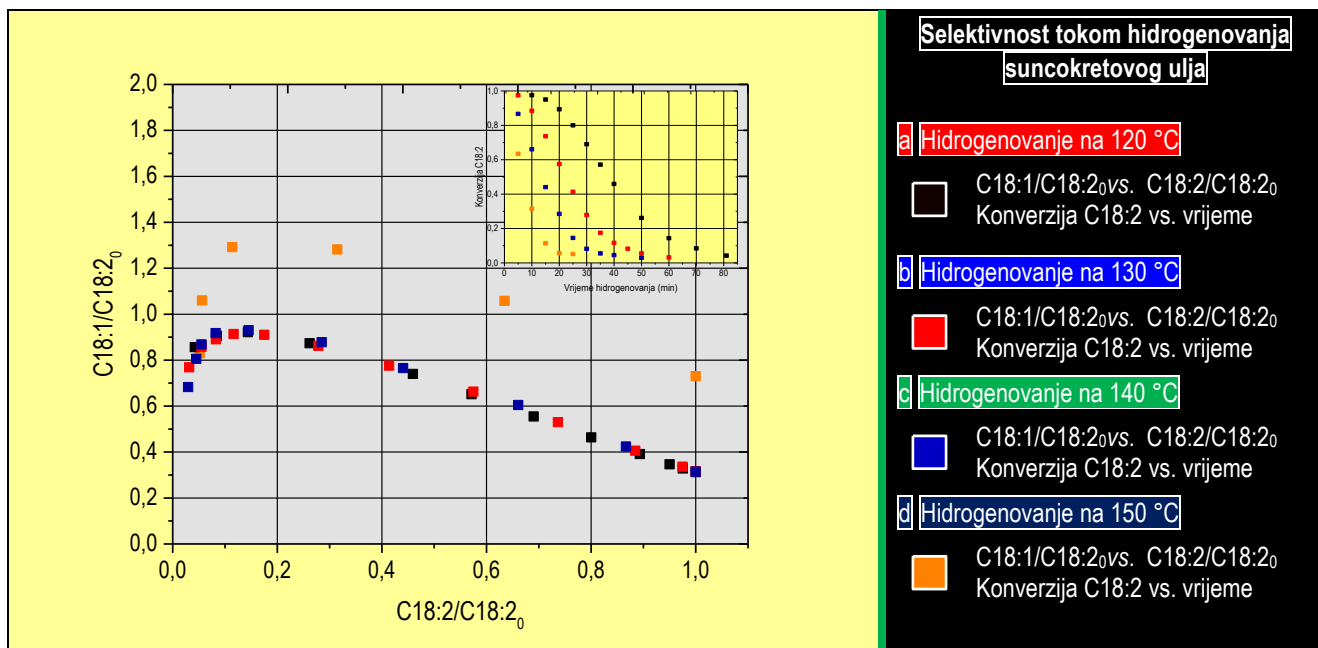
Ako posmatramo rezultate dobijene našim eksperimentima, vidi se da je *trans* selektivnost najmanje izražena na temperaturi od 120 °C, a najviše na 150 °C, što jednim dijelom potvrđuje i prethodna priča o boljoj rastvorljivosti vodonika na nižim temperaturama, o kojoj govori i Dijkstra [22] kada navodi neke od metoda za povećanje rastvorljivosti vodonika (jedna od njih je i sniženje temperature). Pored sniženja temperature kao jednog od načina da se poveća rastvorljivost vodonika u ulju, postoje i metode koje su bazirane na korišćenju rastvarača. Superkritični propan je jedan od rastvarača koji se može koristiti u procesima u kojima se koristi nikel ili drugi katalizatori za procese ove vrste. Superkritični sistemi su se na prvi pogled pokazali kao najprikladniji za potpuno hidrogenovanje triacilglicerola [26, 27] ili za proizvodnju masnih alkohola [28, 29]. S druge strane, novije publikacije koje se bave hidrogenovanjem ulja uljane repice, pokazuju da se polinezasićene masne kiseline hidrogenuju do mononezasićenih masnih kiselina, pri čemu ne nastaju *trans* masne kiseline [30].

Isti ovi faktori koji utiču na *trans*-selektivnost utiču i na sličan način i na linolnu selektivnost. Anomalija da linolna selektivnost nije konstantna tokom hidrogenovanja proizilazi iz pretpostavke osnovne definicije selektivnosti da brzina hidrogenovanja diena i brzina hidrogenovanja monoena zavisi na isti način od koncentracije vodonika.



Slika 5.11. Selektivnost tokom hidrogenovanja suncokretovog ulja na različitim temperaturama uz katalizator PRICAT™ 9910

Slika 5.12 prikazuje odnos koncentracije C18:1 od početne vrijednosti C18:2 (oleinska selektivnost) u funkciji koncentracije linolne kiseline (konverzija linolne kiseline tokom hidrogenovanja). Kao i u prethodnim slučajevima, prikazani rezultati dobijeni su GC analizom uzoraka sakupljenih tokom procesa hidrogenovanja na različitim temperaturama pri broju obrtaja od 1200 ob·min⁻¹. Na slici 5.12 uočavamo da za eksperimentalne podatke dobijene na temperaturama 120, 130 i 140 °C odgovara ista funkcionalnost. Međutim, kada je riječ o temperaturi od 150 °C, uočavamo da se dobijene vrijednosti selektivnosti znatno pomjeraju u odnosu na ostale temperature, tj. oleinska selektivnost za ovu temperaturu je viša.



Slika 5.12. Oleinska selektivnost u funkciji konverzije C18:2 na različitim temperaturama hidrogenovanja uz katalizator PRICAT™ 9910

Dijagram ove vrste dobija se kao rješenje grupe diferencijalnih jednačina koje opisuju ponašanje reakcionog sistema (**slika 3.6**) u funkciji od vremena [31]. Rješenje ove grupe jednačina je:

$$\frac{C18:1}{C18:2_0} = \frac{\beta}{1-\alpha} \left[\left(\frac{C18:2}{C18:2_0} \right)^\alpha - \left(\frac{C18:2}{C18:2_0} \right) \right] + \left(\frac{C18:2}{C18:2_0} \right)^\alpha \left(\frac{C18:1}{C18:2_0} \right) \quad (5.11.)$$

gdje α i β zavise od konstanti brzine reakcije, koeficijenta prenosa i koncentracije vodonika. Kod suncokretovog ulja za temperature hidrogenovanja 150, 180 i 220 i broj obrtaja 700 i 1416 ob·min⁻¹, α i β iznose 0,046 i 0,965 respektivno [31].

Rezultati dobijeni u našim istraživanjima jednim dijelom potvrđuju zaključke Fernandez i saradnika [31], prema kojima procesni uslovi poput temperature, pritiska ili mase katalizatora, ne utiču znatno na oleinsku selektivnost. Ovo bi moglo ukazati da se linolna/oleinska selektivnost tačnije mogu odrediti u području sa interčestičnom difuzionom kontrolom kada se temperatura i pritisak vodonika umjereno mijenjaju.

5.1.5. Kinetički modeli i uticaj temperature na reakcione puteve

U literaturi je analizirano mnogo mehanizama koji mogu opisati proces hidrogenovanja biljnih ulja [20, 32], od najjednostavnijih [23] (slika 3.7), u kojoj su sve reakcione vrste sa istim broje dvostrukih veza prikazane kao iste vrste, bez razlikovanja *cis-trans* izomera, do veoma složenih [33] koje u obzir uzimaju različite *cis* i *trans* izomere masnih kiselina. U svim slučajevima, različiti reakcioni mehanizmi ukazuju na značaj različitih reakcija tokom posmatranih procesa. Neslaganja različitih autora o detaljnoj analizi na ovu temu, može se jednostavno objasniti izborom različitih ulja koja se koriste u procesu hidrogenovanja [20]. Kemache i saradnici prikazali su da različit hemijski sastav polaznog ulja dovodi do različitih aktivnosti katalizatora pod istim reakcionim uslovima [34]. Nažalost, jednostavna objašnjenja nisu potpuno tačna, zbog činjenice da čak i kada se koriste ulja sa vrlo sličnim sastavom, predložene reakcione šeme mogu varirati u velikoj mjeri. Mogući uzrok ovih razlika ogleda se u činjenici da različiti autori koriste različite reaktorske sisteme, kao i različite uslove tokom procesa hidrogenovanja [20, 23]. Za isto polazno ulje i iste količine utrošenog vodonika, sastav djelimično hidrogenovanih proizvoda se može mijenjati u velikoj mjeri promjenom reakcionih uslova, tako da se promjena ovih reakcionih uslova može uticati na različite reakcione putanje hidrogenovanja. Sva prethodno navedena razmatranja navela su nas da ispitamo na koji način i u kojoj mjeri se mijenjaju reakcioni putevi tokom hidrogenovanja suncokretovog ulja na različitim temperaturama, čiji je sastav prikazan u tabeli 4.1. Savremena gasno-tečna hromatografska analiza sa visoko selektivnim kolonama, omogućava ostvarenje traženih zahtjeva. Stoga, uprkos velikom broju mogućih reakcija koje proizilaze iz velikog broja nastalih triacilglicerola tokom procesa hidrogenovanja, kompletan mehanizam katalitičkog hidrogenovanja biljnih ulja može se napisati. S druge strane, opravdanje pristupa pisanja kompletnog reakcionog mehanizma je upitno, uzimajući u obzir doprinos reaktanata sa veoma niskom koncentracijom na ukupan modelovani mehanizam, pored činjenice da je to prilično komplikovan zadatak. Na osnovu svih prethodnih razmatranja Krstić i saradnici [20] su predložili model prikazan na slici 4.7, a mehanizam je detaljno opisan u Poglavlju 4.4.

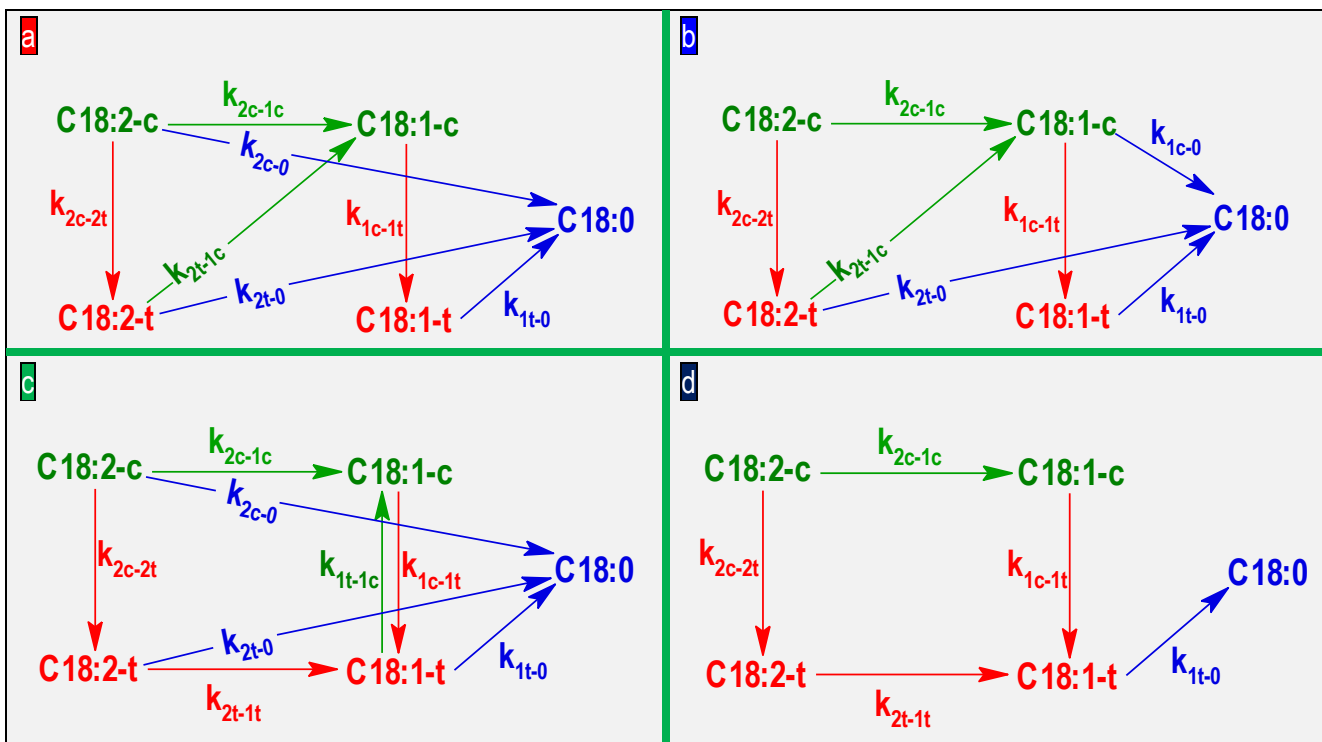
Kako bi se odredili mogući reakcioni putevi tokom procesa hidrogenovanja pri različitim operativnim uslovima pretpostavljeni kinetički model se sastoji od pet vrsta kiselina (C18:2-*cis*, C18:2-*trans*, C18:1-*cis*, C18:1-*trans* i C18:0) i 12 mogućih reakcionih puteva sa odgovarajućim konstantama brzine hemijskih reakcija u predloženom mehanizmu. Unošenjem izraza za brzinu hemijske reakcije zajedno sa podacima koji se odnose na koncentraciju navedenih kiselina sa vremenima uzorkovanja za svaki test posebno, postupkom integracije sistema običnih diferencijalnih jednačina zasnovanom na Runge-Kutta algoritmu četvrtog i petog reda uz upotrebu Nelder-Mead simpleks algoritma upotrebom programskog paketa Matlab R2009b, višestrukim iterativnim postupkom dobijena su optimalna rješenja konstanti brzina reakcije. Optimalno rješenje odgovara onoj kombinaciji konstanti brzina reakcije, kojima odgovara minimalna vrijednost funkcije cilja, tj. minimalno odstupanje u odnosu na eksperimentalno izmjerene vrijednosti koncentracija. Vrijednosti konstanti brzina dobijenih ovim postupkom prikazane su u tabeli 5.2. Prvi broj u oznaci konstante predstavlja broj nezasićenih veza masne kiseline koja učestvuje u reakciji kao reaktant, a drugi broj predstavlja broj nezasićenih veza u masnoj kiselini koja nastaje kao proizvod te reakcije. Slova koja se nalaze pored brojeva u konstanti predstavljaju konformaciju masne kiseline (t za *trans* i c za *cis*). Ako je proizvod zasićena masna kiselina, ona se označava sa 0 bez slovne oznake, što znači da nema dvostrukih veza. Pored konstanti brzina u tabeli su date i vrijednosti odnosa te konstante (k) i najveće konstante (k_{max}) za određenu temperaturu u procentima (k/k_{max}). Na osnovu dobijenih rezultata, prikazanih u tabeli 5.2, možemo sagledati u kom pravcu će teći hidrogenovanje na različitim temperaturama, koji će proizvodi nastati, odnosno koji neće, kako će se sve to odraziti na selektivnost o kojoj je bilo riječi u prethodnom poglavlju, kao i kako se katalizator ponaša kada je riječ o njegovoj aktivnosti s jedne i selektivnosti sa druge strane. Ono što prvo možemo zapaziti kada pogledamo rezultate jeste da najveću vrijednost za svaku temperaturu hidrogenovanja ima konstanta k_{2c-1c} , koja odgovara hidrogenovanju linolne kiseline (C18:2-*cis*) u oleinsku kiselinu (C18:1-*cis*).

Tabela 5.2. Konstante brzine reakcije hidrogenovanja suncokretovog ulja za različite temperature hidrogenovanja sa katalizatorom PRICAT™ 9910 i odnosi tih konstanti i maksimalne konstante brzine za svaku temperaturu posebno

Konstanta brzine	Temperatura hidrogenovanja							
	120 °C		130 °C		140 °C		150 °C	
	k (min ⁻¹)	k/k _{max} (%)	k (min ⁻¹)	k/k _{max} (%)	k (min ⁻¹)	k/k _{max} (%)	k (min ⁻¹)	k/k _{max} (%)
k _{2c-0}	2,42·10⁻³	13,7	6,92·10 ⁻⁵	0,0	2,76·10⁻³	3,3	9,53·10 ⁻⁷	0,0
k _{2c-1c}	1,76·10⁻²	100,0	5,39·10⁻²	100,0	8,37·10⁻²	100,0	8,42·10⁻²	100,0
k _{2c-1t}	4,58·10 ⁻⁸	0,0	1,22·10 ⁻⁷	0,0	1,62·10 ⁻⁵	0,0	2,67·10 ⁻⁷	0,0
k _{2t-0}	2,51·10⁻⁴	1,4	7,80·10⁻⁴	1,4	2,92·10⁻²	35,0	1,78·10 ⁻⁶	0,0
k _{2t-1t}	2,87·10 ⁻⁶	0,0	1,82·10 ⁻⁵	0,0	2,61·10⁻³	3,1	7,12·10⁻²	84,6
k _{2t-1c}	9,67·10⁻³	55,0	2,76·10⁻²	51,2	7,10·10 ⁻⁶	0,0	2,00·10 ⁻⁵	0,0
k _{2c-2t}	1,37·10⁻³	7,8	5,14·10⁻³	9,5	7,43·10⁻³	8,8	1,29·10⁻²	15,4
k _{2t-2c}	1,10·10 ⁻⁶	0,0	1,06·10 ⁻⁶	0,0	3,03·10 ⁻⁷	0,0	8,87·10 ⁻⁶	0,0
k _{1t-1c}	2,61·10 ⁻⁷	0,0	7,51·10 ⁻⁶	0,0	5,26·10⁻³	6,3	4,96·10 ⁻⁷	0,0
k _{1c-1t}	1,12·10⁻²	67,6	2,30·10⁻²	42,6	3,64·10⁻²	43,5	5,93·10⁻²	70,4
k _{1c-0}	1,79·10 ⁻⁵	0,1	3,08·10⁻³	5,7	1,55·10 ⁻⁵	0,0	6,09·10 ⁻⁷	0,0
k _{1t-0}	9,85·10⁻³	56,0	2,74·10⁻²	50,9	3,61·10⁻²	43,2	5,74·10⁻²	68,3

Pored prethodno navedenih konstanti, konstante koje imaju značajne vrijednosti u odnosu na ostale, a zajedničke su za sve temperature su konstante k_{2c-2t} , koja predstavlja prelaz C18:2-*cis* izomera masne kiseline u C18:2-*trans* izomer, za koju je još primijećeno da njena vrijednost raste sa porastom temperature, k_{1c-1t} , koja predstavlja konstantu brzine reakcije u kojoj C18:1-*cis* izomera masne kiseline prelazi u C18:1-*trans* izomer i konstanta brzine k_{1t-0} , koja predstavlja prelazak C18:1-*trans* izomera masne kiseline u zasićeni oblik (C18:0). Takođe, primijećeno je da i vrijednost ove konstante brzine reakcije raste sa porastom temperature, što nas ponovo navodi na zaključke slične onima koje smo imali kod selektivnosti, a odnose se na razloge stvaranja *trans* izomera na različitim temperaturama, odnosno na različite rastvorljivosti vodonika. Konstante koje se odnose na povratne reakcije (k_{2t-2c} i k_{1t-1c}) dobijanja C18:2-*cis* i C18:1-*cis* iz određenih *trans* izomera imaju veoma male vrijednosti koje nas navode na zaključak da one veoma malo doprinose ostvarenju ovih reakcionih puteva. Konstanta brzine reakcije (k_{2t-1c}) na temperaturama 120 i 130 °C ima vrijednosti reda veličine 10⁻², što ukazuje da reakcija nastanka C18:1-*cis* izomera je moguća na nižim temperaturama, međutim na temperaturama 140 i 150 °C ove konstante imaju veoma nisku vrijednost, što nam govori da se na višim temperaturama kiseline veoma malo ili nikako hidrogenuju na *trans* pozicijama. Takođe, i reakcija pri kojoj C18:2-*cis* direktno prelazi u zasićen oblik (C18:0) ima veoma nisku vrijednost konstante brzine što ukazuje da je ova reakcija malo vjerovatna. Ako dobijene rezultate tumačimo sa strane aktivnosti korišćenog katalizatora, za koje smo utvrdili da najveću aktivnost ispoljavaju na višim temperaturama, uočava se da za korišćeni PRICAT™ 9910 katalizator koji je najveću aktivnost pokazao na 150 °C konstanta brzine k_{2c-1c} je 4,8 puta veća od konstante k_{2c-1c} na 120 °C, što ukazuje da ova konstanta brzine opada sa opadanjem temperature, odnosno opadanjem aktivnosti katalizatora. Kada je riječ o konstanti brzine k_{1c-1t} , ako je posmatramo u pogledu aktivnosti, uočavamo da je konstanta na 150 °C 5,3 puta veća nego na 120 °C, a konstanta k_{2t-1c} je veća na nižim temperaturama (120 i 130 °C) što ukazuje da je hidrogenovanje C18:2-*trans* izomera u C18:1-*cis* bolje u slučaju kada korišćeni katalizator ima manje izraženu aktivnost. O uticaju aktivnosti katalizatora, kao i važnih procesnih uslova (temperature, pritiska, brzine miješanja itd.) na reakcione puteve više su govorili autori [20, 31, 35]. Krstić i saradnici [20] sintetišući Ni katalizatore na SiO₂ nosaču različitih aktivnosti pokazali su da reakcioni putevi, pa samim tim i reakcioni mehanizmi zavise od katalitičke aktivnosti, čime su pokazali, kada je riječ o hidrogenovanju suncokretovog ulja da i pored toga što bi se očekivalo da aktivniji katalizator ima sposobnost da potpuno hidrogenuje kiseline sa dvije nezasićene veze, ipak manje aktivni katalizatori hidrogenuju C18:2-*trans* izomere. Da bi ova priča o reakcionim putevima, reakcionim mehanizmima i

konstantama brzine reakcije hidrogenovanja bila jasnija, za sve analizirane slučajeve (za različite temperature), a na osnovu dobijenih konstanti brzina hemijske reakcije na slici 5.13 prikazani su različiti reakcioni putevi. Konstante koje su uzete u obzir u formiranju reakcionih šema su konstante čija vrijednost odnosa k/k_{\max} iznosi 1 % ili više. Tako da su sve vrijednosti k/k_{\max} koje su imale vrijednost 1% i više proglašene značajnim vrijednostima za formiranje reakcionih puteva. Na reakcionim šemama reakcije koje vode ka formiranju *trans* oblika označene su crvenim strijelicama, reakcije koje vode ka formiranju *cis* izomera označene su zelenim strijelicama, a sve reakcije koje vode ka stvaranju zasićenog oblika (C18:0) označene su plavim strijelicama.



Slika 5.14. Šema reakcionih mehanizama za različite temperature hidrogenovanja suncokretovog ulja uz katalizator PRICAT™ 9910

a 120 °C; **b** 130 °C; **c** 140 °C; **d** 150 °C

Na osnovu prikazanih reakcionih mehanizama na slici 5.14, možemo jasnije sagledati kako se mehanizmi reakcije hidrogenovanja mijenjaju kako temperatura raste. Kada uporedimo šemu na slici 5.14a i šemu na slici 5.14d, potvrđujemo još jednom tvrdnju da je stvaranje *trans* izomera manje na nižim nego na višim temperaturama hidrogenovanja. Kao što se i vidi na temperaturi hidrogenovanja od 120 °C dominantnije su reakcije koje vode ka stvaranju *cis* izomera, odnosno vrijednosti konstanti brzina ovih reakcija imaju više vrijednosti, dok kod temperature hidrogenovanja od 150 °C dominantnije su reakcije koje vode ka stvaranju *trans* izomera.

Na osnovu podataka dobijenih u ovom i prethodnim poglavljima, sada možemo bolje sagledati kinetiku hidrogenovanja. Najprije ćemo na osnovu podataka za jedni broj i potrošnju vodonika izračunati brzinu procesa hidrogenovanja, a potom će na osnovu izračunatih konstanti brzina reakcije i na osnovu jednačina (4.8-4.12) datih u Poglavlju 4.4 biti prikazane brzine nastajanja, odnosno nestajanja proizvoda i reaktanata u procesu hidrogenovanja. Brzina reakcije hidrogenovanja računata je na osnovu reakcije 5.12.

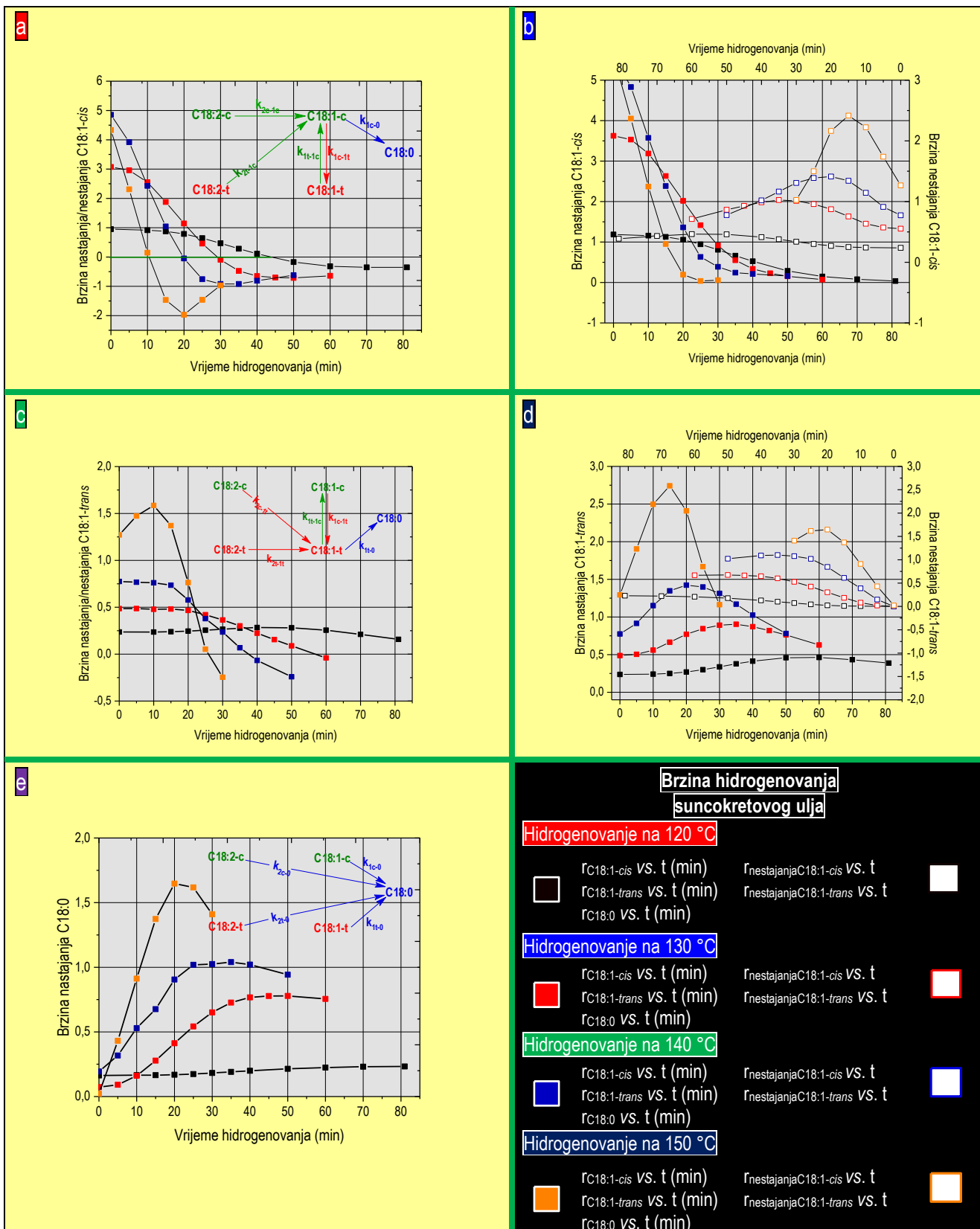
$$r = \left(\frac{\Delta IV}{\Delta t_{IV=55}} \right) \cdot 900 \cdot 3,85 \cdot 10^{-5} \quad (5.12)$$

U relaciji 5.12. broj 900 predstavlja polaznu masu suncokretovog ulja u gramima, $3,85 \cdot 10^{-5}$ predstavlja potrošnju vodonika u molovima za smanjenje jodnog broja za jedan po gramu šarže ulja. Za ocjenu brzine reakcije hidrogenovanja upotrebljen je kriterijum vremena reakcije potrebnog za dostizanje jodnog broja 55. U **tabeli 5.3** su prikazane izračunate vrijednosti brzine hidrogenovanja za različite temperature hidrogenovanja suncokretovog ulja.

Tabela 5.3. Brzina hidrogenovanja suncokretovog ulja na različitim temperaturama uz katalizator PRICAT™ 9910

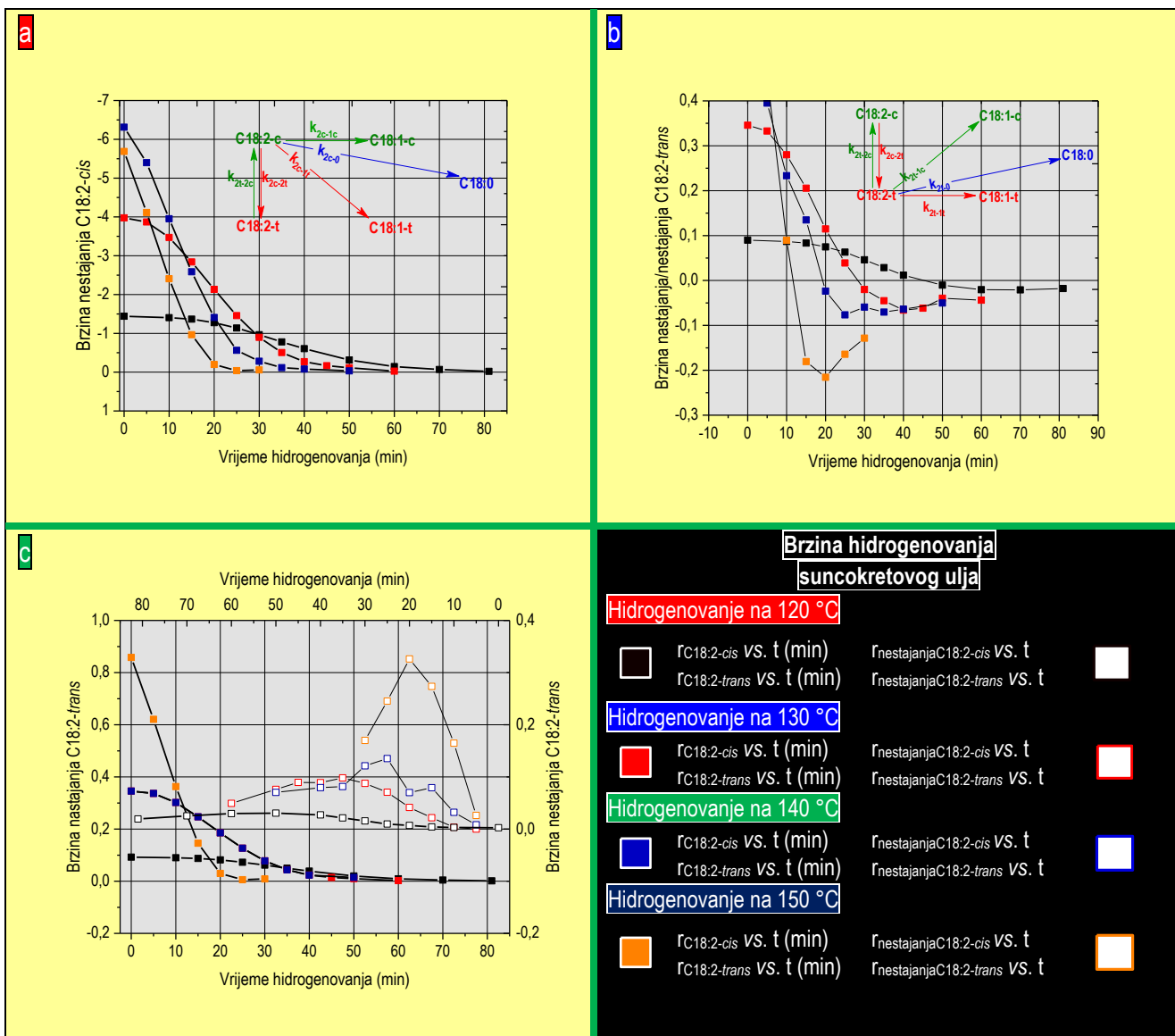
Temperatura (°C)	IV	IV ₀	ΔIV	Δt _{IV=55} (min)	r·10 ² (mol H ₂ ·min ⁻¹)
120	55	136,42	81,42	80,88	3,44
130	55	136,04	81,04	51,59	5,44
140	55	136,31	81,31	37,12	7,59
150	55	135,70	80,70	23,68	11,81

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 5.3 uočavamo da sa porastom temperature raste i brzina reakcije hidrogenovanja. Brzina hidrogenovanja je na temperaturi od 150 °C za 3,4 puta veća nego na temperaturi od 120 °C, što nam ponovo najviše ukazuje o aktivnosti katalizatora, međutim o brzinama nestanka pojedinih reaktanata i brzinama nastajanja pojedinih proizvoda hidrogenovanja u obzir moramo uzeti prethodno izračunate konstante brzine pojedinih reakcija. Na **slici 5.15** su prikazane promjene brzine reakcije nastajanja i nestajanja C18:1-*cis*, C18:1-*trans* i C18:0 tokom procesa hidrogenovanja suncokretovog ulja. Na slici su pored navedene zavisnosti prikazani i putevi nastajanja, odnosno nestajanja navedenih proizvoda hidrogenovanja sa pripadajućim konstantama brzine reakcije hidrogenovanja koje se odnose na nastajanje i nestajanje navedenih proizvoda. Ono što uočavamo kada je u pitanju brzina nastajanja/nestajanja C18:1-*cis* jeste da se na temperaturi od 120 °C brzina sporo mijenja i u poređenju sa brzinama na ostalim temperaturama može se reći da je približno uniformna. Kako temperatura raste uočavamo da brzina nastajanja naglo opada, dok brzina nestajanja, odnosno brzina prelaska u zasićen oblik (C18:0) ili u C18:1-*trans* oblik postepeno se mijenja sa temperaturom, a promjena brzine je posebno uočena na temperaturi od 150 °C, gdje brzina nestajanja C18:1-*cis* naglo raste do 15 min, a zatim naglo pada, što se na dijagramu jasno vidi (oštar ekstremni maksimum). U odnosu na C18:1-*cis*, brzina nastajanja/nestajanja C18:1-*trans* se ne mijenja u velikoj mjeri sa promjenom temperature, a značajnija promjena je zapažena pri temperaturi od 150 °C, gdje se vidi da najprije brzina nastajanja C18:1-*trans* izomera naglo raste a zatim opada, što se ponovo može objasniti malom dostupnošću vodonika na temperaturi hidrogenovanja od 150 °C. Kod nastajanja zasićenog oblika (C18:0) uočavamo da je na temperaturi hidrogenovanja od 120 °C brzina nastajanja skoro konstantna, kod temperature 130 i 140 °C brzina u prvih 40 min raste (za 130 °C) i u prvih 25 min (za 140 °C) a zatim se vrijednost brzine reakcije nastajanja C18:0 veoma malo, skoro zanemarivo, mijenja. Na temperaturi od 150 °C brzina nastajanja C18:0 naglo raste, dostižući ekstremni maksimum na 20 min, a zatim brzina naglo pada. Ono što je takođe veoma važno jesu i brzine nestajanja C18:2-*cis* izomera, čija je koncentracija najveća u korišćenom suncokretovom ulju i nastajanja, odnosno nestajanja C18:2-*trans* izomera tokom procesa hidrogenovanja. Profili brzina nastajanja/nestajanja ovih jedinjenja prikazani su na **slici 5.16**. Ono što na početku treba objasniti, kako čitaocce ne bi dovelo do zabune, jeste negativna vrijednost brzine reakcije koja se pojavljuje i na **slici 5.15** i **5.16**, je konvencijski znak koji ukazuje na činjenicu da se određeni reaktant ili produkt troše.



Slika 5.15. Brzina reakcija nastajanja i nestajanja C18:1-cis, C18:1-trans i C18:0 tokom procesa hidrogenovanja suncokretovog ulja na različitim temperaturama uz katalizator PRICAT™ 9910

Kada pogledamo profile brzine prikazane na **slici 5.16**, prvo što uočavamo jeste brzina nestajanja C18:2-*cis* izomera, koja je dosta veća od brzine nastajanja C18:0. Brzine nestajanja C18:2-*cis* u odnosu na brzinu nastajanja C18:0 je veće od 5 pa do čak oko 30 puta za proces hidrogenovanja na različitim temperaturama. Na temperaturi hidrogenovanja od 120 °C promjena brzine nestajanja C18:2-*cis* izomera je u odnosu na ostale temperature hidrogenovanja neznatna. Na temperaturama hidrogenovanja višim od 120 °C brzina nestajanja C18:2-*cis* izomera naglo opada i nakon određenog vremena dostižu brzinu koja odgovara temperaturi od 120 °C nakon 50 minuta.



Slika 5.16. Brzina reakcija nestajanja/nastajanja C18:2-*cis* i C18:2-*trans* tokom procesa hidrogenovanja suncokretovog ulja na različitim temperaturama uz katalizator PRICAT™ 9910

Međutim, kada je riječ o C18:2-*trans* izomeru, koji se nalazi u polaznom ulju i koji nastaje iz C18:2-*cis* izomera i koji se dalje troši, sa dijagrama na **slici 5.16** se vidi da je brzina njegovog nestajanja, odnosno nastajanja dosta niža u odnosu na brzinu nastajanja i nestajanja C18:1-*trans* izomera i za najvišu temperaturu hidrogenovanja (150 °C), brzina nastajanja C18:1-*trans* izomera je čak 3 puta veća u odnosu na brzinu nastajanja C18:2-*trans*

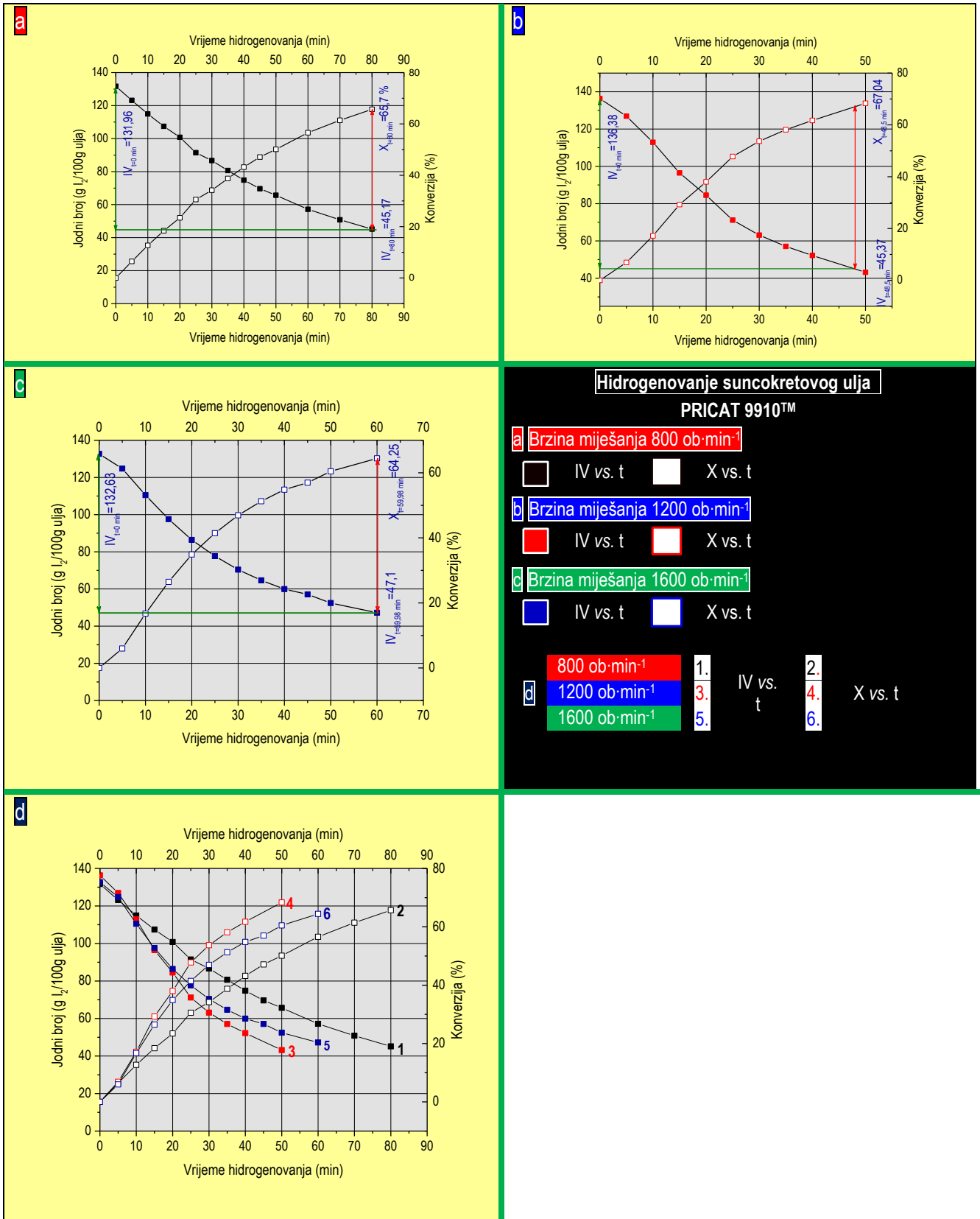
izomera. Na osnovu ovih podataka uočava se da je hemijska reakcija ograničavajući faktor u procesu hidrogenovanja vođenom pri ovim uslovima.

5.2. Uticaj dinamike strujanja na proces hidrogenovanja

Analiza uticaja miješanja na proces hidrogenovanja suncokretovog ulja vršena je na tri različite vrijednosti broja obrtaja mješalice, 800, 1200 i 1600 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$. Kao i u prethodnim slučajevima testovi su rađeni na reaktorskom sistemu prikazanom na **slici 4.1**. Kod analize uticaja miješanja na proces hidrogenovanja, temperatura hidrogenovanja je iznosila 140 °C, pritisak vodonika 0,202 MPa. U svim testovima kao i u prethodnim slučajevima korišćen je komercijalni katalizator PRICAT™ 9910.

5.2.1. Uticaj miješanja na konverziju u procesu hidrogenovanja

Rezultati ispitivanja uticaja miješanja na konverziju u procesu hidrogenovanja prikazani su na **slici 5.17**. Za ocjenu uticaja miješanja na ukupnu konverziju u procesu hidrogenovanja suncokretovog ulja, kao i kod uticaja temperature, upotrebljen je kriterijum vremena reakcije potreban za dostizanje vrijednosti jednog broja (IV) od oko 45 jedinica, što odgovara smajenju jednog broja od 88 jedinica ($\Delta\text{IV}=133-45=88$) i konverziji od oko 65,7 %. Iz rezultata prikazanih na slici 5.17, zapažamo da se pri brzini miješanja od 800 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$ željeni jodni broj (45 jedinica) dostiže za 80 minuta, a ostvareni stepen konverzije je oko 66 %. Kako broj obrtaja raste vrijeme potrebno za dostizanje željenog jednog broja se skraćuje, pa je za 1200 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$ za iste operativne uslove kao u prethodnom slučaju potrebno 48,5 minuta, a konverzija koja se ostvari za to vrijeme je malo veća od 68 %, dok je za brzinu miješanja od 1600 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$ potrebno oko 60 minuta, a konverzija koja se ostvari je oko 65 %. Kada sagledamo sve korišćene brzine miješanja, vidimo da je ostvarena konverzija najveća na 1200 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$, međutim, ne možemo se složiti da će konverzija rasti sa brojem obrtaja, naprotiv može se reći da konverzija raste, a sa tim i brzina hidrogenovanja do brzine miješanja u našem slučaju 1200 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$, posle čega počinje da opada, pa na 1600 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$ dostiže vrijedost koja je manja od vrijednosti za 800 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$. Ovo bismo mogli objasniti činjenicom, da su u polušaržnom reaktoru za hidrogenovanje biljnih ulja prisutna ograničenja, koja se prvenstveno odnose na apsorpciju vodonika u ulju. Na manjim brzinama miješanja ova ograničenja dolaze do izražaja jer će u tom slučaju i dispergovanje gasa u masi ulja biti manje, samim tim to će se odraziti na rastvorljivost, a sve zajedno veliki uticaj će imati na reakciju koja se odigrava na aktivnim centrima katalizatora, što kao rezultat daje sporije hidrogenovanje s jedne strane i nastajanje nepoželjnih proizvoda hidrogenovanja. Povećanjem broja obrtaja prethodno navedena ograničenja se poboljšavaju pa je disperzija katalizatora u masi ulja bolja, rastvorljivost vodonika će se takođe poboljšati, što će sve zajedno imati pozitivan uticaj na reakciju hidrogenovanja, što smo jednim dijelom i uočili na **slici 5.17**. Skraćeno je vrijeme hidrogenovanja i povećana je konverzija. Međutim, postavlja se pitanje, do koje vrijednosti se može ići sa povećanjem brzine miješanja? Već u ovim analizama, odgovor na ovo pitanje se naslućuje, a on bi bio da sa brzinom miješanja u procesima ovog tipa ne bi trebalo pretjerivati jer bi moglo doći do efekata sličnih onim koje imamo primjenom brzine miješanja od 800 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$, pa možda čak i negativnijih. Kada kažemo negativnijih efekata, prvenstveno se misli na oštećenja katalizatora koja bi mogla nastati pri velikim brzinama miješanja, što bi dovelo do deaktivacije katalizatora, pa samim tim bi katalizator morao biti izbačen iz upotrebe, što bi se u velikoj mjeri odrazilo i na ekonomsku, ali i na tehničku stranu procesa. Analizirajući literaturu i radove autora koji su se bavili ovom problematikom, možemo uočiti da u procesima hidrogenovanja biljnih ulja uglavnom veliki broj autora prilikom izvođenja eksperimenata ove vrste koriste brzinu miješanja od 1200 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$, a maksimalna brzina miješanja je od 1500 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$, što svjedoče i radovi [1, 11, 36, 37]. Pažnja autora, danas i nije toliko usmjerena ka analizi brzine miješanja, koliko na analizi tipova sistema za miješanje. O nekim sistemima za miješanje je već bilo riječi u **Poglavlju 4.1** gdje su prikazani različiti modeli reaktora opremljeni sa različitim sistemima za miješanje poput turbinskih mješalica, zatim reaktora sa mješalicama sa više postavljenih impelera, reaktori sa barbotiranjem vodonika itd.



Slika 5.17. Krive zavisnosti jodnog broja (IV) i konverzije (X) od vremena reakcije (t) za brzine miješanja tokom hidrogenovanja suncokretovog ulja sa PRICAT 9910™ katalizatorom u polušaržnom reaktoru

Belkacemi i saradnici [11] u svojim istraživanjima procesa hidrogenovanja su poredili dva tipa sistema za miješanje. Jedan je bio tip mješalice sa raspršivačem gasa, a drugi tip turbinska mješalice. Ono što je zapaženo u ovim analizama jeste da brzina opadanja sadržaja C18:2 je umjerenija kod primjene turbinske mješalice, međutim to je dovelo do smanjenja sadržaja C18:1-*cis* izomera. Rezultati koje su autori dobili jasno pokazuju da tip mješalice sa raspršivačem gasa (slika 4.4) ograničava sadržaje C18:1-*trans* i C18:0 na veoma nizak nivo (5 i 3 %, respektivno) u poređenju sa vrijednostima dobijenim za turbinsku mješalicu, na istoj vrijednosti jednog broja od 92, gdje je sadržaj C18:1-*trans* i C18:0 bio 14 i 9 % respektivno. Zahvaljujući porastu vremena kontakta između gasne i tečne faze, fenomeni prenosa mase se u velikoj mjeri intenzifikuju i samim tim *cis* selektivnost biva poboljšana.

Saznanja o prenosu mase iz tečne faze do površine katalizatora su dobro utvrđena [38, 39] i opisana su odgovarajućim koeficijentima prenosa tj. putem bezdimenzionih kriterijuma i to Sherwood-ovog ($Sh = k_s d_p / D_i$) koeficijenta povezanim sa Reynolds-ovim (Re) i Schmidt-ovim (Sc) kriterijumima. Za suspenzijske reaktore može se koristiti korelacija Marrone i Kirwan [40], koja ima sledeći oblik:

$$Sh = 2,0 + 0,36 \cdot (P_0 \cdot V_L \cdot d_p^4 \cdot \rho_L \cdot \nu_L^3)^{1/4} Sc^{1/3} \quad (5.13)$$

gdje su P_0 -pritisak u reaktoru (Pa), V_L -zapremina tečne faze (m^3), d_p -dijametar čestice katalizatora (m), ρ_L -gustina tečne faze ($kg \cdot m^{-3}$), ν_L -kinematska viskoznost tečne faze ($m^2 \cdot s^{-1}$).

Kada je riječ o ograničenjima prenosa mase sa spoljne strane katalizatora, eksperimentalni podaci Belkacemi i saradnika [1] i Cordova i saradnika [41] podržavaju pretpostavku da su ograničenja prenosa mase u slučaju hidrogenovanja biljnih ulja sa spoljne strane katalizatora neznatna. Cordova i saradnici [41] su pokazali da se otpornost spoljašnjeg prenosa mase kod katalizatora mijenja 3 puta kada se prosječni dijametar čestica katalizatora promijenio sa 12 na 100 μm u slučaju hidrogenovanja metil-linoleata primjenom Pd/C katalizatora. Ograničenja prenosa reaktanata i proizvoda u porama katalizatora mogu izazvati druge otpornosti koje su povezane sa interčestičnim koncentracionim gradijentima, tako da se sva ova ograničenja mogu u velikoj mjeri odraziti na aktivnost i selektivnost korišćenih katalizatora u procesu hidrogenovanja. U smislu intenzifikacije i poboljšanja mnogih segmenata u procesu hidrogenovanja biljnih ulja, kao jedno od rješenja predlaže se i elektrokatalitičko hidrogenovanje⁸¹ jestivih ulja [42]. Ovakvi procesi djelimičnog ili potpunog hidrogenovanja biljnih ulja, mononezasićenih masnih kiselina ili smješa nezasićenih masnih kiselina sa različitim stepenom zasićenosti mogu se odigravati u šaržnim reaktorima ili kontinualnim, manje složenim i jeftinijim od drugih koji se koriste u procesima hidrogenovanja [43]. Novu generaciju reaktora za elektrokatalitičko hidrogenovanje biljnih ulja predstavljaju SPE⁸² reaktori velike fleksibilnosti koji rade na principu sličnom H_2/O_2 gorivim ćelijama. Katoda koja se koristi u reakciji kao katalizator je velike specifične površine, katalitički materijal može biti metal sa malom prenapetošću prema vodoniku (Raney nikel), legura (Raney nikel-molibden) i čvrst provodnik koji sadrži plemeniti metal (prevlaka Pd na grafitnom prahu). Vodonik se generiše na površini katalizatora elektrohemijskom redukcijom protona ili vode iz okolnog tečnog medijuma (elektrolit). Stvoreni vodonik reaguje sa nezasićenim masnim kiselinama obrazujući zasićene ili djelimično zasićene hidrogenovane proizvode. S obzirom da se vodonik generiše *in situ* na površini katalizatora propuštanjem struje kroz katalitičku katodu ne zahtjevaju se visoke temperature⁸³ i pritisci. Ključni element SPE reaktora čini elektroda sa katjon propustljivom membranom sastavljena od anodnih i katodnih katalitičkih prahova u obliku ispresovanih tankih filmova. Tečni medijum za napajanje anode i izvor vodonika predstavlja voda [44-48].

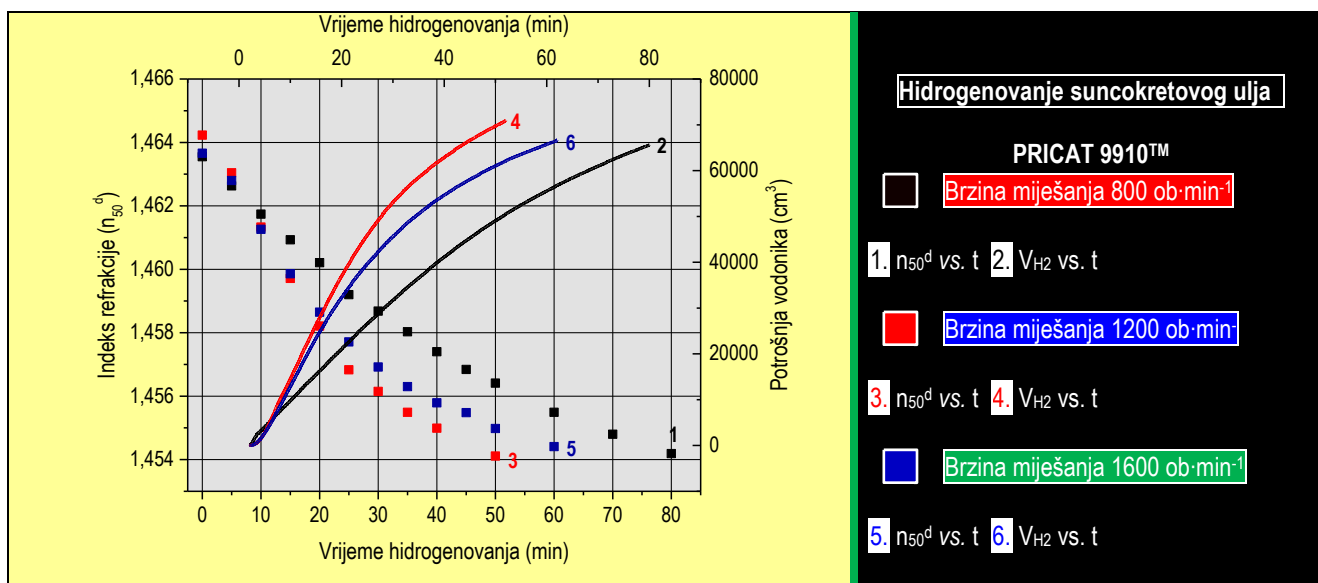
⁸¹ Izraz elektrokatalitičko hidrogenovanje se odnosi na reakcije koje se odigravaju na katalizatorima sa visoko razvijenom specifičnom površinom i visokom provodljivošću, a koriste se u procesu kao katoda, dok se izraz elektrohemijsko hidrogenovanje odnosi se na hidrogenovanja koja se odvijaju posredstvom provodnih čvrstih materijala male specifične površine koji imaju slaba katalitička svojstva ili ih uopšte nemaju.

⁸² SPE-eng. *Solid Polymer Electrolyte*

⁸³ Radne temperature se nalaze u području 15-75 °C, najčešće između 25 i 60 °C i značajno su niže od temperatura koje se koriste u procesima komercijalnog katalitičkog hidrogenovanja (150-225 °C).

5.2.2. Rezultati mjerenja potrošnje vodonika i indeksa refrakcije za različite brzine miješanja

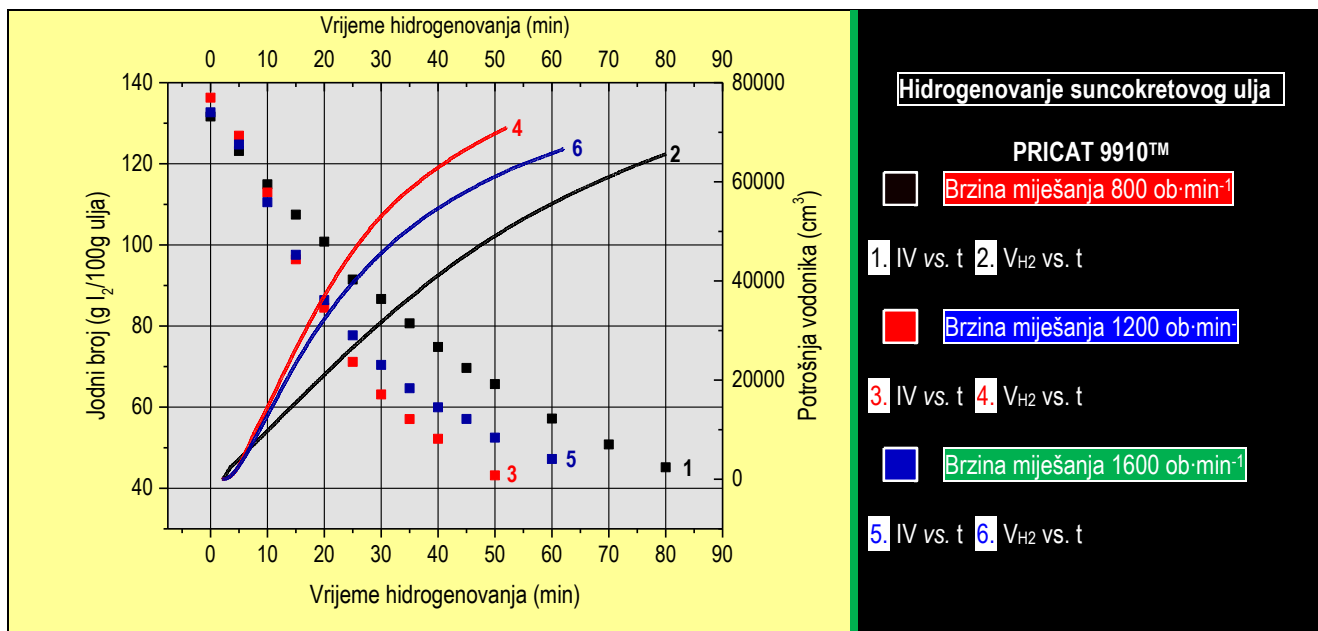
Kao i u prethodnom slučaju rezultati testova hidrogenovanja analizirani su tek po završetku testova integracijom vrijednosti utrošenog vodonika dobijenog sa elektronskog protokometra Bronkhorst. Proces napredovanja hidrogenovanja praćen je mjerenjem indeksa refrakcije (n_{50}^d). Vođeni ranijim analizama istraživača iz Instituta za hemiju tehnologiju i metalurgiju-Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo u Beogradu, kao i u prethodnom slučaju, proces hidrogenovanja je u svim slučajevima vođen do vrijednosti indeksa refrakcije od oko 1,45510, što se smatra optimalnom vrijednošću, kako za praćenje toka hidrogenovanja tako i sa stanovišta održavanja reaktorskog sistema u smislu prevencije onečišćenja dovodne linije vodonika djelimično hidrogenovanim uljem. Na **slici 5.18** prikazane su zavisnosti vrijednosti indeksa refrakcije i potrošnje vodonika od vremena hidrogenovanja za različite brzine miješanja (800, 1200 i 1600 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$)



Slika 5.18. Indeks refrakcije (simboli) i potrošnja vodonika (linije) u funkciji vremena hidrogenovanja za različite brzine miješanja

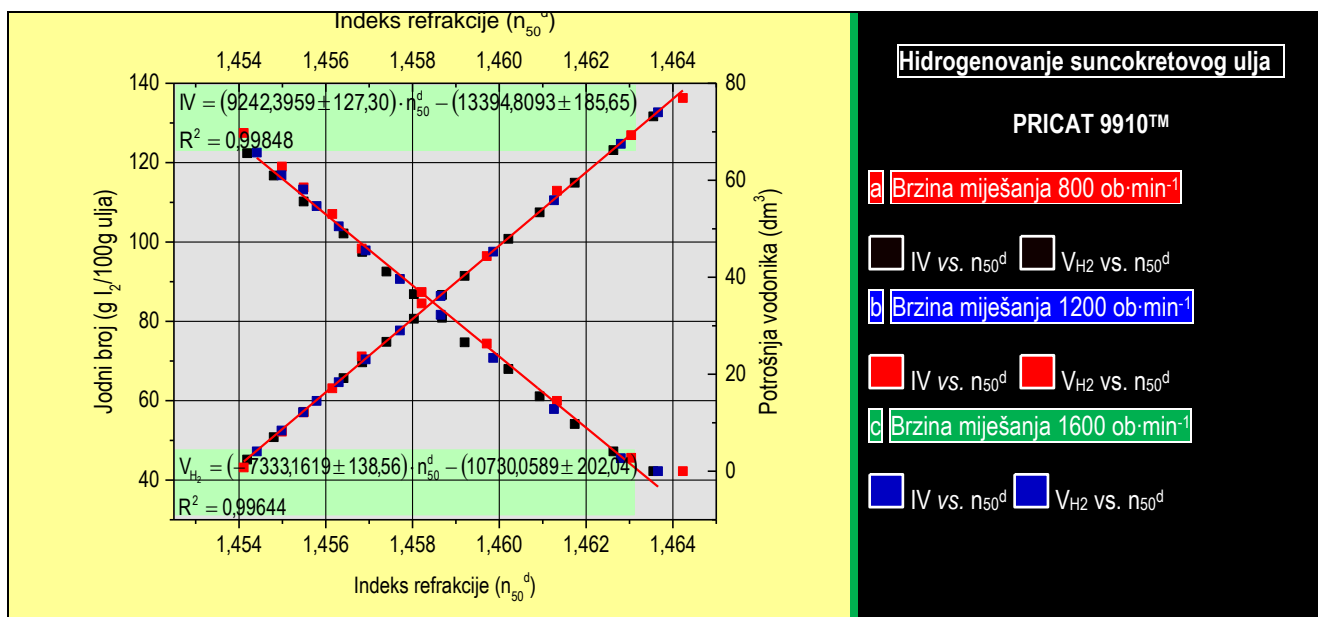
Praćenjem promjena indeksa refrakcije sa vremenom na **slici 5.18**, možemo uočiti da se na samom početku procesa razlike u padu indeksa refrakcije za različite brzine miješanja skoro ne razlikuju (za 800 i 1600 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$), dok je malo veća razlika uočljiva za 1200 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$, čak se na početku u određenim momentima vrijednosti indeksa refrakcije poklapaju. Međutim, nakon 10. minuta, dolazi do promjene brzine opadanja indeksa refrakcije, gdje uočavamo da pri brzini miješanja od 800 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$, indeks refrakcije postepeno pada i dostiže željenu vrijednost za 80 minuta, na 1200 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$ željena vrijednost indeksa refrakcije je dostignuta za 50 minuta, a na 1600 $\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$ za 60 minuta, što nas ponovo, jednim dijelom, upućuje na objašnjenja koja smo predstavili u **Poglavljju 5.2.1**. Ako posmatramo potrošnju vodonika u funkciji vremena, vidimo da je za postizanje željenog indeksa refrakcije odnosno jednog broja u prosjeku potrebno 67,01 dm^3 vodonika. Da bi prethodne tvrdnje bile jasnije na **slici 5.19** prikazane su zavisnosti jednog broja i potrošnje vodonika od vremena hidrogenovanja. Pošto smo ranije utvrdili da je aktivnost katalizatora veća, kako temperatura raste. Kako je proces u svim slučajevima korišćenih brzina miješanja vođen na temperaturi od 140 $^{\circ}\text{C}$, za koju smo prethodno pokazali da je korišćen katalizator PRICAT™ 9910 pokazao znatnu aktivnost, u ovom slučaju uočavamo da će ipak i brzina miješanja uticati na aktivnost katalizatora, odnosno kako se brzina povećava proces će teći brže. Ovu činjenicu možemo objasniti većom dostupnošću vodonika, o kojoj je ranije bilo riječi, na

aktivnim centrima korišćenog katalizatora, jer povećanjem brzine miješanja povećavamo, kako rastvorljivost vodonika, tako i disperziju katalizatora u masi ulja.



Slika 5.19. Jodni broj (simboli) i potrošnja vodonika (linije) u funkciji vremena hidrogenovanja za različite brzine miješanja

Na **slici 5.20** je prikazana zavisnost jodnog broja i potrošnje vodonika u funkciji indeksa refrakcije. Kao i u prethodnom slučaju, ovde ćemo prikazati na koji način se može primjeniti indeks refrakcije za praćenje procesa hidrogenovanja, kao i utvrđivanje uticaja brzine miješanja na proces hidrogenovanja i sagledavanje sličnosti i razlika između relacija izvedenih za uticaj temperature i uticaj brzine miješanja.



Slika 5.20. Jodni broj i zapremina utrošenog vodonika u funkciji indeksa refrakcije za različite brzine miješanja

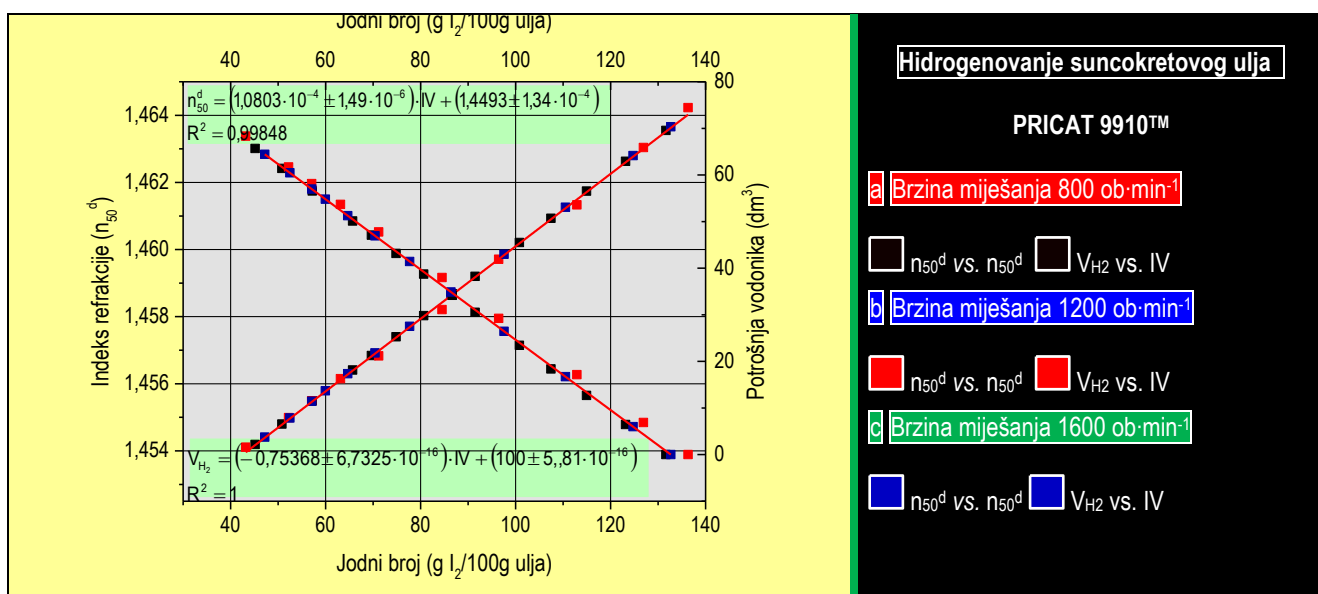
Zavisnosti $IV=f(n_{50}^d)$ i $V_{H_2}=f(n_{50}^d)$ koje su prikazane na **slici 5.20** su linearne, mogu se predstaviti jednačinama 5.14 i 5.15 sa visokim stepenom korelacije 0,99848 za $IV=f(n_{50}^d)$ i 0,99644 za $V_{H_2}=f(n_{50}^d)$.

$$IV = 9242 \cdot n_{50}^d - 13395 \quad (5.13.)$$

$$V_{H_2} = -7333 \cdot n_{50}^d + 10730 \quad (5.14.)$$

Ako dobijene vrijednosti uporedimo sa onim dobijenim u slučaju uticaja temperature, uočavamo da je razlika veoma mala ili skoro nikakva, što nam daje mogućnost da jednačine koje su izvedene za za uticaj temperature možemo bez ikakvih problema koristiti za uticaj brzine miješanja.

Dobijene vrijednosti ćemo provjeriti iz zavisnosti indeksa refrakcije i potrošnje vodonika od jodnog broja (**slika 5.21**), dobijene relacije uporediti sa relacijama dobijenim za uticaj temperature i ispitati koja vrijednost indeksa refrakcije će se dostići pri potpunom hidrogenovanju.



Slika 5.21. Indeks refrakcije i zapremina utrošenog vodonika u funkciji jodnog broja za različite brzine miješanja

Linearne zavisnosti $n_{50}^d=f(IV)$ i $V_{H_2}=f(IV)$ mogu se predstaviti jednačinama 5.15 i 5.16 sa visokim stepenom korelacije 0,99848 i 1 respektivno:

$$n_{50}^d = 1,08030 \cdot 10^{-4} \cdot IV + 1,44930 \quad (5.15.)$$

$$V_{H_2} = -0,75368 \cdot IV + 100 \quad (5.16.)$$

Dodijelivši jodnom broju (IV) vrijednost 0 (jed. 5.3), što odgovara potpunom hidrogenovanju suncokretovog ulja, indeks refrakcije (n_{50}^d) će imati vrijednost 1,44930. Kako je početna vrijednost indeksa refrakcije u svim testovima 1,46381, pad indeksa refrakcije od početka reakcije pa do potpunog hidrogenovanja suncokretovog

ulja je 0,01451 ($\Delta n_{50}^d = (n_{50}^d)_{\text{počočet}} - (n_{50}^d)_{\text{minimalna}} = 1,46381 - 1,44930 = 0,01451$). Potrebna zapremina vodonika za potpuno hidrogenovanje 900 g suncokretovog ulja će prema jednačini 5.16. iznositi 100 dm³. Maksimalna vrijednosti promjene jodnog broja (ΔIV_{max}) prikazana je relacijom 5.17.

$$\Delta IV_{\text{max}} = 9242 \cdot \Delta n_{50}^d \quad (5.17.)$$

Kako smo u **Poglavlju 5.1.2** objasnili, jednačine 5.14 i 5.16 nemaju univerzalni karakter jer je u našim eksperimentima riječ o hidrogenovanju 900 g suncokretovog ulja, iste ćemo prevesti na jedinicu mjere od 100g dijeljenjem koeficijenata jednačina sa 9, pa će navedene relacije poprimiti novi oblik prikazan jednačinama 5.18 i 5.19.

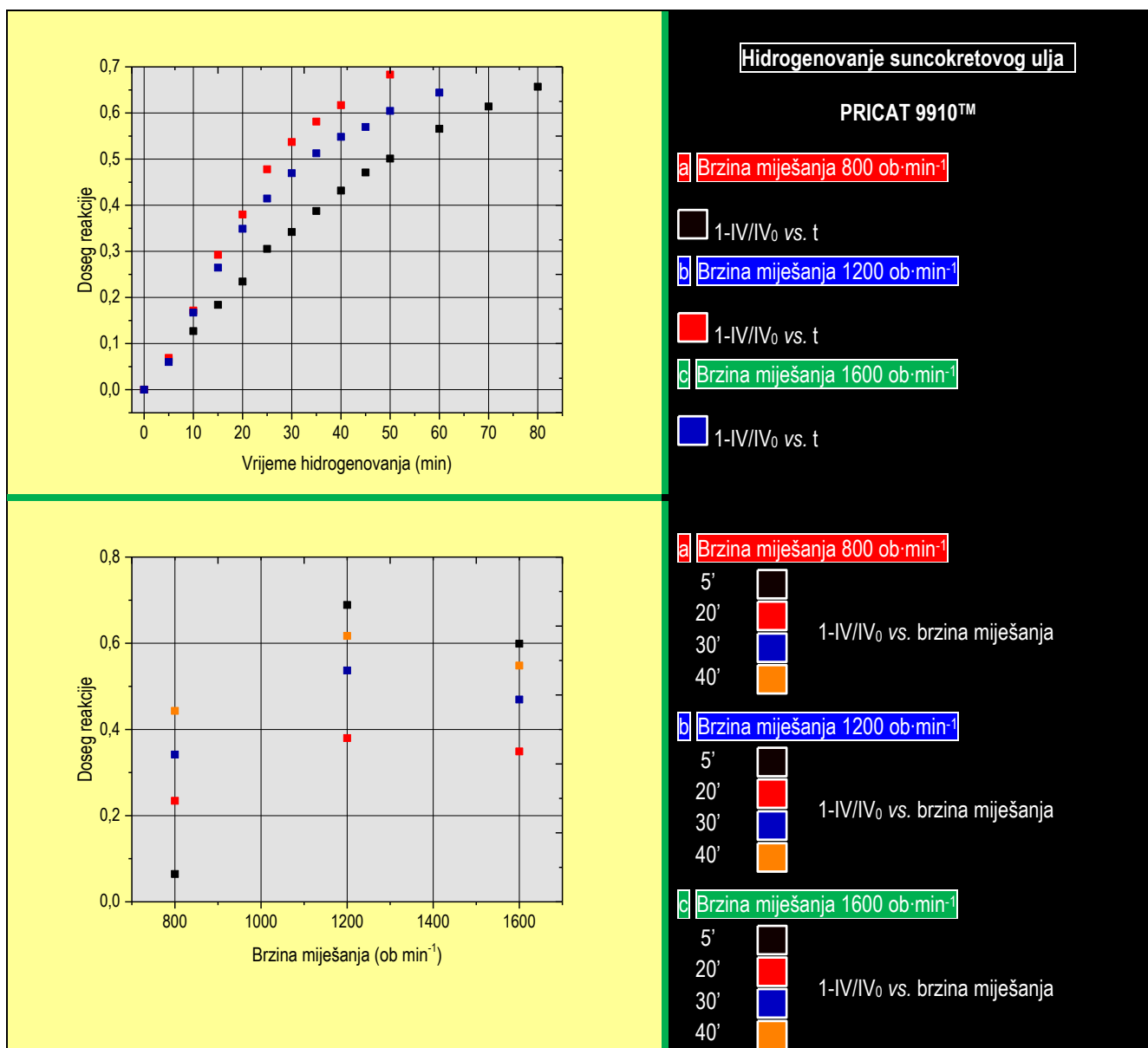
$$V_{\text{H}_2, \text{spec.}} = -815 \cdot n_{50}^d + 1192 \quad (5.18.)$$

$$V_{\text{H}_2, \text{spec.}} = -0,08374 \cdot IV + 11,11 \quad (5.19.)$$

Za postizanje vrijednosti indeksa refrakcije, koji odovara potpunom hidrogenovanju suncokretovog ulja (1,44930) potrebna zapremina vodonika za hidrogenovanje 100 g ulja u ovom slučaju iznosi 10,82 dm³ (jed. 5.18) ili 11,11 dm³ (jed. 5.19.), što predstavlja razliku od oko 2,5 %, što daje mogućnost primjene obje relacije. Međutim, ono što smo takođe uočili jeste i veoma mala razlika između dobijenih vrijednosti dobijenih relacijama izvedenim za uticaj temperature i iz relacija izvedenih za uticaj miješanja, što još jednom potvrđuje univerzalnost jednačina koje smo izveli u **Poglavlju 5.1.2**.

5.2.3. Uticaj brzine miješanja na brzinu i prenos mase u procesu hidrogenovanja suncokretovog ulja

Neki autori su potvrdili nepostojanje otpora prenosa mase u sistemu gas-tečno ukoliko je brzina hidrogenovanja nezavisna od brzine miješanja [49]. Ipak, kako smo već jednim dijelom i pokazali, velikom brzinom miješanja se ne postiže uvijek intenzivno miješanje zbog mogućeg stvaranja vrtloga. Na slici 5.22 prikazana je zavisnost doseg reakcije hidrogenovanja suncokretovog ulja od vremena za različite brzine miješanja.



Slika 5.22. Doseg reakcije u funkciji vremena hidrogenovanja i brzine miješanja

Ako posmatramo oblast preko 1200 ob·min⁻¹, uočavamo da je doseg reakcije invarijantan. Zona ispod 1200 ob·min⁻¹ pokazuje da kako brzina miješanja raste, tako raste i koncentracija vodonika, što favorizuje i reakciju hidrogenovanja. Do sličnih rezultata su došli i Fernandez i saradnici [31] analizirajući proces hidrogenovanja suncokretovog ulja primjenom Ni katalizatora. Međutim, takođe je važno istaći da je nemoguće izbjeći prisustvo

interčestičnog otpora prenosa mase vođenjem procesa pri velikim brzinama miješanja. Čak, ako koeficijent prenosa mase u sistemu tečno-čvrsto teži beskonačnosti ($k_s \rightarrow \infty$), neophodno je da faktor efikasnosti⁸⁴ bude nizak s obzirom na osobine katalizatora [31].

Za različite brzine miješanja korišćenjem jednačine 5.12 izračunate su vrijednosti brzine reakcije hidrogenovanja. Za ocjenu brzine reakcije upotrebljen je kriterijum vremena potrebnog za dostizanje jednog broja 55. Dobijeni rezultati su prikazani u **tabeli 5.4**, a zavisnosti brzine hidrogenovanja od brzine miješanja i profila brzina hidrogenovanja prikazani su na **slici 5.23**.

Tabela 5.4. Brzina hidrogenovanja suncokretovog ulja na različitim brzinama miješanja uz katalizator PRICAT™ 9910 na temperaturi od 140 °C

Brzina miješanja (ob·min ⁻¹)	IV	IV ₀	ΔIV	Δt _{IV=55} (min)	r·10 ² (mol H ₂ ·min ⁻¹)
800	55	131,67	76,67	63,42	4,19
1200	55	136,31	81,31	37,12	7,59
1600	55	132,68	77,68	47,26	5,70

Kao što se vidi iz rezultata brzina hidrogenovanja najprije raste sa povećanjem brzine miješanja, a na 1600 ob·min⁻¹ brzina hidrogenovanja opada i manja je za oko 1,5 puta u odnosu na brzinu hidrogenovanja pri 1200 ob·min⁻¹. Ukoliko posmatramo odnos između brzine na 800 i 1200 ob·min⁻¹, brzina je na 1200 ob·min⁻¹ veća za skoro 2 puta. Ako posmatramo profile brzina (**slika 5.23**), uočavamo da pri brzini miješanja od 800 ob·min⁻¹, brzina hidrogenovanja kontinualno pada, dok u slučaju za 1200 i 1600 ob·min⁻¹ brzina hidrogenovanja najprije raste i taj rast je za oba slučaja zabilježen do 15. minuta, nakon čega brzina počinje u oba slučaja da opada. Međutim, treba primijetiti da pri 1200 ob·min⁻¹ brzina hidrogenovanja dostiže maksimum na višoj vrijednost nego što je to slučaj za 1600 ob·min⁻¹.

Zaključci do kojih su došli Fernandez i saradnici [31] pokazuju da ukoliko se hidrogenovanje vodi u difuzionom režimu, aktivnost i selektivnost teže da budu nezavisne od barbotiranja vodonika, kao i količine katalizatora. Prisustvo difuzionih ograničenja snažno smanjuje moguću promjenu oleinske/linoleinske selektivnosti katalizatora. Tako da je, *cis-trans* selektivnost samo funkcija dosega reakcije. Interčestična difuziona ograničenja imaju veliki uticaj na stvaranje *trans*-izomera, zbog deficita u vodoniku na površini katalizatora (što smo i u ovom radu već dokazali i pomenuli), što predstavlja kritični faktor za reakcije izomerizacije.

U **Poglavlju 5.2.1** smo već nagovijestili uticaj tipa sistema za miješanje i načina miješanja na ukupnu brzinu hidrogenovanja, o ovoj problematici izvještavaju i radovi [51-55]. Kada je riječ o uticaju brzine miješanja na prenos mase, može se reći da se taj uticaj ispoljava na tri načina (utiče na pogonsku silu, promjenu koncentracije, kontrolišući brzinu raspodjele komponenata, utiče na veličinu mjehurova vodonika i na njihovo vrijeme zadržavanja i utiče na koeficijent prenosa mase u tečnoj fazi turbulencijama i protokom koji se stvara u tečnoj fazi) [56]. Kako bi se opisao prenos mase u tečnoj fazi, najčešće se koristi koeficijent prenosa mase u tečnoj fazi (k_L). k_L je u funkciji disperzije gasa, veličine mjehurova vodonika, turbulencije tečne faze, pa se stoga može koristiti kao mjera performansi mješalice. Trivedi i saradnici [56] predlažu da se k_L izračunava iz relacije (jed. 5.20), koja predstavlja odnos između brzine prenosa vodonika i vrijednosti rastvorljivosti.

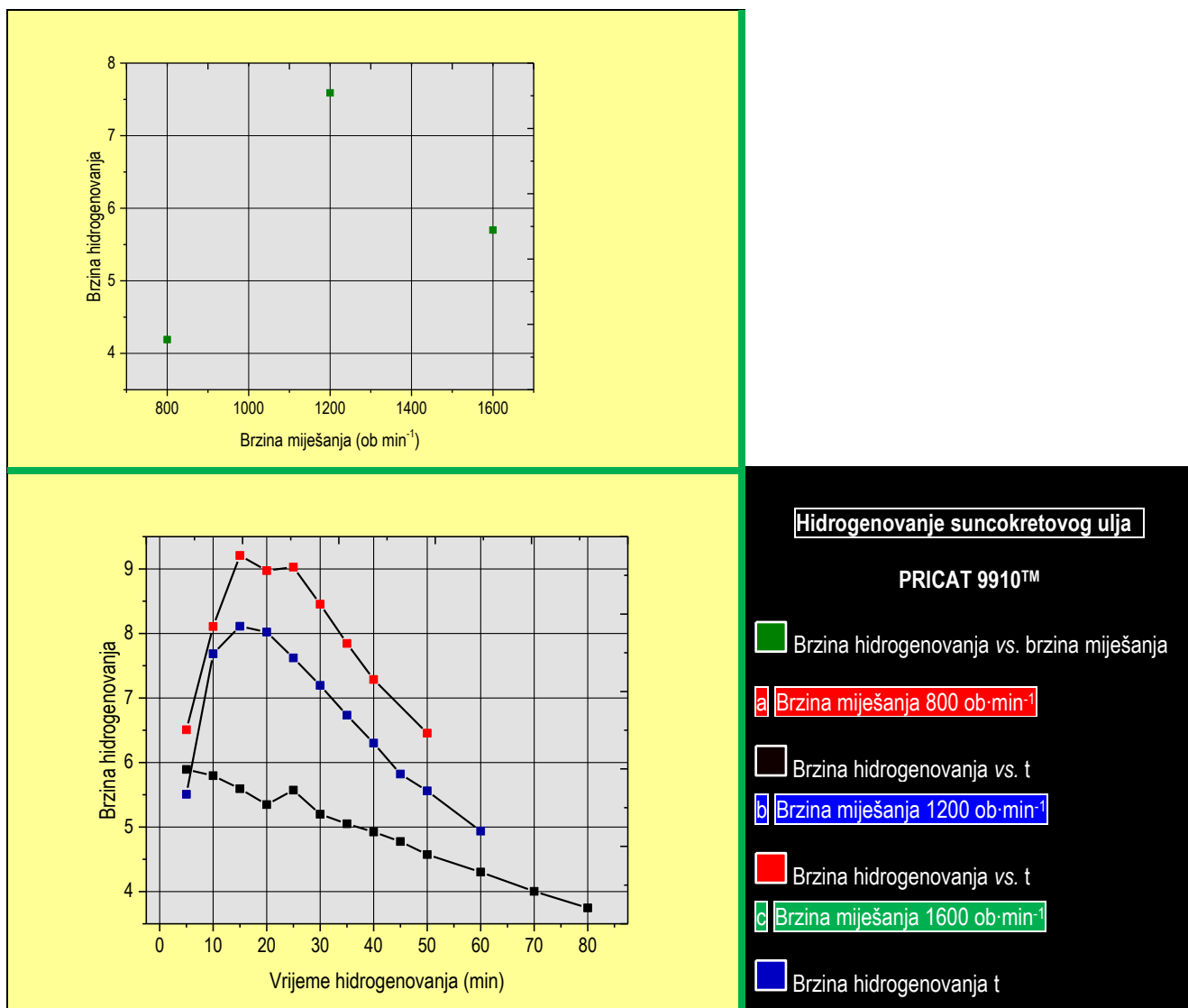
⁸⁴ Postojanje interčestične otpornosti prenosu mase u katalizatoru može se utvrditi računanjem faktora efektivnosti, η_{H_2} , koji predstavlja odnos početne brzine unutar katalizatora i brzine u odsustvu difuzionih ograničenja, a izračunava se iz izraza [50]:

$$\eta_{H_2} = \frac{\tanh \Phi_{H_2}}{\Phi_{H_2}}$$

Ova zavisnost važi za vrijednosti Thiele-ovog modula manje od 4. Thiele-ov modul se izračunava iz relacije:

$$\Phi_{H_2} = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{-r_{H_2}}{C_{H_2} \cdot D_{eff}}}$$

d_p -dijametar čestice, m; r_{H_2} -ukupna brzina reakcije u odnosu na vodonik, kmol·m⁻³·s⁻¹; C_{H_2} -koncentracija vodonika u masi ulja, kmol·m⁻³; D_{eff} -efektivna difuzivnost, m²·s⁻¹



Slika 5.23. Brzina hidrogenovanja u funkciji brzine miješanja i profil brzina hidrogenovanja za različite brzine miješanja

$$k_L a = \frac{W}{C_0} \quad (5.20.)$$

Rastvorljivost se može izračunati iz relacije 5.21, koju predlažu Bern i saradnici [57]:

$$C_0 = 0,023 \cdot P \cdot \exp\left(-\frac{710}{T}\right) \quad (5.21.)$$

gdje je T apsolutna temperature u Kelvinima, a P je pritisak vodonika u atm. Brzina prenosa vodonika se računa iz relacije 5.22:

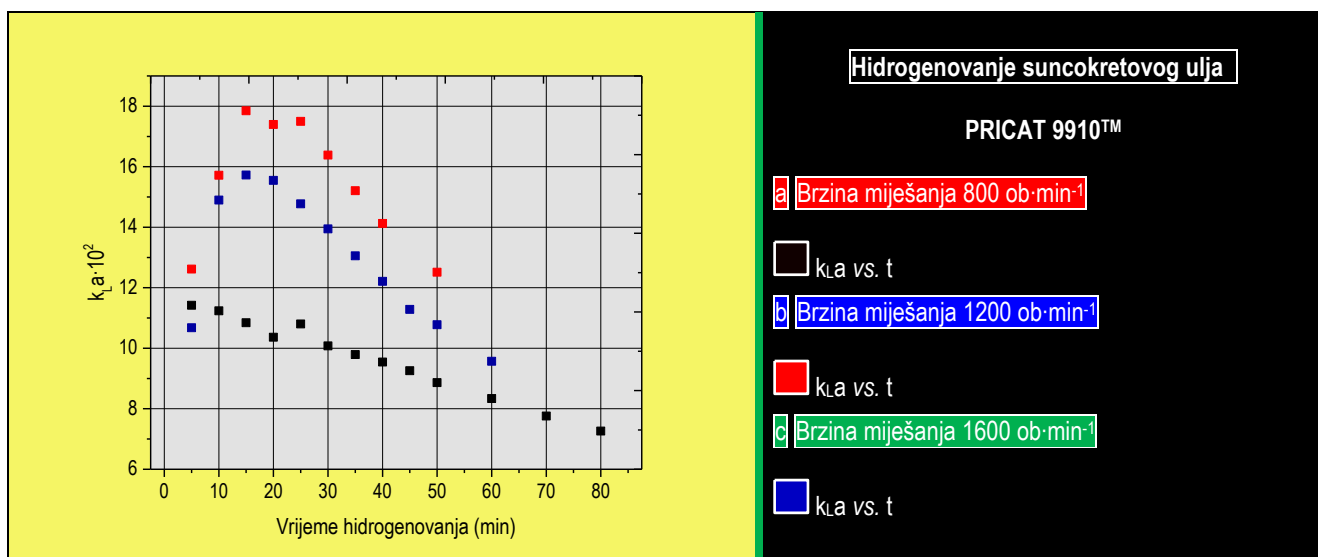
$$W = 0,039 \cdot \left(\frac{\rho}{60}\right) \cdot \frac{dV}{dt} \quad (5.22.)$$

gdje je ρ gustina ulja u $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a dV/dt je promjena jednog broja u jedinici vremena. Za gustinu ulja uzimamo vrijednost koju su predložili Esteban i saradnici [58], a ona za suncokretovo ulje na $140\text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $0,8408\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Pritisak vodonika iznosi 2 bar, odnosno 1,9739 atm. Za navedene parametre C_0 iznosi $8,1366\cdot 10^{-3}$. Vrijednosti dobijene za brzinu prenosa vodonika i koeficijent prenosa mase u tečnoj fazi prikazane su u **tabeli 5.5**, a zavisnost koeficijenta prenosa mase u tečnoj fazi od vremena hidrogenovanja za različite brzine miješanja, prikazana je na **slici 5.24**.

Tabela 5.5. Uticaj brzine miješanja na koeficijent prenosa mase u tečnoj fazi u procesu hidrogenovanja suncokretovog ulja

Brzina miješanja ($\text{ob}\cdot\text{min}^{-1}$)								
800			1200			1600		
t (min)	W	$k_{La}\cdot 10^2$	t (min)	W	$k_{La}\cdot 10^2$	t (min)	W	$k_{La}\cdot 10^2$
5	0,000929	11,42083	5	0,001026	12,61437	5	0,000869	10,676
10	0,000914	11,23462	10	0,001279	15,71826	10	0,001212	14,89674
15	0,000882	10,84152	15	0,001452	17,84901	15	0,001279	15,72434
20	0,000843	10,36565	20	0,001415	17,39434	20	0,001265	15,54847
25	0,000879	10,80014	25	0,001424	17,5003	25	0,001202	14,7726
30	0,00082	10,07599	30	0,001333	16,38432	30	0,001135	13,945
35	0,000797	9,789286	35	0,001237	15,20711	35	0,001062	13,05238
40	0,000776	9,543224	40	0,001149	14,12455	40	0,000994	12,21222
45	0,000753	9,255289	50	0,001018	12,51165	45	0,000918	11,2829
50	0,000721	8,86356				50	0,000877	10,77531
60	0,000678	8,338036				60	0,000779	9,569086
70	0,000631	7,758719						
80	0,000591	7,262161						

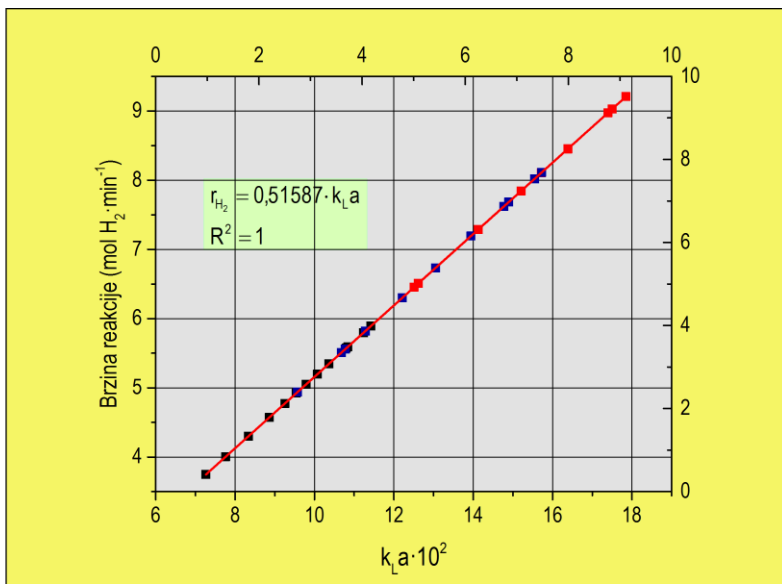
Rezultati koeficijenta prenosa mase u tečnoj fazi pokazuju da u slučaju brzine miješanja od $800\text{ ob}\cdot\text{min}^{-1}$, njihova vrijednost je u pojedinim segmentima hidrogenovanja i do 2 puta manja u odnosu na brzinu miješanja od $1200\text{ ob}\cdot\text{min}^{-1}$.



Slika 5.24. Zavisnost koeficijenta prenosa mase u tečnoj fazi od vremena hidrogenovanja za različite brzine miješanja

Dakle, porastom brzine miješanja raste i koeficijent prenosa mase, što naravno vodi i ka povećanju brzine hidrogenovanja. Međutim, kao i u prethodnim slučajevima, pri brzini miješanja od $1600 \text{ ob}\cdot\text{min}^{-1}$ dobijene su manje vrijednosti koeficijenta prenosa mase u odnosu na brzinu miješanja od $1200 \text{ ob}\cdot\text{min}^{-1}$.

Ovo bismo mogli objasniti zapažanjima do kojih su došli autori [31, 49], koji pominju da pri velikim brzinama miješanja dolazi do stvaranja vrtloga, jer u tom slučaju dolazi do intenzivnog kružnog kretanja cijele mase tečnosti, bez miješanja pojedinih elemenata. U cilju sprečavanja stvaranja vrtloga, u sudove za miješanje se ugrađuju odbojnici, koji predstavljaju elemente ugrađene sa unutrašnje strane suda za miješanje (u ovom slučaju reaktora).



Slika 5.25. Zavisnost brzine reakcije hidrogenovanja od koeficijenta prenosa mase u tečnoj fazi od za različite brzine miješanja

■ $800 \text{ ob}\cdot\text{min}^{-1}$; ■ $1200 \text{ ob}\cdot\text{min}^{-1}$; ■ $1600 \text{ ob}\cdot\text{min}^{-1}$

($3,85 \cdot 10^{-5}$), izraz 5.23 će imati oblik prikazan jednačinom 5.24.

$$r_{\text{H}_2} = 0,51587 \cdot k_L a \quad (5.23.)$$

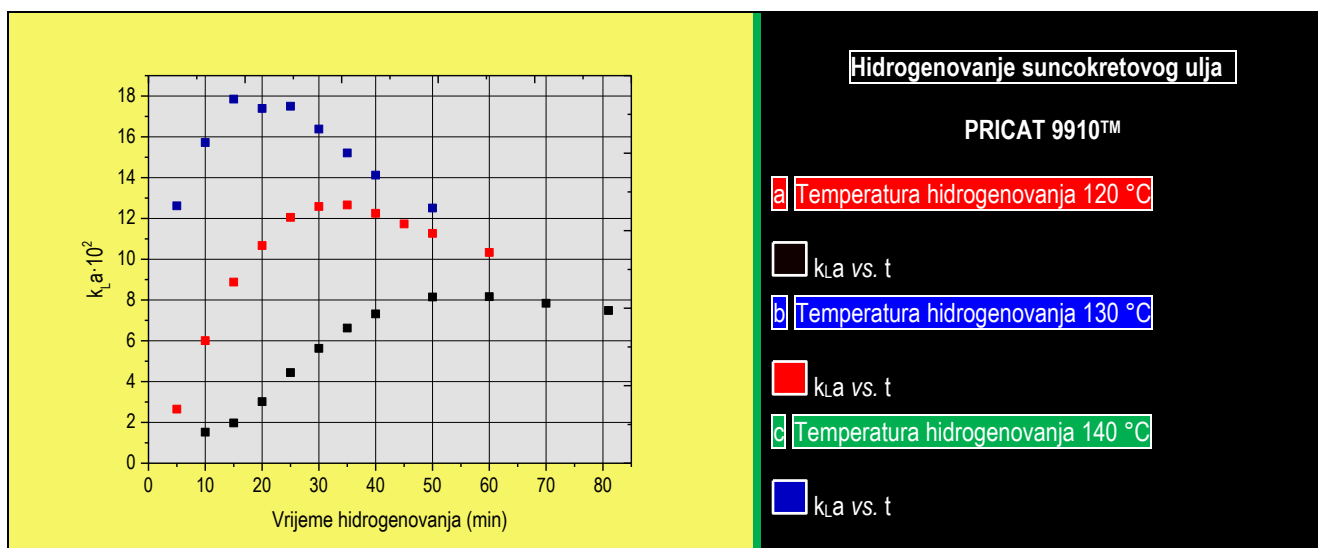
$$\frac{dV}{dt} = 14,88 \cdot k_L a \quad (5.24.)$$

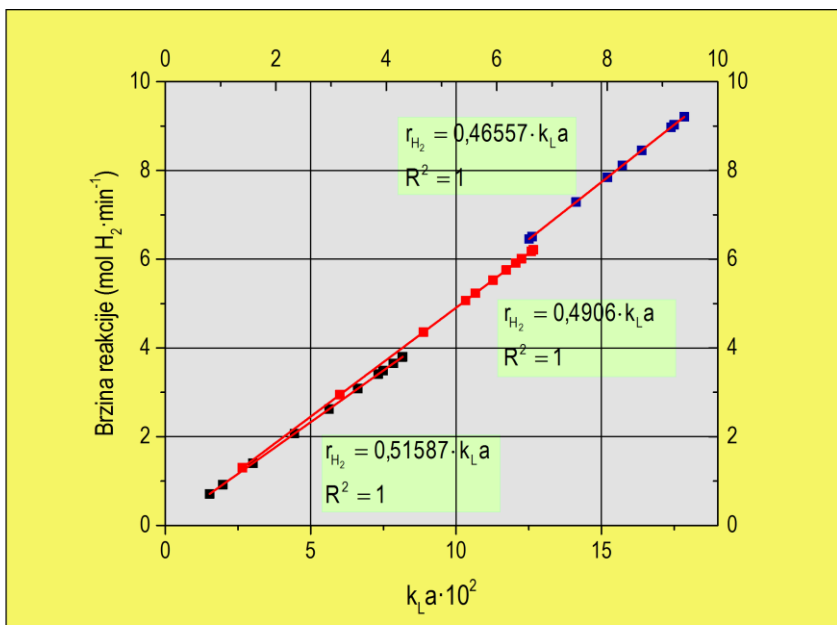
Slična analiza je izvedena i za uticaj temperature na koeficijent prenosa mase, s tim što su za proračun u obzir uzete vrijednosti temperature od 120 , 130 i $140 \text{ }^\circ\text{C}$, a prema Esteban i saradnicima [58] gustine suncokretovog ulja su: $0,8536$, $0,8472$ i $0,8408 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respektivno. Na osnovu vrijednosti jodnog broja dobijenog GC analizom parcijalno hidrogenovanog suncokretovog ulja (Tabela 5.1), operativnih uslova u procesu hidrogenovanja (parcijalni pritisak vodonika je $1,9739 \text{ atm}$, brzina miješanja je $1200 \text{ ob}\cdot\text{min}^{-1}$ i koncentracija katalizatora je $0,03 \text{ mas. \%}$ u odnosu na Ni) i jednačina 5.21 i 5.22, dobijene su vrijednosti koeficijenta prenosa mase u tečnoj fazi za različite temperature (Tabela 5.6), a zavisnost koeficijenta prenosa mase od vremena hidrogenovanja za različite temperature prikazana je na slici 5.26.

Tabela 5.6. Uticaj temperature na koeficijent prenosa mase u tečnoj fazi u procesu hidrogenovanja suncokretovog ulja

Temperatura (°C)								
120			130			140		
t (min)	W	$k_{La} \cdot 10^2$	t (min)	W	$k_{La} \cdot 10^2$	t (min)	W	$k_{La} \cdot 10^2$
10	0,0001136	1,52324	5	0,0002066	2,65018	5	0,001026	12,61437
15	0,0001472	1,97433	10	0,0004683	6,00645	10	0,001279	15,71826
20	0,0002249	3,01633	15	0,0006921	8,87644	15	0,001452	17,84901
25	0,0003312	4,44248	20	0,0008318	10,66864	20	0,001415	17,39434
30	0,0004199	5,63191	25	0,0009398	12,05347	25	0,001424	17,50030
35	0,0004938	6,62324	30	0,0009814	12,58673	30	0,001333	16,38432
40	0,0005457	7,32037	35	0,0009870	12,65820	35	0,001237	15,20711
50	0,0006075	8,14849	40	0,0009552	12,25149	40	0,001149	14,12455
60	0,0006085	8,16280	45	0,0009144	11,72726	50	0,001018	12,51165
70	0,0005845	7,83988	50	0,0008785	11,26735			
80	0,0005583	7,48863	60	0,0008054	10,32979			

Kao što se vidi iz **tabele 5.6**, vrijednosti koeficijenta prenosa mase rastu sa povećanjem temperature, gdje je koeficijent prenosa mase znatno veći na temperaturi od 140 °C. Ovo možemo objasniti činjenicom da pri višim temperaturama dolazi do smanjenja gustine ulja, kao i viskoznosti. Upravo ovo sniženje dovodi do povećanja koeficijenta prenosa mase u tečnoj fazi. Međutim, za sve slučajeve korišćenih temperatura je karakteristično da nakon određenog vremena hidrogenovanja dolazi do pada koeficijenta prenosa mase, što možemo objasniti činjenicom da nakon pomenutog vremena određena količina ulja (masnih kiselina) biva zasićena vodonikom, odnosno gustina sada već parcijalno hidrogenovanog ulja je veća, što će dovesti do pada koeficijenta prenosa mase. Ono što takođe uočavamo jeste da za više temperature (130 i 140 °C) ova vrijednost koeficijenta prenosa mase počinje da opada na 20. i 35. minutu, dok u slučaju temperature od 120 °C koeficijent prenosa mase opada tek nakon 70. minute, što se na neki način za oba slučaja može nazvati kritičnim momentom kada može doći do deficita vodonika u masi ulja, što će uticati na to da se preostali C18:1 oblici dalje ne hidrogenuju do zasićenog oblika (C18:0). S obzirom da je za 120 °C preostalo vrijeme kraće, to će se odraziti i na *cis*-selektivnost, za koju je već pokazano da je najveća na 120 °C.

**Slika 5.26.** Zavisnost koeficijenta prenosa mase u tečnoj fazi od vremena hidrogenovanja za različite temperature hidrogenovanja



Slika 5.27. Zavisnost brzine reakcije hidrogenovanja od koeficijenta prenosa mase u tečnoj fazi za različite temperature

■ 120 °C; ■ 130 °C; ■ 140 °C

razlike, tako da se jednačina 5.23 može smatrati univerzalnom. I u ovom slučaju (jednačina 5.25) dobijene zavisnosti imaju visok stepen korelacije.

$$r_{H_2} = 0,51587 \cdot k_L a \quad (120 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$k_L a = 0,4906 \cdot k_L a \quad (130 \text{ } ^\circ\text{C})$$

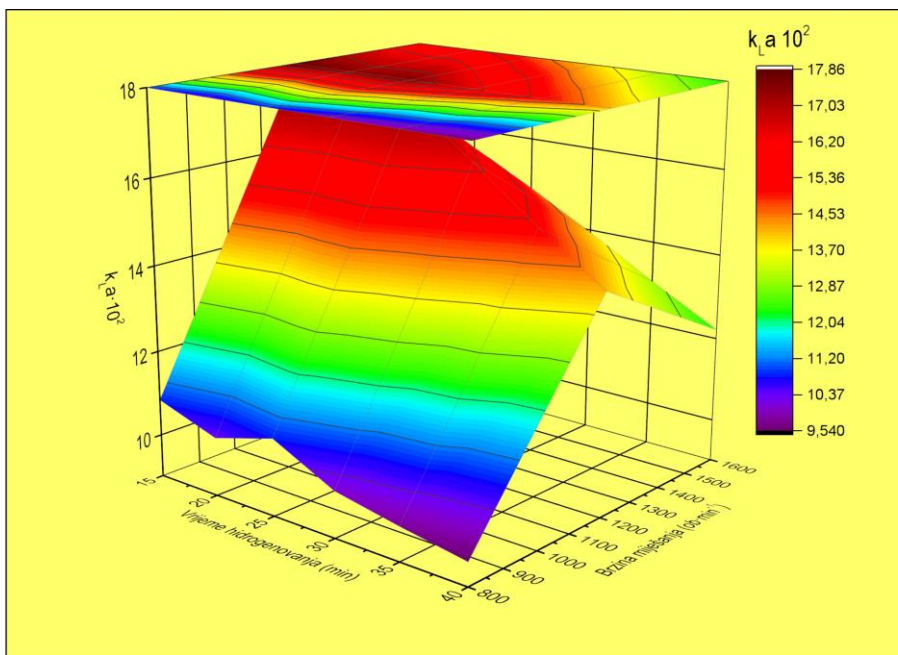
(5.25.)

$$k_L a = 0,46557 \cdot k_L a \quad (140 \text{ } ^\circ\text{C})$$

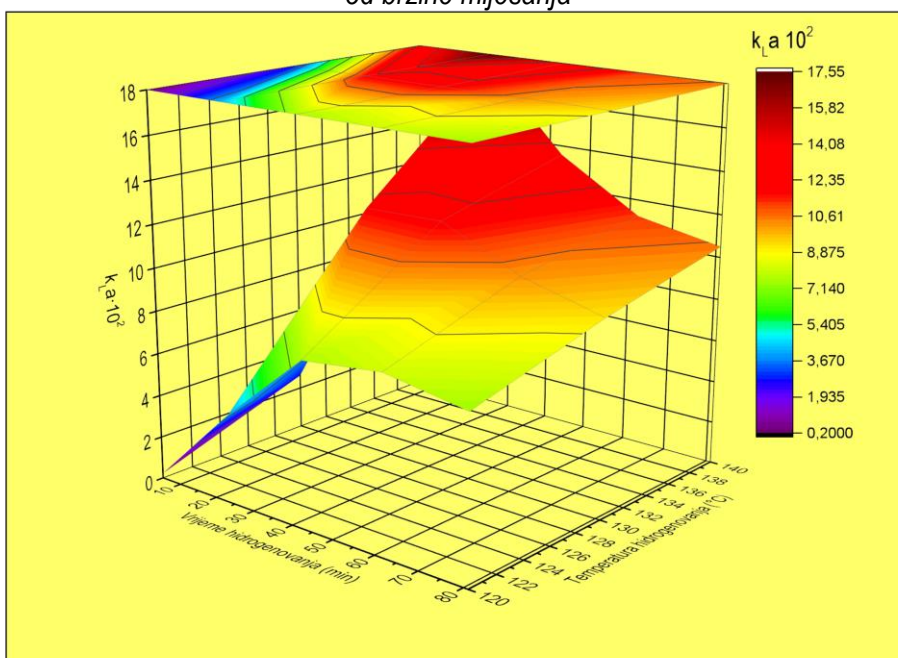
Ukoliko grupu jednačina želimo da preoblikujemo, tako da nam u izrazu figuriše pad jodong broja, kao i u prethodnom slučaju dobijene nagibe potrebno je podijeliti sa masom ulja koja je hidrogenovana i potrošnjom vodonika potrebnom za smanjenje jednog broja za jedan.

Da bi se bolje sagledali i uticaj brzine miješanja i uticaj temperature na koeficijent prenosa mase, na **slici 5.28** i **5.29** prikazani su trodimenzionalna dijagrami zavisnosti koeficijenta prenosa mase u tečnoj fazi od brzine miješanja, odnosno temperature i od vremena hidrogenovanja. Sa prikazanih dijagrama, postaje još jasnije, kako će navedeni parametri uticati na koeficijent prenosa mase. Kod uticaja brzine miješanja, brzina miješanja od 1200 $\text{ob} \cdot \text{min}^{-1}$ jeste vrijednost brzine pri kojoj koeficijent prenosa mase dostiže najvišu vrijednost u odnosu na ostale brzine miješanja. Takođe, na višim brzinama miješanja, kao i pri nižim dolazi do pada koeficijenta prenosa mase iz razloga koji su već navedeni. Međutim, bitno je istaći da se brzine opadanja koeficijenta prenosa mase znatno razlikuju kada posmatramo dvije krajnje brzine miješanja (800 i 1600 $\text{ob} \cdot \text{min}^{-1}$). Brzina opadanja koeficijenta prenosa mase za 800 $\text{ob} \cdot \text{min}^{-1}$ je znatno veća nego za 1600 $\text{ob} \cdot \text{min}^{-1}$. Za slučaj uticaja temperature, jasno se uočava da koeficijent u slučaju svih temperatura hidrogenovanja postepeno raste, dostižući maksimalnu vrijednost, ne za ista vremena, nakon čega počinje da opada različitim brzinama.

Na **slici 5.26** još bolje uočavamo kojom brzinom koeficijent prenosa mase u tečnoj fazi ($k_L a$) raste, kao i u kom momentu koeficijent prenosa mase počinje da pada. Brzina opadanja koeficijenta prenosa mase je znatnija na višim temperaturama, a na temperaturi od 120 °C, taj pad je skoro neprimjetan. Kao i u prethodnom slučaju, biće prikazana zavisnost brzine hidrogenovanja od koeficijenta prenosa mase (**slika 5.27**). Dakle zavisnost brzine hidrogenovanja od koeficijenta prenosa mase je linearna i može se predstaviti grupom jednačina 5.25. Kao što se iz jednačine vidi razlike između nagiba se veoma male. Takođe, kada jednačinu 5.25 uporedimo sa jednačinom 5.23, uočavamo da su prisutne male



Slika 5.28. Trodimenzionalni prikaz zavisnosti koeficijenta prenosa mase od brzine miješanja



Slika 5.29. Trodimenzionalni prikaz zavisnosti koeficijenta prenosa mase od temperature hidrogenovanja

Za više temperature, brzina opadanja koeficijenta prenosa mase je znatnija, što će se odraziti na proces hidrogenovanja u smislu aktivnosti i selektivnosti. Capeda i saradnici [59] su koristili tzv. površinsku metodologiju u izučavanju procesa hidrogenovanja. Zapravo, ispitivali su na koji način će operativni parametri (temperatura, pritisak i koncentracija katalizatora) uticati na proces i u kom pravcu će reakcija hidrogenovanja teći. Zaključci do kojih su autroi došli ukazuju da se površinska metodologija tumačenja procesa hidrogenovanja može bez problema koristiti u praćenju reakcionih uslova, kao i sastava proizvoda procesa hidrogenovanja. Statistička procjena dobijenih rezultata u njihovim eksperimentima, pokazala je dobro slaganje između pretpostavljenih i posmatranih vrijednosti.

Literatura

- [1] K. Belkacemi, A. Boulmerka, J. Arul, S. Hamoudi, *Hydrogenation of vegetable oils with minimum trans and saturated fatty acid formation over a new generation of Pd-catalyst*, Topics in Catalysis, 37 (2-4), (2006), pp. 113-120, doi: 10.1007/s11244-006-0012-y
- [2] Y. H. Chu, L. H. Lin, *An evaluation of commercial nickel catalysts during hydrogenation soybean oil*, Journal of American Oil Chemists Society, 68 (9), (1991), pp. 680-683, doi: 10.1007/BF02662296
- [3] Z. Babaei, H. Nikoopour, H. Safar, *A comparison of commercial nickel catalysts effects on hydrogenation of soybean oil*, World Applied Sciences Journal, 2 (6), (2007), pp. 621-626
- [4] E. Draguez de Hault, A. Demoulin, *Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty materials*, Journal of American Oil Chemists Society, 61(2), (1984), pp. 195-200, doi: 10.1007/BF02678768
- [5] R. R. Allen, *Determination of unsaturation*, Journal of American Oil Chemists Society, 32 (11), (1955), pp. 671-674, doi: 10.1007/BF02637564
- [6] Y. El Shattory, L. deMan, J. M. deMan, *Evaluation of hydrogenation catalyst activity*, Journal of American Oil Chemists Society, 57 (12), (1980), pp. 402-404, doi: 10.1007/BF02678924
- [7] AOCS, *Iodine value standard method Cd 1C-95*, (1994)
- [8] Animal and vegetable fats and oils: *Determination of iodine value*, Standard Method ISO 3961, (1996)
- [9] K. Belkacemi, A. Boulmerka, S. Harnoudi, J. Arul, *Activity and selectivity of novel structured Pd-catalysts: Kinetics modeling of vegetable oils hydrogenation*, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 3, A50, (2005), pp. 1-25
- [10] M. Stanković, Ž. Čupić, M. Grabovska, P. Banković, D. Nikolova, D. Jovanović, *Characteristics and catalytic behavior of supported NiMgAg/D catalysts in the partial hydrogenation of soybean oil*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 113 (2), (2015), pp. 1-23, doi: 10.1007/s11144-014-0829-5
- [11] K. Belkacemi, S. Hamoudi, *Low trans and saturated vegetable oil hydrogenation over nanostructured Pd/Silica catalysts: Process parameters and mass-transfer features effects*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48, (2009), pp. 1081-1089, doi: 10.1021/ie800559v
- [12] N. Hsu, L. L. Dlosady, L. J. Rubin, *Catalytic behavior of palladium in the hydrogenation of edible oils*, Journal of American Oil Chemist Society, 65 (3), (1988), pp. 349-356, doi: 10.1007/BF02663075
- [13] M. I. Cabrera, R. J. Grau, *Liquid-phase hydrogenation of methyl oleate on a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst: A study based on kinetic models describing extreme and intermediate adsorption regimes*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 260 (1-2), (2006), pp. 269-279, doi: 10.1016/j.molcata.2006.07.042
- [14] M. W. Balakos, E. E. Hernandez, *Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation*, Catalysis Today, 35, (1997), pp. 415-425, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00212-X
- [15] H. S. Simms, *Determination of refractive indices of oils*, Industrial & Engineering Chemistry, 13 (6), (1921), pp. 546-547, doi: 10.1021/ie50138a024
- [16] Y. J. Cho, T. E. Kim, B. Gil, *Correlation between refractive index of vegetable oils measured with surface plasmon response and acid values determined with the AOCS method*, LWT-Food Science and Technology, 53 (2), (2013), pp. 517-521, doi: 10.1016/j.lwt.2013.03.016
- [17] C. F. Cole, G. m. Hill, A. J. Adams, *Automated refractive index measurement of catalyst-laden edible oils undergoing partial hydrogenation*, Journal of American Oil Chemists Society, 71 (12), (1994), pp. 1339-1342, doi: 10.1007/BF02541351
- [18] K. L. Mikolajczak, T. K. Miwa, F. R. Earle, I. A. Wolf, Q. Jones, *Search for new industrial oils. V. Oils of cruciferae*, Journal of American Oil Chemists Society, 38 (12), (1961), pp. 678-681, doi: 10.1007/BF02633053
- [19] F. R. Earle, T. A. McGuire, J. Mallan, M. O. Bagby, I. A. Wolff, Q. Jones, *Search for new industrial oils. II. Oils with high iodine values*, Journal of American Oil Chemists Society, 37 (1), (1960), pp. 48-50, doi: 10.1007/BF02630825
- [20] J. Krstić, M. Grabovska, 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, (2015), pp. 72-80, doi: 10.1016/j.cherd.2015.05.001
- [21] S. McArdle, S. Girish, J. J. Leahy, T. Curtin, *Selective hydrogenation of sunflower oil over noble metal catalysts*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 351, (2011), pp. 179-187, doi: 10.1016/j.molcata.2011.10.004

- [22] A. J. Dijkstra, *Revisiting the formation of trans isomers during partial hydrogenation of triacylglycerol oils*, European Journal of Lipid Science and Technology, 108, (2006), pp. 249-264, doi: 10.1002/ejlt.200500335
- [23] J. W. Veldsniik, M. J. Bouma, N. H. Schön, A. A. C. M. Beenackers, *Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils: A literature review*, 39 (3), (1997), pp. 253-318, doi: 10.1080/01614949709353778
- [24] T. H. Applewhite, *Nutritional effects of hydrogenated soya oil*, Journal of American Oil Chemists Society, 58 (3), (1981), pp. 260-269, doi: 10.1007/BF02582353
- [25] A. J. Dijkstra, *Kinetics and mechanism of the hydrogenation process-the state of the art: A review article*, European Journal of Lipid Science and Technology, 114, (2012), pp. 985-998, doi: 10.1002/ejlt.201100405
- [26] S. van den Hark, M. Härröd, P. Moller, *Hydrogenation of fatty acid methyl esters to fatty alcohols at supercritical conditions*, Journal of American Oil Chemist Society, 76 (11), (1999), pp. 1363-1370, doi: 10.1007/s11746-999-0151-y
- [27] A. Santana, M. A. Larrayoz, E. Ramirez, J. Nistal, F. Recasens, *Sunflower oil hydrogenation on Pd in supercritical solvents: Kinetics and selectivities*, The Journal of Supercritical Fluids, 41 (3), (2007), pp. 391-403, doi: 10.1016/j.supflu.2006.12.009
- [28] D. S. Brands, E. K. Poels, A. C. Dimian, A. Bliik, *Solvent-based fatty alcohol synthesis using supercritical butane. Thermodynamic analysis*, Journal of American Oil Chemists Society, 79 (1), (2002), pp. 75-83, doi: 10.1007/s11746-002-0438-1
- [29] D. S. Brands, E. K. Poels, A. C. Dimian, *Solvent-based fatty alcohol synthesis using supercritical butane. Flowsheet analysis and process design*, Journal of American Oil Chemists Society, 79 (1), (2002), pp. 85-91, doi: 10.1007/s11746-002-0439-0
- [30] M. Härröd, S. Van den Hark, A. Holmqvist, P. Moller, *Selective hydrogenation of triglycerides at supercritical singlephase conditions*, Industrial Chemistry Library, High Pressure Process Technology, Fundamentals and Applications, 9, (2001), pp. 496-508, doi: 10.1016/S0926-9614(01)80029-0
- [31] M. B. Fernández, G. M. Tonetto, G. H. Crapiste, D. E. Damiani, *Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst*, Journal of Food Engineering, 82, (2007), pp. 199-208, doi: 10.1016/j.foodeng.2007.02.010
- [32] R. J. Grau, A. E. Cassano, M. A. Baltanás, *Catalysts and network modeling in vegetable oil hydrogenation processes*, Catalysis Reviews, 30 (1), (1988), pp. 1-48, doi: 10.1080/01614948808078615
- [33] L. F. Albright, R. R. Allen, M. C. Moore, *Quantitative measure of geometrical isomerization during the partial hydrogenation of triglyceride oils*, Journal of American Oil Chemists Society, 47 (8), (1970), pp. 295-298, doi: 10.1007/BF02609498
- [34] N. Kemache, S. Hamoudi, J. Arul, K. Belkacemi, *Activity and selectivity of nanostructured sulfur-doped Pd/SBA15 catalyst for vegetable oil hardening*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49 (3), (2009), pp. 971-979, doi: 10.1021/ie9006529
- [35] D. Kochetkova, J. Blažek, P. Šimáček, M. Staš, Z. Beňo, *Influence of rapeseed oil hydrotreating on hydrogenation activity of CoMo catalyst*, Fuel Processing Technology, 142, (2016), pp. 319-325, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.10.034
- [36] A. Bernas, J. Myllyoja, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Kinetics of linoleic acid hydrogenation on Pd/C catalyst*, Applied Catalysis A: General, 253, (2009), pp. 166-180, doi: 10.1016/j.apcata.2008.10.059
- [37] M. Naglič, A. Šmidovnik, T. Koloni, *Kinetics of catalytic transfer hydrogenation of some vegetable oils*, Journal of American Oil Chemists Society, 75 (5), (1998), pp. 630-633, doi: 10.1007/s11746-998-0076-x
- [38] A.A.C.M. Beenackers, W. P. M. van Swaaij, *Mass transfer in gas-liquid slurry reactor*, Chemical Engineering Science, 48 (18), (1993), pp. 3109-3139, doi: 10.1016/0009-2509(93)80199-Z
- [39] M. P. Duduković, F. Larachi, P. L. Mills, *Multiphase reactors-revisited*, Chemical Engineering Science, 54 (13-14), (1999), pp. 1975-1995, doi: 10.1016/S0009-2509(98)00367-4
- [40] G. M. Marrone, D. J. Kirwan, *Mass transfer to suspended particles in gas-liquid agitated systems*, AIChE Journal, 32 (3), (1986), pp. 523-525, doi: 10.1002/aic.690320324
- [41] W. A. Cordova, P. Harriott, *Mass transfer resistances in the palladium-catalyzed hydrogenation of methyl linoleate*, Chemical Engineering Science, 30 (10), (1975), pp. 1201-1206, doi: 10.1016/0009-2509(75)85040-8
- [42] G. Yusem, P. N. Pintauro, P. C. Cheng, W. An, *Electrocatalytic hydrogenation of soybean oil in a radial flow-through Raney nickel powder reactor*, Journal of Applied Electrochemistry, 26 (10), (1996), pp. 989-997, doi: 10.1007/BF00242193

- [43] G. Yusem, P. N. Pintauro, *Computer aided electrochemical process design: simulation and economic analysis of an electrocatalytic soybean oil hydrogenation plant*, Journal of Applied Electrochemistry, 27 (10), (1997), pp. 1157-1171 doi: 10.1023/A:1018415532741
- [44] W. An, J. K. Hong, P. N. Pintauro, *Current efficiency for soybean oil hydrogenation in a solid polymer electrolyte reactor*, Journal of Applied Electrochemistry, 28 (9), (1998), pp. 947-954 doi: 10.1023/A:1003415924417
- [45] W. An, J. K. Hong, P. N. Pintauro, K. Warner, W. Neff, *The electrochemical hydrogenation of edible oils in a solid polymer electrolyte reactor. II. Hydrogenation selectivity studies*, Journal of American Oil Chemists Society, 76 (2), (1999), pp. 214-222, doi: 10.1007/s11746-999-0221-1
- [46] K. Warner, W. E. Neff, G. R. List, P. Pintauro, *Electrochemical hydrogenation of edible oils in a solid polymer electrolyte reactor. Sensory and compositional characteristics of low trans soybean oils*, Journal of American Oil Chemist Society, 77 (10), (2000), pp. 1113-1118, doi: 10.1007/s11746-000-0175-5
- [47] K. Mondal, S. Lalvani, *Low temperature soybean oil hydrogenation by an electrochemical process*, Journal of Food Engineering, 84 (4), (2008), pp. 526-533, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.06.025
- [48] S. Sedighi, C. L. Gardner, *A kinetic study of the electrochemical hydrogenation of ethylene*, Electrochimica Acta, 55 (5), (2010), pp. 1701-1708, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.053
- [49] A.A. Susu, *Kinetics, mass transfer and scale-up in nickel-catalyzed oil hydrogenators*, Applied Catalysis, 4, (1982), pp. 307-320, doi: 10.1016/0166-9834(82)80130-9
- [50] B. Fillion, B. I. Morsi, *Kinetics, gas-liquid mass transfer, and modeling of the soybean oil hydrogenation process*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41 (4), (2002), pp. 697-709, doi: 10.1021/ie0104013
- [51] B. Fillion, B. I. Morsi, *Gas-liquid mass transfer and hydrodynamic parameters in a soybean oil hydrogenation process under industrial conditions*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 39 (7), (2000), pp. 2157-2168, doi: 10.1021/ie990882e
- [52] E. Dietrich, C. Mathieu, H. Delmas, J. Jenck, *Raney-nickel catalyzed hydrogenations: gas-liquid mass transfer in gas-induced stirred slurry reactors*, Chemical Engineering Science, 47 (13-14), (1992), pp. 3597-3604, doi: 10.1016/0009-2509(92)85075-M
- [53] J. B. Joshi, M. M. Sharma, *Mass transfer and hydrodynamic characteristics of gas-inducing type of agitated contactors*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 55 (6), (1977), pp. 683-695, doi: 10.1002/cjce.5450550609
- [54] L. Bern, J. O. Lidefelt, N. H. Schöön, *Mass transfer and scale-up in fat hydrogenation*, Journal of American Oil Chemists Society, 53 (7), (1976), pp. 463-466, doi: 10.1007/BF02636812
- [55] R. E. Beal, E. B. Lancaster, *Effect of agitation on selectivity in the hydrogenation of soybean oil*, Journal of American Oil Chemists Society, 31 (12), (1954), pp. 619-625, doi: 10.1007/BF02545593
- [56] R. K. Trivedi, A. K. Vasishtha, *Effect of agitation in the hydrogenation of cator oil*, Journal of American Oil Chemists Society, 74 (8), (1997), pp. 957-962, doi: 10.1007/s11746-997-0011-6
- [57] I. Bern, M. Hell, N. H. Schöön, *Kinetics of hydrogenation of rapeseed oil: I. Influence of transport steps in kinetic study*, Journal of American Oil Chemists Society, 52 (6), (1975), pp. 182-187, doi: 10.1007/BF02672166
- [58] B. Esteban, J. R. Riba, G. Baquero, A. Rius, R. Puig, *Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils*, Biomass and Bioenergy, 42, (2012), pp. 164-171, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.03.007
- [59] E. A. Cepeda, B. Calvo, *Sunflower oil hydrogenation: Study using response surface methodology*, Journal of Food Engineering, 89, (2008), pp. 370-374, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.01.012



DIO IV ZAKLJUČCI

6. ZAKLJUČCI

U ovom radu prikazani su rezultati analize uticaja procesnih parametara (temperature i brzine miješanja) na proces hidrogenovanja suncokretovog ulja, tačnije na konverziju, aktivnost i selektivnost u procesu hidrogenovanja primjenom komercijalnog nikl (Ni) katalizatora PRICAT™ 9910. Analiza uticaja temperature, podrazumjevala je izvođenje procesa hidrogenovanja na četiri različite temperature (120, 130, 140 i 150 °C), pri čemu je parcijalni pritisak vodonika bio 0,2 MPa, brzina miješanja 1200 ob·min⁻¹ i koncentracija katalizatora 0,03 mas. % u odnosu na Ni. Analiza uticaja brzine miješanja podrazumjevala je izvođenje procesa hidrogenovanja na tri različite brzine miješanja (800, 1200 i 1600 ob·min⁻¹), dok je temperatura bila 140 °C, a koncentracija je ostala nepromijenjena. Tokom svih testova sakupljeni su podaci o utrošku vodonika, koji je u naknadnoj obradi omogućio utvrđivanje potrošnje vodonika u bilo kom vremenskom intervalu procesa hidrogenovanja. Za sve uzorke parcijalno hidrogenovanog suncokretovog ulja, koji su sakupljeni u određenim vremenskim intervalima tokom hidrogenovanja, određivan je indeks refrakcije na 50 °C (n_{50}^d), a potom je određen sastav masnih kiselina gasno-hromatografskom analizom. Na osnovu podataka dobijenih gasno-hromatografskom analizom, podataka o potrošnji vodonika, kao i na osnovu indeksa refrakcije, koji je praćen tokom hidrogenovanja ostvarena je mogućnost da se:

- Prikazivanjem veze između jodnog broja (iz GC analize), indeksa refrakcije i potrošnje vodonika, za različite temperature, dobijaju su linearne zavisnosti i izvedu relacije, koje omogućavaju izračunavanje jodnog broja i potrošnje vodonika na osnovu indeksa refrakcije. Dobijene relacije su pokazale visok stepen korelacije;
- Dobijene vrijednosti jodnog broja koriste za izračunavanje stepena konverzije i broja dvostrukih veza, ali i praćenje procesa hidrogenovanja na različitim temperaturama, dok su izvedene relacije omogućile da se dođe do vrijednosti jodnog broja za slučaj analize uticaja brzine miješanja. Takođe, i u ovom slučaju vrijednosti jodnog broja poslužile su za određivanje aktivnosti i konverzije u procesu hidrogenovanja;
- Odredi *cis/trans* selektivnost za slučaj uticaja temperature;
- Korišćenjem postupaka integracije običnih diferencijalnih jednačina primjenom Runge-Kutta algoritma, višestrukim iterativnim postupkom, dobiju vrijednosti 12 konstanti brzina reakcije, koje figurišu u pretpostavljenom kinetičkom modelu, sastavljenom od pet različitih masnih kiselina (C18:2-*cis*, C18:2-*trans*, C18:1-*cis*, C18:1-*trans* i C18:0) i 12 različitih reakcionih puteva;
- Konstante brzine reakcije, koje su dobijene prethodno opisanim postupkom, klasifikuju tako što je svaka dobijena konstanta za svaku temperaturu posebno, dijeljena sa najvećom konstantom iz grupe konstanti za određenu temperaturu. Na taj način, dobijeni su različiti odnosi vrijednosti konstanti brzina, od kojih su u obzir uzeti samo oni koji su imali vrijednosti iznad 1 %, najveće određene konstante.
- Odredi brzina reakcije hidrogenovanja za različite temperature i brzine miješanja, tako što je kreirana relacija u kojoj figuriše pad jodnog broja, masa ulja i potrošnja vodonika potrebna za smanjenje jodnog broja za jedan;
- Dođe do vrijednosti brzina reakcija nastajanja/nestajanja pet pomenutih masnih kiselina, što je omogućilo praćenje brzina u pojedinim segmentima hidrogenovanja i samim tim omogućilo jasnije sagledavanje rezultata koje se odnose na aktivnost i selektivnost;

- Analizom uticaja brzine miješanja dođe do koeficijenta prenosa mase, koji je od velikog značaja za proces hidrogenovanja i u direktnoj vezi je i sa aktivnošću i sa selektivnošću.

Na osnovu svih dobijenih rezultata i na osnovu svih izvršenih proračuna i prikazanih zavisnosti osnovni zaključci koje se mogu izvesti iz ove analize su:

- Komercijalni katalizator PRICAT™ 9910 je pokazao najveću aktivnost na temperaturi hidrogenovanja od 150 °C. Tačnije, na osnovu kriterijuma vremena reakcije potrebnog za dostizanje željenog jodnog broja, koji nam je poslužio za određivanje aktivnosti, utvrđeno je da za hidrogenovanje na 150 °C, potrebno vrijeme za dostizanje optimalnog indeksa refrakcije (koji je prethodno definisan), odnosno jodnog broja je 30 minuta, a pri temperaturi hidrogenovanja od 120 °C, znatno više, 81 minut;
- Porastom temperature hidrogenovanja raste i stepen konverzije masnih kiselina, krećući se od 59 % za najnižu temperaturu, pa do 70 % za najvišu temperaturu hidrogenovanja;
- Zavisnosti između jodnog broja, indeksa refrakcije i potrošnje vodonika pokazale su visok stepen korelacije i pokazale su odlično slaganje sa eksperimentalnim rezultatima dobijenim za slučaj analize uticaja dinamike strujanja;
- Indukcioni period je izraženiji na nižim temperaturama, dok sa povećanjem temperature postaje sve manje primjetan. Na 120 °C iznosio je čak 15 minuta, dok je na 150 °C zanemariv. Kako na temperaturi hidrogenovanja od 120 °C, na samom početku reakcije, katalizatoru nije saopštena dovoljna količina energije, nije došlo do lokalnog paljenja katalizatora, što je i dovelo do pojave indukcionog perioda.
- Tokom procesa hidrogenovanja C18:2-*cis* se kontinuirano troši, kao i C18:2-*trans*. Međutim, C18:2-*trans* u prvoj etapi hidrogenovanja raste i dostiže maksimum, a zatim se troši. Ovaj maksimum raste sa povećanjem temperature i kreće se od 2 % do 5 %;
- Sa padom C18:2-*cis* u prvoj etapi hidrogenovanja rastu i koncentracije C18:1-*cis* i C18:1-*trans* dostižući maksimum, nakon čega počinju da se troše. Što je katalizator aktivniji, vremenska pozicija ovog maksimuma je kraća i kreće se od 15 minuta (za 150 °C) do 50 minuta (za 120 °C). Vrijednosti ovih maksimuma variraju u maloj mjeri i uglavnom se kreću oko vrijednosti od 41 %;
- Koncentracija C18:1-*trans* u poslednjoj etapi hidrogenovanja u svim slučajevima stagnira, a kako temperatura hidrogenovanja raste sadržaj C18:1-*trans* i C18:1-*cis* se približavaju, a na temperaturama 140 °C i 150 °C sadržaj C18:1-*trans* premašuje sadržaj C18:1-*cis*, a razlika iznosi od 3 % za 140 °C do 8 % na 150 °C;
- Brzina trošenja C18:2-*cis* je znatno veća od brzine nastajanja C18:1-*cis* i C18:1-*trans* i C18:2-*trans*. Međutim, povećanjem temperature hidrogenovanja, i brzine nestajanja C18:2-*cis* i nastajanja C18:1-*cis* i C18:1-*trans* rastu. Sa povećanjem temperature ravnoteže se pomjera od C18:1-*cis* se pomjera ka stvaranju C18:1-*trans*.

- Povećanjem temperature *cis*-selektivnost opada, a *trans*-selektivnost raste. Međutim, komercijalni katalizator PRICAT™ 9910 ispoljava veću aktivnost nego selektivnost pri korišćenim procesnim uslovima;
- Povećanjem temperature hidrogenovanja dominantnije u pretpostavljenom reakcionom mehanizmu postaju zastupljene reakcije koje vode ka stvaranju *trans* oblika masnih kiselina, odnosno smanjenjem temperature dominantnije su reakcije stvaranja *cis* izomera. Konstanta brzine reakcije nastanka C18:1-*trans* oblika iz C18:1-*cis* oblika je za 5,3 puta veća na 150 °C u odnosu na 120 °C, a konstanta brzine reakcije nastanka C18:0 iz C18:1-*trans* je za oko 6 puta veća na 150 °C u odnosu na 120 °C;
- Povećanjem temperature brzina reakcije hidrogenovanja raste i veća je 3,4 puta na 150 °C u odnosu na 120 °C. Brzina reakcija nastajanja/nestajanja C18:1-*cis* tokom procesa hidrogenovanja opada, međutim na 120 °C brzina opada skoro linearno, dok za ostale temperature, dostiže ekstremne maksimume, koji dostižu najviše vrijednosti za 150 °C. Brzina nastajanja/nestajanja C18:1-*trans* je skoro jednaka za sve temperature hidrogenovanja, osim na temperaturi od 150 °C, gdje brzina najprije naglo raste dostižući maksimum, na kome je brzina za skoro 3 puta veća nego za slučaj ostalih temperatura;
- Brzina nestajanja C18:2-*cis* opada tokom vremena hidrogenovanja, s tim što brzina nestajanja je veća na višim temperaturama;
- Prema kinetičkim modelima koji su izvedeni, utvrđena je i mogućnost odvijanja reakcije nastajanja C18:2-*trans* iz C18:1-*cis* koja je za skoro 9,5 puta veća na 150 °C nego na 120 °C. Kao i kod C18:1-*trans*, brzina nastajanja/nestajanja C18:2-*trans* je približno jednaka za sve korišćene temperature, izuzev za temperaturu od 150 °C, na kojoj je katalizator najaktivniji i na samom početku brzina nestajanja C18:2-*trans* naglo raste dostižući maksimum, na kome je brzina nestajanja za 6,5 puta veća nego za ostale temperature;
- Pri promeni brzine miješanja vrijeme za dostizanje željene vrijednosti jednog broja se skraćuje sa povećanjem brzine miješanja do 1200 ob·min⁻¹, dok je na 1600 ob·min⁻¹ to vrijeme nešto duže. Stepem konverzije se ne mijenja u velikoj mjeri sa promjenom brzine miješanja;
- U oblasti preko 1200 ob·min⁻¹ doseg reakcije je invarijantan. Zona ispod 1200 ob·min⁻¹ pokazuje da kako brzina miješanja raste, tako raste i koncentracije vodonika, što favorizuje i reakciju hidrogenovanja;
- Povećanjem brzine miješanja, brzina reakcije hidrogenovanja raste. Međutim, pri brzini miješanja od 1600 ob·min⁻¹ brzina je za 1,5 puta veća od brzine hidrogenovanja pri 800 ob·min⁻¹, a za oko 1,5 puta manja u odnosu na brzinu hidrogenovanja na 1200 ob·min⁻¹;
- Koeficijent prenosa mase u tečnoj fazi raste sa povećanjem brzine miješanja. Međutim, koeficijent prenosa mase na 1600 ob·min⁻¹ je veći u odnosu na 800 ob·min⁻¹, ali je manji u odnosu na koeficijent prenosa mase na 1200 ob·min⁻¹;
- Tokom vremena hidrogenovanja za sve brzine miješanja, karakteristično je da koeficijent prenosa mase najprije raste, a potom opada, što se objašnjava promjenom gustine i viskoznosti ulja, odnosno parcijalno hidrogenovanog ulja;

- Sa promjenom temperature, koeficijent prenosa mase raste. Odnosno, tokom hidrogenovanja najprije raste, dostiže maksimum, a potom opada. Međutim na višim temperaturama, koeficijent prenosa mase brzo počinje da opada, dok na 120 °C koeficijent prenosa počinje da opada tek nakon 70 minuta, vrijednost za koju se promijeni je veoma mala i u odnosu na ostale temperature, ne postoje oštri ekstremni maksimumi;

Ovim radom smo jednim dijelom uspjeli da sagledamo na koji način procesni parametri mogu uticati na proces hidrogenovanja suncokretovog ulja, dobijenog od sorti suncokreta uzgajanih u sjevernom dijelu Srbije. Vođeni savremenim istraživanjima, zasnovanim na dobro postavljenim osnovama procesa hidrogenovanja koje datiraju još sa početka XX vijeka, uspjeli smo da dođemo do veoma važnih rezultata koji su doprinijeli i koji bi trebalo da doprinesu poboljšanju ove vrste procesa u industriji, a isto tako smo uspjeli da damo doprinos razvoju ove naučne discipline. Pored toga, ovim istraživanjima se jednim dijelom završava jedna etapa ove oblasti i otvaraju se novi putevi istraživanja, koja će biti bazirana na primjeni stečenih znanja iz oblasti hidrogenovanja. Kada je o hidrogenovanju riječ, jedan dio budućih istraživanja trebalo bi da bude usmjeren ka razvoju novih katalizatora, gdje će biti upotrebljene nove metode sinteze, kao i savremeni materijali. Pored toga, veliku pažnju treba posvetiti razvoju boljih reaktorskih sistema, kako bi se izbjegli svi nedostaci koji se trenutno javljaju u ovom procesu, prvenstveno se misli na postojanje difuzionih ograničenja, koja su veoma izražena u industrijskim reaktorima. Međutim, sva ta istraživanja treba paralelno da prate savremeni koncept života, pri čemu će poštovati najprije zakone prirode, a istovremeno pratiti zahtjeve savremenog čovjeka. Ovde se misli na razvoj novih energenata, očuvanje životne sredine, povećanje energetske efikasnosti i na razvoj i primjenu savremenih tehnologija i savremenih materijala. Bolje rečeno, naš zadatak treba da bude praćenje prirode, jer ona je ta koja, kako *Ralph Waldo Emerson* kaže, treba da nas pouči svom radu, jer ide uvijek najkraćim i najbržim putem.

NOMENKLATURA

a	Gas-tečno međufazna površina
A i A _p	Raspoložive površine za prenos mase (m ²)
A _{Cx}	Količina masne kiseline u jednačinama 4.1 i 4.2 (%)
C _{H2}	Koncentracija vodonika u masi ulja (kmol·m ⁻³)
C ₀	Rastvorljivost gasa u ravnotežnom stanju (kmol·m ⁻³)
C _A	Koncentracija komponente A (kmol·m ⁻³)
C _B	Koncentracija komponente B (kmol·m ⁻³)
d _p	Dijametar čestice (m)
D _{ei}	Efektivni koeficijent difuzije (m ² ·s ⁻¹)
E _a	Energija aktivacije (J·mol ⁻¹)
F _i	Brzina pritanja komponente (kg·h ⁻¹)
IV	Jodni broj (I-iodine V-value) (g I ₂ na 100 g ulja)
k	Konstanta brzine hemijske reakcije (min ⁻¹)
k _L	Konstanta brzine nastajanja oleinske kiseline (min ⁻¹)
k _O	Konstanta brzine nastajanja stearinske kiseline (min ⁻¹)
k _{GA}	Koeficijent prenosa mase u gasnoj fazi (s ⁻¹)
k _{LA}	Koeficijent prenosa mase u tečnoj fazi (s ⁻¹)
K _{eq,A}	Konstanta ravnoteže za komponentu A (m ³ ·kmol)
K _{eq,B}	Konstanta ravnoteže za komponentu B (m ³ ·kmol)
L	konstanta u Langmuir-Hinshelwood-ovom mehanizmu za brzinu reakcije hidrogenovanja
m	konstanta u Langmuir-Hinshelwood-ovom mehanizmu za brzinu reakcije hidrogenovanja koja zavisi od stanja adsorbovanog vodonika, može imati vrijednost 0, 0,5 i 1
M _i	Molekulska masa komponente i (kg·kmol ⁻¹)
N _{gli}	Maseni fluks u gasnoj fazi komponente i
n	konstanta u Langmuir-Hinshelwood-ovom mehanizmu za brzinu reakcije hidrogenovanja koja zavisi od stanja adsorbovanog vodonika, može imati vrijednost 0, 0,5 i 1
n ₅₀ ^d	Indeks refrakcije na 50 °C
p _i	Parcijalni pritisak (Pa)
p _{H2}	Pracijalni pritisak vodonika (Pa)
r	Brzina reakcije hidrogenovanja (mol _{H2} ·min ⁻¹)
R _{trans}	Redukovana trans selektivnost
S ₂₁	Linolna selektivnost
S ₃₂	Linolenska selektivnost
t	Vrijeme (s)
T	Temperatura (K)
X	Konverzija (%)
V _R	Zapremina reaktora (m ³)
W	Brzina prenosa vodonika
ΔH _r	Toplota hemijske reakcije (J·mol ⁻¹)

Grčki simboli

α	Koeficijent u jednačini 5.11
β	Koeficijent u jednačini 5.11
v	Stehiometrijski koeficijent

ρ_L	Gustina tečne faze ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
ρ_S	Gustina katalizatora ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
η_{H_2}	Efektivni faktor
Φ_{H_2}	Thiele-ovom modul
λ	Koeficijent toplotne vodljivosti ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Θ_A	Zauzetost površine komponentom A (%)
Θ_B	Zauzetost površine komponentom B (%)

Skraćenice

L	Linolna kiselina (C18:2)
Ln	Linolenska kiselina (C18:3)
O	Oleinska kiselina (C18:1)
S	Stearinska kiselina (C18:0)
TFA	Trans masne kiseline
MUFA	Mono-nezasićene masne kiseline
SFC	Sadržaj čvrstih masti (<i>solid fat content</i>)
PUFA	Poli-nezasićene masne kiseline
LH	Langmuir-Hinshelwood-ov mehanizam
ER	Eley-Riedel-ov mehanizam
Re	Rejnoldsov broj
Sh	Šervudov broj
Sc	Šmidtov broj

BIOGRAFIJA

Stefan Pavlović je rođen 31.10.1992. godine u Beogradu. Osnovnu školu je završio u semberskom selu



Brodac nadomak Bijeljine, a srednju školu u Bijeljini, gimnaziju Filip Višnjić, opšti smijer. Diplomirao je 2011. godine na Tehnološkom fakultetu, Univerziteta u Istočnom Sarajevu sa prosječnom ocjenom 9,89. Tema diplomskog rada je bila *Modelovanje destilacionih kolona* pod mentorstvom prof. dr Milovana Jotanovića. U radu je izvršeno modelovanje destilacionih kolona za razdvajanje binarnih smjesa, pri čemu su razvijeni određeni programi kojima je omogućeno određivanje ključnih parametara u procesu destilacije. Master studije na istom fakultetu upisao je 2015. godine.

Akadske 2011/2012, 2012/2013, 2013/2014 i 2014/2015 godine proglašavan je za najboljeg studenta na godini. Od 2012. godine, član je Kluba mladih hemičara Srbije i Srpskog hemijskog društva.

2013., 2014. i 2015. godine je učestvovao na Međunarodnom kongresu „Savremeni materijali“ u organizaciji Akademije nauka i umjetnosti Republike Srpske.

2014. godine u junu mjesecu prezentovao je naučni rad na 2. konferenciji mladih hemičara Srbije u organizaciji Srpskog hemijskog društva i Kluba mladih hemičara, koja je održana u Nišu.

Takođe učesnik je i Festivala nauke, koji su 2013. i 2014. godine organizovani u Banja Luci, kao i Evropske noći istraživača, koja je održana 2014. godine u Trebinju i 2015. godine u Bijeljini. 2014. godine učestvovao je

na seminaru i radionici o projektovanju i instalisanju fotonaponskih sistema, „Solarna akademija“, u organizaciji Pokrajinskog sekretarijata za urbanizam i graditeljstvo Vojvodine i OEBS-a, pri čemu je stekao znanja i vještine za osnovne metode i korišćenje alata, mjernih instrumenata i opreme za instalaciju fotonaponskih sistema. 2015. godine učestvovao je na Međunarodnom kongresu „Inženjerstvo, materijali i ekologija u hemijskoj procesnoj industriji“. Od 2013. godine je stipendista Fonda dr Milan Jelić. 2014. godine je obavljao Ferijalnu praksu u Vazduhoplovnom zavodu „Orao“. Tokom boravka u Zavodu uz pomoć mentora obavljao je poslove u postrojenju Galvansko-hemijske zaštite, kao i poslove u laboratorijama za ispitivanje kvaliteta proizvoda i laboratorijama za ispitivanje goriva i maziva. Tokom studija više puta je boravio u Rafineriji ulja u Modriči i Rafineriji nafte u Brodu, gdje je imao priliku da u velikoj mjeri upozna proces proizvodnje, a isto tako i da se upozna sa osnovnim analizama u ispitnim laboratorijama. U periodu od 2012. do 2014. godine bio je u posjetama velikih industrijskih centara istočne i zapadne Evrope (Chemiepark Marl, Njemačka, Vereinigte Fettwarenindustrie GmbH, Wels, Austrija, Volkswagen Yetkili Saticisi Demoto Manisa, Izmir, Turska). Tokom studija na Tehnološkom fakultetu, u dvije akademske godine, na predmetima Fizička hemija 1 i 2 i Organska hemijska tehnologija 1 i 2 bio je demonstrator na laboratorijskim i računskim vježbama.

Dobitnik je plakete Univerziteta u Istočnom Sarajevu za izuzetan uspjeh postignut na Tehnološkom fakultetu.. Trenutno je zaposlen na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Istočnom Sarajevu kao asistent na Katedri za hemijsko procesno inženjerstvo, gdje je angažovan na predmetima Osnove reakcijskog inženjerstva, Mehaničko procesno inženjerstvo, Toplotno i difuziono procesno inženjerstvo, Mjerenje i regulacija procesa i Projektovanje procesa i postrojenja. Saradnik je na nekoliko Naučno-istraživačkih i Razvojnih projekata koje finansira Ministarstvo nauke i tehnologije Republike Srpske. Govori engleski i njemački jezik.

Linked in

<https://www.linkedin.com/in/stefan-pavlovi%C4%87-50235499?trk=hp-identity-name>

AcademLink

<http://www.academlink.com/portfolio/owner/StefanP>

Izabrane publikacije

Publikovani radovi

1. B. Pejović, M. Perušić, V. Mičić, G. Tadić, **S. Pavlović**, *Jedna mogućnost grafičkog predstavljanja energetske veličine realnog gasa za karakterističnu promenu stanja*, Termotehnika, 39 (1-2), (2013), pp. 11-25,
2. B. Pejović, S. Cvetković, A. Todić, B. Ćirković, **S. Pavlović**, *Appendix to rationally designing of machine tools for example of universal lathe*, Tehnika, 70 (2), (2015), pp. 270-280, doi: 10.5937/tehnika1502270P
3. M. Perušić, B. Pejović, S. Smiljanić, D. Kešelj, **S. Pavlović**, *Graphical representation of energy values of ideal gas in characteristic diagrams by using unusual way*, Termotehnika, 41 (1), (2015), pp. 49-62, doi: 10.5937/termoteh1501049P

Saopštenja na međunarodnim i nacionalnim konferencijama

1. I. Ristić, V. Mičić, S. Cakić, R. Radičević, V. Aleksić, A. Miletić, **S. Pavlović**, *Thermo-mechanical properties of rigid polyurethane foams with cement addition*, 24th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Ohrid, (2016), p.287, ISBN: 978-9989-760-13-6
2. M. Jotanović, I. Ristić, V. Mičić, J. S. Budinski, **S. Pavlović**, *Fermentation of lignocellulosic renewable resources and hydrogen production*, 8th International Conferences „Contemporary Materials“, Banja Luka, (2015), pp. 39-63, ISBN: 978-99938-21-80-9
3. **S. Pavlović**, B. Pejović, *The determination of characteristic thermodynamic properties of ideal gas in p-V diagram by using graphical method*, 8th International Conferences „Contemporary Materials“, Banja Luka, (2015), pp. 267-283, ISBN: 978-99938-21-80-9
4. B. Pejović, G. Tadić, M. Perušić, M. Tomić, **S. Pavlović**, M. Radić, *A proposal for solving one mathematical problem in the design of chemical reaction engineering by using graphical method*, 8th International Conferences „Contemporary Materials“, Banja Luka, pp. 283-297, ISBN: 978-99938-21-80-9
5. J. Krope, D. Goričanec, M. Jotanović, V. Mičić, **S. Pavlović**, *Exploitation of low temperature heat sources with using high temperature heat pump*, 8th International Conferences „Contemporary Materials“, Banja Luka, (2015), pp. 329-345, ISBN: 978-99938-21-80-9
6. **S. Pavlović**, *Verifikacija McCabe-Thiele-ove metode i određivanje osnovnih parametara destilacije softverskim paketima matlab i chemcad za razdvajanje smjese n-heptan-n-oktan*, Treća konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, (2015)
7. **S. Pavlović**, *Korišćenje toplote destiler lužine primjenom visokotemperaturne toplotne pumpe*, Prva međunarodna studentska konferencija o zaštiti životne sredine - ISCES, Zagreb, (2015)
8. M. Jotanović, V. Mičić, **S. Pavlović**, A. Gajić, *Supercritical fluids in process related to obtain energy*, 9th International Conferences „Contemporary Materials“, Banja Luka, (2016), p. 28

QR code:

