

**UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET  
KATEDRA ZA METALURŠKO INŽENJERSTVO  
LABORATORIJA ZA EKSTRAKTIVNU METALURGIJU**

**Vesna D. Nikolić, mast. inž.**

**KATALITIČKI MATERIJALI NA BAZI  
SISTEMA Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**doktorska disertacija**

**Beograd, 2015.**

**Mentor:**

---

dr Željko Kamberović, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

**Članovi Komisije:**

---

dr Mirjana Filipović, redovni profesor  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

dr Miroslav Sokić, viši naučni saradnik  
Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu

---

dr Zoran Anđić, viši naučni saradnik  
Univerziteta u Beogradu, Inovacioni centar Hemijskog fakulteta

---

dr Marija Korać, viši naučni saradnik  
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

**Doktorant:**

---

mast. inž. Vesna Nikolić, istraživač saradnik  
Univerziteta u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta

Datum odbrane doktorske disertacije:

---

## **Zahvalnost**

*Ova doktorska disertacija je urađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu u Laboratoriji za ekstraktivnu metalurgiju.*

*Mentoru Prof. dr Željku Kamberoviću i članovima Komisije, Prof. dr Mirjani Filipović, dr Miroslavu Sokiću, dr Zoranu Anđiću i dr Mariji Korać posebno se zahvaljujem na pomoći pri izradi eksperimenata i analizi rezultata.*

*Zahvaljujem se dr Miloradu Zriliću, profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta na velikoj pomoći pri mehaničkim ispitivanjima uzoraka.*

*Karakterizacija uzoraka, pored Katedre za metalurško inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta, urađena je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu uz pomoć dr Miroslava Sokića i Institutu Vinča u Beogradu uz pomoć dr Vesne Maksimović. Kolegama iz pomenutih institucija se zahvaljujem na stručnoj pomoći. Takođe se zahvaljujem na stručnoj pomoći dr Srećku Stopiću iz Instituta za procesnu metalurgiju i recikliranje metala Tehničkog Univerziteta u Ahenu (RWTH Aachen University), Nemačka.*

*Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su urađena uz finansijsku podršku Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta tehnološkog razvoja "Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji" 2011-2015, evidencioni broj 34033.*

## Izvod

U doktorskoj disertaciji su prikazana ispitivanja mogućnosti razvoja postupka sinteze monolitnih katalitičkih materijala na bazi sistema Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uz eliminaciju koraka žarenja. Upotrebna svojstva Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora ispitana su u procesu suvog reformiranja metana. Katalizatori su sintetisani inovativnom metodom koja podrazumeva kombinaciju termohemijskog postupka i korišćenje ultrazvučno generisanih aerosola.

U početnoj fazi rada, izvršena je uporedna analiza kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> vodonikom tokom indukcionog perioda. Utvrđeno je da je energija aktivacije procesa redukcije NiCl<sub>2</sub> (28 kJ/mol) nešto niža u odnosu na energiju aktivacije redukcije NiO (29 KJ/mol), na osnovu čega je zaključeno da se u postupku sinteze katalizatora može koristiti hloridni prekursor za Ni. Korišćenjem hlorida se u postupku proizvodnje katalizatora eliminiše korak žarenja, što doprinosi pojednostavljenju postupka i uštedama energije.

U daljem toku istraživanja, dokazano je da se modifikovanjem dodacima 0,1 % Pd, 1,0 % Cu i 1,0 % Fe (mas. %) postiže povećanje stepena redukcije NiCl<sub>2</sub> vodonikom na niskim temperaturama (533-653 K). Dodatkom Pd se postiže najizraženiji efekat usled razdvajanja vodonika na atome: za 24 minuta se na 653 K redukuje 58,2 mas.% NiCl<sub>2</sub>. Ova vrednost je mnogo veća u odnosu na stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> bez dodataka u istim uslovima (5,0 mas.%).

Sinteza katalizatora se odvija kroz tri osnovne faze. U prvoj fazi vrši se priprema monolitnih keramičkih pena na bazi korunda ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) metodom replikacije polimerne mreže/modela. Keramičke pene predstavljaju nosač odnosno osnovu za katalitički aktivne čestice. Druga i treća faza podrazumevaju nanošenje katalitički aktivnog sloja na keramičke pene i redukciju vodonikom, respektivno. Predstavljena metoda sinteze katalizatora je razvijena u cilju dobijanja katalizatora poboljšanih svojstava, uz pojednostavljenja i ušteda energije u odnosu na konvencionalne metode.

U toku rada, izvršena je optimizacija relevantnih parametara svake faze procesa sinteze katalizatora.

Tokom sinteze pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, izvršena je karakterizacija sledećih materijala: prahova za pripremu vodenih suspenzija keramike (SEM), keramičkih suspenzija (viskoznost, specifična težina), polimernih modela i zelenih tela (stereo mikroskopija, kvantifikacija vizuelnih informacija) i sinterovanih pena (stepen linearnog skupljanja, zapreminski udeo poroznosti, SEM, ispitivanje mehaničkih svojstava). Tokom sinteze i ispitivanja upotrebnih svojstava katalizatora, izvršena je karakterizacija međuproizvoda i krajnjih proizvoda različitim instrumentalnim metodama (SEM, XRD, stepen redukcije vodonikom, koncentracija CO i H<sub>2</sub> u procesu suvog reformiranja metana).

Dokazano je da se temperatura sinterovanja pena na bazi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  uspešno može sniziti na 1673 K dodatkom vatrostalne gline. Pri tome se vreme sinterovanja skraćuje na 1 h. Glina ima funkciju topitelja i na taj način snižava temperaturu sinterovanja  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Na osnovu analiza mikrostrukture, utvrđeno je da se dodatkom gline sprečava formiranje šupljina u granama sinterovanih pena, što za posledicu ima poboljšana mehanička svojstva ovih materijala. Izborom modela od poliestra poroznosti 10 PPI (pora po linearnom inču) sprečava se nastajanje toksičnih produkata pri sinterovanju, a kod sinterovanih pena se postiže vrednost pritisne čvrstoće od 6,2 MPa.

Sledeća faza rada je obuhvatila sintezu Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatora bez dodataka i Ni-M/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatora sa dodatim modifikatorima aktivnosti M = Pd, Cu i Fe. Katalitički aktivan sloj nanet je na pene na bazi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  impregnacijom pena ultrazvučno generisanim aerosolima rastvorenih hlorida metala. Prvo su sintetisani katalizatori sa 20 mas.% Ni u odnosu na pene. Sadržaj dodataka je, u odnosu na Ni, bio sledeći (mas. %): 0,1% Pd, 1,0 % Cu i 1,0 % Fe. Izvršene su dve zasebne procedure impregnacije. U prvoj proceduri, radi dobijanja oksidnih prekursora za aktivne materije, pene su predgrejane i impregnirane na 773 K, a zatim osušene 1 h na 773 K. Drugom procedurom su dobijeni hloridni prekursori za aktivne materije, pri čemu su pene predgrejane i impregnirane na 473 K, a zatim osušene 1 h na ovoj temperaturi. Niskotemperaturna redukcija uzoraka vršena je u struji vodonika na 533 i 633 K 1,5 h. Ispitivanja mikrostrukture su obuhvatila SEM analizu površine uzoraka bez dodataka pre i posle redukcije. Analizom mikrostrukture utvrđeno je da su nakon žarenja, kojim se dobijaju oksidi, na površini pene dobijeni neravnomerno raspoređeni suđerasti aglomerati, koji su bili prisutni i posle redukcije na 633 K. Za razliku od toga, sušenjem je formiran sloj hlorida koji u je potpunosti prekrrio površinu pene. Redukcijom hlorida na 633 K postignuta je potpuna prekrivenost pene relativno glatkim slojem metala. Ispitivanjem faznog sastava redukovanih Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatora, utvrđeno je prisustvo metalnog oblika Ni,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  i mulita. Ni u jednom uzorku nije otkrivena nepoželjna i teško reducibilna faza  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Kod Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  i Ni-M/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  uzoraka, stepen redukcije hloridnih prekursora je bio znatno viši u odnosu na oksidne na obe ispitivane temperature. Najizraženiji uticaj na stepen redukcije svih uzoraka je postignut dodatkom Pd. Bez dodataka, stepeni redukcije oksida i hlorida podržanih na penama iznosili su 12,8 i 23,7 mas. %, respektivno, na 533 K. Sa dodatkom od samo 0,1 mas.% Pd, u istim uslovima je redukovano 20,0 % oksidnih i 98,2 % hloridnih prekursora. Iako je kod svih uzoraka stepen redukcije bio viši na 633 K nego na 533 K, uz dodatak Pd je proces redukcije hlorida bio skoro završen na obe temperature. SEM analizom Ni-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatora redukovanog na 533 K utvrđeno je da se po celoj površini pene formira relativno gladak Ni-Pd sloj. Na osnovu dobijenih rezultata je zaključeno da se korišćenjem hlorida i dodatkom Pd postiže eliminacija koraka žarenja, uz skoro potpunu redukciju vodonikom na veoma niskoj temperaturi (533 K). U daljem radu su sintetisani Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  i Ni-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizatori sa

5 mas. % Ni, pri čemu su korišćeni samo hloridni prekursori za metale. Sadržaj Pd kod modifikovanog uzorka bio je 0,1 mas. %. Kod Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka je uočen značajan porast stepena redukcije sa smanjenjem sadržaja Ni (60,2 % na 533 K i 67,7 % na 633 K, mas. %). Vrednosti stepena redukcije Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka bile su bliske na obe temperature (99,4 % na 533 K i 99,7 % na 633 K, mas. %) i postignuti su slični rezultati kao kod uzoraka sa višim sadržajem metala. SEM analizom je utvrđeno da se kod uzorka sa 5 mas. % Ni nakon redukcije formiraju izolovane submikronske čestice metala na površini pene. Zbog minimalnih razlika u stepenu redukcije Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka, zaključeno je da je za ispitivanje upotrebnih svojstava povoljnije koristiti katalizator sa većim sadržajem aktivnih materija (20 mas. % Ni i 0,1 mas. % Pd).

U dodatnom eksperimentu, Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator dobijen korišćenjem optimalnog sistema (20 % Ni, 0,1 % Pd, redukcija hlorida na 533 K) ispitan je u procesu suvog reformiranja metana. Uzorak je pokazao dobru selektivnost za glavne produkte reakcije (CO i H<sub>2</sub>). Na temperaturi procesa od 1023 K, prosečne vrednosti stepena formiranja CO i H<sub>2</sub> bile su 30,3 i 29,5 zap. %, respektivno. Takođe, na 1023 K je dobijen povoljan molski odnos H<sub>2</sub>/CO, čija je približna vrednost bila 1,0. Na osnovu stepena formiranja H<sub>2</sub> i CO, zaključeno je da je katalitička aktivnost uzorka bila visoka. Pored toga, ovaj katalizator je pokazao dobru stabilnost posle 3 h upotrebe.

Ova doktorska disertacija je urađena u okviru realizacije projekta tehnološkog razvoja koje je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije evidencioni broj 34033 "Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji" (2011-2015).

**Ključne reči:** katalitički materijali, nikl, paladijum, korund, monolitne keramičke pene, modifikacija dodacima, ultrazvučno generisan aerosol, suvo reformiranje metana

**Naučna oblast:**

Metalurško inženjerstvo

## Abstract

This PhD thesis presents investigations on possibilities of development of synthesis method for monolithic catalytic materials based on Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, where the calcination step is eliminated. Catalytic properties of Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were investigated in the process of dry methane reforming. The catalysts were synthesized by an innovative method that included a combination of thermochemical process and ultrasonically generated aerosols utilization.

In the initial phase of research, the comparative kinetic analysis of the NiO and NiCl<sub>2</sub> reduction by hydrogen during an induction period was conducted. Obtained results show that activation energy of NiCl<sub>2</sub> reduction process (28 kJ/mol) was slightly lower in comparison with activation energy of NiO reduction (29 KJ/mol). On the basis of those results, it was concluded that the chloride precursor for Ni can be used in the catalyst synthesis process. By using chlorides, calcination step can be eliminated during the process of catalysts production, which contributes to the process simplification and energy savings.

In the further course of this research, it was proven that modification with additives 0.1 % Pd, 1.0 % Cu and 1.0 % Fe (wt. %) results in increased NiCl<sub>2</sub> reduction degree in hydrogen atmosphere at low temperatures (533-653 K). The addition of Pd exhibits the most pronounced effect due to the splitting of molecular hydrogen to atoms: 58.2 wt. % of NiCl<sub>2</sub> is reduced for 24 minutes at 653 K. The resulting value is considerably higher than the reduction degree of NiCl<sub>2</sub> without additives under the same conditions (5.0 wt. %).

Synthesis of the catalysts is carried out in three basic stages. In the first stage, monolithic ceramic foams based on alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are prepared by using a polymer network/model replication. Obtained ceramic foams serve as the carriers i.e. bases for the catalytically active particles. The second and third stage involve deposition of catalytically active layer to the ceramic foams and the hydrogen reduction, respectively. Presented method of catalyst synthesis was developed in order to obtain catalysts with enhanced properties and achieve simplification and energy savings, compared to conventional methods.

During the research, optimization of relevant parameters of each phase of the catalyst synthesis process was carried out.

In the presented research, optimal process parameters of each synthesis process stage were determined. During production of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based foams, characterization of the following materials was carried out: powders for the preparation of aqueous ceramic suspensions (SEM), ceramic suspensions (viscosity, specific mass), polymer models and green bodies (stereo microscopy, quantification of visual information) and sintered foams (linear shrinkage degree, volume porosity, SEM, mechanical properties). In the catalyst synthesis process and

investigation of catalytic properties, characterization of intermediate and final products was conducted by using different instrumental methods (SEM, XRD, reduction degree in hydrogen atmosphere, CO and H<sub>2</sub> concentration during the dry methane reforming).

It was proven that sintering temperature of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based foams can successfully be reduced to 1673 K, which is achieved by refractory clay addition. The presence of clay reduces time of the sintering to 1 h. The clay serves as a flux and thus lowers the sintering temperature of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On the basis of microstructure analysis, it was concluded that the clay addition prevents the formation of voids in struts of the sintered foams, which results in improved mechanical properties of these materials. Selection of polyester model with 10 PPI porosity (pores per linear inch) prevents the formation of toxic products in the sintering step and sintered foams reach a compressive strength value of 6.2 MPa.

The next phase of work included the synthesis of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts without additives and Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with added modifiers M = Pd, Cu and Fe. The catalytically active layer was deposited to the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based foams by impregnation of the foams with ultrasonically generated aerosols of dissolved metal chlorides. First, the catalysts with 20 wt. % Ni loading were prepared. With respect to Ni, loading of the additives was the following (wt. %): 0.1 % Pd, 1.0 % Cu and 1.0 % Fe. Two separate impregnation procedures were conducted. During the first procedure, in order to obtain oxide precursors for the active substances, the foams were preheated and impregnated at 773 K, and then dried for 1 h at 773 K. In the second procedure, chloride precursors for the active substances were obtained: the foams were preheated and impregnated at 473 K and then dried for 1 h at this temperature. Low temperature reduction was carried out in hydrogen flow at 533 and 633 K for 1.5 h. Microstructure examinations included SEM analysis of surface of samples without additives before and after the reduction. Microstructure analysis shown that, after the calcination, which was performed in order to form oxide precursors, unevenly distributed sponge-like agglomerates were obtained on the foam surface and agglomerates were present even after the reduction at 633 K. Different than that, the drying enabled formation of chloride layer that completely covered the foam surface. Reduction of chloride at 633 K resulted in complete coverage of the foam with relatively smooth metal coating. Phase composition analysis of reduced Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts shown that metallic Ni,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and mullite were present. Undesirable and hardly reducible NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase was not detected in any of the samples. Considering Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples, reduction degree of chloride precursors was considerably higher compared to oxides at both of the investigated temperatures. Addition of Pd had the most pronounced effect on reduction degree of all the samples. Without additives, reduction degrees of oxides and chlorides supported on the foams were 12.8 and 23.7 wt. %, respectively, at 533 K. With the addition of only 0.1 wt. % of Pd, 20.0 % of oxide and 98.2 % of chloride precursors were reduced under the same conditions. Although all the samples reached higher reduction degree at



633 K than at 533 K, with added Pd, the chloride reduction was nearly completed at both temperatures. SEM analysis of Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst after the reduction at 533 K showed that relatively smooth Ni-Pd coating was formed over the whole foam surface. On the basis of these results, it was concluded that the using of chlorides and Pd additive enables elimination of the calcination step, with almost complete reduction by hydrogen at very low temperature (533 K). In the further course of research, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with 5 wt. % of Ni were synthesized, by using only chloride precursors for metals. Modified sample had Pd loading of 0.1 wt. %. For Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples, a significant increase in reduction degree was noted when Ni loading was lower (60.2 % at 533 K and 67.7 % at 633 K, by wt. %). For Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples, reduction degree values were close at both temperatures (99.4 % at 533 K and 99.7 % at 633 K, by wt. %) and similar results were obtained as for the samples with higher metal content. After SEM analysis, it was concluded that after the reduction of the sample with 5 wt. % Ni loading, isolated submicron-sized metal particles were formed on the foam surface. Due to the minimal differences in reduction degrees of Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples, it was concluded that the catalyst with higher content of active substances is more favorable for utility properties testing (20 wt. % Ni and 0.1 wt. % Pd).

In an additional experiment, Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst obtained by using optimal system (20 % of Ni, 0,1 % of Pd, reduction of chlorides at 533 K) was tested in the dry reforming of methane. The sample had good selectivity for the main reaction products (CO and H<sub>2</sub>). At the process temperature of 1023 K, the average value of CO and H<sub>2</sub> yield was 30.3 and 29.5 vol. %, respectively. Additionally, favorable H<sub>2</sub>/CO molar ratio was obtained at 1023 K and the approximate value was 1.0. On the basis of H<sub>2</sub> and CO yield, it was concluded that the catalytic activity of the sample was high. Furthermore, this catalyst exhibited good stability after 3 h of testing.

This PhD thesis is part of the technological development project funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia, No. 34033 "Innovative synergy of by-products, waste minimization and clean technologies in metallurgy" (2011-2015).

**Keywords:** catalytic materials, nickel, palladium, alumina, monolith ceramic foams, modification with additives, ultrasonically generated aerosol, dry methane reforming

## Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teorijski deo</b> .....	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Pregled literaturnih rezultata</b> .....	<b>13</b>
3.1	Primeri katalizatora u heterogenoj katalizi .....	13
3.2	Primena Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizatora .....	16
3.3	Deaktivacija katalizatora .....	17
3.4	Sinteza katalizatora na bazi nikla .....	21
3.5	Osobine i upotrebna svojstva katalizatora sintetisanih konvencionalnim metodama .....	24
3.5.1	<i>Metod impregnacije</i> .....	24
3.5.2	<i>Metod taloženja</i> .....	29
3.5.3	<i>Metod kotaloženja</i> .....	30
3.5.4	<i>Sol-gel metod</i> .....	34
3.5.5	<i>Mehaničko legiranje</i> .....	35
3.6	Osobine i upotrebna svojstva katalizatora sintetisanih nekonvencionalnim metodama .....	37
3.6.1	<i>Sinteza katalizatora uz pomoć ultrazvučno generisanih aerosola</i> .....	37
3.7	Sinteza monolitnih keramičkih pena kao primarnih nosača katalitički aktivnih materija .....	40
<b>4</b>	<b>Eksperimentalni deo</b> .....	<b>42</b>
4.1	Cilj eksperimentalnog rada.....	43
4.2	Materijali i hemikalije .....	45
4.3	Metode karakterizacije .....	47
4.4	Opis aparature.....	51
4.5	Kinetika redukcije NiO i NiCl <sub>2</sub> vodonikom .....	58
4.6	Ispitivanje uticaja dodataka Pd, Cu i Fe na stepen redukcije NiCl <sub>2</sub> .....	61
4.7	Optimizacija procesa sinteze monolitnih pena na bazi $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
4.8	Sinteza katalizatora podržanih na monolitnim penama na bazi $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	71
4.9	Ispitivanje upotrebni svojstava katalizatora – suvo reformiranje CH <sub>4</sub> .....	78
<b>5</b>	<b>Analiza rezultata i diskusija</b> .....	<b>82</b>
<b>6</b>	<b>Zaključak</b> .....	<b>94</b>
<b>7</b>	<b>Literatura</b> .....	<b>99</b>

## **1 Uvod**

Usled sve većeg iscrpljivanja rezervi fosilnih goriva, zahtevi održivog razvoja vode ka pronalazanju i korišćenju obnovljivih izvora energije. Gorive ćelije, kao izvori električne energije, privukle su veliku pažnju zbog svoje visoke efikasnosti [1, 2]. Izuzetno važan deo gorivih ćelja predstavljaju kompozitni katalitički materijali [3, 4]. Jedan od visokoefikasnih izvora energije je sintezni gas – mešavina H<sub>2</sub> i CO. On se može proizvesti korišćenjem gasova koji izazivaju efekat staklene bašte, procesom katalitičkog reformiranja CH<sub>4</sub> pomoću CO<sub>2</sub> (proces suvog reformiranja metana) [1, 5-7]. Vodonik, osim što je čist izvor energije, predstavlja i važnu sirovinu u hemijskoj industriji. Glavni procesi proizvodnje H<sub>2</sub> u poslednjih 15 godina su katalitičko reformiranje CH<sub>4</sub>, lakih ugljovodnika i nafte pomoću vodene pare, delimična oksidacija teških ugljovodnika i gasifikacija uglja [8]. Biodizel i vodonik su goriva koja se mogu dobiti iz obnovljivih resursa. Sporedni produkt iz proizvodnje biodizela je glicerol, iz koga se, takođe, katalitički može dobiti H<sub>2</sub> [9, 10].

U procesima katalitičkog reformiranja ugljovodnika obično se koriste katalizatori na bazi sistema metal/keramika, a jedan od najzastupljenijih sistema je Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kod katalizatora metali predstavljaju katalitički aktivne komponente, a keramika je nosač, odnosno osnova za aktivne komponente. Katalizatori se najčešće proizvode konvencionalnim termohemijskim metodama kao što su impregnacija, taloženje, kotaloženje i dr. Osnovne operacije u tehnološkom postupku sinteze katalizatora su [2-5]:

- dobijanje početnih prekursorskih mešavina: u ovom koraku, kod impregnacije se formiraju soni prekursori za aktivne materije na nosaču potapanjem nosača u rastvor soli metala; kod taloženja se dobijaju hidroksidni prekursori za aktivne materije potapanjem nosača u rastvor soli metala, uz dodavanje sredstva za taloženje (neutralizaciju); kod metode kotaloženja, u mešani rastvor soli metala se dodaje sredstvo za taloženje (neutralizaciju) i dobija se mešavina hidroksidnih prekursora za aktivne komponente i nosač;
- sušenje početnih prekursorskih mešavina: u cilju odstranjivanja tečne faze, vrši se uparavanje ili filtracija taloga, a zatim sušenje u sušnici;
- oksidaciono žarenje: u ovom procesnom koraku, osušeni početni prekursori se žare u atmosferi vazduha radi formiranja mešanih prahova oksida metala, odnosno dobija se mešavina keramičkog nosača i oksidnih prekursora za katalitički aktivne komponente;
- aktivacija katalizatora: katalizator se prevodi u aktivan oblik redukcijom u atmosferi vodonika, pri čemu keramički nosač ostaje u oksidnom obliku, dok se oksid aktivne komponente prevodi u metalni oblik.

Katalitička aktivnost, stabilnost strukture i otpornost na deaktivaciju usled deponovanja naslaga, zavise od veličine čestica aktivne materije, specifične površine i disperzije čestica aktivne materije. U procesu sinteze, povoljno je dobiti što bolje dispergovane sitne čestice aktivne materije, koje ne aglomerišu. Nosač aktivnih materija mora da ima dobru provodljivost mase i temperature da bi se omogućio bolji kontakt sa reaktantima, kao i da bi se sprečilo pregrevanje katalizatora na pojedinim mestima, odnosno formiranje takozvanih vrelih tačaka. Zbog toga, veliku pažnju u savremenim naučnim istraživanjima privlače katalizatori podržani na monolitnim keramičkim penama [11-16]. Jedna od najzastupljenijih metoda sinteze keramičkih pena je replikacija polimera. Ona podrazumeva prevlačenje polimerne mreže/modela, tj. polimerne pene suspenzijom praha keramike, ceđenje viška materijala, sušenje i sinterovanje [15, 16].

Pored konvencionalnih termohemijskih metoda, za sintezu katalizatora se koriste i nekonvencionalni postupci u kojima se primenjuje ultrazvučno raspršivanje rastvora soli metala. Ovi postupci su privukli veliku pažnju u svetskim naučnim istraživanjima zbog jednostavnosti i pouzdanosti. Njima se postiže precizna kontrola stehiometrije i dobijanje izuzetno finih čestica katalizatora. Katalizatori sintetisani metodama u kojima je primenjeno ultrazvučno raspršivanje pokazuju izuzetno dobru aktivnost i stabilnost u procesima reformiranja ugljovodonika, što donosi značajnu prednost u njihovoj praktičnoj primeni, npr: poboljšanje energetske efikasnosti procesa reformiranja usled snižavanja radne temperature, lako postizanje toplotne izolacije procesa ako se radi na niskim temperaturama ili visoka efikasnost na uobičajenim radnim temperaturama i minimizacija utroška katalizatora i njegove cene [17]. Osim katalizatora, pirolizom i direktnom redukcijom ultrazvučno raspršenih rastvora soli metala mogu se dobiti fine nanostrukturne čestice metala, bez potrebe za korakom žarenja [18].

Kako bi se zadovoljila potreba za dugoročnom aktivnošću i stabilnošću katalizatora u radnim uslovima, uobičajeno je da se aktivna materija i/ili osnova modifikuje dodacima. Poznato je da dodatak plemenitih metala, npr. Pd i Pt, znatno poboljšava aktivnost i stabilnost Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora, pri čemu oni zadržavaju početnu aktivnost i stabilnost pri dužem vremenu upotrebe [19, 20]. Ovi ciljevi se takođe mogu postići i modifikacijom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnove dodatkom oksida, kao što su ZrO<sub>2</sub> ili CeO<sub>2</sub> [21-25]. Poznato je i da Ni/ZrO<sub>2</sub> katalizatori poseduju dobru aktivnost i mogućnost regeneracije [26].

U okviru ove disertacije izvršena su ispitivanja mogućnosti razvoja procesa sinteze monolitnih katalizatora na bazi Ni, podržanih na keramičkim penama na bazi korunda ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ciljevi istraživanja su bili: razvoj procesa sinteze katalizatora poboljšanih svojstava, optimizacija relevantnih parametara, kao i pojednostavljenja i uštede energije u svakoj fazi procesa sinteze katalizatora. Za nanošenje metala na pene korišćena je inovativna metoda impregnacije ultrazvučno generisanim aerosolima rastvora soli metala.

Sastavni deo proizvodnje katalizatora je sinteza metala iz prekursora, najčešće oksidnih, koji se dobijaju žarenjem početnih prekursora. U cilju izbora prekursora za Ni, prvo je analizirana kinetika redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> vodonikom tokom indukcionog perioda, a eksperimentalni rezultati su obrađeni primenom kinetičkih modela koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju [27]. Utvrđeno je da, u slučaju korišćenja hloridnog prekursora, postoji mogućnost eliminacije koraka žarenja u toku postupka sinteze katalizatora. Zatim je ispitan uticaj dodataka Pd, Cu i Fe na stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> vodonikom na niskim temperaturama procesa. Cilj je bio ispitivanje mogućnosti značajnog sniženja temperature redukcije prekursora za katalitički aktivne materije. Ni, Pd, Cu i Fe se mogu selektivno dobiti hidrometalurškim tretmanom elektronskog otpada, čime se postiže profitabilno pretvaranje otpadnih materijala u resurse.

U okviru istraživanja obuhvaćenih u ovoj disertaciji, takođe je optimizovan tehnološki postupak sinteze monolitnih pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. U ovoj fazi je izvršena karakterizacija početnih materijala, međuproizvoda i krajnjeg proizvoda (sinterovanih pena). Pene su sintetisane metodom replikacije polimera, pri čemu je postupak sinteze skraćen. Dodatak vatrostalne gline imao je funkciju vezivnog sredstva i topitelja.

Dalji tok istraživanja obuhvatio je sintezu i karakterizaciju Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora (M = Pd, Cu i Fe), kao i karakterizaciju međuproizvoda. Za impregnaciju pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> korišćeni su ultrazvučno raspšeni vodeni rastvori hlorida. Izvršene su dve zasebne procedure impregnacije (na 773 K i 473 K), nakon čega je usledilo žarenje na 773 K odnosno sušenje na 473 K. Cilj je bio dobijanje dve vrste prekursora za katalitički aktivan sloj na površini pena: oksidnih (na 773 K) i hloridnih (na 473 K). Katalizatori su redukovani u struji vodonika na veoma niskim temperaturama (533 i 633 K). Utvrđeno je da se korak žarenja uspešno može izbeći i da se, uz dodatak Pd, može koristiti niža temperatura redukcije. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, izvršena je optimizacija i predložena tehnološka šema postupka sinteze Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora.

Završna faza rada obuhvatila je dodatni eksperiment u cilju ispitivanja mogućnosti primene Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora u procesu suvog reformiranja metana. U procesu reformiranja, merenje koncentracije glavnih proizvoda reakcije (CO i H<sub>2</sub>) vršeno je na tri radne temperature (873, 973 i 1023 K), pri čemu su temperature menjane tokom procesa. Ukupno vreme procesa je bilo 3 h, bez zamene katalizatora u reaktoru.

## 2 Teorijski deo

Kataliza se bazira na tome da na brzinu određenih hemijskih reakcija utiče prisustvo određenih supstanci – katalizatora, koji se u reakciji ne menjaju. Katalizatori mogu da povećaju stepen reakcije (pozitivni katalizatori), da ga smanje (negativni katalizatori) ili da vode odvijanje reakcije u posebnom smeru. Stepenn reakcije se odnosi na *aktivnost* katalizatora, dok se vođenje reakcije u određenom smeru odnosi na njegovu *selektivnost*. U homogenoj katalizi su reaktanti i katalizator u istom agregatnom stanju, dok su u heterogenoj u različitom. Kod katalitičkih procesa koji se bave preradom gasnih faza uglavnom se koriste katalizatori u čvrstom stanju, tako da su procesi dobijanja sinteznog gasa ili vodonika reformiranjem ugljovodonika u domenu heterogene katalize. Upotrebom katalizatora smanjuje se energija aktivacije, odn. energetska barijera preko koje reaktanti moraju preći kako bi formirali proizvod reakcije. Na taj način se ubrzava hemijska reakcija, bez uticaja na njenu konstantu ravnoteže. Aktivnost katalizatora je objašnjena pretpostavkom da se molekuli reaktanata u neposrednoj blizini površine katalizatora podstiču da stvaraju intermedijere, modifikuju se ili energetske aktiviraju. Prema jednoj od teorija, intermedijeri se formiraju zbog asocijacije molekula reaktanta sa katalitički aktivnom materijom. Druga teorija pretpostavlja da se u atmosferi blizu površine katalizatora molekuli reaktanata izlažu uticaju površinskih sila. Prema trećoj teoriji, na površini katalizatora se formira aktivni kompleks, tj. slobodan radikal. On se vraća nazad u glavnu struju gasa, izazivajući lančanu reakciju sa neizreagovanim molekulima, dok na kraju ne dođe do neutralizacije u reakciji terminacije. Za heterogenu katalizu je od presudnog značaja kontakt katalizatora i reaktanta na granici faza. Zbog toga katalizator mora biti izrađen od materijala visoke specifične površine, koji obezbeđuje nesmetan kontakt sa reaktantima. Prisustvo površine katalizatora u blizini molekula reaktanata pospešuje reakciju, tako da se reakcija u poroznim zrnima katalizatora odvija na svim međufaznim površinama gas-čvrsto. Ove sisteme je najprihvatljivije predstaviti modelom prema kome se reakcija odvija po celoj zapremini zrna katalizatora [28, 29].

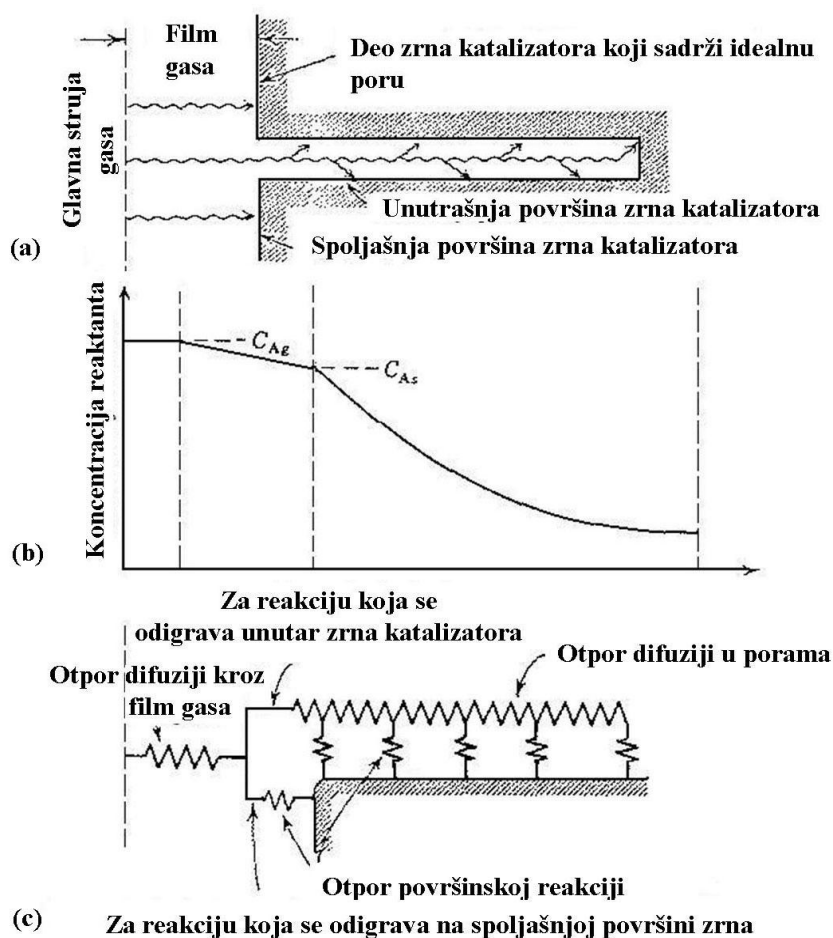
Osnovne faze katalitičkih reakcija pri heterogenoj katalizi su [28, 29]:

- difuzija reaktanata iz glavnog toka gasa kroz granični sloj do površine katalizatora;
- difuzija polaznog materijala do pore katalizatora;
- adsorpcija reaktanata na unutrašnju površinu pora;
- hemijska reakcija na površini katalizatora;
- desorpcija produkata sa površine katalizatora;
- difuzija produkata iz pora;
- difuzija produkata od katalizatora do graničnog sloja u gasnu fazu.

Na brzinu katalitičkih reakcija utiče više vrsta otpora koji se javljaju u različitim stadijumima procesa. Kod slobodne čestice poroznog katalizatora postoje sledeći otpori [29]:

- otpor filma gasa difuziji reaktanata – reaktanti difunduju prema spoljašnjoj površini katalizatora iz glavnog toka gasa;
- otpor difuziji reaktanata unutar pora – reaktanti prolaze kroz pore ka unutrašnjosti zrna; veći deo reakcije se odvija u unutrašnjosti čestice, a unutrašnja površina je daleko veća od spoljašnje;
- otpor površinskoj reakciji – molekuli reaktanata se vezuju za površinu katalizatora, reaguju i formiraju proizvode; proizvodi zatim prelaze u fluid unutar pora;
- otpor difuziji proizvoda reakcije unutar pora – proizvodi difunduju ka izlazu iz čestice;
- otpor filma gasa difuziji proizvoda reakcije – sa izlaza iz pore katalizatora proizvod odlazi nazad u glavni tok gasa;
- otpor prenosu toplote – zrno katalizatora ne ostaje uvek izotermno, već se hladi ili greje, što ispoljava značajan uticaj na brzinu procesa; to se događa kada su reakcije brze i praćene otpuštanjem ili apsorpcijom velikih količina toplote, a prenos toplote iz ili u reakcionu zonu je nedovoljno brz.

Često je otpor unutar pora i otpor filma gasa difuziji proizvoda reakcije dovoljno zanemariti ili ih uključiti u prva dva stadijuma. Na *slici 1* prikazan je model koji opisuje idealnu poru katalizatora sa svojim otporima.



Slika 1. Model kvazihomogene reakcije za porozne katalizatore: (a) skica pore katalizatora, (b) koncentracija reaktanta u blizini pore, (c) analogna električna šema pore [29]

Na slici 1 prikazana je promena koncentracije reaktanta u zavisnosti od udaljenosti površine katalizatora i stepena prodiranja u poru, gde su  $C_{Ag}$  i  $C_{As}$  koncentracija reagensa A u gasovitom i u čvrstom stanju, respektivno. Sa analogne električne šeme pore može se zaključiti da otpori imaju složenu vezu: otpori filma gasa i površinske reakcije deluju u nizu, tako da se mogu posmatrati odvojeno. Međutim, otpor difuziji reaktanta kroz poru je u složenoj vezi sa druga dva otpora i ne može se nezavisno razmatrati. Kao što je poznato, brzinu procesa određuje njegov najspori stadijum i on predstavlja ograničavajući stadijum. Ograničavajući stadijum može biti brzina reakcije (kinetička oblast), brzina difuzije (difuziona oblast) ili su brzine jednake (prelazna oblast). **Otpor filma gasa upravlja brzinom procesa** kada je on mnogo veći od svih ostalih otpora. Tada je brzina procesa ograničena kretanjem reaktanta ka spoljašnjoj površini katalizatora i predstavljena je izrazom:



$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_A}{dt} = k_g (C_{Ag} - C_{Ae}), \quad (1)$$

gde su:  $k_g$  – koeficijent prenosa mase između gasa i čvrste čestice,  $S_{ex}$  – spoljašnja površina,  $C_{Ag}$  – koncentracija reaktanta A u struji gasa i  $C_{Ae}$  – ravnotežna koncentracija reaktanta A na površini zrna. Na visokim temperaturama najveća verovatnoća je da otpor filma gasa upravlja brzinom procesa. Ukoliko **otpor površinskoj reakciji upravlja brzinom procesa**, onda svi izrazi za brzinu procesa imaju sledeći oblik, koji je istovremeno i oblik izraza za brzinu površinskih reakcija:

$$\text{brzina površinske reakcije} = \frac{(\text{kinetički član}) \times (\text{pogonska sila})}{(\text{otpor})} \quad (2)$$

Zbog velikog značaja katalitičkih reakcija u industriji, bile su neophodne teorije iz kojih bi se izvele kinetičke jednačine. Jedna od njih je *teorija aktivnih centara*, prema kojoj se reakcija odvija na površini katalizatora, na tzv. aktivnim centrima. Oblast katalize još uvek nije u dovoljnoj meri istražena i skoro je nemoguće sa sigurnošću odrediti koji je od mehanizama tačan. Za potrebe projektovanja, podaci o brzini procesa mogu se na zadovoljavajući način predstaviti izrazom za brzinu povratne ili nepovratne reakcije prvog reda:

$$-r_A = kC_A \quad (3) \quad \text{ili} \quad -r_A = k(C_A - C_{Ae}) \quad (4),$$

izrazom za brzinu nepovratne reakcije n-tog reda:

$$-r_A = kC_A^n, \quad (5)$$

ili pojednostavljenim izrazima koji proističu iz teorije aktivnih centara:

$$-r_A = \frac{kC_A}{1 + k_1C_A} \quad (6) \quad \text{ili} \quad -r_A = \frac{k(C_A - C_{Ae})}{1 + k_1C_A} \quad (7) \text{ i}$$

$$-r_A = \frac{kC_A}{(1 + k_1C_A)^2} \quad (8) \quad \text{ili} \quad -r_A = \frac{k(C_A - C_{Ae})}{(1 + k_1C_A)^2} \quad (9),$$

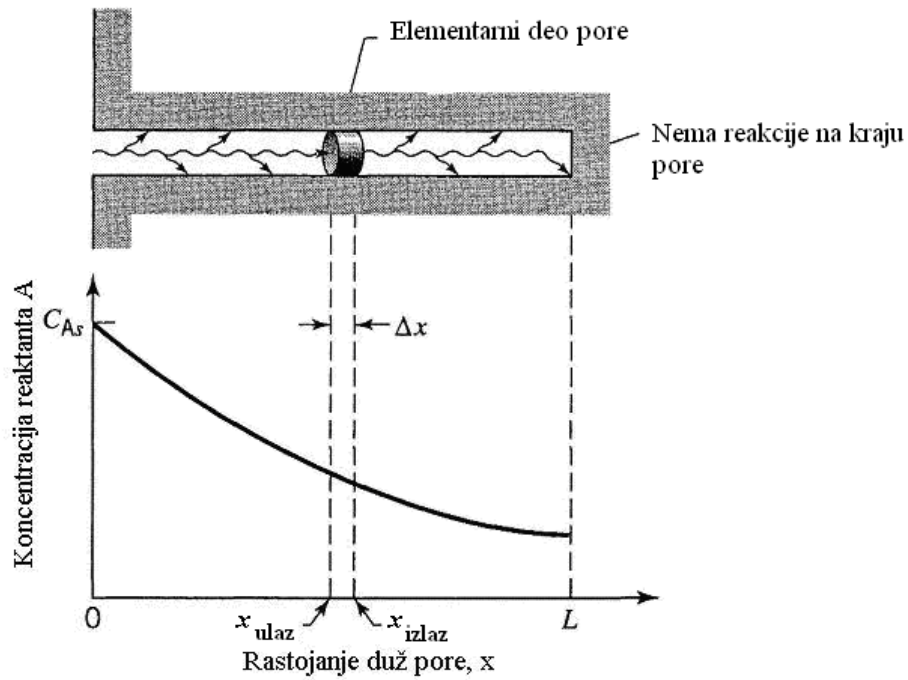
kao i drugim sličnim jednačinama za slučajeve kada u procesu učestvuju više reaktanata. U prethodnim jednačinama oznake predstavljaju sledeće:  $r$  – brzina procesa,  $k$  – konstanta brzine procesa,  $C_A$  – koncentracija reaktanta A i  $C_{Ae}$  – ravnotežna koncentracija reaktanta A.

Teorijom aktivnih centara može se predvideti odvijanje procesa pri promenama njegovih parametara. Kod *adsorpcije* se sa porastom pritiska povećava količina adsorbovane materije. Ukoliko on upravlja brzinom procesa, povećanje koncentracije reaktanata će izazvati povećanje brzine procesa. Ako brzinu procesa ograničava *stadijum desorpcije*, povećanje koncentracije reaktanata neće imati uticaja na desorpciju, a samim tim ni na povećanje brzine procesa. Ukoliko brzinom procesa upravlja *stadijum hemijske reakcije*, tada postoji više mogućnosti. Ako se reaktant A razlaže na jednom aktivnom centru, a površina katalizatora je zasićena tim reaktantom, tada povećanje koncentracije neće ubrzati proces. U slučaju da se reakcija  $A + B \rightarrow \text{produkt}$  odvija na dva aktivna centra, pri čemu je molekul A vezan za jedan aktivni centar i reaguje sa molekulom B vezanim za drugi aktivni centar, a reaktant A je u višku, brzina procesa zavisi od koncentracije reaktanta B na površini katalizatora. Povećanje koncentracije reaktanta B ili sniženje koncentracije reaktanta A omogućiće dospevanje većeg broja molekula B na površinu katalizatora, što će imati za posledicu povećanje brzine reakcije. Dalje povećanje koncentracije reaktanta A dovelo bi do toga da ovi molekuli zauzmu površinu katalizatora i istisnu molekule reaktanta B, što bi izazvalo smanjenje brzine procesa. Za niske radne pritiske u procesu, sve brzine mogu se aproksimirati brzinom procesa prvog reda. Uopšteno, kada pri veoma niskim pritiscima *adsorpcija* upravlja brzinom hemijske reakcije, odvija se proces prvog reda. Sa porastom pritiska površina katalizatora postaje sve zasićenija reaktantom. Ukoliko reaktanti ne reaguju dovoljnom brzinom, brzina procesa je limitirana stadijumom hemijske reakcije, što izaziva stagnaciju ili opadanje brzine. Međutim, ako reaktanti brzo reaguju, ali se proizvodi sporo desorbuju, onda *stadijum desorpcije* postaje ograničavajući, izazivajući stagnaciju procesa. Ako **otpor difuziji kroz pore upravlja brzinom procesa**, kod slučaja slobodne cilindrične pore u kojoj se na unutrašnjim zidovima odigrava reakcija prvog reda i u koju difunduje reaktant A, imamo:

$$A \rightarrow \text{produkt} \quad (10) \quad \text{i} \quad -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k_s C_A \quad (11)$$

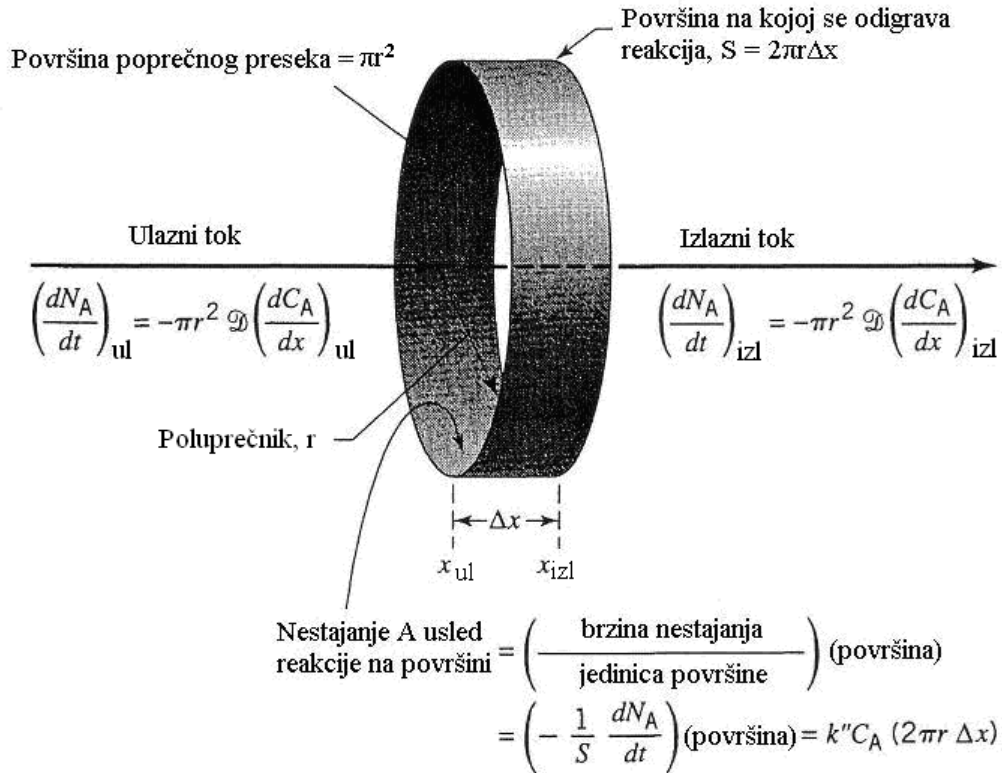
gde je  $S$  površina na kojoj se odigrava reakcija.

Proizvod, takođe, izlazi iz pore difuzijom. Na *slici 2* ilustrovana je cilindrična pora katalizatora i njen elementarni deo.



Slika 2. Šematski prikaz cilindrične pore katalizatora i raspodele koncentracije reaktanta A duž pore [29]

Na slici 3 prikazan je protok materije kroz bilo koji deo pore:



Slika 3. Postavljanje materijalnog bilansa za elementarni deo pore katalizatora [29]

Pri stacionarnim uslovima, materijalni bilans reaktanta A za elementarni deo pore postavlja se na sledeći način:

$$\text{izlaz} - \text{ulaz} + \text{nestajanje usled reakcije} = 0,$$

odn. matematički:

$$-\pi r^2 D \left( \frac{dC_A}{dx} \right)_{\text{izlaz}} + \pi r^2 D \left( \frac{dC_A}{dx} \right)_{\text{ulaz}} + k_S C_A (2\pi r \Delta x) = 0 \quad (12)$$

gde su:  $\pi r^2$  – površina poprečnog preseka,  $S = 2\pi r \Delta x$  – površina na kojoj se odvija reakcija,  $C_A$  – koncentracija reaktanta A,  $D$  – koeficijent difuzije i  $k_S$  – konstanta brzine hemijske reakcije.

Sređivanjem ove jednačine i nalaženjem granične vrednosti, kada  $\Delta x$  teži nuli, dobija se:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{2k_S}{D \cdot r} C_A = 0 \quad (13)$$

Može se primetiti da je brzina hemijske reakcije prvog reda funkcija jedinične površine pore katalizatora, tako da konstanta brzine  $k_S$  ima dimenziju dužine po vremenu. Međuzavisnost odgovarajućih konstanti brzina data je izrazom:

$$kV = k_m W = k_S S \quad (14)$$

gde su:  $k$  - 1/h,  $V$ - zapremina, m<sup>3</sup>,  $k_m$  - m<sup>3</sup>/h kg,  $m$  - masa katalizatora, kg,  $k_S$  - m/h,  $S$  površina katalizatora, m<sup>2</sup>.

Prema tome, kod cilindrične pore katalizatora imamo:

$$k = k_S \left( \frac{\text{pov.}}{\text{zap.}} \right) = k_S \left( \frac{2\pi r L}{\pi r^2 L} \right) = \frac{2k_S}{r}. \quad (15)$$

Izražena u zapreminskim jedinicama, jednačina 15 ima sledeći oblik:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k}{D} C_A = 0, \quad (16)$$

gde je opšte rešenje ove diferencijalne jednačine drugog reda:

$$C_A = M_1 e^{mx} + M_2 e^{-mx}, \quad (17)$$

gde su  $M_1$  i  $M_2$  su konstante, a

$$m = \sqrt{\frac{k}{D}} = \sqrt{\frac{2k_s}{D \cdot r}}. \quad (18)$$

Opšte rešenje svedeno na posmatrani sistem dobija se određivanjem konstanti  $M_1$  i  $M_2$ , uz definisanje graničnih uslova, odn. karakterističnih osobina odabranog modela. Ukoliko se uzme u obzir i uticaj **toplotnih efekata u toku procesa** (tj. toplota koja je oslobođena ili apsorbovana pri veoma brzim reakcijama ponekad ne može dovoljno brzo da se odvede, kako bi zrno katalizatora i fluid bili na približno istoj temperaturi), u tom slučaju razmatraju se dve vrste toplotnih pojava:

- temperaturni gradijent u zrnu katalizatora i
- temperaturni gradijent kroz film fluida u okolini zrna katalizatora.

Kod egzotermnih reakcija, zbog oslobođene toplote zrno katalizatora ima višu temperaturu od okolnog fluida. U ovom slučaju je brzina reakcije veća nego kada je zrno katalizatora približno iste temperature kao okolni fluid. Ako se posmatraju endotermne reakcije, situacija je suprotna. Na osnovu navedenog, može se izvesti izuzetno važan zaključak: ukoliko kod egzotermnih reakcija neizotermni uslovi ne izazivaju termički šok, sinterovanje katalitički aktivnih materija ili pad selektivnosti katalizatora, tada je povoljno podržati ove uslove. Za razliku od toga, kod endotermnih reakcija je neophodno izbeći neizotermne uslove. Prater [29] je za sve oblike zrna katalizatora i kinetičkih izraza pronašao izraz za temperaturni gradijent unutar zrna. On je pokazao da raspodela temperature i koncentracije imaju isti oblik, pri čemu u svakoj tački katalizatora važi sledeće:

$$-k_{ef} \frac{dT}{dx} = D_e \frac{dC_A}{dx} (-\Delta H_r), \quad (19)$$

gde je  $k_{ef}$  efektivna toplotna provodljivost unutar zrna katalizatora. Za zrno u celini važi sledeći izraz:

$$\Delta T_{zrna} = (T_{centar} - T_S) = \frac{D_e (C_{AS} - C_{A,centar}) (-\Delta H_r)}{k_{ef}}. \quad (20)$$

Pri odvijanju egzotermnih reakcija javlja se niz pojava:

- Ako se reakcija odvija izuzetno sporo, po celoj zapremini zrna je koncentracija ravnomerna. Stvorena toplota se dovoljno brzo odvodi i zrno ostaje na temperaturi fluida.
- Pri porastu brzine reakcije, prvi uzrok neravnomernosti koncentracije postaje otpor pora. Raspodela temperature ostaje približno ravnomerna.

- Kada su brzine reakcije još veće, čestice katalizatora još uvek imaju ravnomernu raspodelu temperature, ali postaju mnogo toplije od okolnog fluida. Javlja se izraženiji uticaj difuzije u porama, tako da se reakcija većim delom odvija u tankom sloju uz površinu zrna katalizatora. U ovom slučaju, brzina oslobađanja toplote je veća od brzine njenog odvođenja, što izaziva dalji porast temperature.
- Pri izuzetno brzim reakcijama, zrno katalizatora se zagreva do te mere da reaktanti počinju da reaguju čim dođu u kontakt sa spoljašnjom površinom zrna. Ovde dovod reaktanata postaje najsporiji stadijum, pa posledično, brzinom procesa upravlja prenos mase kroz film fluida.

Pri izotermnim uslovima, otpor filma fluida, otpor pora i otpor reakcije prvog reda mogu se objediniti, pošto su svi navedeni otpori linearni. Prenos mase kroz film gasa, dat je izrazom:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_A}{dt} = k_g (C_{Ag} - C_{AS}), \quad (21)$$

a za difuziju i reakciju u unutrašnjosti zrna katalizatora važi sledeći izraz:

$$-\frac{1}{V_p} \frac{dN_A}{dt} = k C_{AS} \varepsilon. \quad (22)$$

Kada se izrazi 21 i 22 spoje i eliminiše nepoznata koncentracija na površini ( $C_{AS}$ ), dobija se sledeći izraz za brzinu procesa:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{S_{ex}/k\varepsilon V_p + 1/k_g} C_{Ag} \quad (23)$$

ili

$$-\frac{1}{V_p} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{1/k\varepsilon + V_p/k_g S_{ex}} C_{Ag}. \quad (24)$$

Za sferne čestice poluprečnika R, izraz 24 se svodi na oblik:

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{3/k\varepsilon R + 1/k_g} C_{Ag} \quad (25)$$

ili

$$-\frac{1}{V_p} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{1/k\varepsilon + R/3k_g} C_{Ag}. \quad (26)$$

U izrazima 21-26,  $k$  predstavlja konstantu brzine reakcije prvog reda definisane po jedinici zapremine zrna,  $k_g$  je koeficijent prenosa mase definisan po jedinici spoljašnje površine zrna katalizatora, a  $\varepsilon$  predstavlja faktor efektivnosti reakcije [29].

### 3 Pregled literaturnih rezultata

#### 3.1 Primeri katalizatora u heterogenoj katalizi

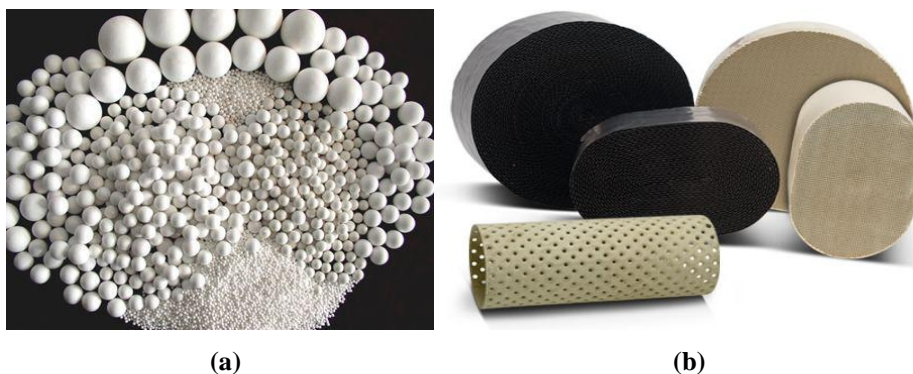
Heterogena kataliza primenjuje se u proizvodnji preko 60 % svih hemikalija i u oko 90 % svih hemijskih procesa širom sveta. Katalizatori se najviše koriste u četiri glavna sektora: rafinaciji, proizvodnji hemikalija, polimerizaciji i kontroli emisije iz izduvnih gasova. Većina industrijskih katalizatora sastoji se od aktivne komponente u obliku nanočestica dispergovanih u osnovi visoke specifične površine. Na primer, za procese prečišćavanja gasova, aktivne komponente su najčešće metali ili njihova jedinjenja. Kao nosači aktivnih materija obično se koriste: keramika (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a posebno  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, kordijerit, mulit i dr.), boksit, aktivni ugalj i metalne žice. Uobičajeno je da katalizator, osim osnovne, može da ima i dodatne aktivne komponente, tj. modifikatore, koji mu znatno poboljšavaju aktivnost, selektivnost i stabilnost. Za uništavanje isparljivih organskih jedinjenja i mirisa katalitičkom oksidacijom koriste se katalizatori na bazi Pt, legura Pt, Cu<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, CuO, CoO, MnO i Ni [30-32]. Neki karakteristični primeri metala koji se primenjuju u heterogenoj katalizi gas-čvrsto dati su u tabeli 1.

Tabela 1. Katalizatori na bazi prelaznih metala i njihova primena u industriji [33]

Element	Katalitičke reakcije
<b>Grupa IB</b>	
Bakar	Vodo-gasna izmena: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Srebro	Oksidacija etilena, sinteza HCN iz NH <sub>3</sub> i CH <sub>4</sub>
Zlato	Dekompozicija HI i oksidacija SO <sub>2</sub>
Napomena	Bakar, koji se lako oksidiše ili halogenizuje, ograničen je na primenu u katalizi reakcija u kojima je nizak potencijal kiseonika, kao u mešavinama CO/CO <sub>2</sub> sa viškom CO
<b>Grupa VIII</b>	
Nikl	Reformiranje etanola vodenom parom: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$
Železo	Sinteza NH <sub>3</sub> iz njegovih elemenata: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$
Železo ili kobalt	Hidrogenacija CO i CO <sub>2</sub> za formiranje ugljovodonika ( <i>Fischer-Tropsch sinteza</i> )
Napomena	Ovi elementi se mogu koristiti samo pri niskim potencijalima kiseonika
Paladijum	Oksidacija ugljovodonika
Platina	Oksidacija ugljovodonika, CO, NH <sub>3</sub> i azotnih oksida
Napomena	Ovi metali se mogu koristiti pri visokim potencijalima kiseonika, ali je korišćenje platine na povišenim temperaturama i pri visokim potencijalima kiseonika ograničeno formiranjem gasnog PtO <sub>2</sub>

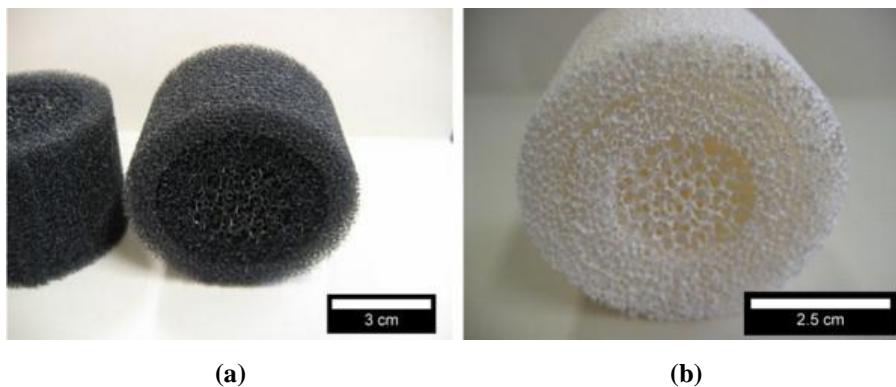
Za uobičajen proces katalitičke prerade gasa koristi se reaktor sa katalizatorima u obliku peleta, sfera ili granula, složenih u jedan ili višestruki nepokretni ležaj. Takođe, katalizator može biti u obliku monolita nalik saću ojačanog okvirom [28].

Monolitne pene otvorene poroznosti, kao primarni nosači katalitički aktivnih materija, imaju niz prednosti u odnosu na druge osnove. Proizvode se od metala ili keramike [34, 35]. Zahvaljujući kombinaciji visoke poroznosti i specifične površine, umanjenog pada pritiska pri protoku fluida i dobre provodljivosti mase i toplote, monolitne pene su posebno pogodne za primenu u oblastima filtracije i heterogene katalize [20, 36, 37]. U procesima koji zahtevaju rigorozne radne uslove, kao što su povišene temperature i pritisci, koriste se keramičke pene. Najčešće se sintetišu metodom replikacije polimera, pri čemu se dobija pozitivna keramička replika polimerne mreže/modela. Izuzetno pogodan keramički materijal je korund ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), koji poseduje dobra mehanička svojstva, postojanost u uslovima reformiranja ugljovodonika vodenom parom (2.8–3.2 MPa, 873–1173 K) i pogodnu cenu [34]. Pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se uspešno primenjuju i u procesima filtracije istopljenog aluminijuma i njegovih legura [38, 39]. U naučnim istraživanjima novijeg datuma, primeri porasta interesovanja za katalizatore podržane na keramičkim penama su: Pt na kordijeritnoj peni prevučenoj zeolitom [40], Rh na peni od  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prevučenoj  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [41] i dr. Izgled nekih nosača katalitički aktivnih materija i katalizatora prikazan je na slikama 4 – 6.

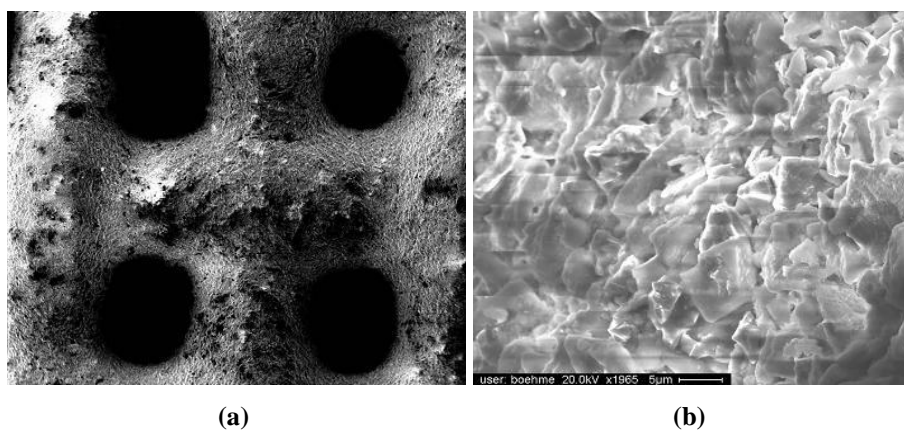


**Slika 4. (a) Nosač za katalizatore u obliku keramičkih kuglica na bazi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub>, od 16 do 99 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [42], (b) monolitni metalni i keramički katalizatori [ 43]**





Slika 5. (a) Model od poliuretanske pene za proizvodnju keramičkih pena, (b) monolitna pena od α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dobijena replikacijom poliuretanskog modela [34]



Slika 6. Katalizator na bazi Pt, podržan na monolitnom nosaču od nerđajućeg čelika prevučenog keramikom, uvećanje: (a) 100 puta, (b) 2000 puta [44]

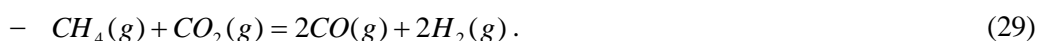
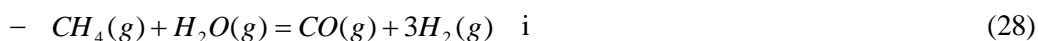
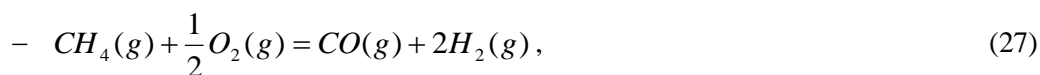
Uopšteno, osobine koje katalizatori u industrijskoj primenu moraju da poseduju su [45-47]:

- zadovoljavajuća *aktivnost* da bi se realizovala odgovarajuća konverzija ulazne gasne mešavine;
- *selektivnost*, koja je jedna od najvažnijih osobina katalizatora i koja u velikoj meri minimizuje stvaranje sporednih produkata reakcije (npr. mešavine ugljovodonika, kao kod krekovanja, gde često dolazi do nekontrolisane konverzije u veliki broj različitih proizvoda reakcije);
- *termička stabilnost*, odnosno zadržavanje prvobitnih svojstava (aktivnosti, selektivnosti) tokom reakcije; na povišenim temperaturama često dolazi do opadanja katalitičke aktivnosti tokom vremena, usled *Ostwald ripening* procesa: sa povećanjem temperature dolazi do migracije atoma katalitički aktivnih čestica od manjih ka većim česticama; ovakvo narušavanje prvobitne mikrostrukture dovodi do pada aktivnosti, pošto se i ukupna katalitički aktivna površina smanjuje; taj problem se rešava izborom odgovarajuće osnove, sa kojom će odabrani katalitički aktivan materijal imati dovoljno jaku vezu da se spreči migracija čestica;

- otpornost na hemijske agense, kao na primer na otrove katalizatora ili na taloženje naslaga tokom hemijske reakcije, što dovodi do deaktivacije katalizatora ili smanjenja selektivnosti;
- mogućnost regeneracije – kada dođe do pada aktivnosti i selektivnosti ispod kritičnog nivoa usled taloženja sporednih produkata na površini katalizatora, treba da postoji odgovarajući tretman kojim se deo prvobitnih svojstava katalizatora može vratiti; takođe treba da bude moguća česta regeneracija katalizatora bez njegovog oštećenja.

### 3.2 Primena Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora

Katalizatori na bazi Ni nalaze široku primenu u industrijskim procesima heterogene katalize. Sintezni gas – mešavina H<sub>2</sub> i CO, ima veliki potencijal da bude primenjen kao izvor energije u raznim oblastima, npr. gorivo za čvrste oksidne gorive ćelije i motore. Trenutno su istrživanja vezana za njegovu proizvodnju usmerena na reformiranje prirodnog gasa. Međutim, prirodni gas predstavlja neobnovljiv izvor energije. Zbog toga je neophodno u što kraćem roku istražiti alternativna rešenja za mogućnosti dobijanja sinteznog gasa [48]. Katalitička konverzija CH<sub>4</sub> u sintezni gas vrši se parcijalnom oksidacijom, reformiranjem vodenom parom ili suvim reformiranjem (pomoću CO<sub>2</sub>), prema sledećim reakcijama [1]:



Bio-etanol, koji se dobija iz biomase, predstavlja obnovljivu, čistu i sa aspekta razvoja tehnologije atraktivnu sirovinu za dobijanje vodonika. U ove svrhe koriste se katalizatori na bazi plemenitih metala (Rh, Ru, Pt, Pd itd.), kao i katalizatori na bazi prelaznih metala (najčešće Ni i Co) [49]. Katalizatori na bazi Ni koriste se i za suvo reformiranje CH<sub>4</sub>, pri čemu se iz dva gasa koji najviše doprinose efektu staklene bašte (CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub>) dobija koristan produkt – sintezni gas [50, 51].

Uopšteno, za sve reakcije reformiranja ugljovodonika, najviše se ispituju katalizatori na bazi Ni i Co zbog visoke katalitičke aktivnosti. Pored toga, katalizatori na bazi Ni imaju i dobru stabilnost. Za reformiranje ugljovodonika koriste se i katalizatori na bazi plemenitih metala, koji imaju izuzetnu aktivnost, ali su zbog cene nepodesni za industrijsku upotrebu. Katalizatori na bazi Ni i keramike, posebno Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pokazali su se kao visoko aktivni materijali za gorive ćelije, u kojima se CH<sub>4</sub> može direktno elektro-katalitički oksidisati na anodi. Kako je CH<sub>4</sub>

glavna komponenta prirodnog gasa i biogasa, gorive ćelije mogu koristiti ova goriva kao pogonsko sredstvo [1]. Stoga je veliki broj današnjih istraživanja usmeren na Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore. [16, 48, 49, 52, 53]. Katalizatori Cu-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imaju potencijal i u reformiranju metoksi-metana (dimetil-etra) vodenom parom [54], a koriste se i za dobijanje ugljeničnih nanocevčica CVD postupkom (skraćenica engleskog naziva Chemical Vapour Deposition) odn. hemijskim deponovanjem iz parne faze [55, 56]. Za krekovanje katrana vodenom parom, u velikoj meri se proučavaju Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori. Produkti sagorevanja i prerade fosilnih goriva danas predstavljaju glavni problem zagađenja i degradacije životne sredine. Na primer, sporedni produkt iz industrije čelika je gas iz visokih peći nastao sagorevanjem koksa, koji se sastoji od 55 zap. % H<sub>2</sub>, 25 zap. % CH<sub>4</sub> i manjih količina CO, N<sub>2</sub> itd. Sa druge strane, ovaj gas je potencijalni resurs za proizvodnju vodonika po relativno niskim cenama, ali njegova temperatura, od 1073 do 1123 K, mora se spustiti radi uklanjanja katrana. Prevođenje teških ugljovodonika u lake gasove za gorivo katalitičkim putem bi bilo daleko povoljnije sa aspekta smanjenja zagađenja i energetski efikasnije nego separacija [57, 58].

### **3.3 Deaktivacija katalizatora**

Deaktivacija katalizatora predstavlja gubitak katalitičke aktivnosti i/ili selektivnosti tokom vremena i ona je neizbežan proces prilikom njihove primene. Vreme deaktivacije katalizatora varira u veoma širokom opsegu – u slučaju krekovanja u pitanju može biti svega nekoliko sekundi, a kod proizvodnje amonijaka 5 do 10 godina. Deaktivacija se posebno javlja pri prekoračenju optimalnih uslova procesa. Na primer, kod reformiranja CH<sub>4</sub> ili nafte vodenom parom, strogo se vodi računa o izbegavanju rada reaktora na prekomerno visokim temperaturama ili odnosa vodene pare prema ugljovodoniku ispod kritičnog nivoa. U nekim procesima deaktivacija može biti izbegnuta, odložena ili čak **obrnuta**, tako da pitanja rešavanja problema deaktivacije katalizatora predstavljaju veliki izazov za naučne grupe u toj oblasti. Mehanizmi deaktivacije katalizatora sa kratkim opisom dati su u *tabeli 2* [59].

Tabela 2. Mehanizmi deaktivacije katalizatora [59]

Mehanizam	Tip	Kratak opis
Trovanje	Hemijsko	Jaka hemisorpcija materija na aktivna područja, koja blokira mesta za katalitičku reakciju
Promena	Mehaničko	Fizička desorpcija materija iz fluidne faze na površini i u porama katalizatora
Termalna degradacija	Termalno	Temperaturno uzrokovan gubitak katalitički aktivne površine, površine osnove i reakcija između aktivne faze i osnove
Formiranje pare	Hemijsko	Formiranje isparljivog jedinjenja reakcijom gasa i aktivne faze
Reakcije para-čvrsto i čvrsto-čvrsto	Hemijsko	Formiranje neaktivne faze zbog reakcije fluida, osnove ili materije za poboljšavanje svojstava sa katalitički aktivnom fazom
Habanje/drobljenje	Mehaničko	Gubitak katalitičke materije usled abrazije Gubitak unutrašnje površine usled mehaničkog loma čestica katalizatora

Do opadanja aktivnosti katalizatora, u širem smislu, može doći na četiri načina [29]. Prvo, iz reaktanata može nastati sporedni proizvod koji se taloži na površini katalizatora i deaktivira ga, što se naziva *deaktivacija sporednim proizvodom*. Ukoliko se proizvod reakcije razlaže ili dalje reaguje dajući materiju koja se taloži na površini, reč je o *uzastopnoj deaktivaciji*. Ako je deaktivacija izazvana nečistoćama u ulaznoj struji, ovo opadanje aktivnosti naziva se *uporedna deaktivacija*. Četvrti način deaktivacije, *nezavisna deaktivacija*, odnosi se na proces strukturne modifikacije ili sinterovanja katalitički aktivnog sloja zbog izlaganja ekstremnim radnim uslovima. Ovaj tip opadanja aktivnosti zavisi od vremenskog perioda izlaganja katalizatora visokoj temperaturi i nezavisan je od materija iz struje reaktanata. Difuzija kroz pore znatno utiče na opadanje aktivnosti zrna katalizatora. Pri deaktivaciji sporednim proizvodom, reaktant je ili ravnomerno raspoređen u zrnu ili se nalazi u blizini spoljašnje površine, tako da se i deaktivišuća materija taloži na sličan način – ravnomerno kada otpor pora ne postoji, odnosno na spoljašnjoj površini u slučaju velikog otpora pora. U ekstremnom slučaju izuzetno velikog otpora difuziji, deaktivira se tanak sloj na spoljašnjoj površini. Njegova debljina se vremenom povećava, a granica se pomera ka unutrašnjosti zrna. Opisani model deaktivacije naziva se *model ljuske*. U slučaju velikog otpora pora i uzastopne deaktivacije, trovanje može poteći iz unutrašnjosti zrna katalizatora i širiti se ka spoljašnjosti, pošto je koncentracija proizvoda reakcije, a posledično i deaktivišuće materije, veća u unutrašnjosti zrna. Kod uporedne deaktivacije, nezavisno od koncentracija reaktanata i proizvoda reakcije, mesto taloženja deaktivišuće materije određeno je brzinom interakcije između deaktivišuće materije iz ulazne struje fluida i površine zrna. Ako je konstanta brzine mala, prodiranje deaktivišuće materija u zrno je ravnomerno. Svi elementi površine katalizatora bivaju deaktivirani na isti način. Pri

velikoj konstanti brzine, deaktivacija se događa na spoljašnjoj površini zrna, čim deaktivišuća materija dospe do nje. I neizotremni uslovi unutar zrna mogu izazvati neravnomernu deaktivaciju. To je posebno izraženo ukoliko je deaktivacija izazvana modifikacijom površine zrna zbog uticaja visokih temperatura. Postoje dve vrste „napada“ na aktivne centre: *homogeni* i *preferencijalni*. Kod homogenog, deaktivišuća materija ravnomerno napada aktivne centre, odnosno svi centri su napadnuti bez razlike (i aktivniji i manje aktivni). U slučaju preferencijalnog napada, prvo su napadnuti aktivniji centri. Homogeni napad je svojstven za fizičko deponovanje materija na površinu katalizatora, kao što je taloženje naslaga. U slučaju hemisorpcije manjih količina otrova, javlja se preferencijalni napad na aktivne centre. Aktivnost zrna katalizatora u bilo kom trenutku određuje se prema izrazu:

$$a = \frac{-r'_A}{-r'_{A0}}, \quad (30)$$

gde su:  $a$  - aktivnost zrna katalizatora,  $-r'_A$  - brzina reakcije reaktanta A na zrnu,  $-r'_{A0}$  - brzina reakcije reaktanta A na svežem zrnu.

Kod reakcije  $n$ -tog reda, Arenijusovog oblika zavisnosti konstante brzine od temperature i izotermnih uslova u zrnu, izraz za brzinu reakcije reaktanta A na zrnu je:

$$-r'_A = k \cdot C_A^n \cdot a = k_0 e^{-E/RT} \cdot C_A^n \cdot a. \quad (31)$$

Brzina deaktivacije, koja je u opštem slučaju funkcija koncentracije komponente  $i$  u gasu, izražava se na sledeći način:

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot C_i^{n'} \cdot a^d = k_{d0} e^{-E_d/RT} \cdot C_i^{n'} \cdot a^d. \quad (32)$$

EkspONENT  $d$  predstavlja red deaktivacije,  $n'$  je mera zavisnosti od koncentracije, a  $E_d$  je energija aktivacije koja određuje temperaturnu zavisnost procesa deaktivacije. Kod zanemarljivog otpora difuziji, za porozna zrna katalizatora,  $k$  je stvarna konstanta brzine reakcije, a  $n$  stvarni red glavne reakcije. Za različite mehanizme pada aktivnosti katalizatora, postoje različiti oblici prethodnih izraza, koji su primenjivi u velikom broju procesa u praksi:

$$\text{deaktivacija sporednim proizvodom: } -r'_A = k \cdot C_A^n \cdot a \quad \text{i} \quad -\frac{da}{dt} = k_d \cdot C_A^{n'} \cdot a^d \quad (33)$$

$$\text{uzastopna deaktivacija: } -r'_A = k \cdot C_A^n \cdot a \quad \text{i} \quad -\frac{da}{dt} = k_d \cdot C_R^{n'} \cdot a^d \quad (34)$$

$$\text{uporedna deaktivacija: } -r'_A = k \cdot C_A^n \cdot a \quad \text{i} \quad -\frac{da}{dt} = k_d \cdot C_P^{n'} \cdot a^d \quad (35)$$

$$\text{nezavisna deaktivacija: } -r'_A = k \cdot C_A^n \cdot a \quad \text{i} \quad -\frac{da}{dt} = k_d \cdot a^d. \quad (36)$$

Kod primene katalizatora za reformiranje ugljovodonika, jedan od glavnih problema predstavlja deaktivacija usled taloženja ugljenika. Deaktivacija može biti, kako direktna, tako i indirektna. Direktna deaktivacija predstavlja blokiranje aktivnih materija na katalizatoru zbog enkapsuliranja ugljenikom, što onemogućava dalje odvijanje katalitičkih reakcija. Osim toga, nataloženi ugljenik indirektno dovodi do deaktivacije katalizatora tako što formira vlakna. Posle izvesnog vremena dolazi do zagušenja ležaja sa katalizatorom i blokade celokupnog procesa. U sistemu suvog reformiranja CH<sub>4</sub>, ona može poticati od bilo koje od sledećih hemijskih reakcija [60, 61]:



Katalizatori na bazi Ni bivaju brzo deaktivisani taloženjem ugljenika na aktivnim centrima. Zato je neophodno poboljšati aktivnost i selektivnost ovih katalizatora, kako bi se umanjilo ili sprečilo taloženje ugljenika i postigla *stabilnost*, odn. njihovo funkcionisanje pri dužem vremenu upotebe. Ovi ciljevi se postižu korišćenjem različitih osnova, metoda pripreme i dodacima modifikatora aktivnosti kao što su alkalni ili plemeniti metali. Poznato je da dodatak Pd ili Pt sprečava deaktivaciju i poboljšava stabilnost Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora. Aktivnost i selektivnost katalizatora mogu drastično opasti usled neravnomerne raspodele aktivnih materija [19, 20]. Poboljšanje stabilnosti katalizatora na bazi Ni postže se i modifikovanjem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnove aditivima kao što su ZrO<sub>2</sub> i/ili CeO<sub>2</sub> [62-65]. Dodavanjem ZrO<sub>2</sub> i CeO<sub>2</sub> u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnovu, formira se mešavina oksida Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> po površini osnove. Ovi katalizatori su pokazali izuzetnu aktivnost u svim reakcijama reformiranja CH<sub>4</sub> u širokom opsegu temperatura (723-973 K) i imali su znatno poboljšanu stabilnost usled sprečavanja taloženja ugljenika i deaktivacije prilikom sinterovanja aktivne materije [50, 66]. Određene naučne grupe su utvrdile da je, radi sprečavanja deaktivacije katalizatora na bazi Ni usled taloženja naslaga i sinterovanja, neophodno da čestice budu manje od 10 nm, dobro dispergovane, kao i da se poveća baznost

osnove modifikovanjem baznim oksidima [21-25]. Modifikovanjem osnove se, takođe, sprečava pojava nepoželjne i teško reducibilne faze NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ova faza nastaje tokom sinteze katalizatora u fazi žarenja, a posebno kod katalizatora dobijenih metodom impregnacije. Pojava NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> može biti uzrok deaktivacije, usled umanjene količine aktivne materije raspoložive za katalitičke reakcije [2, 19, 67]. Gayan i sar. [68] su primetili da se korišćenjem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnove, formiranje NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemu svodi na minimum.

### **3.4 Sinteza katalizatora na bazi nikla**

Postoji veći broj metoda proizvodnje Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora, pri čemu njihova svojstva (struktura, aktivnost, selektivnost, stabilnost) znatno zavise od metode pripreme. Metode sinteze mogu biti konvencionalne i nekonvencionalne. Uobičajeno, ovi katalizatori se sintetišu termohemijskim postupcima, kojima se prvo dobija kompozitni prah NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kao prekursor za katalizatore. Kod proizvodnje katalizatora podržanih na monolitnoj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> strukturi, dobija se sloj NiO na monolitu. Zatim se vrši aktivacija tj. redukcija u struji vodonika, pri čemu se iz NiO dobija metalni oblik Ni, dok se Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nosač ne redukuje. Neke od najzastupljenijih termohemijskih metoda su [2-4, 6]:

- *Metoda impregnacije*: prah nosača, najčešće  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, meša se sa vodenim rastvorom soli nikla i suši. Nakon toga sledi sušenje u električnoj sušnici. Ovako dobijene mešavine se zatim žare (obično na temperaturama od 873 do 923 K, a ređe na 573 do 773 K) kako bi se dobila mešavina prahova NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- *Metoda kataloženja*, gde se kompozitni prah NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetiše iz vodenih rastvora soli nikla i aluminijuma uz dodatak sredstava za taloženje, kao što su NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ili NH<sub>4</sub>OH, na sobnoj ili povišenoj temperaturi. pH vrednost se najčešće održava na 8, a poželjno je da bude konstantna. Nakon toga, dobijeni talog se meša još 1 h, a zatim se filtrira i suši u električnoj sušnici. Suv talog se ispira, ponovo suši, a zatim melje. Dobijeni prah se žari na temperaturama od 873 do 923 K.
- *Metoda taloženja*, koja se vrši potapanjem praha  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u rastvor sredstva za taloženje (neutralizaciju) zadate zapremine i koncentracije. Zatim se uz energično mešanje u sistem pažljivo dodaje vodeni rastvor soli nikla zadate koncentracije. pH vrednost se održava na oko 8. Dobijeni talog se meša, filtrira, a zatim suši u električnoj sušnici. Nakon toga, čvrsta faza se ponovo ispira i suši. Na kraju se vrši žarenje na temperaturama od 873 do 923 K.
- *Sol-gel metoda*: vodeni rastvor soli nikla se pažljivo i uz sporo mešanje dodaje u rastvor dobijen jakim tridesetominutnim mešanjem aluminijum butan-2-olata (aluminijum tri-sek-butoksida), 2-propanola i pentan-2,4-diona (acetil acetona) na sobnoj

temperaturi. Dobijeni gel se suši na sobnoj temperaturi, a zatim žari na temperaturama od 773 do 923 K.

- *Nanošenje aktivnih materija na monolitne nosače:* jedna od konvencionalnih metoda sinteze katalizatora predstavlja i nanošenje katalitički aktivnih materija na monolite. U oblasti heterogene katalize česta je upotreba monolitnih pena. Kao primarni nosači za aktivne materije koriste se različiti keramički [69-72], aluminijumski ili drugi metalni monoliti [71, 73, 74]. Da bi se postigla dobra adhezija aktivnih materija, njihova aktivnost i stabilnost, monoliti se često prevlače oksidima kao što su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ili CeO<sub>2</sub>, koji predstavljaju sekundarne nosače [73, 75-77]. Prekursor za Ni se najčešće nanosi iz rastvora soli nikla, tako što se monolit potapa u taj rastvor (metoda impregnacije). Takođe, radi nanošenja prekursora na monolite, mogu se kombinovati impregnacija i taloženje ili kotaloženje (potapanje monolita u rastvor soli metala uz dodavanje sredstva za taloženje). Postupak žarenja je isti kao i kod prethodno opisanih metoda.

Za navedene metode je zajedničko da se nakon žarenja vrši redukcija vodonikom radi prevođenja prekursora za Ni u metalni oblik, obično na temperaturama od 873 do 1073 K, a ređe na 673 do 723 K [2-4, 78, 79]. Termohemijske metode predstavljaju uobičajene postupke za proizvodnju katalizatora jer daju sitne čestice Ni, uz dobru raspodelu na nosaču i relativno nisku temperaturu žarenja i redukcije [53, 67].

- *Mehaničko legiranje:* ova metoda je takođe konvencionalna, ali manje zastupljena od termohemijskih. Ona podrazumeva mešanje prahova Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa oksidima ili hidroksidima prelaznih metala u zadatom odnosu, a zatim mlevenje u mlinu sa kuglama. Najčešće se vrši visokoenergetsko mlevenje, koje se sprovodi sa velikim brojem obrtaja, npr. 480 o/min. Nakon mlevenja sledi redukcija vodonikom, kao kod termohemijskih metoda. Za razliku od termohemijskih metoda, žarenje se izostavlja. Mehaničkim legiranjem se može dobiti veoma rastresita i porozna struktura. Što je duže vreme mlevenja, dobijaju se ravnomernije raspoređene i sitnije čestice [80, 81].

Termohemijskim postupcima se najčešće dobijaju sitnije čestice Ni, ali zbog aglomeracije čestica koja je karakteristična za ove procese, mehaničko legiranje daje bolju poroznost [80, 81].

Iako se konvencionalnim, a posebno svim termohemijskim postupcima, dobijaju katalizatori sa vrlo finim i dobro dispergovanim česticama metala, dobro razvijene specifične površine, uz niske temperature žarenja (manje od 1073 K), mehaničko legiranje i termohemijski postupci predstavljaju dugotrajne procese. Razlog za to je što se konvencionalni postupci sastoje iz više faza koje traju od nekoliko sati do više od jednog dana. Zbog toga su mnogo atraktivnije metode kojima se u jednom koraku proizvode katalizatori traženih osobina, što povećava efikasnost proizvodnje [82]. U zavisnosti od strukture i načina sinteze, u katalizatore sintetisane



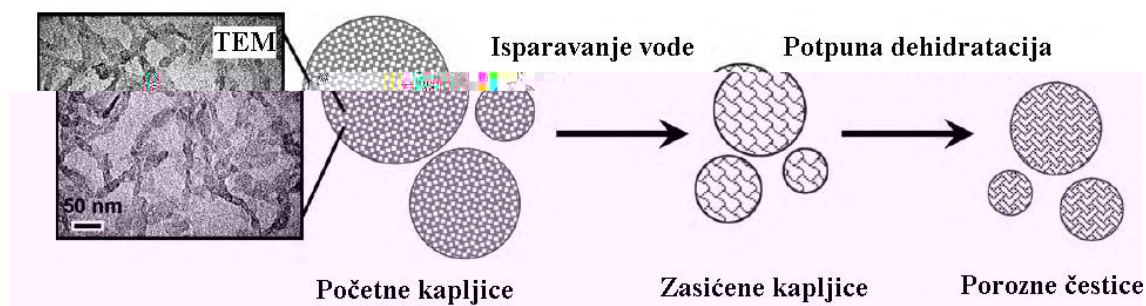
konvencionalnim metodama spadaju i kosturni (skeletalni) katalizatori [83] i katalizatori sa aktivnim slojem raspoređenim po površini nosača („core-shell“ katalizatori) [84].

Nov i perspektivan način za proizvodnju katalizatora su nekonvencionalni postupci, a jedan od tih postupaka je impregnacija nosača raspršenom suspenzijom katalizatora u prahu [85]. Postoje i nekonvencionalni postupci koji omogućavaju sintezu katalizatora u jednom procesnom koraku. Ovi procesi se svrstavaju u CVD (eng. Chemical Vapour Deposition) i AACVD (eng. Aerosol Assisted Chemical Vapour Deposition) postupke. CVD postupci nisu novi i njima se, inače, proizvode ultrafini prahovi i površinske prevlake. Proizvodnja katalizatora CVD i AACVD metodama uglavnom podrazumeva sledeći sistem [86]:

- raspršivač kojim se dobijaju ultra fine kapljice – aerosol vodenih rastvora prekursora (soli Ni i Al) ili raspršena suspenzija rastvora prekursora i praha keramičkog nosača;
- cevni reaktor sa različitim načinima zagrevanja, kroz koji prolaze kapljice; tokom prolaska kroz reaktor, voda iz kapi isparava, a kapi se suše i žare ili pirolizuju; reaktor može biti postavljen horizontalno i vertikalno;
- sistem za sakupljanje dobijenih prahova.

CVD postupci su pouzdani i omogućavaju dobijanje: materijala visoke čistoće, kontrolisane strukture na nivou reda veličine atoma ili nanometra, zatim jednoslojnih, višeslojnih, kompozitnih, nanostrukturnih, funkcionalnih prevlaka sa strogo kontrolisanim dimenzijama, pri niskim temperaturama procesa [87]. Ipak, primena CVD, AACVD i sličnih postupaka u proizvodnji katalizatora nije u velikoj meri istražena.

Posebnu pažnju u nauci privukle su metode u kojima se koristi ultrazvučno generisanje aerosola. Iz izuzetno finog aerosola rastvora prekursora, na kraju procesa se dobijaju sferične čestice metala, oksida metala ili kompozitnih materijala. Proces sa ultrazvučnim raspršivanjem je ekonomski povoljniji od konvencionalnih termohemijskih metoda, a jednostavan je, pouzdan, omogućava usku raspodelu veličine čestica, preciznu kontrolu stehiometrije i visoku čistoću produkata. U slučaju konvencionalnih metoda, vrlo često dolazi do onečišćavanja produkata primesama u međufazama tokom procesa sinteze [25, 82, 87-91]. Na slici 7 prikazan je mehanizam formiranja poroznih čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pirolizom aerosola prekursora, u cevnom reaktoru.



Slika 7. Mehanizam formiranja mezoporoznih čestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz rastvora prekursora [92]

Velicine čestica oksidnih i metalnih prahova submikronskih veličina, dobijenih pirolizom ultrazvučno raspršenih rastvora, mogu se sa velikom pouzdanošću proračunati poznavanjem frekvencije oscilatora ultrazvučnog raspršivača i osobina rastvora. Srednji prečnik kapi aerosola opada sa porastom frekvencije prema relaciji:

$$D = 0,34 \left( \frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (39)$$

gde su:  $D$  – srednji prečnik kapi ( $\mu\text{m}$ ),  $\gamma$  – površinski napon razblaženog rastvora ( $\text{N/m}^2$ ),  $\rho$  – gustina vodenog rastvora ( $\text{kg/m}^3$ ) i  $f$  – frekvencija ultrazvučnog raspršivača (MHz). Korišćenjem dobijene vrednosti prečnika kapi, u zavisnosti od koncentracije rastvora, prečnik čestica praha izračunava se na sledeći način:

$$D_p = D \left( \frac{c_r \cdot M_{pr}}{M_r \cdot \rho_{pr}} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (40)$$

gde su:  $D_p$  – srednji prečnik dobijenih čestica praha ( $\mu\text{m}$ ),  $c_r$  – koncentracija polaznog rastvora ( $\text{mol/dm}^3$ ),  $M_r$  i  $M_{pr}$  – molarne mase polazne supstance i dobijenog praha ( $\text{g/mol}$ ) i  $\rho_{pr}$  – specifična težina dobijenog praha ( $\text{g/dm}^3$ ) [93].

### 3.5 Osobine i upotrebna svojstva katalizatora sintetisanih konvencionalnim metodama

#### 3.5.1 Metod impregnacije

Veliki broj naučnih grupa posvetio je pažnju ispitivanju uticaja različitih sadržaja Ni i drugih metala, parametara procesa sinteze i modifikacije katalizatora dodacima na njihovu mikrostrukturu i upotrebna svojstva. Najčešće se prah oksidnog nosača suspenduje u rastvoru soli metala. Proces impregnacije se izvodi na sobnoj temperaturi za vreme od 4 [17] do 12 h [51]. Nakon toga sledi sušenje na 363 K 2 h i na 393 K 1 h [53] ili na 383 K 12 h [51], preko noći na 383-388 K [13, 21] ili 1 h na 373 K [53]. Takođe, poželjno je da nosač impregniran rastvorom soli metala odstoji 24 h na sobnoj temperaturi, a zatim se suši na 383 K još 24 h [51]. Žarenje radi oksidacije soli metala vrši se najčešće na 873 K za vreme od 3 [2] do 5 h [20]. Redukcija vodonikom odn. aktivacija, obično se sprovodi neposredno pre ispitivanja upotrebni svojstava katalizatora. Uobičajeni parametri redukcije su 873 K i 2 [53] do 3 h [20, 48], mada temperatura u nekim slučajevima može biti i znatno niža – 573 K [17].

Ukoliko u postupku sinteze dođe do formiranja faze NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, potrebna je viša temperatura redukcije, kao što je 973 K [20]. An i sar. [53] su utvrdili da sa povećanjem sadržaja Ni (mas.%) dolazi do uvećavanja srednje vrednosti veličina čestica metala, a sa porastom preko 12 % Ni, pogoršava se disperzija metala. Prosečne veličine čestica Ni su bile: 5,7, 6,4, 7,0 i 7,5 za 3, 9, 12 i 15 % Ni, respektivno. Najbolji rezultati postignuti su korišćenjem Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora sa 12 % Ni: stepen konverzije sirćetne kiseline dostigao je oko 50%, stepen formiranja vodonika približno 30 %, a postignut je najniži stepen taloženja ugljenika. U istraživanju koje su sproveli J. Juan-Juan i sar. [67] dobijeni su veoma interesantni rezultati po pitanju uticaja različitih predtretmana Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora sa 10 mas. % Ni na njihovu aktivnost u procesu suvog reformiranja CH<sub>4</sub>. Uslovi sprovedenih predtretmana bili su:

- žarenje na 773 K ili 973 K u vremenskom periodu od 12 h, a zatim redukcija vodonikom 2 h na 773 K (protok H<sub>2</sub> 3,6 L/h);
- redukcija vodonikom 2 h na 773 K ili 973 K (protok H<sub>2</sub> 3,6 L/h);
- zagrevanje u struji helijuma (protok He 3,6 L/h), brzinom zagrevanja od 10 K/min do temperature reakcije reformiranja CH<sub>4</sub> (na 773 K ili 973 K).

U ovom istraživanju je utvrđeno da se sa porastom temperature žarenja redukcija Ni odvija na višim temperaturama. To ukazuje da se osobine čvrstog rastvora NiO $\times$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menjaju sa porastom temperature žarenja, a sa povećanjem te temperature formira se teže reducibilna NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faza. Daljim ispitivanjima otkriveno je da katalitička aktivnost ne zavisi od uslova predtretmana kao što su žarenje sa redukcijom ili samo redukcija, pošto su za te predtretmane na različitim temperaturama rezultati bili gotovo isti – konverzija CH<sub>4</sub> je varirala između 84 i 87 %, a konverzija CO<sub>2</sub> od 91 do 92 %. Takođe je interesantno i otkriće da katalizatori bez ikakvog predtretmana imaju gotovo istu katalitičku aktivnost kao i prethodni na temperaturi reakcije od 973 K, ali su neaktivni na 773 K. Iako su rezultati ispitivanja aktivnosti bili slični, količina istaloženog ugljenika zavisla je od uslova predtretmana. Najviše naslaga formirano je na katalizatoru koji nije prethodno tretiran, a najmanje na uzorku koji je samo redukovan (280 i 140 mg ugljenika po g katalizatora, respektivno). Za optimalne performanse katalizatora, neophodna je njegova redukcija, a žarenje bi trebalo izbeći, što bi uprostilo proces i učinio ga ekonomski povoljnijim. Najmanju veličinu čestica Ni (6,3 nm) i najhomogeniju raspodelu imao je uzorak koji je samo redukovan na 773 K. Porast veličine čestica se javlja kod uzorka koji je žaren i redukovan na 773 K – 7,8 nm, a čestice su bile najveće kod uzorka tretiranog samo helijumom na 973 K – 8,7 nm. Naučna grupa Hu i Lu [52] sintetisala je katalizatore sa 20 mas. % Fe, Ni, Co ili Cu, dispergovane u osnovi  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Utvrđeno je da je oksid bakra bio lako redukovan na oko 873 K, ali oksid nikla nije mogao da se redukuje pod ovim uslovima – ni na 1073 K redukcija nije bila potpuna. Kod katalizatora sa Ni, redukovanim na 873 K 3 h, utvrđeno je prisustvo čestica Ni i NiO, raspoređenih u  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnovi. Veličina čestica Ni iznosila je oko 20 nm. Katalizatori sa Ni i Co pokazali su visoku aktivnost i selektivnost za

proizvodnju vodonika reformiranjem sirćetne kiseline, dok su Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imali slabu aktivnost. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori su imali dobru selektivnost za vodonik i visoku stabilnost, u smislu smanjenog taloženja ugljenika, sinterovanja i oksidacije metala. Izneto vodi do zaključka da je ovaj katalizator veoma pogodan za primenu u industrijskim uslovima. Korišćenjem katalizatora sa Ni i Co, na 723 K postignuta je potpuna konverzija sirćetne kiseline, sa selektivnošću za vodonik od preko 90 %. Sehested i sar. [94] su, za razliku od prethodno navedenih istraživačkih grupa, sintetisali katalizatore podržane na  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnovi. Sadržaj metala u prvom uzorku je bio 19,4 mas. % Ni, a u drugom uzorku je, pored toga, dodato 1,5 mas. % K u obliku KNO<sub>3</sub>. Nakon redukcije, postojale su samo faze Ni i  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bez NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Prosečne veličine čestica Ni su bile oko 22,6 i 26,7 nm kod Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora, respektivno. U okviru ovog istraživanja izvršeno je i sinterovanje katalizatora u mešavini vodene pare i vodonika, sa naglaskom na ispitivanju procesnih parametara sinterovanja: vremena, temperature, reakcije metala i osnove, odnosa pritiska pare i vodonika ( $P_{H_2O}/P_{H_2}$ , ukupan pritisak 0,1 MPa). Kod Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora, pri određenim uslovima sinterovanja dolazi do formiranja NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faze ( $P_{H_2O}/P_{H_2} = 50$  na 1023 K za 50 h,  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 10$  na 773 K za 615 h pod pritiskom od 3,1 MPa). Formiranje NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> je najverovatnije uzrok bržeg sinterovanja katalizatora. Prisustvo K do izvesne mere sprečava reagovanje čestica Ni sa osnovom i na taj način ublažava efekat sinterovanja, ali na visokom pritisku dramatično ubrzava sinterovanje čestica Ni. Otkriveno je da čestice Ni mogu da postanu veće od čestica osnove, što znači da se stabilnost ovih materijala pri sinterovanju, a posebno uticaj osnove na stabilnost, moraju dodatno istraživati. Zhang i sar. [51] sintetisali su Ni-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator, sa masenim odnosom Ni : Cu : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 12 : 12 : 100. Navedeni odnos metala i nosača bio je optimalan sa aspekta upotrebnih svojstava katalizatora. Efikasnost celokupnog procesa suvog reformiranja metana u sintezni gas, sa optimalnim odnosom H<sub>2</sub> i CO, može znatno biti povećana kombinacijom sa plazma tehnologijom, korišćenjem plazme od pražnjenja dielektrične barijere. Mnogo veća efikasnost procesa reformiranja postignuta je upotrebom bimetalnih katalizatora. Katalizator na bazi Ni imao je veću aktivnost nego katalizator na bazi Cu. Za optimalni sadržaj metala (12 % Cu i 12 % Ni, mas. %), na 723 K, postignuta je konverzija CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> od 69% i 75%, respektivno. Selektivnost za H<sub>2</sub> i CO je bila 56 % i 76 %, što je čak nekoliko puta više u odnosu na samo katalitički aktiviran ili samo plazmom aktiviran proces. Konverzije CH<sub>4</sub> samo plazmom ili samo katalizatorom iznosile su 10 % i 13 %, respektivno. Takođe, katalizatori optimalnog sastava pokazali su visoku stabilnost tokom 1,7 h upotrebe. M. M. Barroso-Quiroga i A. E. Castro-Luna [50] poredili su osobine katalizatora na različitim oksidnom osnovama, sa sadržajem Ni od 10 mas.%. Za razliku od prethodno navedenih istraživanja, uzoci sa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnovama su žareni 4 h na 1126 K, a ostali na 923 K 1 h. Aditivi K i Li su dodavani samo u Ni/CeO<sub>2</sub>, za dobijanje

konačnog sadržaja od 0,5 mas.% K ili Li. U Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru utvrđeno je prisustvo faze NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Katalizatori su redukovani vodonikom 2,5 h na 600 K, a zatim je vršeno reformiranje mešavine CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> sa molskim odnosom 1 : 1 na temperaturi od 823 K. Rezultati pokazuju da Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ima dobru aktivnost, ali vremenom dolazi do deaktivacije, dok je Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imao dobru aktivnost i stabilnost. Ni/CeO<sub>2</sub> je u početku imao najveću aktivnost, ali je vremenom došlo do deaktivacije. Jedan od Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora, kao i Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, imao je niske stepene konverzije CH<sub>4</sub> i bio brzo deaktiviran. Ni/ZrO<sub>2</sub> je pokazao dobru i stabilnu katalitičku aktivnost. ZrO<sub>2</sub> osnova je pogodna za katalizatore zbog povećanja otpornosti na taloženje naslaga. Modifikovani Ni/CeO<sub>2</sub> katalizatori imali su dobru stabilnost nakon 0,5 h ispitivanja i nije došlo do njihove deaktivacije ni u toku ispitivanja od 7 h. Ipak, alkalni metali su donekle umanjili aktivnost ovih katalizatora, a jedan od razloga za to može biti blokiranje aktivnih površina ovim metalima. Glavni produkti reakcije reformiranja bili su H<sub>2</sub> i CO, a u svim eksperimentima je stepen konverzije CO<sub>2</sub> bio viši u odnosu na CH<sub>4</sub>. Molski odnos H<sub>2</sub>/CO je u svim slučajevima bio manji od 1. Nakon 7 h upotrebe, maksimalni stepeni konverzije CH<sub>4</sub> bili su: 8,4 % (Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 8,7 % (Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 10,4 % (Ni/ZrO<sub>2</sub>) i 11,7 % (Ni/CeO<sub>2</sub>). Najviši stepeni konverzije CO<sub>2</sub> su bili: 34,7 % (Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 36,6 % (Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 30,6 % (Ni/ZrO<sub>2</sub>) i 29,7 % (Ni/CeO<sub>2</sub>). Katalizatori koji su dali nisku konverziju gasova bili su: jedna vrsta uzoraka Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maksimalno 0,9 % CH<sub>4</sub>, 20,2 % CO<sub>2</sub>) i Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,4 % CH<sub>4</sub>, 24,3 % CO<sub>2</sub>). Youn i sar. [11] su, takođe, sintetisali katalizatore podržane na različitim oksidnim nosačima. Sadržaj Ni je bio 20 mas. %. Temperatura redukcije katalizatora zavisila je od vrste nosača odn. osnove. NiO se redukuje na oko 673 K, Ni/ZrO<sub>2</sub> i Ni/TiO<sub>2</sub> na oko 773 K, a NiO/MgO na oko 1073 K, zbog redukcije faze čvrstog rastvora NiO/MgO. NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se redukuje na oko 973 K zbog prisustva NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faze. Ispitivanje autotremalnog reformiranja etanola je sprovedeno na 773 K. Svi katalizatori su dali stoprocentnu konverziju etanola. Međutim, sa aspekta proizvodnje vodonika, najbolju aktivnost imali su katalizatori podržani na ZrO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>, zbog svoje srednje relativne kiselosti. Izrazito kisela Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnova izazvala je formiranje sporednih produkata reakcije, što je uzrokovalo i brzu deaktivaciju. Ni/MgO i Ni/ZnO su pokazali nisku katalitičku aktivnost u datim uslovima, jer je kod njih stvaranje čvrstih rastvora onemogućilo formiranje aktivnog Ni. Yue i sar. [57] sintetisali su NiO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore dvostepenom impregnacijom, korišćenjem praha  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vodenog rastvora Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u prvom koraku (maseni odnos MgO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 5) i vodenog rastvora Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u drugom koraku. Svi katalizatori su sadržali Mg(Ni)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, čija se količina povećala sa porastom temperature žarenja (od 923 do 1023 K). Zaključeno je da se sa povećavanjem temperature žarenja formiraju veće Mg(Ni)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> čestice, sa uređenijom kristalnom strukturom. Nakon redukcije na 1073 K 8 h, dobijene su metalne čestice Ni sa izuzetno dobrom disperzijom po površini katalizatora. Cilj ovog istraživanja bilo je katalitičko kreiranje katrana, poreklom iz gasa iz visokih peći, pomoću vodene pare. Deaktivacija usled taloženja ugljenika i sinterovanja na visokim radnim

temperaturama mogu biti izbegnute dodatkom MgO, što poboljšava i toleranciju katalizatora na trovanje sumporom. Pre krekovanja, katalizator je prvo redukovan 8 h na 1073 K. Rezultati su pokazali da su dobijeni veoma stabilni i visoko aktivni katalizatori, visoko tolerantni na sumpor, koji se mogu koristiti za direktno reformiranje katrana. Katalizatorom sa 10 % NiO, žarenim na 1073 K, mogu se u potpunosti reformirati toluen i naftalen u CO i CH<sub>4</sub>. Pompeo i sar. [66] su modifikovali komercijalni  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnacijom vodenim rastvorima ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×xH<sub>2</sub>O, a zatim Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O. Nakon sušenja i žarenja nanet je Ni (2 mas. %). Utvrđeno je da se disperzija nikla poboljšava sa dodatkom sredstava za modifikovanje, sa blagim smanjenjem prosečne veličine čestica. Prosečna veličina čestica u uzorcima bez modifikatora je bila 18 nm, a sa ukupno 5 % oksida Ce i/ili Zr varirala je od 12 do 16 nm. Therdtianwong i sar. [60] su sintetisali modifikovane Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore koimpregnacijom i sekvencijalnom impregnacijom. U prvom slučaju je prah  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregniran vodenim rastvorom Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×H<sub>2</sub>O i ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×xH<sub>2</sub>O, a u drugom je prah prvo impregniran rastvorom ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×xH<sub>2</sub>O, osušen i ožaren u atmosferi vazduha na 383 K 3 h, a zatim je ovako dobijen nosač impregniran rastvorom Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×H<sub>2</sub>O i žaren na vazduhu 3 h na 773 K. Radi poređenja sa modifikovanim katalizatorima, pripremljeni su i nemodifikovani katalizatori. Kod nemodifikovanih katalizatora sa 15-25 mas. % Ni, detektovane su faze NiO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pri čemu je nakon redukcije vodonikom od 3 h na 773 K cela NiO faza prešla u Ni. Kod nižeg sadržaja nikla (5-10 mas. %), ni u tek ožarenim ni i u redukovanim katalizatorima nisu uočene faze NiO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. To znači da je najverovatnije formirana NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faza, koja nije mogla biti redukovana pod navedenim uslovima. Kod modifikovanih uzoraka nije utvrđeno prisustvo ZrO<sub>2</sub> faze, jer je bila ili u amorfnom obliku, ili dobro dispergovana u obliku izuzeto sitnih čestica. Metode koimpregnacije i sekvencijalne impregnacije dale su slične fazne sastave, ali su koimpregnacijom dobijene nešto manje čestice Ni. Pripremljeni katalizatori su, pre procesa suvog reformiranja metana, aktivirani vodonikom na 773 K. Kod Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora, sa povećanjem sadržaja Ni od 5 do 15 %, znatno su porasli stepeni konverzije CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> na procesnoj temperaturi od 923 K. Kada je sadržaj Ni bio 20 i 25 %, stepeni konverzije su još malo povećani i ostali na sličnim vrednostima. Za sadržaj Ni od 5 %, postignuti su stepeni konverzije CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> od 7,0 i 19,5%, respektvno. Sadržaj Ni od 25 % rezultirao je sledećim stepenima konverzije: CH<sub>4</sub> – 63,4 % i CO<sub>2</sub> – 66,9 %. Povećanjem sadržaja Ni do 15 % postignut je porast stepena formiranja CO i H<sub>2</sub>. Sa sadržajima Ni višim od 15 %, stepen formiranja H<sub>2</sub> je ostao konstantan, a stepen formiranja CO se smanjio. Korišćenjem katalizatora sa 15 % Ni, u izlaznoj struji gasa detektovano je oko 40 % CO i 35 % H<sub>2</sub>. Dodatak ZrO<sub>2</sub> je inhibirao deaktivaciju. Katalizatori sintetisani koimpregnacijom imali su višu katalitičku aktivnost u odnosu na katalizatore dobijene sekvencijalnom impregnacijom, mada je dobijena slična efikasnost po pitanju inhibiranja deaktivacije. Korišćenjem uzorka sa 15% Ni i 10 % ZrO<sub>2</sub>,

sintetisanog koimpregnacijom, dobijen je sledeći stepen formiranja proizvoda: oko 70 % CO i 65 % H<sub>2</sub>.

### 3.5.2 Metod taloženja

Ovom metodom se, iz rastvora soli metala, čestice prekursora za metale nanose na nosač suspendovan u rastvoru. Za razliku od impregnacije, za dobijanje prekursora aktivnih materija se koriste sredstva za taloženje (neutralizaciju): Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [54], urea [95], itd. Dobijeni talozi se mešaju 20 h na 363 K, suše na 373-393 K preko noći i žare na 773 do 1223 K 1 do 4 h [54, 95]. Redukcija se vrši na 673 K 3 h [54]. U procesu dobijanja bimetalnog katalizatora Cu-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Wang i sar. [54] su vršili podešavanje pH vrednosti na 9 dodatkom rastvora Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Na sličan način su sintetisani i katalizatori na Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nosaču. Kod Cu-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora, utvrđeno je da su metali bili veoma dobro dispergovani u osnovi. Takođe je utvrđeno da Ni pospešuje disperziju i umanjuje veličinu čestica Cu – sa 25,1 nm kod katalizatora sa 19 % Cu na 13,2 nm kod katalizatora sa 18 % Cu i 7,9 % Ni. Smanjivanje čestica Cu značajno može umanjiti njihovo sinterovanje i obezbediti veću aktivnu površinu, što dovodi do veće aktivnosti i stabilnosti katalizatora. Ispitivanja dobijanja vodonika iz metoksi-metana su vršene na temperaturama od 573 do 723 K. Zaključeno je da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, osim što predstavlja dobru osnovu za katalizator, ima izuzetan značaj za reformiranje dimetil etra usled odgovarajuće kiselosti. Ispitivanja stabilnosti tokom 30 h pokazala su da je katalizator Cu-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa molarnim odnosom 2:1:17 stabilan i ima potencijal za dalji razvoj. Skoro potpuno reformiranje dostignuto je na 623 K pri protoku gasa od 3,2 L/(g<sub>kat</sub>×h). Pored toga, pod istim uslovima, radi poređenja je ispitivan Cu-Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator sa molskim odnosom 2:1:17. Za razliku od Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnova nije kisela. Rezultati ispitivanja su pokazali da Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator daje znatno viši stepen konverzije dimetil etra i proizvodnje vodonika.

Gayan i sar. [95] su različitim metodama pripremili NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore za sagorevanje metana. Kod metode taloženja, korišćene su dve vrste prahova:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Svaki od prahova bio je suspendovan u rastvoru uree, a zatim je u suspenziju dodat rastvor Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Dobijeni talog je energično mešan 20 h na 363 K. Usledila je filtracija, pa ispiranje i sušenje na 373 K tokom noći. Jednočasovno žarenje u atmosferi vazduha vršeno je na 1223 K. U sistemu NiO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sadržaj NiO varirao je između 28 i 40 mas. %. Sadržaj NiO u NiO- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemu bio je 26 mas. %. Pored metode taloženja, za pripremu uzoraka korišćene su i dve varijacije metode impregnacije. U prvoj varijaciji,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnove su impregnirane rastvorom Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, čija je temperatura bila 293 K. Da bi se postigao željeni sadržaj NiO, impregnacija je vršena sukcesivno, a nakon svakog koraka impregnacije uzorci su žareni na 823 K 30 minuta. Na kraju je izvršeno jednočasovno žarenje na 1223 K. Konačni sadržaj NiO je bio 21 mas. % kod NiO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 11 mas. % kod NiO- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka. U

drugoj varijaciji impregnacije, pripremljeni su NiO- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzorci, a temperatura rastvora Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bila je povišena na opseg od 333 do 353 K. Dobijeni uzorci su imali 10 do 25 mas. % NiO, a ovaj sadržaj je dobijen nakon jedne do tri sukcesivne impregnacije. Na kraju su uzorci ožareni 1 h na 1223 K. U ovom istraživanju utvrđeno je da je u svim uzorcima formirana NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faza koja umanjuje reducibilnost. Sadržaj ove faze bio znatno niži kada je korišćena  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnova, što je za posledicu imalo viši sadržaj NiO. Eksperimenti sagorevanja CH<sub>4</sub> vršeni su na temperaturi od 1223 K. Faza NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> imala je negativan uticaj na selektivnost za CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O u ovoj reakciji, tako da su autori zaključili da je za potrebe procesa sagorevanja CH<sub>4</sub> bolje koristiti  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnovu. Aktivnost pri sagorevanju CH<sub>4</sub> i selektivnost za CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O su bile usko povezane sa vrstom osnove, pri čemu su metoda sinteze i ukupan sadržaj oksida bili od manje važnosti. Prema tome, zaključeno je da je metoda taloženja dugotrajna i da je najpogodnija metoda sinteze katalizatora impregnacija  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> osnove na povišenoj temperaturi.

### *3.5.3 Metod kataloženja*

Kataloženjem se iz rastvora soli metala, korišćenjem sredstva za neutralizaciju (taloženje), dobija mešavina taloga prekursora za oksidni nosač i za katalitički aktivne čestice. Nakon dodatka sredstva za taloženje i uz konstantno mešanje, rastvori se dodatno mešaju od 1 do 10 h na 333 K do 358 K. Sledi filtriranje i ispiranje taloga, a zatim sušenje na od 373 K [96, 97] do 383 K tokom noći [2, 98] ili na 393 K u istom vremenskom periodu [99]. Osušen talog se žari, obično na 873 do 923 K, 3 do 6 h. Redukcija se vrši na temperaturi od 873 K 2 h ili na 973 K 1 h [2, 98]. Seo i sar. [98] su sintetisali visoko aktivne Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore metodom homogenog kataloženja. Katalizatori su imali sferične čestice kristala Ni i ispitani su za dobijanje H<sub>2</sub> reformiranjem CH<sub>4</sub> vodenom parom. Metoda homogenog kataloženja se pokazala pogodnom za sintezu katalizatora sa visokim sadržajima Ni, od 30 do 60 mas. %. Koncentracija vodenog rastvora Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O je varirala između 0,051 i 0,119 mol/L, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O između 0,137 i 0,059 mol/L, a koncentracija uree je bila 6 mol/L. Uzorci sa 30 % Ni su sadržali samo NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, bez NiO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze, dok je kod uzoraka sa 50, 60 i 70 % Ni detektovan samo NiO, bez NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Sa porastom temperature žarenja, za sadržaj od 30 % Ni postoji samo NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faza, čija kristalna struktura jača sa porastom temperature žarenja (rezultati se odnose na temperature do 1173 K). Kod uzoraka sa 50 i 70 % Ni, sa porastom temperature žarenja preko 923 K, pored NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pojavljuje se i NiO faza. Kod svih katalizatora redukovanih na 973 K 1 h, NiO faza je bila potpuno redukovana. Ipak, faza NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nije bila redukovana u potpunosti. Veličine metalnih čestica su porasle sa porastom sadržaja Ni: od 6,4 nm za 30 % Ni do 8,5 nm za 70 % Ni, najverovatnije usled sinterovanja. Zaključeno je da katalizatori sa najmanjim sadržajem Ni imaju najjaču vezu sa osnovom. Sa porastom sadržaja



Ni dolazi do slabljenja veze sa osnovom usled aglomeracije dela čestica Ni. Reformiranje CH<sub>4</sub> vršeno je na temperaturama od 693 do 923 K. Najviši stepen reformiranja postignut je korišćenjem katalizatora sa 50 % Ni na 873 K, pri protoku CH<sub>4</sub> od 2,2 L/h i odnosu H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> od 2. Sa daljim povećanjem sadržaja Ni, nije bilo porasta aktivnosti. Naučnoistraživačka grupa koju je vodio Seo [97] sintetisala je mezoporozne Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore. Nitrati metala su rastvoreni u destilovanoj vodi, a zatim dodavani u destilovanu vodu zajedno sa rastvorom NH<sub>4</sub>OH. pH vrednost je održavana na 9. Kod ožarenih katalizatora, odnosi Ni prema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varirali su od 5,5 do 36,7 mas. %. Dobijeni uzorci su se sastojali samo od NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ili čvrstog rastvora NiO i NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faza. Katalizatori sa sadržajima Ni do 14,8 %, koji su se sastojali samo od NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faze, redukovali su se teže nego katalizatori sa sadržajima Ni preko 25,8. Najbolju reducibilnost (najnižu temperaturu potrebnu za redukciju) pokazao je katalizator sa 31,6 % Ni. Seo i njegova naučnoistraživačka grupa [96] sintetisali su, takođe, mezoporozne Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore sa 20 mas. % Ni, metodom sekvencijalnog taloženja. Koristili su sledeća sredstva za taloženje: NH<sub>4</sub>OH, KOH, NaOH i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. U destilovanu vodu je prvo dodavano sredstvo za taloženje i rastvor Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, što je dovelo do formiranja belog taloga. pH vrednost rastvora je bila podešena na 9. Nakon toga, sredstvo za taloženje i rastvor Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> su pažljivo dodavani u rastvor sa belim talogom i na taj način je napravljen mešani rastvor, čija je pH vrednost takođe održavana na 9. Zaključeno je da je disperzija niklovih jedinjenja na nosaču bila veoma dobra, a čestice izuzetno male. Takođe, ispitivanja su ukazala da je formirana NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faza. Nakon redukcije, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faza je bila potpuno redukovana. Ipak, veličina čestica Ni zavisila je u velikoj meri od upotrebljenog sredstva za taloženje i opadala je prema sledećem redosledu: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>NaOH>KOH>NH<sub>4</sub>OH. Najotpornije na proces sinterovanja pokazale su se čestice Ni kod katalizatora dobijenog pomoću NH<sub>4</sub>OH. Disperzija Ni i njegova specifična površina određene su na osnovu hemisorpcije vodonika. Najbolji rezultati su takođe postignuti korišćenjem NH<sub>4</sub>OH. Kod svih katalizatora je utvrđeno prisustvo NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faze, koja je u ispitivanju reducibilnosti redukovana na oko 1073 K. Najefikasnije sredstvo taloženja bio je NH<sub>4</sub>OH, kojim je postignuta veličina čestica Ni od 4,2 nm, a najmanje efikasan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (veličina čestica Ni – 11 nm). Luisetto i sar. [5] sintetisali su Ni/CeO<sub>2</sub>, Co/CeO<sub>2</sub> i Co-Ni/CeO<sub>2</sub> katalizatore za reformiranje CH<sub>4</sub> pomoću CO<sub>2</sub>, u cilju dobijanja sinteznog gasa. Sadržaj metala u monometalnim katalizatorima bio je 7,5 mas. %, a u bimetalnim 3,75 % Ni i 3,75 % Co. Katalitička aktivnost je ispitivana u cevnom reaktoru na atmosferskom pritisku. Opseg temperatura je bio od 873 do 1073 K, a zapreminski odnos gasova CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 20:20:60 %. Ukupan protok gasova bio je 30 L/(g<sub>kat</sub>×h). Za monometalne katalizatore dobijene su slične vrednosti konverzije CH<sub>4</sub>: od oko 35 % na 873 K do oko 90 % na 1073 K. Bimetalni katalizatori su dali bolje rezultate u celom temperaturnom opsegu, a konverzija CH<sub>4</sub> iznosila je 50 % na 873 K i 97 % na 1073 K. Takođe, korišćenjem bimetalnih katalizatora, postignute vrednosti konverzije CO<sub>2</sub> su bile slične vrednostima dobijenim za CH<sub>4</sub> i iznosile su: oko 55 % na 873 K i

oko 96 % na 1073 K. U prisustvu svih katalizatora, konverzija CO<sub>2</sub> je bila viša u odnosu na CH<sub>4</sub> ispod 1023 K, dok su vrednosti konverzije dostigle sličnu vrednost na višim temperaturama. Selektivnost prema H<sub>2</sub> i CO opadala je prema redosledu: Co-Ni/CeO<sub>2</sub> > Ni/CeO<sub>2</sub> > Co/CeO<sub>2</sub>. Kod oba katalizatora sa Ni, postignut je molski odnos H<sub>2</sub>/CO od 1 na temperaturi iznad 973 K, što je poželjna vrednost.

Li i sar. [99] poredili su Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore pripremljene metodama kotaloženja (KT) i impregnacije (IM), podržane na različitim nosačima ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijen sol-gel metodom tj. sol-gel-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i komercijalni  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Katalizatori su sadržali od 10 do 13 mas. % Ni. Veličine čestica Ni su bile znatno manje kod KT i Ni/sol-gel-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora u odnosu na Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kod Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je utvrđeno prisustvo NiO faze, koja nije otkrivena kod druga dva katalizatora, već je kod njih formirana NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faza. Nije isključeno prisustvo NiO faze u ta dva katalizatora, već je možda bila dobro dispergovana u vidu veoma malih čestica. U ovom istraživanju su izvršena ispitivanja reducibilnosti, veličine čestica i stabilnosti. Merena je i hemisorpcija vodonika nakon sekvencijalnih redukcija na temperaturama između 823 K i 1123 K. Kod Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora je utvrđeno prisustvo NiO, koji je redukovana na oko 683 K. Svi ostali katalizatori imali su NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fazu, koja je redukovana na temperaturama višim od 873 K. Temperature redukcije NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faze, za Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/sol-gel-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i za KT katalizator su, redom, bile oko 983, 1023 i 1143 K. Rezultati ukazuju da se Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator najlakše redukuje, a KT najteže. Sa druge strane, Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je imao najnižu hemisorpciju vodonika, sa maksimumom od 15 mmol/mol Ni na 923 K za 1 h, što odgovara disperziji manjoj od 3 %. U nastavku tog eksperimenta, hemisorpcija je ostala gotovo konstantna. Za Ni/sol-gel-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i za KT katalizatore, hemisorpcija H<sub>2</sub> je bila slična i dostigla maksimum od 49 mmol/mol Ni za oko 38 h redukcije. Zaključeno je da je disperzija čestica kod ovih katalizatora iznosila nešto manje od 10 %. Hemisorpcija H<sub>2</sub> je tokom eksperimenta opala na 31 mmol/mol Ni, što je i dalje bilo više nego kod Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rezultati ukazuju na to da su KT i Ni/sol-gel-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imali manje čestice, koje su se lakše sinterovala sa porastom temperature. Iz rezultata se može zaključiti da dobro razvijena površina osnove ne mora da znači i dobru disperziju metala. Svi katalizatori su imali veličinu čestica manju od 15 nm. Iako je NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fazu teže redukovati nego NiO fazu, KT i Ni/sol-gel-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori su imali veću hemisorpciju vodonika u odnosu na Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ni/sol-gel-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je lakše redukovana od KT katalizatora na 823 K, ali je KT katalizator imao bolju disperziju čestica Ni. Sa druge strane, ispitivanja stabilnosti na povišenim temperaturama (redukcija na 1123 K) pokazala su da je sol-gel nosač stabilniji od osnove KT katalizatora. Stabilnost čestica Ni je bila slična kod ove dve vrste katalizatora. Veličine čestica Ni su redom iznosile oko 10, 20 i 30 nm kod katalizatora: KT Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/sol-gel-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Akande i sar. [2] su dobili Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore metodama kotaloženja (KT), taloženja (T) i impregnacije (IM), radi poređenja osobina katalizatora u zavisnosti od metode pripreme.

Sadržaj Ni je varirao od 10 do 25 mas. %. Kod katalizatora sa 10 % Ni, dobijenih pomoću sve tri metode, bile su prisutne faze NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i, samo u IM, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Katalizatori sa 15 % Ni imali su samo NiO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze, a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se pojavila samo kod KT i IM uzoraka. Isti slučaj, kao sa 15 % Ni, bio je i sa 20 % Ni. Kod redukovanih katalizatora sa 15 % Ni utvrđeno je da u njima postoje: čestice Ni, faza Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i, u slučaju KT i IM katalizatora, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dobijeni rezultat ukazuje da temperatura od 873 K nije bila dovoljna da bi se fazu NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> potpuno redukovala. Veličine NiO kristala su za 10 % Ni bile relativno male (impregnacijom su dobijeni najmanji kristali – 15,3 nm, a kataloženjem kristali veličine 26,5 nm). Sa porastom sadržaja Ni preko 15 %, utvrđeno je izrazito povećanje kristala NiO, posebno kod metode impregnacije – 105,8 i 160,2 nm za 15 i 20 %, respektivno. Sadržaj Ni preko 15% dovodi do aglomeracije oksida nikla. Utvrđeno je da je temperatura žarenja od 873 K bila adekvatna da stabilizuje sve katalizatore, izuzev KT sa 20 % Ni. Za poslednji bi bila odgovarajuća temperatura žarenja od 923 K. T katalizatori su bili skoro potpuno redukovani na 873 K, a za ostale je bila neophodna temperatura od oko 1073 K, zbog prisustva NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Takođe, kod T katalizatora se temperatura redukcije snižava sa porastom sadržaja Ni, a nasuprot tome, kod KT i IM se ta temperatura povećava sa porastom sadržaja Ni. Kod poslednjih je veza između Ni i nosača jača i zato dolazi do formiranja NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faze. Zatim je vršeno ispitivanje upotrebnih svojstava katalizatora i njihovo poređenje sa ovog aspekta. Upotrebnost svojstva su se odnosila na proizvodnju H<sub>2</sub> reformiranjem sirovog etanola, dobijenog iz biomase. Redukcija katalizatora je izvršena direktno pre ispitivanja upotrebnih svojstava, a zatim je reformiranje bio-etanola vodenom parom izvođeno na 673 K. Metoda taloženja dala je kombinaciju visoke reducibilnosti sa malim česticama NiO, što je rezultiralo najvećim stepenom reformiranja bio-etanola. Najveći stepen reformiranja postignut je sa katalizatorima sa 15 % Ni, dobijenim svakom od ovih metoda pripreme. Najbolji rezultat je postignut sa katalizatorom sa 15 mas. % Ni sintetisanim taloženjem, sa konverzijom od 85 % bio-etanola. Sa aspekta proizvodnje H<sub>2</sub>, najbolji rezultat je postignut sa KT katalizatorom sa 15 mas.% Ni, zbog njegove visoke selektivnosti za H<sub>2</sub>. Aktivnost ovog katalizatora je ispitivana 11 h i utvrđeno je da na početku reakcije dolazi do taloženja naslaga. Nakon 3 h reakcije, deaktivacija je dostigla stabilan nivo i aktivnost nije dalje opadala.

#### *3.5.4 Sol-gel metod*

Sol-gel metodom se uspešno mogu sintetisati katalizatori, na primer: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za suvo reformiranje metana ili Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za dobijanje ugljeničnih nanocevčica CVD postupkom. Sol-gel metodom se uz rastvaranje i intenzivno mešanje, od soli metala formiraju gelovi prekursora za katalizatore. U ovom postupku se koriste sredstva za neutralizaciju da bi se formirali gelovi. pH vrednost se podešava na 7,5 do 9. Nakon formiranja gela sledi žarenje od 723 do 973 K, 0,5 do 4 h, u zavisnosti od vrste katalizatora. Redukcija se sprovodi na 773 do 1073 K u vremenskom periodu od 2 h [56, 100]. Hao i sar. [100] su izvršili poređenje Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora sintetisanih sol-gel metodom i metodom impregnacije. Kod sol-gel metode, prvo je sintetisan hidrogel iz vodenog rastvora soli metala, uz dodatak NH<sub>4</sub>OH. Hidrogel je odstajao na vazduhu 2 h, a zatim isfiltriran i ispran dejonizovanom vodom i etanolom radi uklanjanja viška vode. Gel je sušen u autoklavu na 530 K tokom 2 h i pri pritisku od 0,8 MPa. Pošto je na ovaj način oslobođena para etanola, prah je ohlađen do sobne temperature strujom azota. Drugi uzorci katalizatora pripremljeni su impregnacijom komercijalnog praha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rastvorom Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Sadržaj Ni u uzorcima dobijenom sol-gel postupkom varirao je od 10 do 20 mas. %, a impregnacijom su pripremljeni uzorci sa 20 mas. % Ni. Pre ispitivanja suvog reformiranja CH<sub>4</sub>, u reaktoru je izvršena redukcija katalizatora. Svi katalizatori su ispitivani i u obliku nepokretnog sloja, kao i u obliku fluidiziranog sloja. Reakciona mešavina se sastojala od CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub> sa molskim odnosom 1 : 1 : 1 i ukupnim protokom od 18 L/h. Rezultati su pokazali da katalizatori dobijeni sol-gel metodom imaju bolju disperziju Ni u odnosu na uzorke dobijene impregnacijom. Kod prvih uzoraka je, takođe, uočena manja nasipna gustina i sitnije čestice Ni, kao i veći stepen fluidiziranog stanja. Iz navedenih razloga, gasifikacija istaloženog ugljenika je bila bolja kada su korišćeni katalizatori dobijeni sol-gel metodom (što rešava problem deaktivacije ugljenikom), a posebno pri reakciji u fluidiziranom sloju. U ovom slučaju, postignute su izvrsna katalitička aktivnost i otpornost na deaktivaciju. Na temperaturi reformiranja od 1073 K, dostignuti su sledeći stepeni konverzije CH<sub>4</sub>: od 95,8 do 96,1 % za 0,5 h i od 91,5 do 93,4 % za 24 h (niže i više vrednosti odnose se na sadržaj Ni od 10 do 20 %, respektivno). Stepene konverzije CO<sub>2</sub> iznosili su: od 94,5 do 95,5 % nakon 0,5 h i od 91,8 do 93,5 nakon 24 h, pri čemu su niže vrednosti dobijene sa sadržajem Ni od 10 %, a više sa 20 % Ni. Za uzorke dobijene impregnacijom, konverzija gasova pri reakciji u fluidiziranom sloju dostigla je sledeće vrednosti: 87,9 % CH<sub>4</sub> za 0,5 h, 50,0 % CH<sub>4</sub> za 24 h, 86,5 % CO<sub>2</sub> za 0,5 h i 56,0 % CO<sub>2</sub> za 24 h. U ovom slučaju, primećen je visok stepen deaktivacije. He i sar. [56] sintetisali su Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore sol-gel metodom. Utvrđeno je da za potrebe sintetisanja ugljeničnih nanocevčica CVD postupkom, modifikovanje bakrom igra ključnu ulogu.

### *3.5.5 Mehaničko legiranje*

Mehaničkim legiranjem, uopšteno, mogu biti proizvedeni različiti nano i mikrostrukturni kompoziti, a neki od njih su katalizatori ili keramika ojačana česticama metala. Ova metoda podrazumeva mlevenje prahova hidroksida metala u kugličnom mlinu tokom 24 h [80] ili oksida metala tokom 18 do 36 h [81]. Redukcija se sprovodi na temperaturama od 573 do 973 K. Naučna grupa koju je vodio Ding [80] proizvela je nanokompozite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – M (M = Ni, Co ili Fe) mehaničkom legiranjem. Predviđeni odnos oksida metala prema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bio je 20 mas. %. Nakon mehaničkog legiranja, svi prahovi su imali sličnu, amorfnu strukturu. Utvrđeno je da uzorak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO, koji je pripremljen metodom kataloženja (KT) i ožaren na 773 K, imao slabiju reducibilnost od uzorka dobijenog mehaničkim legiranjem, što može biti objašnjeno razlikama u njihovoj morfologiji. Nakon redukcije, KT uzorci imali su veličine čestica metala koje su dostizale i nekoliko desetina mikrometara, a moguće je da je došlo i do sinterovanja. Mehanički legirani uzorci imali su znatno manje čestice Ni – oko 10 nm i visokoporoznu strukturu. Razlog ovako velikim razlikama u rezultatima može biti i žarenje KT uzoraka pre redukcije. Visokoporozna struktura obezbedila je dobru pristupačnost čestica vodoniku i zato su mehanički legirani uzorci bili lakše redukovani. Sitnozrna i visokoporozna struktura ovih katalizatora bila je pogodna za katalitičko dobijanje ugljeničnih nanocevčica. Naučna grupa koju je predvodio Liu [81] je mehaničkim legiranjem sintetisala Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni kompozitni materijal. Sadržaj NiO bio je 20 mas. % u odnosu na  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sintetisane su dve serije uzoraka, nakon 18 h (ML18) i 36 h (ML36) mehaničkog legiranja. Ispitivano je sinterovanje na različitim temperaturama u struji vodonika. Nakon redukcije, dobijeni Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni prahovi ispitivani su kao katalizator za dobijanje ugljeničnih nanocevčica na 873 K i u struji CH<sub>4</sub> protoka 1,8 L/h. Radi poređenja, sintetisan je Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator sa istim masenim odnosima kao prethodni, metodom kataloženja iz nitrata aluminijuma i nikla (KT). Za ispitivanje upotrebnih svojstava, korišćen je uzorak redukovan na 723 K. U uzorku ML18 utvrđeno je prisustvo NiO, dok u uzorku ML36 faza NiO gotovo da nije mogla da se detektuje rendgenskom difrakcijom (XRD). Takođe, utvrđeno je prisustvo NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faze. Formiranje nestehiometrijskih (amornih i metastabilnih) faza predstavlja čestu pojavu u mehanički legiranim materijalima. Kod KT katalizatora, ožarenog 3 h na 973 K, otkrivene su faze  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i NiO. Kod svih prahova je nakon redukcije potvrđeno da su dobijene nanostrukturne čestice Ni. Tek nakon 723 K došlo je do redukcije, a sa porastom stepena na višim temperaturama. Procenjene veličine čestica Ni bile su, za ML18, ML36 i KT uzorke respektivno: 10,2, 8,1 i 8,0 nm (redukcija na 723 K) i 13,4, 12,0 i 11,8 nm (redukcija na 973 K). Iako se može primetiti da su kataloženjem dobijene manje čestice nikla, kod ML uzoraka postoji mogućnost pogrešne procene veličine čestica usled superpozicije difrakcija Ni i  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ipak, rezultati dobijeni za ML uzorke su dobri, što navodi na zaključak da mehaničko legiranje može biti korišćeno za

dobijanje katalizatora. SEM analizom je utvrđeno da u KT uzorku, redukovanom na 973 K, postoje relativno krupni aglomerati, što je karakteristično za ovu metodu i objašnjava nižu reducibilnost ovih katalizatora u odnosu na ML. Takođe je primećeno sinterovanje čestica Ni. U ML uzorcima, sinterovanim na 973 K 40 minuta, pojavljuju se relativno mali aglomerati (100-200 nm), a struktura im je rastresita, porozna i sitnozrna. Dobijena struktura je najverovatnije posledica toga što uzorci nisu bili žareni, već je redukcija bila jedini termički tretman. Zahvaljujući svojoj strukturi, ML uzorci pokazali su dobru reducibilnost, koja se povećava sa dužim trajanjem procesa mehaničkog legiranja. Utvrđeno je da se u uzorku ML18 ne dobija homogena struktura, što znači da oksidi još uvek nisu dobro pomešani nakon 18 h mlevenja. U proizvodnji ugljeničnih nanočestica, veća produktivnost postignuta je sa ML nego sa KT katalizatorima, što se može objasniti stepenom redukcije i strukturom mehanički legiranih katalizatora. Park i sar. [101] ispitivali su sintezu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co poroznih kompozitnih membrana i ispitivali njihovu propustljivost za vodonik. Prah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je sintetisan sol-gel metodom i mehanički legiran sa prahom Ni ili Co tokom jednog časa. Uzorci su zatim kompaktirani i sinterovani pod vakuumom na 1373 K 2 h. Ispitivanja propustljivosti za vodonik vršena su u čeličnom cevnom reaktoru na povišenim temperaturama, kroz koji je propuštan vodonik i merena njegova koncentracija na izlazu. Opseg temperatura ispitivanja bio je od 300 do 573 K, a parcijalnog pritiska H<sub>2</sub> od 10 do 200 KPa. Nakon mehaničkog legiranja, izvršena je XRD analiza uzoraka. Difrakcije Co i  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su bile široke, što ukazuje na amorfnu i/ili nanokristalnu strukturu, dok je kod kompozita sa Ni difrakcija bila oštra. Sinterovane membrane pokazuju oštre difrakcije  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co i Ni usled postojanja njihove polikristalne strukture, prouzrokovane sinterovanjem na visokoj temperaturi. Prilikom sinterovanja odigrala se fazna transformacija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz  $\gamma$  u  $\alpha$  modifikaciju. Površine membrana bile su izuzetno porozne. Propustljivost membrana za vodonik bila je izuzetno dobra, posebno kod membrane sa 10 mas.% Co – 2,4 mol/(m<sup>2</sup>×s) na 573 K.

### **3.6 Osobine i upotrebnost svojstva katalizatora sintetisanih nekonvencionalnim metodama**

#### **3.6.1 Sinteza katalizatora uz pomoć ultrazvučno generisanih aerosola**

Ultrazvučnim raspršivanjem rastvora soli metala i prolaskom aerosola kroz cevni reaktor mogu se dobiti izuzetno fini prahovi sferičnih čestica, sa uskom raspodelom veličine. U istraživanju koje su sprovedeli Watanabe i sar. [17] sintetisani su Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori za proizvodnju H<sub>2</sub> metodom ultrazvučno raspršivanje/plazma. Za formiranje plazme korišćen je mikrotalasni plazma generator pri atmosferskom pritisku. Aerosol rastvora nitrata nikla i aluminijuma, u sastavu koji daje od 30 mas. % NiO u prahu NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uveden je u cevni reaktor i bio izložen plazmi. Pretpostavljena veličina kapljica bila je oko 3 μm. Čvrste čestice su sakupljene u kolektoru sa tušem i dodatnom kolektoru, isfiltrirane i osušene na 353 K 5 h. U odnosu na ulaz nitrata, postignuta je efikasnost sinteze katalizatora je od 89,7 %. Ožareni uzorci su se sastojali od mešavine oksida NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, veličine kristala od 20 do 30 nm. Mešavina je imala 30,4 mas. % NiO i 69,6 mas. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, što je potvrdilo veoma preciznu kontrolu stehiometrije. Pre ispitivanja aktivnosti u reakcijama reformiranja CH<sub>4</sub> vodenom parom, katalizatori su redukovani vodonikom (protok 30 L/h) na 973 K 1 h. Redukcijom katalizatora kompletan sadržaj NiO i verovatno deo NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faze, bili su prevedeni u Ni, dok su veći deo NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i kompletna Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faza ostale nepromenjene i nakon reformiranja CH<sub>4</sub>. Procenjena veličina čestica Ni nakon reformiranja bila je oko 7 nm. Takođe je utvrđeno da su čestice neaktivisanog katalizatora bile sferične. Primećeno je i da je difrakcija X zraka bila jača po površini svake čestice nego u njenoj unutrašnjosti, što ukazuje da su dobijene šuplje čestice. U ovom istraživanju, pretpostavljen je sledeći mehanizam formiranja dobijene strukture:

1. kapljice rastvora nitrata se odmah tope i razgrađuju prolaskom kroz plamen,
2. baloni rastopa koji se sastoji od nitrata i/ili produkata oksidativne razgradnje dobijeni su ekspanzijom gasovitih produkata ili zaostale vodene pare u unutrašnjosti čestica pri prolasku kroz najtopliji deo plamena i
3. baloni oksidisani vodom bili su brzo okaljani vodenim mlazovima, formirajući šuplje sfere, bez dalje agregacije.

Ožareni uzorci su imali čestice relativno glatke površine, što se značajno menja nakon redukcije, kada se dobija hrapava površina sačinjena od homogeno raspoređenih čestica. Dobijeni katalizatori pokazali su izuzetno dobru aktivnost u procesima reformiranja CH<sub>4</sub>, što donosi značajnu prednost u njihovoj praktičnoj primeni, npr. poboljšanje energetske efikasnosti procesa reformiranja usled snižavanja radne temperature, lako postignuta toplotna izolacija procesa ako se radi na niskim temperaturama (773 do 873 K) ili visoka efikasnost na standardnim radnim temperaturama (≥ 973 K), minimizacija utroška katalizatora i njegove cene itd. Pored toga, pokazali su izuzetnu stabilnost tokom reakcija reformiranja uz izostanak

deponovanja naslaga u ispitivanju otpornosti na deaktivaciju. Wei i sar. [82] uspešno su sintetisali katalizatore LaMnO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub> i La(M,Pd)O<sub>3</sub> (M = Mn, Fe). Rastvori prekursora raspršivani su pod frekvencijom ultrazvuka od 1,67 MHz, transportovani u struji vazduha protoka 0,1 L/h kroz kvarcnu cev (L=1300 cm, d<sub>spolja</sub>=26 mm), u vertikalnoj visokotemperaturnoj cevnoj peći. Relativno visokim protokom gasa, postignuto je vreme prolaska mikrokapljica kroz peć od oko 15 s. Fini prah je sakupljen na filteru od celuloza-acetata, 0,45 µm. Brzina proizvodnje praha bila je oko 250 mg/h. Vodeni rastvori nitrata, sa i bez dodatka limunske kiseline, korišćeni su kao prekursori. Ukupna količina jona metala bila je 0,1 mol/L. Rastvori koji su sadržali limunsku kiselinu su pre raspršivanja polimerizovani zagrevanjem na 353 K 3 h uz konstantno mešanje. Temperature u peći su varirale od 1073 do 1373 K. Sadržaj limunske kiseline je variran u molskim odnosima kiseline prema jonima metala od 1 do 8. Nakon sinteze bio je sproveden i dodatni korak žarenja, pošto je neophodan u većini slučajeva sinteze prahova ovakvim metodama. Utvrđeno je da su dobijene čestice sferičnog oblika, a dodatkom limunske kiseline dobijaju se šuplje čestice sa poroznim tankim zidovima. Kod LaMnO<sub>3</sub> katalizatora optimalan molski odnos limunske kiseline prema jonima metala je 2, pri čemu se dobijaju šuplje sferične čestice reda veličine mikrona, čiji je zid sastavljen od čestica veličina 30-50 nm. Optimalna temperatura za sintezu i žarenje bila je 1073 K. Veliki višak limunske kiseline i jona metala, kao i temperature žarenja iznad optimalne, nepovoljno utiču na strukturu i kvalitet prahova. Za razliku od drugih naučnoistraživačkih grupa, Fan i sar. [90] proizveli su Au/TiO<sub>2</sub> katalizator za oksidaciju CO metodom žarenja raspršene suspenzije. U vodenu suspenziju praha TiO<sub>2</sub> dodat je vodeni rastvor HAuCl<sub>4</sub>, do dostizanja koncentracije od 0,05 mol/L. Suspenzija je raspršena ultrazvučnim uređajem i ožarena u struji vazduha. Čestice su sakupljane na filteru sa staklenim vlaknima na izlazu iz reaktora. Temperature u procesu su varirale od 673 do 1073 K, a sadržaj Au je bio 2,4 mas. %. Oksidacija CO ispitivana je sa mešavinom CO (2,67 KPa) i O<sub>2</sub> (1,33 KPa), a formiranje CO<sub>2</sub> je predstavljalo katalitičku aktivnost. Pre ispitivanja katalizatori su predtretirani strujom O<sub>2</sub>, a zatim H<sub>2</sub> na 573 K 1 h, pa podvrgnuti uklanjanju gasova na istoj temperaturi 30 min. Veličine Au u zavisnosti od temperature procesa bile su 12,4, 9,7 i 8,9 nm za temperature 673, 873 i 1073 K, respektivno. To znači da se u metodi raspršivanja suspenzije rast zrna može sprečiti i na relativno visokim temperaturama reakcije. Nakon katalitičke reakcije rast zrna nije bio značajan, samo se mali porast veličine čestica javlja kod uzorka dobijenog na 673 K – za oko 2 nm. Čestice Au bile su sferičnog oblika. Na višim temperaturama sinteze dobijaju se sitnije čestice sa užom raspodelom veličina. Slični rezultati dobijeni su i za Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatore dobijene metodom raspršivanja rastvora. Sa povećanjem temperature sinteze, kod Au/TiO<sub>2</sub> katalizatora smanjuje se količina Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze. Takođe, katalitička aktivnost ima značajan porast sa porastom temperature sinteze, najverovatnije zbog jače interakcije Au i osnove.



Metodama koje podrazumevaju korišćenje ultrazvučno generisanih aerosola i cevnog reaktora, uspešno se u jednom procesnom koraku – bez žarenja, mogu sintetisati i metalni prahovi. Veliki doprinos proizvodnji ovakvih prahova pirolizom i direktnom redukcijom aerosola dali su Stopić i sar. Gurmen, Ebin i Stopić [102] su dobili fini nanostrukturni prah legure Fe-Ni. Aerosol vodenog rastvora NiCl<sub>2</sub> i FeCl<sub>2</sub> je pirolizovan i redukovan u struji vodonika na 1173 K, a čestice su bile sferične i sastojale se od kristala veličine 28 nm. U drugom istraživanju, Stopić i sar. [103] su ovakvom metodom sintetisali i nanostrukturni prah Ni. Prah je sintetisan pirolizom i direktnom redukcijom aerosola rastvora NiCl<sub>2</sub>. Dodatak od samo 0,1 mas. % Pd ili Cu, omogućio je redukciju celokupne NiCl<sub>2</sub> faze vodonikom, na 1173 K u dinamičkim uslovima. Bez dodataka, redukcija početnog materijala nije bila potpuna na temperaturama od 1173 i 1273 K. Dodatkom Pd je omogućeno dobijanje idealno sferičnih, neaglomerisanih čestica Ni. Prisustvo Pd je ubrzalo proces redukcije zbog efekta disocijacije i razdvajanja vodonika (eng. hydrogen spillover). U ovom procesu, molekuli vodonika se u prisustvu površine metala razdvajaju na atome. Atomski vodonik je izuzetno reaktivan, veoma lako difunduje u kristalnu rešetku NiCl<sub>2</sub> i na taj način znatno ubrzava proces redukcije. Dodaci Pd, Cu i Fe povoljno utiču na povećanje efikasnosti procesa redukcije NiCl<sub>2</sub> na niskim temperaturama (533-653 K). Dodatak od svega 0,1 mas. % Pd ispoljava najbolji efekat, što je posebno pogodno za sintezu prahova Ni ili katalizatora na bazi Ni [104]. Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori (M = Pd, Cu i Fe) podržani na monolitnim penama na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mogu biti sintetisani metodom u kojoj se pene impregniraju ultrazvučno raspršenim rastvorima hlorida metala. Tretmanom na različitim temperaturama, dobijaju se oksidni ili hloridni prekursori za katalitički aktivan sloj. Korišćenjem hlorida umesto oksida eliminiše se korak žarenja, a postiže se viši stepen redukcije vodonikom. Skoro potpuna redukcija hlorida podržanih na peni postiže se na 533 K, uz dodatak od svega 0,1 mas. % [105].

Metoda pirolize ultrazvučno generisanih aerosola pogodna je i za dobijanje praha Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, modifikovanog dodatkom ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ili Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kucza i sar. [106] su za dobijanje ovih prahova koristili vodene rastvore Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×9H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]×4H<sub>2</sub>O, kao i prah Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, koji je bio suspendovan u vodi. Za generisanje aerosola je korišćen ultrazvučni raspršivač frekvencije oscilatora od 2,6 MHz, a aerosoli su pirolizovani na temperaturama od 1073 do 1173 K. Na ovaj način su uspešno sintetisane šuplje sferične čestice prahova.

Sintezom katalizatora metodama koje podrazumevaju pirolizu ultrazvučno generisanih aerosola prekursora, dobijaju se najsitnije čestice Ni u odnosu na sve ostale metode, uz izrazito dobru aktivnost u procesu dobijanja H<sub>2</sub> reformiranjem CH<sub>4</sub> i izuzetnu stabilnost. Konvencionalni postupci se sastoje iz više koraka od kojih pojedini traju od nekoliko časova do više od jednog dana. Zbog toga su metode pirolize aerosola mnogo atraktivnije, pošto se njima može u jednom koraku proizvesti katalizator traženih osobina, što bi dovelo i do veće

efikasnosti proizvodnje. Procesi koji podrazumevaju ultrazvučno raspršivanje rastvora prekursora za aktivne materije su ekonomski povoljniji od konvencionalnih termohemijskih metoda. Ovakvi postupci su jednostavni, pouzdani, omogućavaju usku raspodelu veličine čestica, preciznu kontrolu stehiometrije i visoku čistoću produkata. Pirolizom i direktnom redukcijom aerosola rastvorenih metala, mogu se dobiti i fine čestice metala, bez potrebe za korakom žarenja.

### **3.7 Sinteza monolitnih keramičkih pena kao primarnih nosača katalitički aktivnih materija**

U današnjim svetskim naučnim istraživanjima, najzastupljenija tehnika sinteze monolitnih keramičkih pena je replikacija polimera. Ona podrazumeva potapanje polimerne mreže/modela u suspenziju praha keramike, za čim sledi ceđenje, sušenje i sinterovanje. Nakon odstranjivanja viška suspenzije ceđenjem i sušenja, dobija se zeleno telo tj. zeleni uzorak. Tokom termičkog tretmana polimer sagoreva, a sinterovanjem se dobija pozitivna replika polimernog modela – keramička pena. Poroznost polimernih pena se uobičajeno izražava u broju pora po linearnom inču (PPI), a izborom njihove poroznosti se dobija zahtevana poroznost sinterovanih pena. Tehnika replikacije polimera omogućava dobru kontrolu oblika, poroznosti i dimenzija monolitnih pena.

Proizvodnja postojećih pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zahteva visoke temperature sinterovanja, kao što je 1873 K i više, tako da je sa ekonomskog stanovišta i industrijske proizvodnje neophodno sniziti tu temperaturu, što se postiže različitim dodacima. U istraživanjima vezanom za sintezu pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metodom replikacije polimera, utvrđeno je da se temperatura sinterovanja uspešno može sniziti na 1673 K dodatkom gline [107, 108]. Istraživačka grupa Faure i sar. [34] uspešno je sintetisala  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pene replikacijom polimera. Zeleni uzorci su sušeni 24 h i sinterovani 1 h na 1873 K. SEM analizom je utvrđeno prisustvo šupljina u granama sinterovanih pena, koje su ostale nakon sagorevanja poliuretanskog modela. Radi poboljšanja mehaničkih svojstava, nove  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pene su predsinterovane na 1473 K 1 h. Zatim su uzorci ponovo potapani u dva puta razblaženiju suspenziju  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i sinterovani na 1873 K 1 h. U njihovom istraživanju dobijene su vrednosti pritisnih čvrstoća od 1,4 i 3 MPa za poroznosti poliuretanskih pena od 5 i 10 PPI, respektivno. Plesch i sar. [109] su proizveli  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pene korišćenjem poliuretanske pene sa 15 PPI. Radi poboljšanja mehaničkih svojstava, uzorci su predsinterovani na 1673 K, ponovo potopljeni u suspenziju i sinterovani na istoj temperaturi. U ovom istraživanju je postignuta pritisna čvrstoća od 0,59 MPa. Y. Han i sar. [110] proizveli su  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pene sinterovane na temperaturama od 1673 do 1873 K, pri čemu su vrednosti pritisnih čvrstoća iznosile od 0,27 do 0,627 MPa. Ovi autori su preporučili temperaturu sinterovanja od 1873 K, na kojoj su dobili vrednost pritisne čvrstoće od 1,3 MPa.

K. Akpınar i saradnici [111] su sintetisali  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mulitne pene ojačane silicijum-karbidom, koristeći poliuretanske pene poroznosti 20 PPI. Uzorci su sušeni 24 h na sobnoj temperaturi, a zatim sinterovani na 1873 K 4 h. Postignute su vrednosti pritiskne čvrstoće od 0,42 do 1,11 MPa. M. Al Amin Muhamad Nor i dr. [112] su proizveli pene od kineskog porcelana. Za razliku od ostalih istraživanja, sušenje zelenih uzoraka vršeno je 72 h na sobnoj temperaturi i još 1 h na 373 K, a zatim je vršeno sinterovanje na 1473 K 2 h. Buciuman i Kraushaar-Czarnetzki [113] proizveli su  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mulitne pene i pene od kineskog porcelana, sinterovane 5 h na 1873 K i 1473 K, respektivno. Oni su primetili da svojstva keramičkih pena najviše određuju osobine suspenzije i poroznost polimera, tako da su koristili poliester umesto poliuretana zbog manje toksičnosti pri sagorevanju. Kordijeritne pene koje su dobili autori Oliveira i sar. [114] imale su vrednosti pritiskne čvrstoće između 0,1 i 2 MPa. Zeleni uzorci su sušeni na sobnoj temperaturi 12 h i dodatno sušeni u sušnici, a zatim sinterovani na 1573 K. Pregledom rezultata u iz naučne literature, može se zaključiti da se porcelanske i kordijeritne pene sinteruju na znatno nižim temperaturama u odnosu na  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Takođe, u poređenju sa  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, znatno niže temperature su potrebne za sinterovanje aluminosilikatnih pena (1523 K 5 h) [115].

Aluminosilikatne i kordijeritne pene imaju visoke vrednosti zapreminske poroznosti, od oko 90 [115] odnosno 80-85 % [40, 116], respektivno. Ovi rezultati su viši u odnosu na porcelanske pene, sa vrednostima zapreminske poroznosti od 77,4 to 88,4 % za 60 i 10 PPI i od 26,3 do 70,6 % [112, 113]. Pene od  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> takođe imaju visoku zapreminsku poroznost, od 89,5 i 86,8 % za 12 PPI [109] i između 82 i 94 % za 5 i 10 PPI [34], više u odnosu na  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mulitne (od 83,4 do 87,8 % za 10 do 60 PPI) [111] i porcelanske pene [112, 113].

## **4 Eksperimentalni deo**

Eksperimentalni rezultati istraživanja obuhvataju: uporednu analizu kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> vodonikom tokom indukcionog perioda, ispitivanje uticaja dodataka Pd, Cu i Fe na stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> vodonikom, ispitivanje uticaja parametara procesa sinteze na svojstva monolitnih keramičkih pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ispitivanje uticaja parametara procesa sinteze na osobine monolitnih Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora (M = Pd, Cu i Fe) i ispitivanje mogućnosti primene Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora u procesu suvog reformiranja metana.

Eksperimentalni rezultati redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> obrađeni su primenom kinetičkih modela koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju. Nakon analize kinetike redukcije ovih jedinjenja, zaključeno je da se za sintezu katalizatora može koristiti hloridni prekursor za Ni. Stoga je u daljem radu ispitan uticaj dodataka na stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> na veoma niskim temperaturama.

Kao nosači katalitički aktivnih materija, korišćene su monolitne keramičke pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ove pene su sintetisane metodom replikacije polimerne mreže/modela, pri čemu je ispitan uticaj različite poroznosti pena poliestra (PET), dodatka vatrostalne gline i različitih temperatura sinterovanja na svojstva dobijenih keramičkih pena. Za analizu su korišćeni reprezentativni keramički materijali koji se sinteruju na visokim i na niskim temperaturama.

Faza sinteze katalizatora nadovezuje se na analizu kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> i na ispitivanje uticaja dodataka na stepen redukcije NiCl<sub>2</sub>. Katalizatori su dobijeni korišćenjem oksidnih i hloridnih prekursora za katalitički aktivne materije, a sintetisani su inovativnom metodom impregnacije ultrazvučno generisanim aerosolima rastvora soli metala. Zatim je izvršeno poređenje karakteristika uzoraka dobijenih iz ovih prekursora. Takođe je ispitan uticaj modifikatora katalitičke aktivnosti (M = Pd, Cu i Fe) na stepen niskotemperaturne redukcije katalizatora, uz dodatno sniženje temperature redukcije.

Nakon svake faze istraživanja, izvršena je karakterizacija uzoraka različitim instrumentalnim metodama.

Posle optimizacije tehnološkog postupka sinteze, izvršen je dodatni eksperiment u kome su ispitana upotrebna svojstva Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora. Ovaj eksperiment je obuhvatio katalitički proces suvog reformiranja metana na tri radne temperature. U izlaznoj struji gasova merena je koncentracija glavnih produkata reakcije – CO i H<sub>2</sub>, na osnovu čega su doneti zaključci o selektivnosti katalizatora za ove produkte, njegovoj katalitičkoj aktivnosti i stabilnosti.

#### **4.1 Cilj eksperimentalnog rada**

Glavni cilj istraživanja u okviru doktorske disertacije bila su ispitivanja mogućnosti razvoja tehnološkog postupka sinteze katalitičkih materijala na bazi Ni, poboljšanih svojstava, podržanih na monolitnim penama na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sinteza katalitički aktivnog sloja izvršena je primenom inovativne metode impregnacije pena ultrazvučno generisanim aerosolima rastvorenih soli metala.

Takođe, cilj sprovedenih istraživanja bila je optimizacija relevantnih parametara tehnološkog postupka proizvodnje katalizatora, koja je obezbedila pojednostavljenje samog tehnološkog postupka kroz eliminaciju određenih faza i postizanje ušteda energije u svim njegovim fazama. Faze proizvodnje katalizatora su obuhvatile: sintezu monolitnih pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sintezu katalitički aktivnog sloja uz eliminaciju koraka žarenja i postizanje visokog stepena redukcije prekursora za katalitički aktivan sloj na niskim temperaturama. Dobijanje aktivnih materija na monolitnim penama uz korišćenje ultrazvučnog raspršivanja, eliminacija koraka žarenja i sniženje temperature redukcije predstavljaju inovacije u procesu sinteze ove vrste materijala.

Rezultati dosadašnjih istraživanja u oblasti sinteze katalitičkih materijala na bazi sistema metal/keramika ukazuju da u tehnološkom postupku proizvodnje postoji potreba za većom efikasnošću i uštedama energije. U oblasti metalurgije praha, fine čestice metala se obično dobijaju redukcijom njihovih oksida ili soli. Sinteza metala iz ovih prekursora predstavlja sastavni deo proizvodnje katalizatora i drugih kompozitnih materijala na bazi sistema metal/keramika. Redukcijom NiO ili NiCl<sub>2</sub> u struji vodonika može se dobiti prah Ni, koji se koristi kao katalitički aktivna komponenta. Tokom sinteze katalizatora konvencionalnim metodama, vrši se žarenje radi dobijanja oksidnih prekursora za katalitički aktivne materije, nakon čega sledi redukcija vodonikom. Eliminacijom faze žarenja postižu se značajne uštede energije uz pojednostavljenje tehnološkog postupka sinteze katalitičkih materijala. Zbog toga je najpre izvršena uporedna analiza kinetike redukcije NiO ili NiCl<sub>2</sub> vodonikom tokom indukcionog perioda. Pošto je utvrđeno da postoji mogućnost eliminacije faze žarenja korišćenjem hloridnog prekursora, izvršeno je i ispitivanje uticaja dodataka Pd, Cu i Fe na stepen niskotemperaturne redukcije NiCl<sub>2</sub>.

Upotreba monolitnih keramičkih pena, kao nosača katalitički aktivnih materija, posebno je pogodna u industrijskim uslovima. Keramičke pene omogućavaju višu efikasnost katalitičkih procesa zbog visoke specifične površine, poboljšanog protoka mase i dobrog transfera temperature. Pored toga, ove materijale odlikuju dobre mehaničke karakteristike, kao što je visoka čvrstoća. U procesima koji zahtevaju povišenu radnu temperaturu i pritisak, a u kojima postoji izražen hemijski uticaj (npr. katalitičko reformiranje ugljovodonoka), obično se primenjuju monolitne pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pored dobrih mehaničkih svojstava i odlične

hemijske otpornosti,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ima i povoljniju cenu. Sa aspekta industrijske proizvodnje, postoji potreba za sniženjem temperature sinterovanja pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uz pojednostavljanje procesa proizvodnje. U istraživanjima sprovedenim u okviru ove disertacije, pored ispitivanja uticaja poroznosti PET pena na svojstva sinterovanih pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ispitan je uticaj dodatka vatrostalne gline na temperature sinterovanja ovih pena. Vatrostalna glina ima ulogu topitelja i vezivnog sredstva.

Istraživanja vezana za sintezu katalizatora obuhvatila su razvoj inovativne metode nanošenja katalitički aktivnog sloja na monolitne keramičke pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalizatori bez dodataka (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i sa dodatim modifikatorima aktivnosti (Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = Pd, Cu i Fe), sintetisani su na dva načina. U oba načina, monolitne pene su predgrejane na prethodno definisanim temperaturama i impregnirane ultrazvučno raspršenim rastvorima hlorida metala. Dobijanje prve serije uzoraka podrazumevalo je žarenje nakon impregnacije, kako bi se formirao sloj oksida na površini pene. Druga serija uzoraka je dobijena sušenjem nakon impregnacije, pri čemu je omogućeno formiranje dehidratisanog sloja hlorida na površini pene, bez oksidacije. Izvršeno je poređenje svojstava katalizatora dobijenih iz oksida i hlorida, kao i ispitivanje uticaja dodataka na stepen niskotemperaturne redukcije katalizatora. Ciljevi su bili eliminacija koraka žarenja i dodatno sniženje temperature redukcije u postupku sinteze ovih katalitičkih materijala. Na osnovu dobijenih rezultata, tehnološki postupak sinteze katalizatora je optimizovan sa sledećih aspekata: parametara procesa u svakom procesnom koraku, odabira prekursora za katalitički aktivan sloj i odabira dodatka za povećanje stepena redukcije prekursora na niskim temperaturama.

Nakon optimizacije, završna faza rada obuhvatila je dodatno eksperimentalno istraživanje vezano za upotrebna svojstva Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora. Upotrebna svojstva ispitana su u procesu suvog reformiranja metana, pri čemu je aktivan Ni-Pd sloj dobijen iz hloridnih prekursora i redukovan na sniženoj temperaturi. Faza žarenja je bila izostavljena. Eksperiment reformiranja CH<sub>4</sub> pomoću CO<sub>2</sub> vršen je na tri radne temperature, bez zamene katalizatora. U izlaznoj struji gasova merene su koncentracije CO i H<sub>2</sub>. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, doneti su zaključci o selektivnosti Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora za H<sub>2</sub> i CO, njegovoj katalitičkoj aktivnosti i stabilnosti tokom dužeg vremena upotrebe.

#### 4.2 Materijali i hemikalije

Kao početna faza eksperimentalnog dela, izvršena je uporedna analiza kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> vodonikom za vreme inducionog perioda. Zatim je ispitan uticaj dodataka Pd, Cu i Fe na stepen niskotemperaturne redukcije NiCl<sub>2</sub> vodonikom. Za potrebe početnih ispitivanja, korišćeni su prahovi: NiO, NiCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O i FeCl<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O, proizvođača MERCK, p. a. kvaliteta. NiO nije naknadno tretiran, dok je prah NiCl<sub>2</sub> dobijen jednočasovnom dehidratacijom NiCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O na 473 K. Za ispitivanje uticaja dodataka na stepen redukcije NiCl<sub>2</sub>, uzorci sa dodacima su prvo rastvoreni u 20 mL destilovane vode uz energično mešanje, kako bi se obezbedila ravnomerna raspodela dodataka. Uzorak koji je sadržao Pd bilo je neophodno zagrejati na 353 K, usled slabe rastvorljivosti PdCl<sub>2</sub> u vodi. Uzorci su sušeni na 473 K 2 h radi dehidratacije. Po završetku sušenja, uzorci su izmleveni. Sastavi uzoraka su bili sledeći (izraženo u mas. %): NiCl<sub>2</sub> bez dodataka, 0,1%PdCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub>, 1,0%CuCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub> i 1,0% FeCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub>.

Nosači katalitički aktivnih materija odn. monolitne keramičke pene na bazi α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetisane su metodom replikacije poliesterskih mreža/modela (PET pena). U ovom delu istraživanja korišćene su PET pene poroznosti 10 i 20 PPI<sup>1</sup>. PET pene su izabrane umesto najčešće korišćenih poliuretanskih pena zbog manje toksičnosti pri sagorevanju. Polazni materijali za pripremu vodenih suspenzija keramike su bili: prah α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i mešavina praha α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa 25 mas. % vatrostalne gline proizvođača “Kopovi Ub JSC”. Vatrostalna glina je imala sledeći mineralni sastav, u masenim procentima: 35 % α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 60 % SiO<sub>2</sub>, 3 % Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O i 2 % CaO+MgO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Odabrani prahovi predstavljaju reprezentativne keramičke materijale koji se sinteruju na visokim i na niskim temperaturama. Uticaj dodatka vatrostalne gline je ispitan zbog sniženja temperature sinterovanja i poboljšanja svojstava krajnjeg proizvoda. Glina ima funkciju vezivnog sredstva i topitelja, a poboljšava reološka svojstva suspenzije za proizvodnju keramičkih materijala na bazi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Za pripremu keramičkih pena bez dodataka korišćen je prah α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koji je sintetisan žarenjem Al(OH)<sub>3</sub> (proizvođač MERCK, p. a. kvalitet) na 1373 K u vremenskom periodu od 3 h. Zatim je ovaj prah pomešan sa oko 20 mas. % vode i izvršeno je mokro mlevenje tokom 40 h. Za sintezu keramičkih pena sa dodatkom gline, pripremljena je mešavina prethodno sintetisanog i izmlevenog praha α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa 25 mas. % gline. Ova mešavina je mokro mlevena 8 h, pri čemu je pre mlevenja u nju dodato oko 20 mas. % vode.

---

<sup>1</sup> Najzastupljenija mera za poroznost polimernih, kao i drugih industrijskih pena i filterskih proizvoda, u našoj i stranoj literaturi, je broj pora po linearnom inču, a oznaka PPI je skraćenica engleskog naziva „pores per inch“. Iz ove mere se može izvesti broj pora po linearnom centimetru, pri čemu je 1 PPI = 0,3937 PPCM. Skraćenica PPCM potiče od engleskog naziva „pores per centimeter“.

Pre sinteze pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, određen je sadržaj vlage u polaznim prahovima na osnovu razlike mase uzoraka pre i posle sušenja. Za pripremu suspenzija keramike, u polazne prahove je dodata voda kako bi se postigao prethodno definisan odnos čvrsto-tečno. Suspenzija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-VER sastojala se od praha  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35 mas. % vode i dodatka od 1 mas. % natrijum karboksimetil celuloze (Versut II) u vodi. Suspenzija AG-25 sadržala je: 25 % vode i mešavinu prahova sa 75 %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 25 % gline (izraženo u mas. %).

Potapanjem PET pena u suspenzije i ceđenjem viška materijala, dobijena su zelena tela<sup>2</sup> odn. zeleni uzorci. Sinterovanjem zelenih tela u atmosferi vazduha, najpre sagoreva PET pena, a između čestica keramike se stvaraju kontakti i povećava njihova površina. Krajnji proizvod je monolitna keramička pena, koja predstavlja pozitivnu repliku PET pene. Pene su sinterovane na temperaturama od 1573 do 1773 K. Uzorci su bili postavljeni na ploče od ZrO<sub>2</sub> posute prahom  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da bi se sprečilo njihovo sinterovanje za podlogu.

U skladu sa ispitivanjem kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub>, kao i ispitivanjem uticaja dodataka Pd, Cu i Fe na stepen niskotemperaturne redukcije NiCl<sub>2</sub>, dalji tok istraživanja je obuhvatio sintezu Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora (M = Pd, Cu i Fe). Katalitički aktivan sloj bio je podržan na monolitnim penama na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ispitana su svojstva katalizatora dobijenih iz oksidnih i hloridnih prekursora za aktivan sloj, kao i uticaj dodataka Pd, Cu i Fe na stepen niskotemperaturne redukcije obe vrste prekursora. Korišćeni materijali su obuhvatili hloride metala i monolitne pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dobijene korišćenjem optimalnog sistema. Pripremljeni su vodeni rastvori NiCl<sub>2</sub>, bez dodataka i sa dodacima. Kod svih rastvora, količina NiCl<sub>2</sub> je prethodno određena kako bi se dobio sadržaj Ni od 20 mas. % u odnosu na pene. U rastvorima sa dodacima, količine soli su podešene da se, u odnosu na Ni, dobije sadržaj od 0,1 % Pd, 1,0 % Cu ili 1,0 % Fe (izraženo u mas. %). Koncentracija metalnih jona u destilovanoj vodi je bila 0,15 mol/L. Zbog slabe rastvorljivosti PdCl<sub>2</sub> u vodi, ova so je prethodno rastvorena u maloj količini hlorovodonične kiseline, a zatim dodata u rastvor NiCl<sub>2</sub>. Za dodatna ispitivanja, pripremljeni su Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori sa 5 mas.% Ni u odnosu na pene i 0,1 mas. % Pd u odnosu na Ni. Kod ovih katalizatora aktivan sloj je dobijen korišćenjem hloridnih prekursora. Tokom sinteze su, takođe, korišćeni vodeni rastvori hlorida sa koncentracijom metalnih jona od 0,15 mol/L. Sniženje sadržaja metala postignuto je smanjenjem količine rastvora hlorida. Pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su predgrejane i impregnirane ultrazvučno generisanim aerosolima rastvora hlorida metala. Oksidni i hloridni prekursori za aktivan sloj su dobijeni na dva zasebna načina. Oksidi su formirani su predgrevanjem pena na 773 K, a zatim impregnacijom pena aerosolima, uz nastavak žarenja na 773 K tokom jednog časa. Hloridni prekursori su sintetisani predgrevanjem pena na 473 K, nakon čega je usledila

---

<sup>2</sup> Pod zelenim telom se podrazumeva oblikovan prah keramike pre sinterovanja, na engleskom jeziku "green body".



impregnacija pena aerosolima i sušenje na 473 K 1 h. Sušenjem ove serije uzoraka izbegnuta je oksidacija.

U poslednjoj fazi istraživanja, izvršen je dodatni eksperiment u kome je ispitana mogućnost upotrebe Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora u procesu proizvodnje sinteznog gasa suvim reformiranjem metana. Korišćen je katalizator sa 20 % Ni i 0,1 % Pd, kod koga je katalitički aktivan sloj dobijenim redukcijom hloridnih prekursora za Ni i Pd na 533 K.

#### **4.3 Metode karakterizacije**

Tokom postupka sinteze Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora (M = Pd, Cu i Fe), izvršena je karakterizacija početnih materijala, međuproizvoda i finalnih proizvoda različitim instrumentalnim metodama, dostupnim na univerzitetima i insitutima u našoj zemlji.

Početne faze istraživanja su izvršene u cilju odabira prekursora za katalitički aktivan sloj, uz eliminaciju koraka žarenja i korišćenje niske temperature redukcije prekursora vodonikom. Prvo je izvršena analiza kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> tokom induktionog perioda. Zatim su određeni stepeni redukcije NiCl<sub>2</sub> i stepeni redukcije mešavina NiCl<sub>2</sub>-0,1%PdCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>-1%CuCl<sub>2</sub> i NiCl<sub>2</sub>-1%FeCl<sub>2</sub> (izraženo u mas. %) na niskim temperaturama procesa. Stepene redukcije su proračunati na osnovu razlike mase uzoraka pre i posle redukcije.

Postupak sinteze Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora, podržanih na monolitnim penama na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obuhvatio je dve faze istraživanja.

U prvoj fazi izvršena je optimizacija postupka proizvodnje monolitnih pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gde je ispitan uticaj poroznosti poliesterskih modela (PET pena), dodatka gline i temperature sinterovanja na stepen linearnog skupljanja, poroznost i mehanička svojstva sinterovanih pena. U ovom delu istraživanja, karakterizacijom su obuhvaćeni: polazni prahovi za pripremu vodenih suspenzija keramike, PET pene, vodene suspenzije keramike za sintezu pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zelena tela (pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pre sinterovanja) i sinterovane pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

U drugoj fazi izvršeno je nanošenje katalitički aktivnih materija na pene, uz pomoć ultrazvučnog raspršivanja rastvora hlorida metala. U cilju formiranja oksidnih i hloridnih prekursora za aktivne materije na površini pena, primenjena su dva različita termička tretmana: žarenje i sušenje. Postupak dobijanja katalitički aktivnog sloja na penama optimizovan je sa aspekata termičkog tretmana odnosno odabira prekursora za aktivne materije, odabira dodatka M koji najpovoljnije utiče na povećanje stepena redukcije prekursora i sa aspekta sniženja temperature redukcije. U ovom delu, karakterizacijom su obuhvaćeni: prekursori za katalitički aktivan sloj na površini monolitnih pena i katalitički aktivan sloj na bazi Ni posle redukcije.

U fazi optimizacije postupka sinteze pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> izvršena su sledeća ispitivanja:

- SEM analiza polaznih prahova za pripremu vodenih suspenzija keramike,
- specifična težina suspenzija (odnos njihove zapremine i mase),
- dinamička viskoznost vodenih suspenzija keramike, koja je ispitana pomoću Ostvaldovog viskozimetra,
- dimenzije pora i grana PET pena i zelenih tela (kvantifikacija vizuelnih informacija),
- dimenzije pora, dimenzije grana i udeo vidljive poroznosti zelenih tela (kvantifikacija vizuelnih informacija),
- stepen linearnog skupljanja sinterovanih pena,
- udeo zapreminske poroznosti sinterovanih pena, koji je određen na osnovu tabelarnih vrednosti specifične težine keramičkog materijala i specifične težine uzoraka,
- vrednosti pritisne čvrstoće sinterovanih pena i
- SEM analiza preseka grana sinterovanih pena.

U fazi nanošenja katalitički aktivnih komponenti na pene, izvršena su sledeća ispitivanja:

- SEM analiza površine međuproizvoda i redukovanih Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora,
- XRD analiza redukovanih Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora,
- određivanje stepena redukcije Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka na osnovu razlike mase uzoraka pre i posle redukcije i
- SEM analiza površine redukovanih Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora.

U poslednjoj fazi istraživanja, izvršen je dodatni eksperiment u cilju ispitivanja mogućnosti primene katalizatora dobijenog optimalnim sistemom u procesu suvog reformiranja metana. U procesu je korišćen Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator, a ispitivanje njegovih svojstava obuhvatilo je merenje koncentracije H<sub>2</sub> i CO u struji izlaznih gasova.

### **Skansirajuća elektronska mikroskopija (SEM)**

Skansirajuća elektronska mikroskopija se koristi za: kvantitativnu analizu veličine i oblika čestica polaznih prahova za dobijanje pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ispitivanje morfologije sloja prekursora i katalitički aktivnog sloja, podržanih na penama na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i za praćenje morfoloških promena grana sinterovanih pena i katalitički aktivnog sloja pri uvećanjima od 35 do 50 000×. Elektroni iz volframovog vlakna (filamenta) pobuđuju atome uzorka, pri čemu dolazi do međusobne razmene energije. Usled toga atomi uzorka oslobađaju sekundarne elektrone. Svi analizirani uzorci su najpre osušeni. Praškasti i kompaktni uzorci su zatim nanošeni na ugljeničnu provodnu traku. Uzorak sa slojem hlorida na površini monolitne pene

bilo je neophodno prethodno nepariti zlatom, dok su za ostale uzorke dobijene fotografije zadovoljavajućeg kvaliteta bez neparavanja. Skanirajuća elektronska mikroskopija je vršena na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu i u Institutu Vinča u Beogradu na uređaju JEOL SEM JSM 5800.

### **Isptivanje viskoznosti**

Dinamička viskoznost fluida poznate specifične težine može se odrediti Ostvaldovim viskozimetrom. Voda se koristi kao referentni fluid za kalibraciju uređaja. Najpre je potrebno izmeriti temperaturu vode i na osnovu nje preuzeti tabelarnu vrednost specifične težine vode. U staklenu kapilaru, sa rezervoarom na sredini, sipa se voda i štopericom meri vreme prolaska donjeg meniska kroz dva označena nivoa na kapilari, ispod i iznad rezervoara. Merenje vremena prolaska meniska se određuje iz aritmetičke sredine nakon bar 10 izvršenih merenja. Zatim se u kapilaru sipa fluid čija se viskoznost ispituje i vrši se po 10 merenja vremena za koje menisk fluida prolazi kroz označene tačke. Potrebno je da temperatura na kojoj se vrše sva merenja bude konstantna. Viskoznost fluida se određuje iz odgovarajućeg izraza, u kome je predstavljena veza između koeficijenta dinamičke viskoznosti vode, specifične težine ispitivanog fluida i vode i vremena prolaska meniska ispitivanog fluida i vode kroz označene tačke na kapilari viskozimetra.

### **Kvantifikacija vizuelnih informacija – kvantitavna analiza slike**

Softver za kvantifikaciju vizuelnih informacija KVI predstavlja složenu aplikaciju koja omogućava obradu i rešavanje najsloženijih zadataka vezanih za analizu slike. Baziran je na Microsoft Windows okruženju, što omogućava lak pristup detaljnoj analizi slike koju ovaj program nudi. Program obezbeđuje nekoliko klasa merenja, od interaktivnog ručnog merenja objekata do potpuno automatizovane analize. Parametri koji se mogu meriti korišćenjem ovog programa su: dužina, rastojanje i površina, udeo faza (površinski i zapreminski), oblik i veličina čestica. Za izmerene dimenzije, softver automatski prikazuje pojedinačne vrednosti, srednju vrednost, standardnu grešku merenja i standardnu devijaciju. Pored toga, program obezbeđuje i određivanje koeficijenta uvećanja na osnovu fotografija milimetarskog papira. Svi podaci se naknadno mogu kopirati u Microsoft Office Excel ili druge aplikacije, radi dodatnih proračuna.

Linearna metalografska metoda za određivanje udela poroznosti i dimenzija faza u uzorku obuhvata analizu fotografije pomoću softvera za kvantifikaciju vizuelnih informacija. Na uvećanu fotografiju uzorka se iscrta set od npr. 10 paralelnih i jednako udaljenih linija, jednake dužine. Mesta preseka određene faze i linija se označavaju i softver ih automatski meri. U softveru se prikazuju sve izmerene vrednosti dimenzija pora i čvrste faze, minimalna,

maksimalna i srednja vrednost, standardna devijacija i standardna greška. Stvarne dimenzije se određuju deljenjem dobijenih vrednosti sa koeficijentom uvećanja fotografije. Udeo poroznosti se određuje iz procentualnog udela dužine presečenih pora u odnosu na ukupnu dužinu seta linija.

### **Pritisna čvrstoća**

Pritisna čvrstoća je svojstvo koje se odnosi na otpornost materijala prema dejstvu sile po površini uzorka. Određuje se na osnovu maksimalnog opterećenja u trenutku pucanja materijala i površine na koju je izvršen pritisak. Pritisna čvrstoća zavisi od sastava, načina prerade, makrostrukture i mikrostrukture uzorka. Merenje pritisne čvrstoće cilindričnih uzoraka pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vršeno je Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na uređaju INSTRON 1332 - retrofitted Fast track 8800 sa silomerom INSTRON 60543, maksimalnog opsega 5 kN. Brzina pritisnog klipa je bila podešena na 0,5 mm/min. Na ovom uređaju je moguće na uzorak postaviti pritisnu ploču, zglobno vezanu za klip, radi kompenzacije uticaja neravnina uzoraka na rezultate merenja. Uređaj je povezan sa računarom i naprezanja u uzorku se direktno očitavaju tokom ispitivanja. Rezultati merenja predstavljaju srednju vrednost iz tri merenja, za svaku seriju uzoraka posebno.

### **Rendgensko-difraktometrijska analiza (XRD)**

Uopšteno, rendgensko-difraktometrijska analiza se koristi za određivanje faznog sastava uzoraka. Ukoliko uzorci nisu u obliku finog praha, potrebno ih je spraiti i osušiti. Nakon snimanja uzoraka dobijaju se XRD krive, koje se karakterišu pomoću baza podataka standarda sa talasnim dužinama za svako jedinjenje i metal. Upoređivanjem standarda sa dobijenim krivama može se izvršiti fazna analiza ispitivanog uzorka. XRD analiza je izvršena u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Beogradu na uređaju PHILIPS PW-1710.

### **Analiza sastava i koncentracije gasovitih jedinjenja**

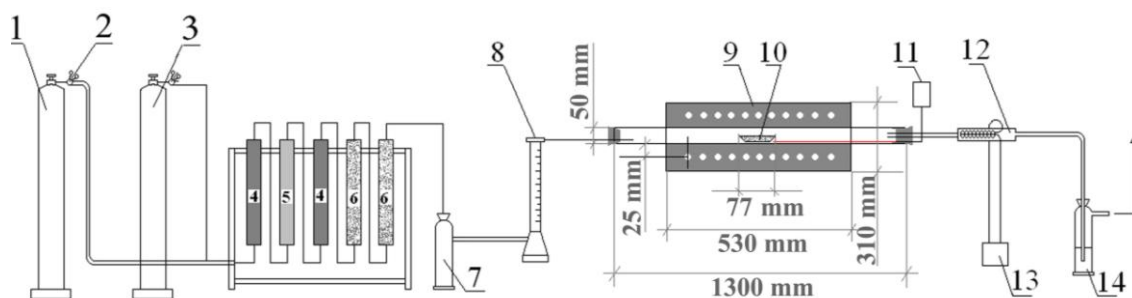
U procesima heterogene katalize, različitim instrumentalnim metodama se ispituju sastav i koncentracija gasovitih jedinjenja u izlaznom toku. Na taj način se dolazi do zaključaka o svojstvima katalizatora, kao i o optimalnim parametrima u katalitičkim procesima. Neophodno je da sastav ulazne struje bude poznat. Stepem formiranja željenih produkata reakcije, kao i stepen stvaranja gasnih primesa, ukazuju na selektivnost katalizatora. Na osnovu selektivnosti, mogu se izvesti zaključci o katalitičkoj aktivnosti. Pad koncentracije željenih produkata i

povećanje stepena formiranja nepoželjnih primesa ukazuju na deaktivaciju katalizatora. Za analizu sastava i koncentracije struje gasova u većem broju industrijskih procesa može se koristiti uređaj Testo 340 flue gas analyser. Kućište uređaja je malih dimenzija i očitavanja se mogu videti na displeju, što ga čini pogodnim i za terenska ispitivanja. U sastavu uređaja su senzori za različite gasove i merna sonda, koja se postavlja u položaj upravan na strujni tok. Testo 340 flue gas analyser ima mogućnost preciznog kontinualnog merenja do 2 h. Može se povezati sa računarnom u cilju softverskog praćenja sastava i koncentracije gasova, kao i naknadne obrade podataka. Analiza koncentracije H<sub>2</sub> i CO, dobijenih katalitičkim procesom suvog reformiranja metana, izvršena je na Tehnološko-metalurškom fakultetu.

#### **4.4 Opis aparature**

Za eksperimentalna istraživanja redukcije vodonikom, bilo je potrebno pripremiti sve uzorke izuzev praha NiO. Za dobijanje praha NiCl<sub>2</sub> izvršena je jednočasovna dehidracija NiCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O na 473 K. Dehidracija je vršena u elektrootpornoj cevnoj peći sa umetnutom kvarcnom cevi, koja je kasnije bila u sklopu aparature za redukciju (*slika 8*). Uzorci NiCl<sub>2</sub> sa dodacima PdCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> i FeCl<sub>2</sub> prvo su rastvoreni u destilovanoj vodi. Dobijeni rastvori su energično mešani u staklenom reaktoru, korišćenjem električne mešalice Heidolph RZR 2051 sa maksimalnim brojem obrtaja od 2000 min<sup>-1</sup>. Zatim je izvršena dehidracija uzoraka na 473 K 2 h. Po završetku sušenja, uzorci su izmleveni u mlinu sa kuglama.

Za izvođenje eksperimenata redukcije korišćen je cevni reaktor. Uzorci NiO i NiCl<sub>2</sub> su bili postavljeni u kvarcne ladice, a zatim redukovani u temperaturnom opsegu od 623 do 923 K i vremenskom intervalu od 1 do 5 minuta. Za ispitivanje uticaja dodatka na stepen niskotemperaturne redukcije NiCl<sub>2</sub>, uzorci su redukovani u temperaturnom opsegu od 533 do 653 K i u vremenskom intervalu od 4 do 24 minuta. Mase uzoraka su merene na automatskoj analitičkoj vagi Radwag 220/C/2 klase tačnosti 0,0001 g. Stepen redukcije je određen na osnovu razlike u masi redukovanog i početnog uzorka. Pre merenja mase, neophodno je uveriti se da u indikatoru položaja vage mehur vazduha stoji na sredini. Šematski prikaz aparature za redukciju prikazan je na *slici 8*.



**Slika 8.** Šematski prikaz aparature za redukciju vodonikom: 1 – boca sa vodonikom pod pritiskom, 2 – reducir ventil, 3 – boca sa azotom, 4 – CaCl<sub>2</sub>, 5 – silika gel, 6 – opiljci bakra, 7 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 8 – rotametar, 9 – elektootporna peć, 10 – uzorak u kvarcnoj ladici, 11 – dodatni termopar, 12 – hladnjak, 13 – sistem za hlađenje vodom, 14 – ispiralica

Potrebno je posvetiti posebnu pažnju sigurnosti u toku rada, pošto je vodonik u kontaktu sa vazduhom na povišenim temperaturama eksplozivan. Neophodno je uveriti se da su silikonski čepovi na krajevima kvarcne cevi dobro učvršćeni i da u sistemu ne dolazi do propuštanja vodonika ni vazduha iz okoline. Do dostizanja željene temperature, kroz sistem se propušta azot i na taj način vrši evakuacija vazduha iz sistema, a zatim počinje redukcija u prethodno definisanom vremenskom periodu puštanjem vodonika definisanog protoka. Sa puštanjem vodonika počinje da se meri vreme.

Eksperimenti su izvođeni u laboratorijskoj cevnoj elektootpornoj peći (9) nominalne temperature 1473 K, sa automatskim termoregulatorom tipa ART-95 L, u čijem sklopu je PtRh-Pt termopar. Princip rada termoparova zasniva se na termoelektričnom efektu, odnosno pojavi napona pri izlaganju metala temperaturnom gradijentu. Kod spoja dva metala na termoparu, dolazi do razlike potencijala na otvorenom kraju kola. U peć je bila postavljena kvarcna cev dužine 1300 mm i radne dužine 530 mm, unutrašnjeg prečnika 46 mm. Konstrukcija peći omogućava lako otvaranje po sredini uzdužne ose. Peć je najpre zagrejana do zadate temperature. U kvarcnu cev, koja se nalazila izvan peći, bila je postavljena kvarcna ladica (10) sa uzorkom praha. U cev je najpre uvođen azot. Po dostizanju zadate temperature peći, počelo je propuštanje vodonika kroz cev, a cev je postavljena u peć. Od tog trenutka je otpočeto merenje vremena redukcije. Azot (1) i vodonik (3) su prethodno prosušeni u kolonama sa CaCl<sub>2</sub> (4), silika gelom (5), bakarnim opiljcima (6) i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (7). Izlazni gasovi su hlađeni i izvođeni kroz ispiralicu (14) u ventilacioni sistem. Aparatura je opremljena rotametrom (8), dodatnim termoparom (11) i hladnjakom hlađenim vodom (12, 13).

Posle isteka zadatog vremena, kvarcna cev je izvađena iz peći. Struja vodonika je isključena i uvođen azot dok se cev ne prohladi. Zatim je uzorak izvađen i odložen u eksikator sa silika gelom, nakon čega je na analitičkoj vagi izmerena njegova masa. Stepem redukcije je proračunat na osnovu gubitka mase tokom redukcije.

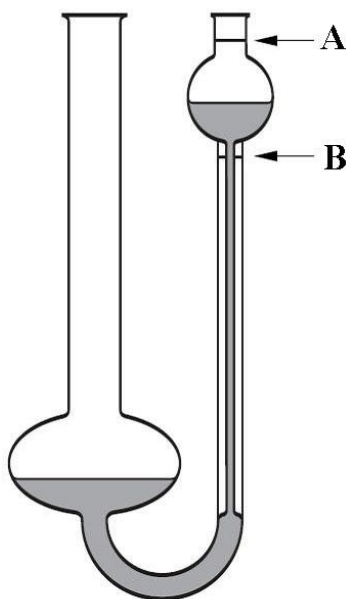
Monolitne keramičke pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, odn. nosači katalitički aktivnih materija sintetisane su replikacijom PET pena. Za pripremu vodenih suspenzija keramike korišćene su dve vrste polaznih materijala: prah  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i mešavina praha  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa 25 mas. % vatrostalne gline. Prah  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je dobijen tročasovnim žarenjem Al(OH)<sub>3</sub> na 1373 K u komornoj elektrootpornoj peći nominalne temperature 1473 K. Peć se otvara sa prednje strane mehanizmom na vratima i ima ugrađen automatski termoregulator ART-95 L, u čijem sklopu je PtRh-Pt termopar. Dobijeni prah  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je podvrgnut mokrom mlevenju tokom 40 h u keramičkom mlinu  $\varnothing$ 180 mm, visine 160 mm i ukupne radne zapremine 4 L. Za pripremu suspenzije sa dodatkom gline, u prethodno sintetisan i izmleven prah  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je dodato 25 % praha gline i ova mešavina je mokro mlevena 8 h. Za proces mokrog mlevenja, u prahove je najpre dodato oko 20 mas. % vode. Kao meljuća tela korišćene su kugle (d = 30 mm) izrađene od korunda čistoće  $\geq$  99 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Po jednoj seriji mlevenja, masa praha je bila 300 g, a zapreminski odnos kugli i prahova iznosio je 1:30. Mlevenje je vršeno pri broju obrtaja od 60 min<sup>-1</sup>. Proces mokrog mlevenja prahova vršen je u različitim vremenskim periodima, usled velike razlike u svojstvima njihovih vodenih suspenzija. Prah  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nije preporučljivo mleti duže od 40 h, pošto dodatnim usitnjavanjem čestica dejstvo površinskih sila postaje izuzetno izraženo, tako da je suspenziju teško izliti iz mlina i izdvojiti kugle za mlevenje. Primećeno je i da već posle 40 h mlevenja suspenzija praha  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> postaje lepljiva i ima sniženu tečljivost, lako se taloži, a teško vraća u prvobitno stanje. Sa druge strane, uz dodatak vatrostalne gline, suspenzija se može mleti još 8 h radi homogenizacije, a lako se izliva iz mlina i ne taloži se ni posle 1,5 h stajanja.

Pre sinteze pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, određen je sadržaj vlage u polaznim prahovima na osnovu razlike mase uzoraka pre i posle sušenja. Sušenje je vršeno na 278 K u automatskoj sušnici Memmert UNE 500 do prestanka gubitka mase. U ovoj sušnici se može postići maksimalna temperatura od 443 K. Mase uzoraka su merene pomoću automatske analitičke vage Radwag 220/C/2. Sušenjem polaznih prahova na ovaj način, izvršena je i priprema uzoraka za analizu mikrostrukture korišćenjem skanirajućeg elektronskog mikroskopa JEOL SEM JSM 5800 (SEM).

Za pripremu vodenih suspenzija keramike, polazni prahovi su izmešani sa dodatnom količinom vode da bi se dobio prethodno definisan odnos čvrsto-tečno. Suspenzije su energično mešane 1 h mešalicom Heidolph RZR 2051 u plastičnoj posudi, kako bi se postigla homogenizacija.

Ispitivanja svojstava suspenzija obuhvatila su određivanje njihove specifične težine i merenje dinamičke viskoznosti. Specifična težina suspenzija izračunata je iz odnosa njihove zapremine i mase. Zapremina je merena u staklenoj menzuri klase tačnosti 1mL, a masa na automatskoj analitičkoj vagi Radwag 220/C/2. Merenja su vršena na konstantnoj sobnoj temperaturi (293 K).

Viskoznost suspenzija je merena pomoću Ostvaldovog kapilarnog viskozimetra, pri čemu su sva merenja vršena na konstantnoj temperaturi od 293 K. Šematski prikaz viskozimetra predstavljen je na slici 9.



Slika 9. Šematski prikaz Ostvaldovog kapilarnog viskozimetra

Dinamička viskoznost se pomoću ovog uređaja meri tako što se u gornji rezervoar naspe tečnost poznate specifične težine, a potrebno je da nivo tečnosti bude iznad obeležene tačke A. Zatim se meri vreme prolaska donjeg dela meniska tečnosti od tačke A do tačke B. Donji rezervoar služi za prikupljanje tečnosti.

Prvo je neophodno izvršiti kalibraciju viskozimetra destilovanom vodom. Izvršeno je 10 merenja vremena prolaska meniska vode kroz označena mesta, uz prethodnu kontrolu temperature termometrom. Zatim je ista procedura primenjena i na suspenzijama. Dinamička viskoznost suspenzija je izračunata korišćenjem sledeće jednačine:

$$\eta_s = \eta_v \frac{t_s \rho_s}{t_v \rho_v}, \quad (41)$$

gde su:  $\eta$  – dinamička viskoznost (Pa×s),  $t$  – srednja vrednost izmerenog vremena (s),  $\rho$  – specifična težina (g/cm<sup>3</sup>), a indeksi  $s$  i  $v$  se odnose na suspenziju i vodu, respektivno.

Za dinamičku viskoznost i specifičnu težinu vode korišćene su tabelarne vrednosti, uzimajući u obzir temperaturu vode.

Sledeći korak u procesu sinteze keramičkih pena bio je dobijanje zelenih tela. Zelena tela su formirana potapanjem PET pena u pripremljene suspenzije i odstranjivanjem viška materijala ceđenjem. Kako bi se izvršila karakterizacija PET pena i zelenih tela, korišćen je stereo



mikroskop povezan sa digitalnom kamerom. Ispitivanja su obuhvatila određivanje veličine pora i debljine grana PET pena, a za zelena tela je određen i udeo vidljive poroznosti. PET i zeleni uzorci su prvo postavljeni na telo stereo mikroskopa BTC STM-5T, koji ima mogućnost podešavanja osvetljenja uvećanje od  $20 \times$  i  $40 \times$ . Nakon osvetljavanja uzoraka sa gornje strane i povezivanja digitalne kamere sa računarom, izvršeno je izoštravanje vidnog polja okretanjem zavrtnja na stativu uređaja, kao i fino izoštravanje na kameri. Pošto su napravljeni snimci uzoraka, na gornju površinu uzoraka je postavljen milimetarski papir, koji je zatim fotografisan. Fotografisanje ovako postavljenog milimetarskog papira je neophodno radi naknadne softverske analize fotografija (kvantifikacije vizuelnih informacija), kako bi bilo poznato uvećanje fotografija.

Sinterovanjem zelenih tela u komornoj peći u atmosferi vazduha dobijaju se monolitne keramičke pene, koja predstavljaju pozitivnu repliku PET pena. Sinterovanje je vršeno na temperaturama od 1573 do 1773 K. Nominalna temperatura elektrotopne komorne peći, koja se otvara sa prednje strane mehanizmom na vratima, je 1873 K. U peć je ugrađen je automatski termoregulator ART-95 L sa PtRh-Pt termoparom. Ovaj termoregulator omogućava programiranje režima zagrevanja i održavanje zadate temperature. Prvo je vršeno zagrevanje do 523 K brzinom od 120 K/h, kako bi se sprečilo pucanje keramičkih nosača grejača, keramičke obloge peći i uzoraka. Zatim je brzina zagrevanja do konačne temperature bila podešena na 250 K/h, a sinterovanje na zadatoj temperaturi trajalo je 1 h.

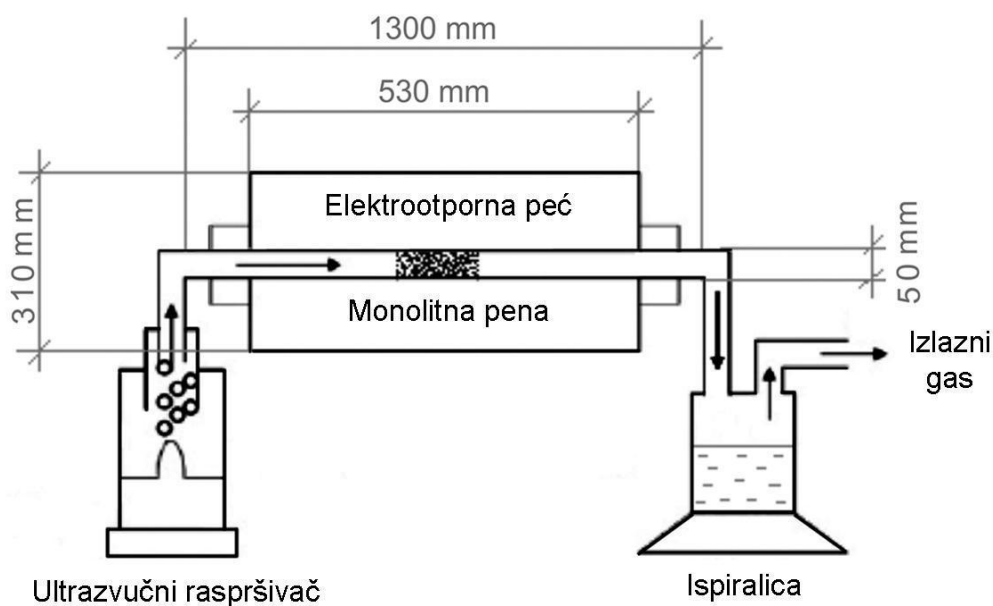
U cilju određivanja stepena linearnog skupljanja nakon sinterovanja, izmerene su visine zelenih i sinterovanih uzoraka cilindričnog oblika. Za svaki uzorak je izvršeno po 3 merenja pomičnim merilom sa nonijusom klase tačnosti 0,02 mm. Na osnovu razlike visine pre i posle sinterovanja, izračunat je stepen linearnog skupljanja. Za ispitivanje zapreminskog udela poroznosti sinterovanih pena, izmerene su: dimenzije uzoraka (visina i prečnik) i njihove mase. Dimenzije su merene pomičnim merilom sa nonijusom, a mase pomoću automatske analitičke vage Radwag 220/C/2. Zatim je na osnovu mase i zapremine uzoraka izračunata njihova specifična težina. Poroznost uzoraka je određena na osnovu tabelarnih vrednosti specifične težine keramičkog materijala i specifične težine uzoraka, korišćenjem odgovarajućeg izraza.

Ispitivanje mehaničkih svojstava sinterovanih pena obuhvatilo je određivanje vrednosti pritisne čvrstoće na uređaju INSTRON 1332 - retrofitted Fast track 8800 sa silomerom INSTRON 60543, maksimalnog opsega 5 kN. Princip merenja pritisne čvrstoće ovim uređajem je vršenje postepenog pritiskanja uzorka klipom do trenutka pucanja uzorka. Brzina klipa je bila podešena na 0,5 mm/min. Uzorci cilindričnog oblika su bili postavljeni ispod pritisne ploče, koja je bila zglobno vezana za klip kako bi se eliminisao uticaj neravnina uzorka na rezultate. Uređaj je povezan sa računarom, što omogućava softversko praćenje promena tokom primene sile na uzorke, tako da se odmah može očitati trenutak loma uzorka i vrednost sile u trenutku pucanja. Pritisne čvrstoće su određene na osnovu vrednosti opterećenja (sile) u trenutku pucanja

cilindričnog uzorka i površine njegove baze. Procedura je ponovljena po 3 puta za svaku seriju uzoraka.

Nakon lomljenja, ispitana je mikrostruktura preseka grana sinterovanih pena (SEM analiza korišćenjem uređaja JEOL SEM JSM 5800).

Katalizatori su sintetisani metodom impregnacije ultrazvučno generisanim aerosolima rastvora soli metala. Aparatura za impregnaciju pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solima metala sastojala se od: laboratorijskog ultrazvučnog raspršivača (Profi Sonic Prizma, frekvencija oscilatora 1,7 MHz, maksimalan protok vazduha 20 L/h i maksimalna brzina generisanja aerosola 3 mL/min), kvarcnog cevnog reaktora umetnutog u elektrootpornu cevnu peć i ispiralice (slika 10). Laboratorijski ultrazvučni raspršivač nudi mogućnost kontinualnog dolivanja rastvora iz boce zapremine 1 L. Displej uređaja je osetljiv na dodir i na njemu se mogu podešavati brzina generisanja aerosola i protok vazduha, kao nosećeg gasa za aerosol. Oba parametra su bila podešena na maksimalne vrednosti. Laboratorijska cevna elektrootporna peć ima automatski termoegulator tipa ART 95 L i PtRh-Pt termopar, a njena nominalna temperatura je 1473 K. Peć se otvara po uzdužnoj osi. Izlazni gasovi su bili sprovedeni preko ispiralice do sistema za ventilaciju.



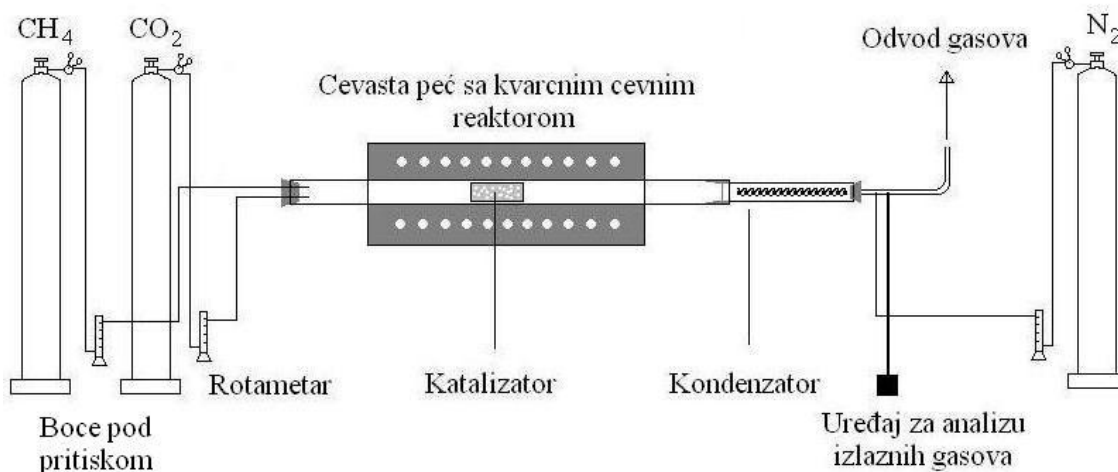
Slika 10. Šematski prikaz aparature za impregnaciju pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pene su predgrejane u kvarcnom cevnom reaktoru. Oksidi i hloridi podržani na površini pena dobijeni su na dva različita načina. Oksidi su formirani predgrevanjem pena na 773 K, a zatim impregnacijom pena ultrazvučno generisanim aerosolima rastvora hlorida metala, uz nastavak žarenja na 773 K tokom 1 h. Hloridi su dobijeni predgrevanjem pena na 473 K, impregnacijom pena aerosolima i sušenjem na 473 K 1 h. Po završetku impregnacije, uzorci su odloženi u eksikator sa silika gelom.

Kod Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka sa 20 % Ni ispitana je mikrostruktura obe vrste prekursora na površini pene i mikrostruktura sloja Ni nakon redukcije, korišćenjem uređaja JEOL SEM JSM 5800 (SEM). Fazni sastav redukovanih Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka sa 20 % Ni ispitan je rendgenskom difrakcijom na uređaju PHILIPS PW-1710 (XRD). Kod Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka sa 5 % Ni, izvršena je SEM analiza hloridnog prekursora na površini pene i sloja Ni nakon redukcije. Takođe, SEM analiza je obuhvatila i površinu Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka sa 5 % i 20 % Ni.

Aparatura za ispitivanje stepena redukcije svih sintetisanih uzoraka bila je ista kao za redukciju NiO i NiCl<sub>2</sub> (slika 8), uz poštovanje istih mera bezbednosti pri radu. Masa uzoraka je izmerena na automatskoj analitičkoj vagi Radwag 220/C/2, a zatim su uzorci postavljeni u kvarcne lađice. Niskotemperaturna redukcija uzoraka vršena je u statičkim uslovima pri protoku vodonika od 20 L/h, na 533 i 653 K tokom 1,5 h. Stepenn redukcije oksidnih i hloridnih prekursora određen je na osnovu razlike mase uzoraka pre i posle redukcije, pri čemu je udeo prekursora za metale u uzorcima bio poznat.

Nakon optimizacije postupka sinteze, dodatno je ispitana mogućnost upotrebe Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora u procesu suvog reformiranja metana. Proces reformiranja je trajao 3 h, a radne temperature (873, 973 i 1023 K) menjane su u toku procesa. Molski odnos CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> je bio 1, a ukupan protok gasova 24 L/(g<sub>kat</sub>×h). Protok gasova u sistemu podešen je prema količini aktivne materije. Koncentracija proizvoda procesa (CO i H<sub>2</sub>) u struji izlaznih gasova merena je uređajem Testo 340 flue gas analyser, pri čemu je merenje vršeno na svakoj radnoj temperaturi. Aparatura za eksperiment suvog reformiranja metana prikazana je na slici 11.



Slika 11. Aparatura za suvo katalitičko reformiranje metana

Katalizator u obliku nepokretnog ležaja postavljen je u kvarcni cevni reaktor, odn. kvarcnu cev umetnutu u laboratorijsku elektrootpornu cevastu peć. U peć je ugrađen automatski termoregulator ART-95 L sa PtRh-Pt termoparom, a nominalna temperatura peći je 1473 K. Boce pod pritiskom sa CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> bile su povezane sa kvarcnom cevi, a protok gasova je

kontrolisan pomoću rotametara. Za spuštanje temperature izlaznih gasova korišćen je kondenzator hlađen vodom. Na cevi za odvod prohlađenih gasova nalazio se otvor predviđen za mernu sondu uređaja Testo 340 flue gas analyser.

Testo 340 flue gas analyser se koristi za analizu sastava i koncentracije struje gasova u većem broju industrijskih procesa i ima mogućnost preciznog kontinualnog merenja do 2 h. Merna sonda se postavlja u položaj upravan na strujni tok. Uređaj se povezuje sa računarom, tako da je omogućeno softversko praćenje sastava i koncentracije gasova, uz naknadnu obradu podataka. Za mešavinu H<sub>2</sub> i CO, najviša koncentracija koja može da se meri je 10000 ppm. U procesu suvog reformiranja metana očekivane su koncentracije koje prevazilaze 10000 ppm, tako da je bilo potrebno razblažiti struju izlaznih gasova azotom. Azot je dovođen u otvor cevi za odvod ohlađenih gasova, a protok (1,0-2,5 L/h) je kontrolisan pomoću rotametra. Otvor za dovod azota nalazio se između izlaza kondenzatora i otvora za mernu sondu. Uzimajući u obzir razblaženje, proračunom se dobijaju pouzdani rezultati o koncentraciji H<sub>2</sub> i CO u nerazblaženoj struji gasa. Na osnovu koncentracije H<sub>2</sub> i CO, izvedeni su zaključci selektivnosti katalizatora za ove proizvode, njihovoj aktivnosti i stabilnosti.

#### **4.5 Kinetika redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> vodonikom**

U početnoj fazi eksperimentalnog dela izvršena je uporedna analiza kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> vodonikom za vreme indukcionog perioda.

U ovom delu eksperimentalnih istraživanja, prvo su uzorci prahova NiO i NiCl<sub>2</sub> mase po 10 g postavljeni u kvarne ladice. Uzorci su redukovani na temperama od: 623, 673, 723, 773, 823, 873 i 923 K, a vremenski interval je bio od 1 do 5 minuta. Redukcija NiO i NiCl<sub>2</sub> vršena je u statičkim uslovima, pri protoku vodonika od 18 L/h. Na svakoj temperaturi redukovano je po 5 uzoraka, pri čemu je po jedan uzorak vađen iz reaktora na 1 minut. Stepen redukcije je određen na osnovu razlike mase uzoraka pre i posle redukcije. Aparatura za redukciju je predstavljena na *slici 8*. Nakon dobijanja temperaturno-vremenske zavisnosti stepena redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub>, ispitivanje režima u kome se proces odvija izvedeno je obradom rezultata primenom kinetičkih modela koji su prikazani u *tabeli 3*.

Tabela 3. Najčešće korišćeni kinetički modeli za reakcije u čvrstom stanju [27]

Funkcija	Jednačina	Proces koji određuje brzinu reakcije
D <sub>1</sub>	$\alpha^2 = k \cdot t$	Jednodimenzionalna difuzija
D <sub>2</sub>	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = k \cdot t$	Dvodimenzionalna difuzija, cilindrična simetrija
D <sub>3</sub>	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = k \cdot t$	Trodimenzionalna difuzija, sferna simetrija, Janderova jednačina
D <sub>4</sub>	$(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3} = k \cdot t$	Trodimenzionalna difuzija, sferna simetrija, Ginstling-Braunštajnova jednačina
F <sub>1</sub>	$-\ln(1-\alpha) = k \cdot t$	Slučajno obrazovanje centara nove faze, jedan centar za jednu česticu
A <sub>2</sub>	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = k \cdot t$	Slučajno obrazovanje centara nove faze, jednačina Avrami (I)
A <sub>3</sub>	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = k \cdot t$	Slučajno obrazovanje centara nove faze, jednačina Avrami (II)
R <sub>2</sub>	$1 - (1-\alpha)^{1/2} = k \cdot t$	Reakcija na granici deobe faza, cilindrična simetrija
R <sub>3</sub>	$1 - (1-\alpha)^{1/3} = k \cdot t$	Reakcija na granici deobe faza, sferna simetrija

Uobičajeni postupak primene odgovarajuće kinetičke jednačine za opisivanje limitirajućeg stadijuma je njena linearizacija. Za kinetički model koji dobijene eksperimentalne rezultate linearizuje, može se smatrati da istovremeno opisuje limitirajući stadijum izučavanog procesa. Ispitivanjem svih kinetičkih modela datih u tabeli 3, najbolja linearizacija eksperimentalnih rezultata postignuta je primenom jednačine Avrami (I):

$$[-\ln(1-\alpha)^{1/2}] = k t, \quad (42)$$

gde su:  $\alpha$ -stepen redukcije jedinjenja (mas. %),  $k$  – koeficijenti pravaca pravih dobijenih linearizacijom eksperimentalnih podataka (-) i  $t$  – vreme reakcije (min).

Izrazi za sumarnu brzinu reakcije su veoma kompleksni. Zato se pristupa iznalaženju kinetičkih parametara na osnovu kojih je moguće izvesti zaključak o brzini odvijanja hemijske reakcije. Neki od tih parametara su konstanta brzine reakcije i energija aktivacije, koji su međusobno povezani preko Arenijusovog zakona.

Na osnovu rezultata dobijenih linearizacijom, konstruisani su odgovarajući Arenijusovi dijagrami. Arenijusov zakon predstavljen je izrazom:

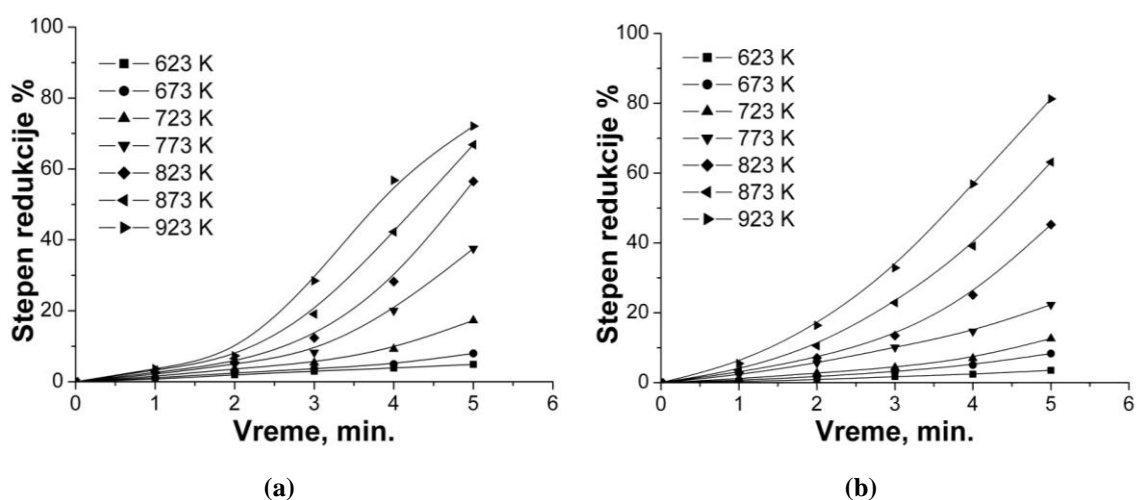
$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/R T} \quad (43)$$

U Arenijusovoj jednačini,  $k$  predstavlja konstantu brzine reakcije i koeficijent pravaca pravih dobijenih linearizacijom eksperimentalnih podataka,  $k_0$  je predeksponencijalni faktor koji

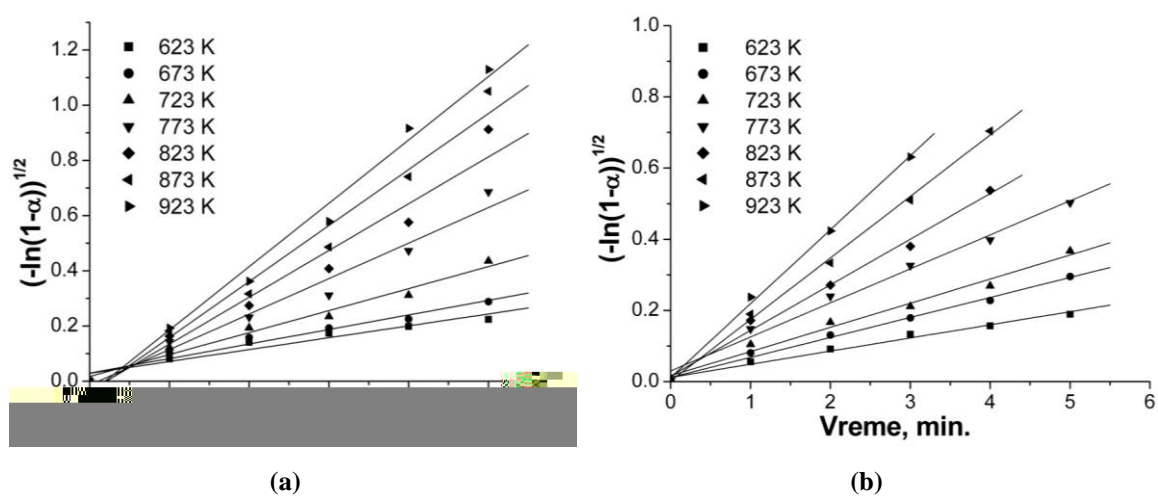
se određuje sa Arenijusovog dijagrama, gde presek prave linije sa osom  $1/T = 0$  predstavlja vrednost  $\ln k_0$ , a  $E_a$  je energija aktivacije reakcije.

Sa Arenijusovih dijagrama i primenom jednačine 43, određene su vrednosti energije aktivacije za redukciju NiO i NiCl<sub>2</sub> u temperaturnom opsegu od 623 do 923 K.

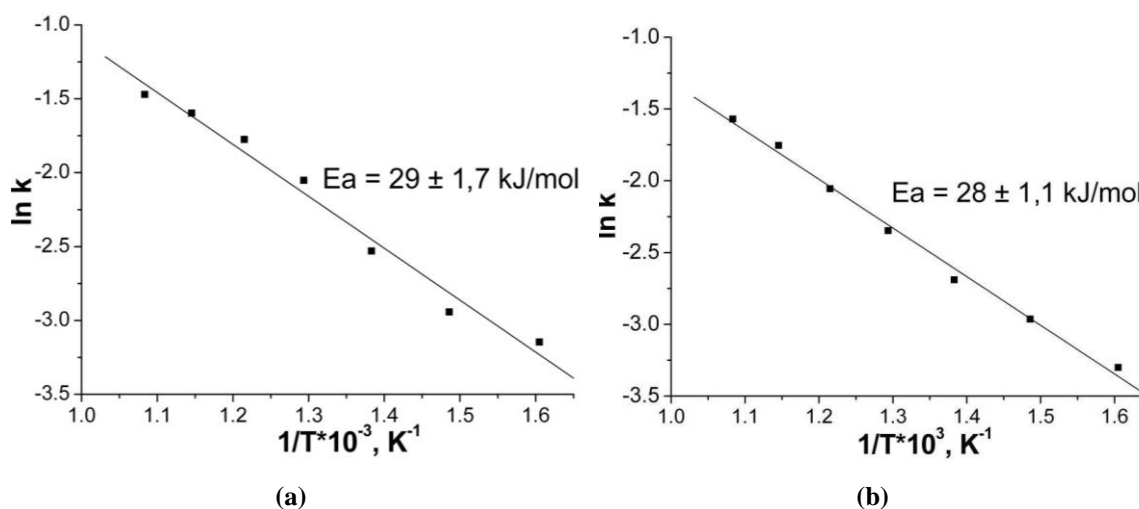
Ekperimentalni rezultati ispitivanja uticaja vremena i temperature na stepene redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> prikazani su na slici 12 (a) i (b). U oba slučaja, ekperimentalni rezultati su najbolje linearizovani primenom jednačine Avrami I. Linearizacija temperaturno-vremenske zavisnosti stepena redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> prikazana je na slici 13 (a) i (b). Na osnovu koeficijenata pravca pravih dobijenih linearizacijom, konstruisani su Arenijusovi dijagrami, koji su prikazani na slici 14 (a) i (b).



Slika 12. Temperaturno-vremenska zavisnost stepena redukcije vodonikom: (a) NiO i (b) NiCl<sub>2</sub>



Slika 13. Linearizacija eksperimentalnih rezultata jednačinom Avrami I: (a) NiO i (b) NiCl<sub>2</sub>



Slika 14. Zavisnost konstante brzine reakcije redukcije: (a) NiO i (b) NiCl<sub>2</sub>

Ovaj deo istraživanja ukazuje na mogućnost eliminacije faze žarenja tokom postupka sinteze katalizatora, pošto bi se Ni mogao dobiti direktnom redukcijom hloridnog prekursora podržanog na keramičkoj osnovi. Redukcijom hloridnog prekursora se postiže ušteda energije i skraćenje postupka, što se uklapa u generalni cilj disertacije.

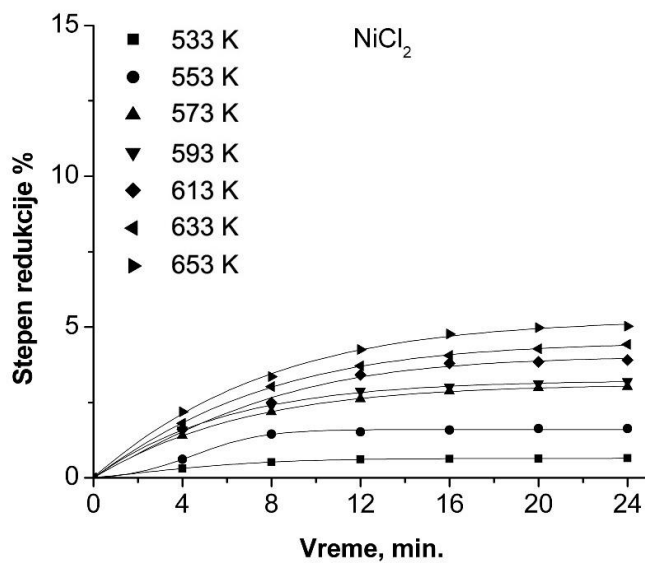
Stoga je u daljem toku istraživanja pristupljeno modifikovanju NiCl<sub>2</sub> dodacima radi povećanja stepena redukcije vodonikom.

#### 4.6 Ispitivanje uticaja dodataka Pd, Cu i Fe na stepen redukcije NiCl<sub>2</sub>

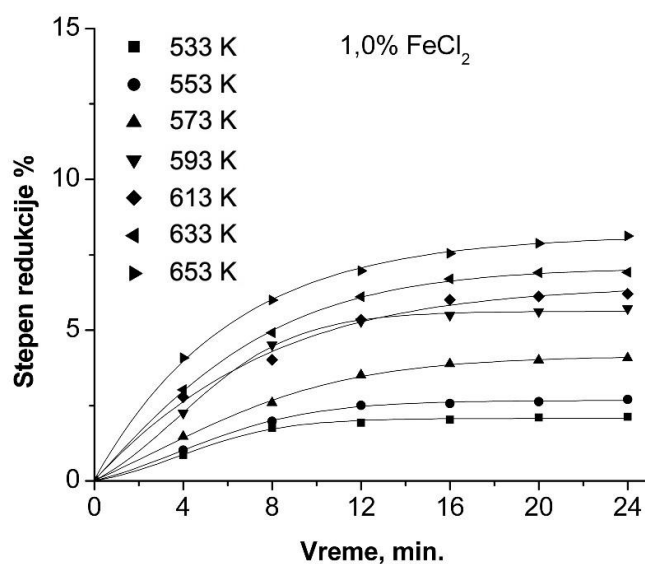
Cilj ovog dela istraživanja bio je izbor dodatka koji najpovoljnije deluje na povećanje stepena redukcije NiCl<sub>2</sub> na niskim temperaturama. Poznato je da prisustvo dodataka, kao veštačkih centara kristalizacije, ubrzava fazne transformacije.

Za ispitivanje stepena redukcije NiCl<sub>2</sub> bez dodataka i sa dodatkom od 0,1 % Pd, 1,0 % Cu i 1,0 % Fe (mas. %), u kvarcne lađice je nasut po 1 g svakog uzorka. Unutar cevnog reaktora bilo je postavljeno po 6 uzoraka u lađicama. Eksperimenti redukcije su izvođeni u statičkim uslovima na sledećim temperaturama: 533, 553, 573, 593, 613, 633 i 653 K i u vremenskom intervalu od 4 do 24 minuta. Protok vodonika je bio 20 L/h. Nakon svaka 4 minuta vađen je po jedan uzorak radi merenja promene mase i određivanja stepena redukcije. U ovom delu eksperimentalnih istraživanja korišćena je aparatura predstavljena na slici 8. Nakon proračuna stepena redukcije NiCl<sub>2</sub>, dobijeni su grafici sa temperaturno-vremenskim krivama zavisnosti.

Stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> u zavisnosti od temperature i vremena prikazan je na slici 15. Na slikama 16, 17 i 18 prikazani su rezultati temperaturno-vremenske zavisnosti stepena redukcije NiCl<sub>2</sub> sa dodatkom 1,0 % Fe, 1,0 % Cu i 0,1 % Pd (mas. %).

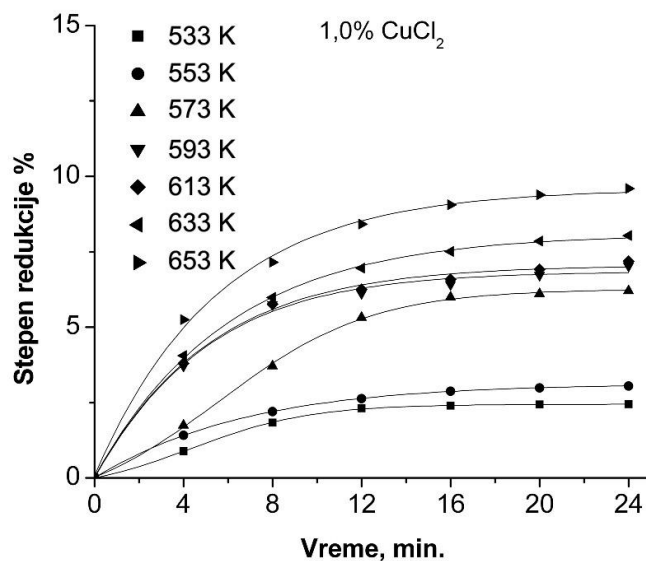


Slika 15. Redukcija NiCl<sub>2</sub> kao funkcija temperature i vremena

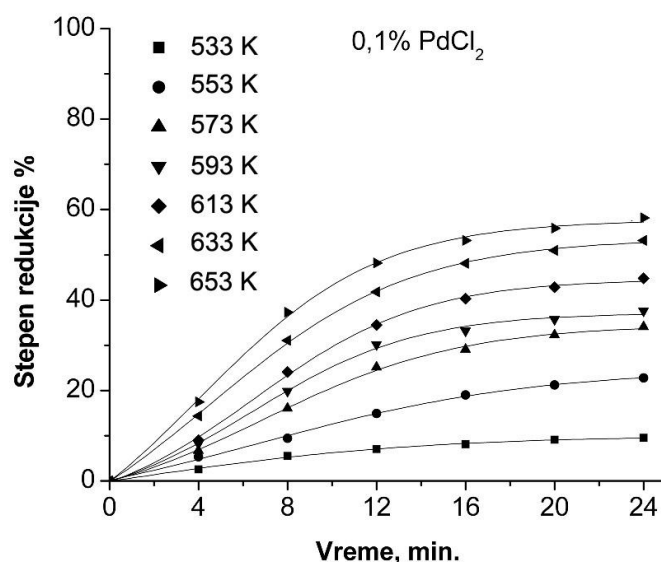


Slika 16. Redukcija NiCl<sub>2</sub> sa dodatkom od 1,0 % FeCl<sub>2</sub> kao funkcija temperature i vremena





Slika 17. Redukcija NiCl<sub>2</sub> sa dodatkom od 1,0 % CuCl<sub>2</sub> kao funkcija temperature i vremena



Slika 18. Redukcija NiCl<sub>2</sub> sa dodatkom od 0,1% PdCl<sub>2</sub> kao funkcija temperature i vremena

Ovaj deo istraživanja predstavlja osnovu za razvoj pojednostavljenog postupka sinteze unapređenog katalitički aktivnog sloja. Dodaci korišćeni u istraživanjima obuhvaćenim u ovoj disertaciji takođe predstavljaju modifikatore katalitičke aktivnosti, odnosno njima se poboljšavaju upotrebna svojstva katalizatora.

U skladu sa ispitivanjima kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub>, kao i uticaja dodataka na stepen redukcije NiCl<sub>2</sub>, tokom sinteze katalizatora, katalitički aktivan sloj je dobijen iz oksidnih i hloridnih prekursora za metale. U cilju dobijanja katalizatora poboljšanih svojstava, primenom inovativnog postupka impregnacije ultrazvučno generisanim aerosolima soli metala, u tom delu istraživanja je izvršeno sledeće: poređenje svojstava aktivnog sloja u zavisnosti od vrste

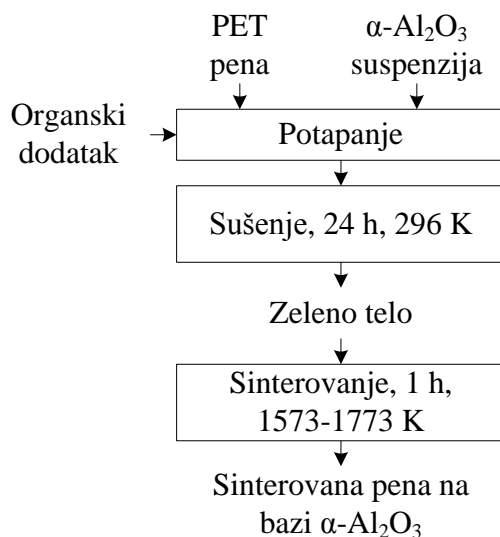
prekursora i izbor dodatka koji najpovoljnije utiče na stepen redukcije prekursora na niskim temperaturama.

#### 4.7 Optimizacija procesa sinteze monolitnih pena na bazi $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

U cilju doprinosa ekonomskom i tehnološkom aspektu procesa proizvodnje primarnog nosača katalitički aktivnih komponenti, izvršena je optimizacija postupka sinteze monolitnih pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nakon određivanja sadržaja vlage u uzorcima prahova, izvršena je analiza njihove mikrostrukture (SEM) i pripremljene su vodene suspenzije keramike. Posle karakterizacije PET pena i ispitivanja specifične težine i dinamičke viskoznosti suspenzija, izvršena je sinteza keramičkih pena.

Metoda replikacije polimera obuhvatila je sledeće: PET pene su isečene na cilindre, a zatim potapane u jednu od suspenzija tokom 3 minuta uz konstantno mešanje, radi istiskivanja mehurova vazduha. Višak suspenzije je odstranjen ceđenjem. Uzorci su višestruko potapani da bi se postigao odgovarajući stepen nanošenja materijala (da nisu vidljivi delovi PET pene), sa sušenjem od oko 30 minuta između svakog potapanja. Dobijena zelena tela (odn. zeleni uzorci) sušena su 24 h na sobnoj temperaturi, a zatim sinterovana 1 h na sledećim temperaturama: 1573, 1623, 1673, 1723 i 1773 K. Tehnološka šema procesa sinteze pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prikazana je na slici 19.



Slika 19. Tehnološka šema postupka sinteze pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tokom postupka sinteze pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, izvršena je uporedna analiza sistema koji su obuhvatali sledeće:

- suspenziju praha  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa 35 mas. % vode i dodatkom od 1 mas.% natrijum karboksimetil celuloze (Versut II) u vodi (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-VER),
- suspenziju mešavine prahova sa sadržajem od 75 mas. %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 25 mas. % vatrostalne gline u 25 mas. % vode (AG-25),
- PET pene poroznosti 10 PPI,
- PET pene poroznosti 20 PPI,
- sušenje zelenih uzoraka 24 h na sobnoj temperaturi i
- sinterovanje na temperaturama od 1573 do 1773 K 1 h.

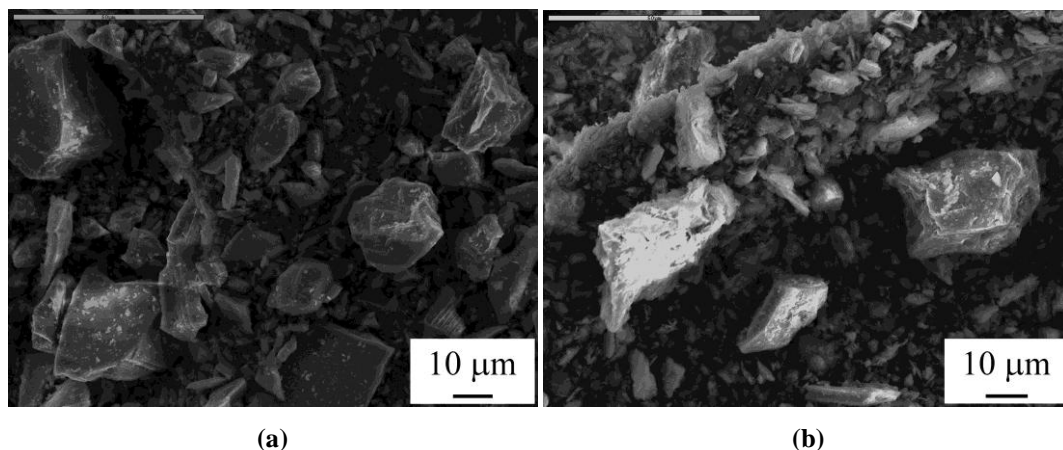
Pre sinterovanja, kod zelenih tela je ispitano sledeće:

- veličina pora,
- debljina grana i
- udeo vidljive poroznosti.

Nakon sinterovanja uzoraka, kod pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su ispitana sledeća svojstva:

- zapreminski udeo poroznosti,
- stepen linearnog skupljanja,
- vrednosti pritiska čvrstoće, koje za svaku seriju uzoraka predstavljaju prosečnu vrednost posle 3 merenja i
- mikrostruktura preseka grana (SEM), radi ispitivanja njenog uticaja na svojstva sinterovanih pena.

SEM fotografije polaznih prahova za pripremu vodenih suspenzija keramike prikazane su na slici 20.



Slika 20. SEM fotografije prahova za pripremu suspenzija: (a)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – za Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-VER suspenziju i (b) mešavina  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 25 mas. % gline – za AG-25 suspenziju

Svojstva vodenih suspenzija keramike za pripremu monolitnih keramičkih pena prikazana su u tabeli 4.

Tabela 4. Svojstva vodenih suspenzija keramike

Vrsta suspenzije	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -VER	AG-25
Specifična težina (kg/m <sup>3</sup> )	1980	2096
Viskoznost (Pa×s)	4.92×10 <sup>-2</sup>	2.91×10 <sup>-2</sup>

Karakterizacija PET pena i zelenih tela obuhvatila je linearnu metalografsku metodu, kojom se određuje udeo poroznosti i dimenzije faza u uzorku. Cilindrični uzorci PET pena i zelenih tela su fotografisani digitalnom kamerom povezanom sa stereo mikroskopom. Zatim je na uzorke postavljen milimetarski papir, kako bi se dobile njegove fotografije pod istim uvećanjem. Na fotografije uzorka je, korišćenjem KVI softvera, iscrtan set od 10 paralelnih i jednako udaljenih linija, jednake dužine. Mesta preseka određene faze i linija su označene i automatski izmerene u softveru, pri čemu je poslednji presek na svakoj od linija izostavljen. Udeo vidljive poroznosti određen je iz procentualnog udela presečenih pora u odnosu na ukupnu dužinu seta linija. Dimenzije pora i čvrste faze na fotografiji uzorka automatski su određene iz preseka faza i linija. Koeficijent uvećanja fotografija uzorka je proračunat merenjem skale na fotografijama milimetarskog papira. Stvarne dimenzije su izračunate deljenjem dobijenih vrednosti sa koeficijentom uvećanja fotografije.

Za proračun udela vidljive poroznosti, korišćena je sledeća jednačina:

$$P = \frac{L_p}{L_l} \cdot 100 (\%), \quad (44)$$

gde su:  $P$  – udeo vidljive poroznosti (%),  $L_p$  – ukupna dužina preseka pora i  $L_l$  – ukupna dužina linija.

Na osnovu razlike mase zelenih uzoraka i PET modela, određena je količina nanetog materijala. Dimenzije zelenih tela su izmerene kljunastim merilom sa nonijusom, kako bi se odredio stepen linearnog skupljanja nakon sinterovanja.

Karakterizacija PET pena i zelenih uzoraka prikazana je u tabelama 5 i 6. Oznake  $D$  i  $d$  odnose se na prečnike pora i grana, respektivno.

Tabela 5. Karakterizacija PET pena

Materijal, PPI	$D_{\text{sred}}$ (mm)	$D_{\text{max}}$ (mm)	$D_{\text{min}}$ (mm)	Std. greš.	Std. dev.	$d_{\text{sred}}$ (mm)	$d_{\text{max}}$ (mm)	$d_{\text{min}}$ (mm)	Std. greš.	Std. dev.
PET, 10	2,4	4,5	0,7	1,3	0,2	0,2	0,5	0,1	2,0	0,3
PET, 20	1,9	3,0	0,4	1,3	0,2	0,4	0,6	0,2	2,0	0,3

Tabela 6. Karakterizacija zelenih tela

Suspenzija	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -VER 10 PPI	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -VER 20 PPI	AG-25 10 PPI	AG-25 20 PPI
V. por. (%)	60,5	60,3	78,4	78,3
*Kol. (g/cm <sup>3</sup> )	0,3	0,6	0,6	0,7
$D_{\text{sred}}$ (mm)	2,0	1,8	2,3	1,7
$D_{\text{max}}$ (mm)	4,1	3,6	3,9	3,4
$D_{\text{min}}$ (mm)	0,5	0,5	0,8	0,7
Std. greš.	1,0	0,9	0,8	0,6
Std. dev.	0,1	0,2	0,1	0,1
$d_{\text{sred}}$ (mm)	0,4	0,4	0,6	0,6
$d_{\text{max}}$ (mm)	0,6	0,6	1,3	1,3
$d_{\text{min}}$ (mm)	0,2	0,4	0,3	0,3
Std. greš.	0,1	0,2	0,2	0,2
Std. dev.	0,0	0,0	0,0	0,0

\*Količina nanetog materijala na PET penu, izražena po zapremini zelenog tela

Pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dobijene metodom replikacije PET pene, sinterovane na 1673 K i 1773 K, prikazane su na slici 21.



Slika 21. Sinterovane pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Za ispitivanje zapreminskog udela poroznosti, najpre su izmerene dimenzije i mase sinterovanih pena. Zatim je na osnovu mase i zapremine pena izračunata njihova specifična težina. Poroznost je izračunata korišćenjem sledeće jednačine:

$$P_s = \frac{\rho_a - \rho_s}{\rho_a} \cdot 100 (\%), \quad (45)$$

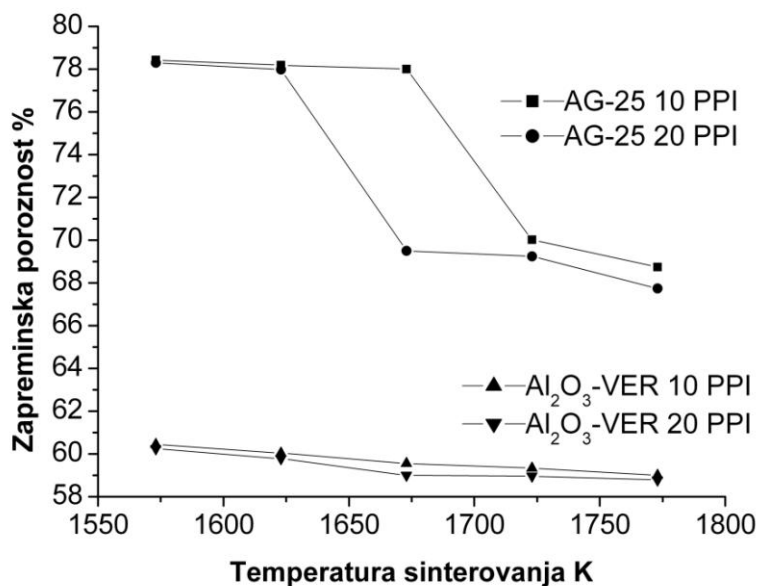
gde su:  $P_s$  – zapreminski udeo poroznosti (%),  $\rho_a$  – tabelarna vrednost specifične težine keramičkog materijala (g/cm<sup>3</sup>) i  $\rho_s$  – specifična težina sinterovanih pena (g/cm<sup>3</sup>).

Stepen linearnog skupljanja je izračunat prema sledećem izrazu:

$$S = \frac{L_z - L_s}{L_z} \cdot 100 (\%), \quad (46)$$

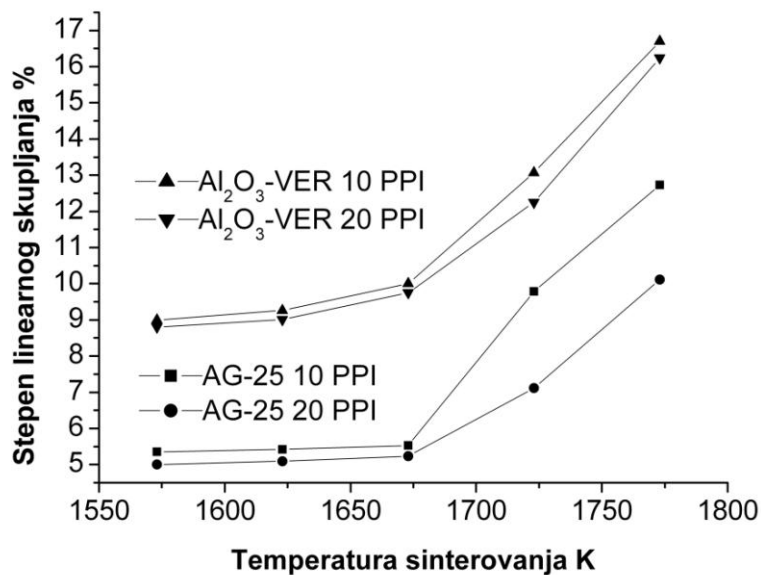
gde su:  $S$  – stepen linearnog skupljanja (%),  $L_z$  – srednja vrednost visine zelenog uzorka (mm) i  $L_s$  – srednja vrednost visine sinterovanog uzorka (mm).

Zavisnost zapreminskog udela poroznosti od temperature sinterovanja prikazana je na slici 22.



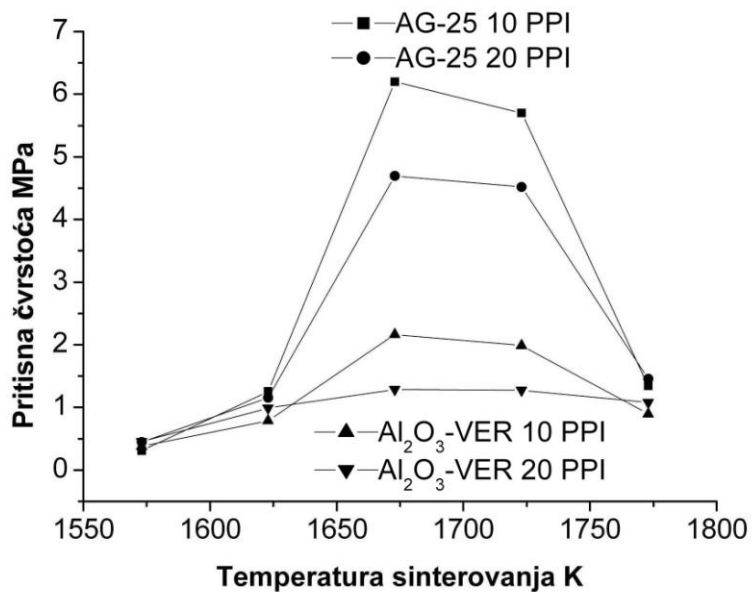
Slika 22. Zavisnost zapreminske poroznosti od temperature sinterovanja

Zavisnost stepena linearnog skupljanja od temperature sinterovanja predstavljena je na slici 23.



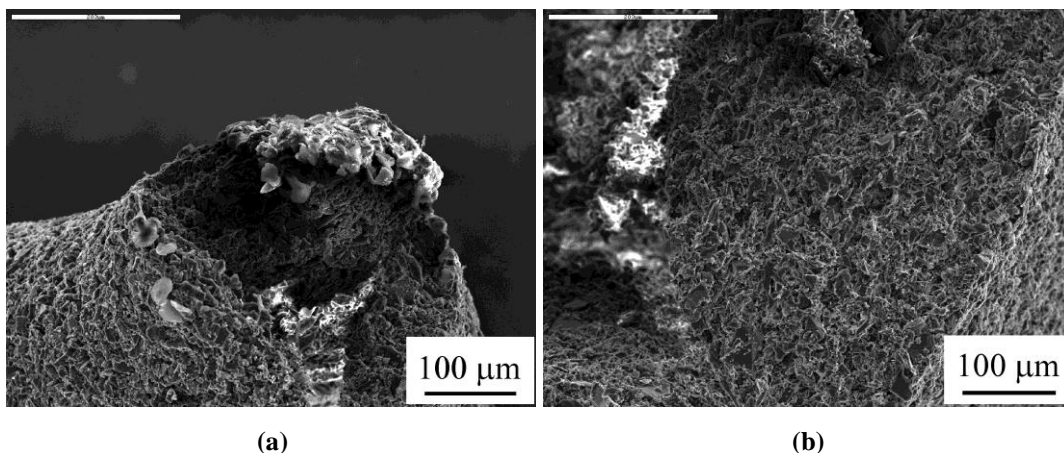
Slika 23. Zavisnost stepena linearnog skupljanja od temperature sinterovanja

Zavisnost vrednosti pritiskne čvrstoće sinterovanih pena od temperature sinterovnja prikazana je na slici 24.



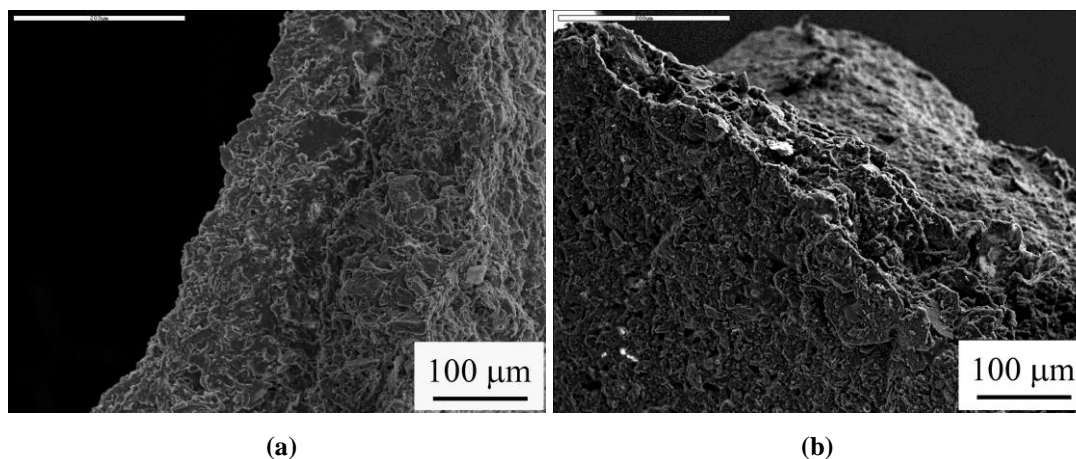
Slika 24. Zavisnost vrednosti pritiskne čvrstoće od temperature sinterovanja

SEM fotografije preseka grana sinterovanih pena prikazane su na slikama 25 i 26.



Slika 25. SEM preseka grane pene bazirane na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-VER suspenziji, sinterovane 1 h na (a) 1573 K i (b) 1773 K





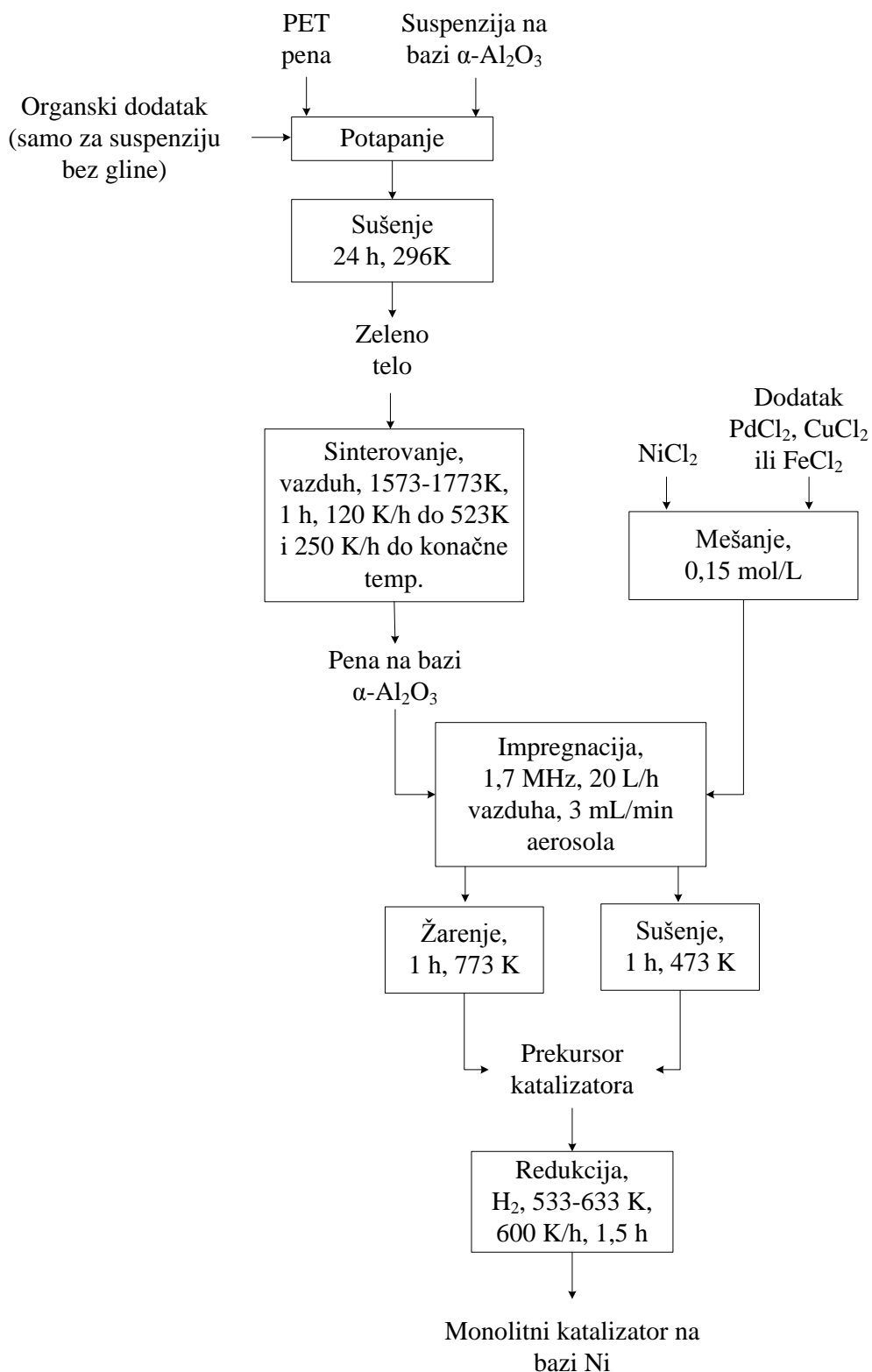
Slika 26. SEM preseka grane pene bazirane na AG-25 suspenziji, sinterovane 1 h na (a) 1573 K i (b) 1773 K

#### 4.8 Sinteza katalizatora podržanih na monolitnim penama na bazi $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Kao nosači katalitički aktivnih materija, korišćene su pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dobijene optimalnim sistemom. Pene su impregnirane ultrazvučno generisanim aerosolom rastvora soli metala na povišenom temperaturama. Prvo su sintetisani katalizatori sa 20 mas. % Ni, bez dodataka i sa dodacima. Izvršene su dve odvojene procedure impregnacije. Prva serija uzoraka je dobijena predgrevanjem pena na 773 K, a zatim nanošenjem aerosola na penu, uz nastavak žarenja na 773 K tokom 1 h. Na ovaj način se površina pene prekriva oksidnim prekursorima za katalitički aktivan sloj na bazi Ni. Druga serija uzoraka dobijena je predgrevanjem pena na 473 K, impregnacijom pene aerosolima i jednočasovnim sušenjem na 473 K. Sušenje uzoraka na ovoj temperaturi je omogućilo dobijanje hloridnih prekursora za katalitički aktivan sloj. Po završetku impregnacije, uzorci su odloženi u eksikator sa silika gelom. Aparatura za impregnaciju monolitnih pena prikazana je na slici 10. Zatim su uzorci redukovani u struji vodonika. Uzorci sa 5 mas. % Ni, bez dodataka i sa dodatkom Pd, sintetisani su korišćenjem hloridnih prekursora na površini pena. Sinteza ovih uzoraka vršena je metodom za dobijanje druge serije uzoraka, a sadržaj metala je snižen korišćenjem manje količine aerosola.

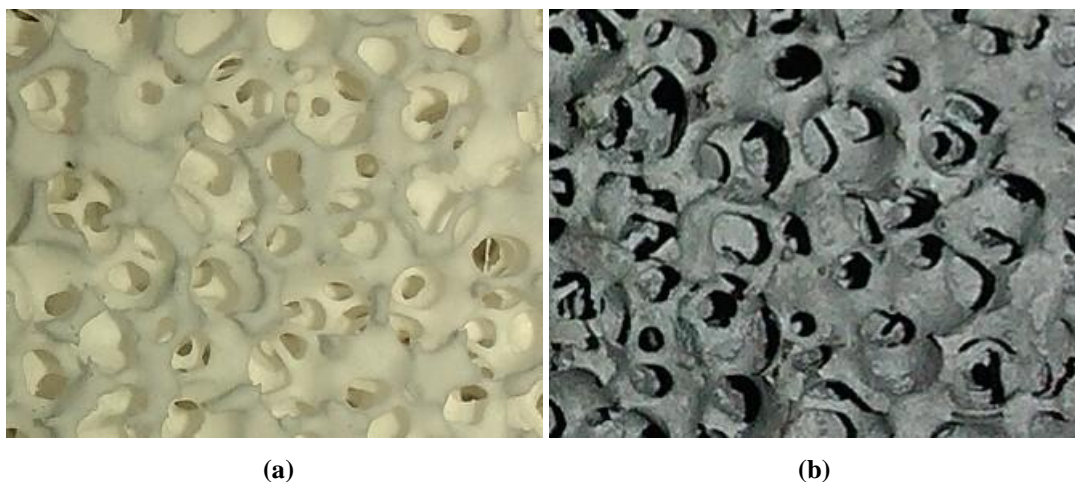
Aparatura za ispitivanje stepena redukcije katalizatora prikazana je na slici 8. Uzorci su redukovani u statičkim uslovima pri protoku vodonika od 20 L/h. Redukcija je vršena na 533 K i 633 K u vremenskom periodu od 1,5 h. Stepenn redukcije oksidnih i hloridnih prekursora određen je na osnovu razlike mase uzoraka u ladicama pre i posle redukcije.

Tehnološka šema postupka sinteze katalizatora na bazi Ni, prikazana je na slici 27.



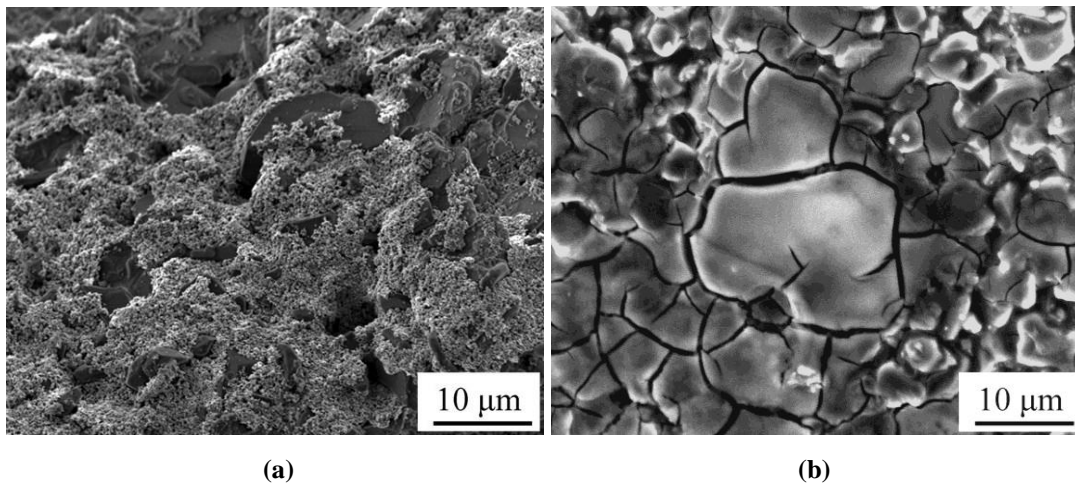
Slika 27. Tehnološka šema postupka dobijanja katalizatora na bazi Ni, podržanih na monolitnim keramičkim penama na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Najpre su sintetisani Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori sa 20 mas. % Ni. Fotografija pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bez prevlake i prevučene slojem Ni, prikazana je na slici 28.



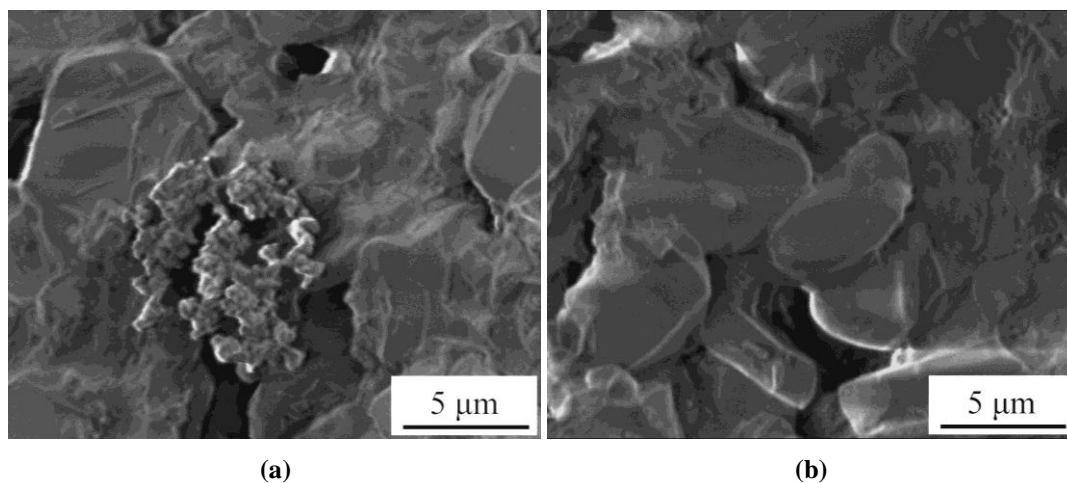
Slika 28. (a) Pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) pena prevučena slojem Ni

Na slici 29 prikazna je mikrostruktura površine oksidnog i hloridnog prekursora za Ni, nanetih na površinu keramičke pene. Oksidni prekursor je formiran žarenjem na 773 K 1 h, a hloridni sušenjem na 473 K 1 h.



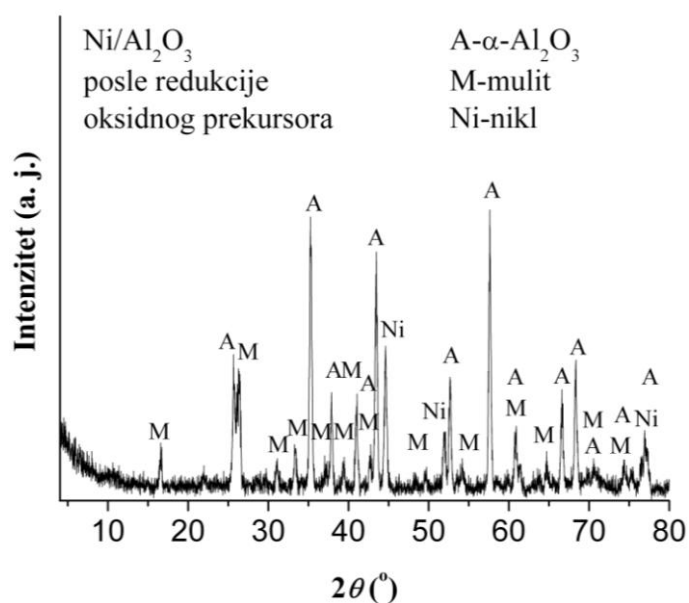
Slika 29. SEM fotografije: (a) oksidnog i (b) hloridnog prekursora za Ni na površini pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Zatim je izvršena je SEM analiza obe vrste uzoraka posle redukcije vodonikom na 633 K za 1,5 h. SEM fotografije redukovanih uzoraka prikazane su na slici 30.

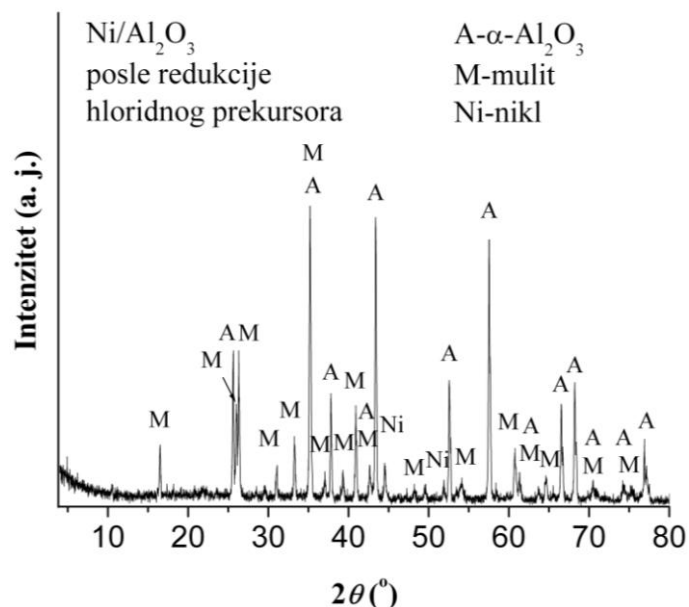


Slika 30. SEM fotografije površine uzoraka redukovanih na 633 K za 1,5 h, dobijenih korišćenjem: (a) oksidnog i (b) hloridnog prekursora za Ni na površini pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Rezultati ispitivanja faznog sastava redukovanih uzoraka, dobijenih iz oksidnog i hloridnog prekursora za Ni, prikazani su na slikama 31 i 32, respektivno.



Slika 31. XRD uzoraka Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora posle redukcije oksidnog prekursora na 633 K za 1,5 h



Slika 32. XRD uzoraka Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora posle redukcije hloridnog prekursora na 633 K za 1,5 h

U daljem toku istraživanja, sintetisani su Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori sa 20 mas. % Ni, modifikovani dodatkom M = Pd, Cu ili Fe. Ispitan je uticaj dodatka na stepen niskotemperaturne redukcije obe vrste uzoraka (dobijenih korišćenjem oksidnih i hloridnih prekursora), kao i mogućnost dodatnog snižavanja temperature redukcije. Dobijeni rezultati su upoređeni međusobno i sa stepenom redukcije Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora.

Rezultati ispitivanja stepena redukcije na 533 i 633 K nakon 1,5 h u statičkim uslovima, prikazani su u tabelama 7 i 8.

Tabela 7. Stepni redukcije oksidnih i hloridnih prekursora za aktivan sloj na 533 K posle 1,5 h

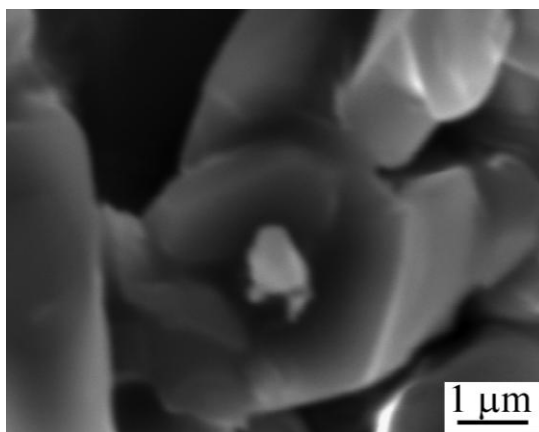
	Bez dodataka	Sa dodacima		
<b>Uzorak</b>	Oksidni prek.	0,1 mas. % Pd	1,0 mas. % Cu	1,0 mas. % Fe
<b>Step. red. (%)</b>	12,8	20,0	15,2	13,5
<b>Uzorak</b>	Hloridni prek.	0,1 mas. % Pd	1,0 mas. % Cu	1,0 mas. % Fe
<b>Step. red. (%)</b>	23,7	98,2	74,7	67,5

Tabela 8. Stepeni redukcije oksidnih i hloridnih prekursora za aktivan sloj na 633 K posle 1,5 h

	Bez dodataka	Sa dodacima		
<b>Uzorak</b>	Oksidni prek.	0,1 mas. % Pd	1,0 mas. % Cu	1,0 mas. % Fe
<b>Step. red. (%)</b>	15,4	24,2	18,5	16,6
<b>Uzorak</b>	Hloridni prek.	0,1 mas. % Pd	1,0 mas. % Cu	1,0 mas. % Fe
<b>Step. red. (%)</b>	35,2	99,6	87,9	79,4

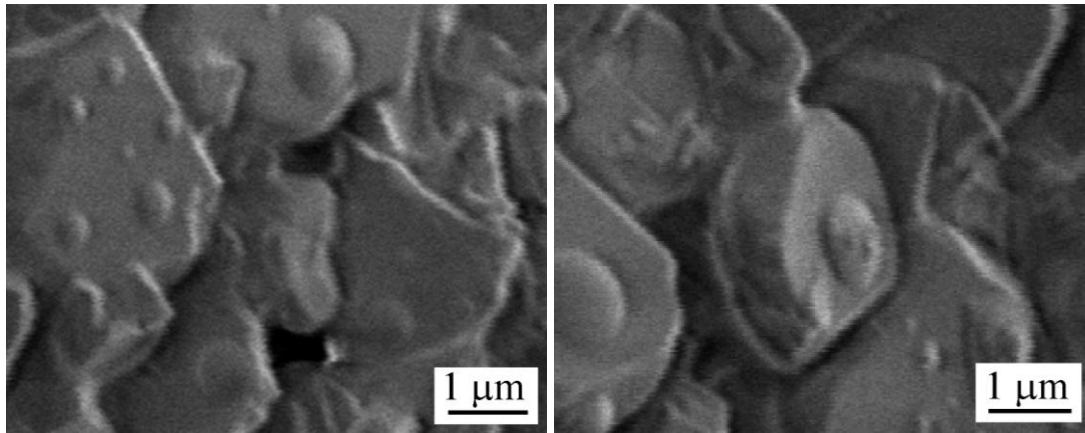
U cilju dodatnog povećanja stepena redukcije, sintetisani su Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori sa 5 mas. % Ni. Za sintezu ovih uzoraka korišćeni su samo hloridni prekursori za metale. Hloridi na površini pene dobijeni su sušenjem impregniranih uzoraka na 473 K 1 h. Redukcija uzoraka je vršena na 533 i 633 K 1,5 h u statičkim uslovima.

SEM fotografija hloridnog prekursora za Ni na površini keramičke pene prikazana je na slici 33.



Slika 33. SEM fotografija hloridnog prekursora za Ni na površini pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

SEM fotografije površine Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka posle redukcije na 533 K i 633 K prikazane su na slici 34.

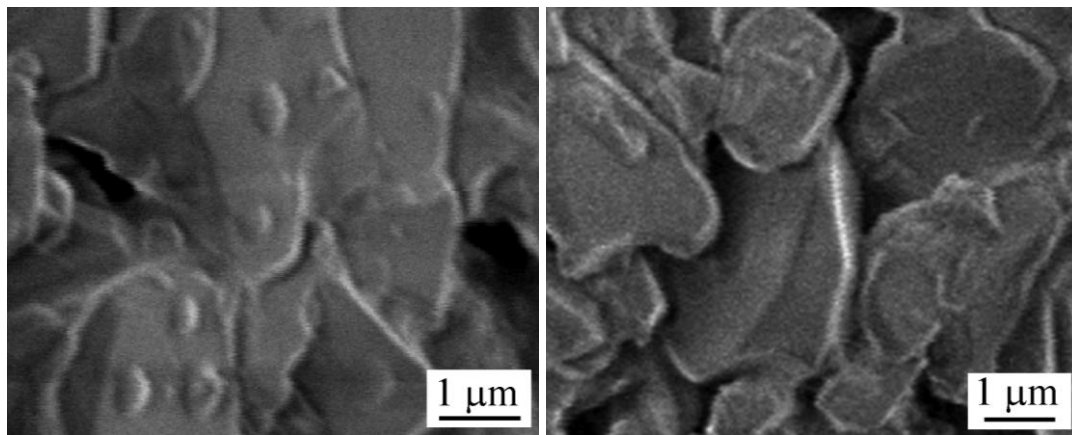


(a)

(b)

Slika 34. SEM fotografija površine Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka sa 5 mas. % Ni, redukovanih na: (a) 533 K i (b) 633 K 1,5 h

SEM fotografije površine Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka sa 5 i 20 mas.% Ni, posle redukcije na 533 K, prikazane su na slici 35.



(a)

(b)

Slika 35. SEM fotografija površine Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka redukovanih na 533 K 1,5 h, sadržaj Ni: (a) 5 mas. % i (b) 20 mas. %

Rezultati ispitivanja stepena redukcije uzoraka sa 5 mas.% Ni prikazani u *tabeli 9*.

**Tabela 9. Stepeni redukcije hloridnih prekursora za aktivan sloj na 533 i 633 K posle 1,5 h**

	<b>T (K)</b>	<b>Bez dodataka</b>	<b>Sa dodatkom od 0,1 mas. % Pd</b>
<b>Step. red. (%)</b>	533	60,2	99,4
	633	67,7	99,7

Na osnovu analize dobijenih eksperimentalnih rezultata, izvršena je optimizacija tehnološkog postupka sinteze katalizatora. Upotrebna svojstva katalizatora dobijenog optimalnim sistemom ispitana su u procesu suvog reformiranja metana.

#### **4.9 Ispitivanje upotrebnih svojstava katalizatora – suvo reformiranje CH<sub>4</sub>**

Nakon optimizacije procesa sinteze katalizatora, dodatnim eksperimentom je ispitana mogućnost primene Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora u procesu suvog reformiranja metana.

Katalitičko suvo reformiranje CH<sub>4</sub> vrši se pomoću CO<sub>2</sub>, a produkti reakcije predstavljaju sintezni gas – mešavinu CO i H<sub>2</sub>. Proces se odvija prema sledećoj hemijskoj reakciji [1]:



Za proračun stepena formiranja CO i H<sub>2</sub>, najpre su uvedene [(, )-1.([(, )-1.1[m]17(sBT1 0 0 1 409.15 404.24[



- ukupno trajanje procesa: 3 h.

Protok ulaznih gasova bio je konstantan i podešen na sledeće vrednosti:

$$- \dot{V}_{CH_4} = 3 \text{ L/h},$$

$$- \dot{V}_{CO_2} = 3 \text{ L/h}$$

Radne temperature su podešavane za vreme procesa reformiranja i bez zamene katalizatora u reaktoru. Zaključci o upotrebnim svojstvima katalizatora mogu se doneti na osnovu stepena formiranja glavnih produkata reakcije – H<sub>2</sub> i CO. Za merenje koncentracije ovih gasova, izlazna struja bila je razblažena azotom da bi se izbeglo prekoračenje mernog opsega uređaja.

Po dostizanju radne temperature od 873 K, u reaktor su pušteni CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub>. Prvo merenje koncentracije CO i H<sub>2</sub> vršeno je tokom 20 minuta u kontinuitetu. Interval merenja je bio podešen na 0,5 minuta, a izlazna struja gasova je razblažena strujom N<sub>2</sub> protoka 2,5 L/h. Po završetku merenja, nastavljeno je sa propuštanjem CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> kroz reaktor na temperaturi od 873 K. Zatim je, za potrebe drugog merenja, radna temperatura povišena i dostigla je 973 K posle isteka 90 minuta od početka eksperimenta. Drugo merenje je trajalo 5 minuta, sa intervalom od 0,5 minuta. Protok N<sub>2</sub> u izlaznoj struji bio je 1,0 L/h. Proces reformiranja je nastavljen na 973 K, a zatim je temperatura povišena na 1023 K. Po dostizanju ove temperature, nakon 175 minuta od početka eksperimenta, otpočeto je treće merenje. Treće merenje je, takođe, trajalo 5 minuta (interval merenja 0,5 minuta, protok N<sub>2</sub> 1,0 L/h).

Stepeni formiranja H<sub>2</sub> i CO izračunati su korišćenjem sledećih izraza [63]:

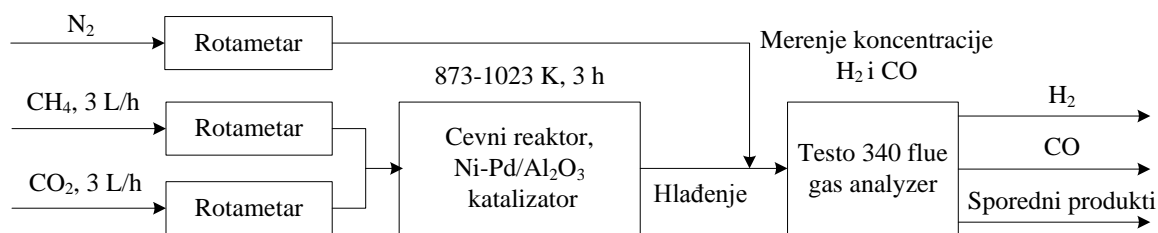
$$Y_{H_2} \% = \frac{C_{H_2 \text{ izl.}}}{2C_{CH_4 \text{ ul.}}} \times 100 \quad (48) \quad \text{i} \quad Y_{CO} \% = \frac{C_{CO \text{ izl.}}}{C_{CH_4 \text{ ul.}} + C_{CO_2 \text{ ul.}}} \times 100 \quad (49),$$

gde su:  $Y$  – stepen formiranja proizvoda (zap. %),  $C$  – koncentracija reaktanata i proizvoda reakcije (mol), a indeksi *ul.* i *izl.* se odnose na ulaznu i izlaznu struju gasa, respektivno.

Pojava sporednih produkata reakcije u struji izlaznog gasa je česta pojava. Upotrebom katalizatora koji imaju dobru selektivnost za glavne produkte reakcije, minimizuje se stvaranje sporednih produkata. Selektivnost se određuje na osnovu stepena formiranja glavnih produkata. Takođe, stepen formiranja željenih produkata ukazuje na aktivnost katalizatora i na njegovu stabilnost nakon dužeg vremena upotrebe. Promena koncentracije željenih proizvoda je indikator za stepen gubitka prvobitnih svojstava katalizatora.

U istraživanju obuhvaćenim ovom disertacijom, stabilnost katalizatora je ispitana na temperaturi od 1023 K, pri kraju tročasovnog procesa suvog reformiranja CH<sub>4</sub>.

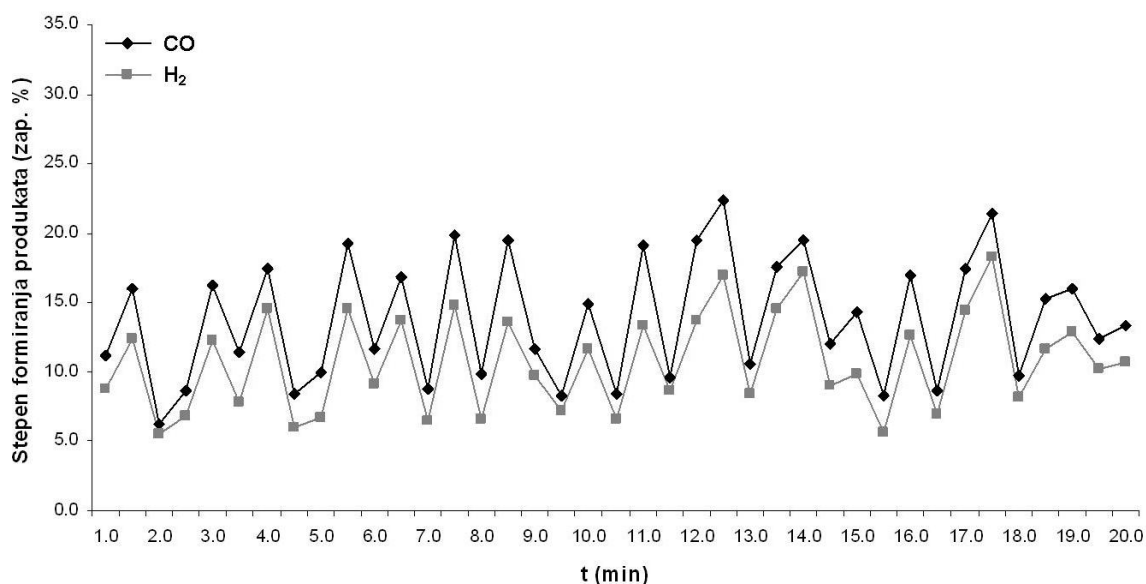
Tehnološka šema katalitičkog procesa suvog reformiranja CH<sub>4</sub> prikazana je na slici 36.



Slika 36. Tehnološka šema katalitičkog procesa suvog reformiranja metana

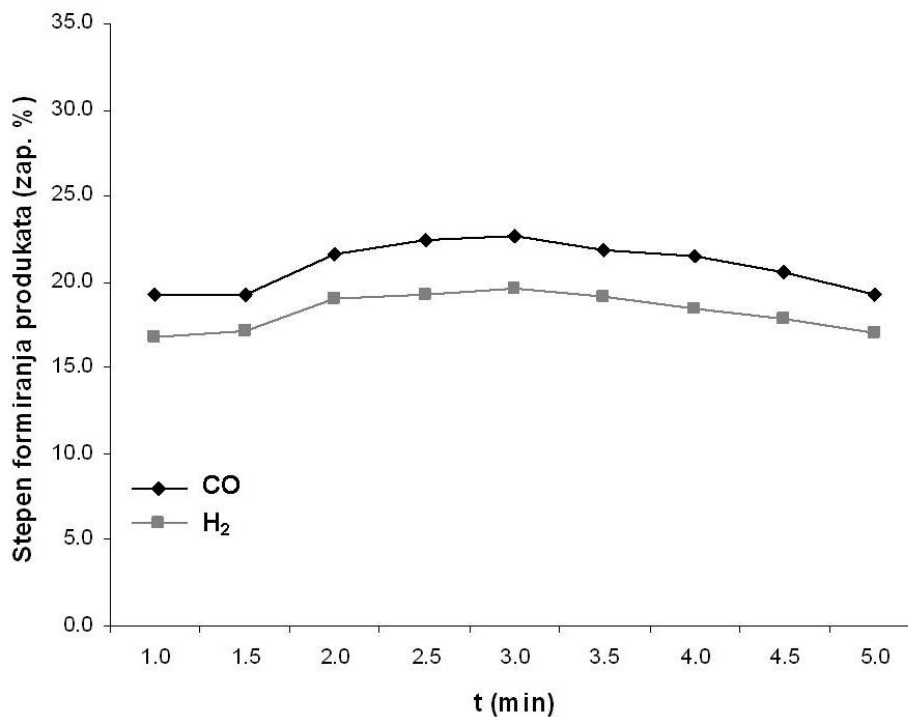
Aparatura za ispitivanje upotrebnih svojstava katalizatora prikazana je na slici 11.

Prvo merenje koncentracije CO i H<sub>2</sub> vršeno je 20 minuta u kontinuitetu na 873 K. Grafički prikaz stepena formiranja CO i H<sub>2</sub> tokom prvog merenja prikazan je na slici 37.



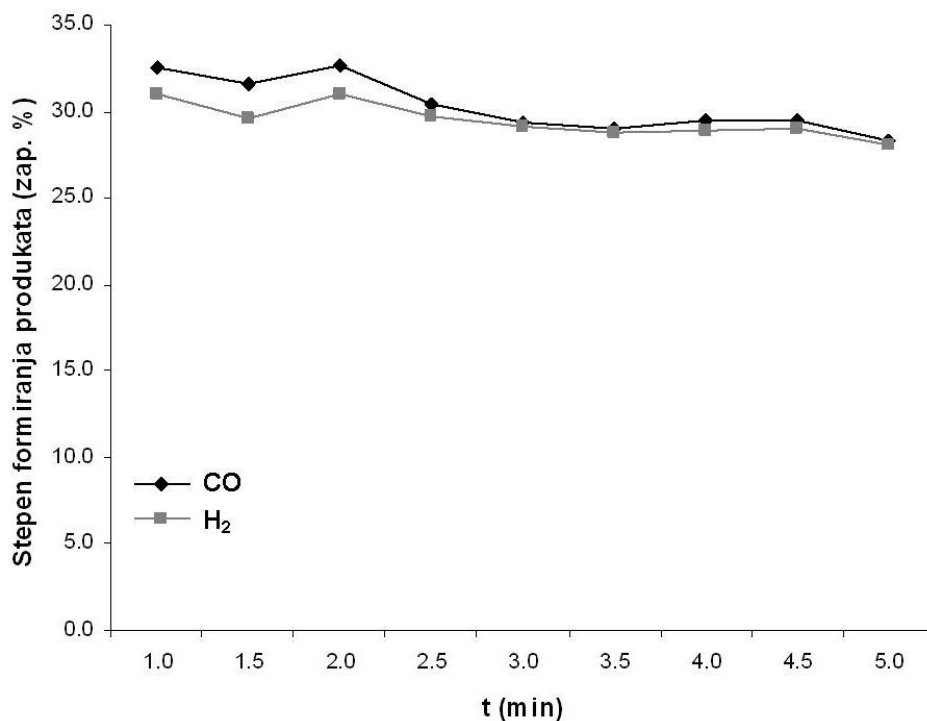
Slika 37. Stepenski podaci za CO i H<sub>2</sub> tokom prvog merenja na 873 K

Zatim je radna temperatura podešena na 973 K, a drugo merenje koncentracije CO i H<sub>2</sub> trajalo je 5 minuta. Stepenski podaci za CO i H<sub>2</sub> tokom drugog merenja predstavljen je na slici 38.



Slika 38. Stepen formiranja produkata procesa suvog reformiranja metana na 973 K

Treće merenje je vršeno tokom 5 minuta, pri čemu je radna temperatura u procesu reformiranja povišena na 1023 K. Stepen formiranja CO i H<sub>2</sub> na 1023 K prikazan je na slici 39.



Slika 39. Stepen formiranja produkata procesa suvog reformiranja metana na 1023 K

## **5 Analiza rezultata i diskusija**

Katalitička prerada ugljovodonika privlači veliku pažnju u današnjim naučnim istraživanjima, a katalizatori na bazi sistema Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nalaze široku primenu u industrijskim procesima heterogene katalize. Na primer, katalitičko suvo reformiranje metana omogućava dobijanje visokoefikasnog izvora energije – sinteznog gasa iz gasova koji izazivaju efekat staklene bašte – CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>.

Sinteza katalizatora podržanih na monolitnim penama na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> može se optimizovati pojednostavljenjem tehnološkog postupka i snižavanjem temperatura u procesnim koracima koji zahtevaju povišene temperature. Monolitne keramičke pene su pogodne kao nosači katalitički aktivnih materija zbog visoke specifične površine i omogućavanja dobrog protoka mase i temperature. Posledično, upotreba keramičkih pena u oblasti katalize obezbeđuje veću efikasnost katalitičkih procesa, pošto sprečava pregrevanje aktivnih materija na pojedinim mestima i, samim tim, deaktivaciju katalizatora sinterovanjem i faznim transformacijama. Pored toga,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poseduje visoku hemijsku otpornost, dobra mehanička svojstva i pogodnu cenu, tako da se uspešno može koristiti u tehnološkim procesima sa zahtevnim radnim uslovima. Kako je Ni efikasna zamena za plemenite metale, u industrijskim uslovima je njegova primena od izuzetnog značaja. U cilju sprečavanja deaktivacije, kao i poboljšanja aktivnosti i selektivnosti, niklovi katalizatori se najčešće modifikuju dodatnim aktivnim materijama, kao što su plemeniti i obojeni metali.

Fini prah Ni može se dobiti redukcijom prahova niklovih oksida ili soli u atmosferi vodonika, a radi ušteda u proizvodnji, poželjno je izabrati lakše reducibilno jedinjenje. Poznato je da se metalni i kompozitni prahovi mogu dobiti metodama koje uključuju ultrazvučno raspršivanje rastvora prekursora (soli metala). U konvencionalnim postupcima, tokom sinteze katalizatora se uzorci dobijeni iz soli metala žare, kako bi se dobila mešavina oksida. Zatim se vrši redukcija u struji vodonika, pri čemu se oksidni prekursori za katalitički aktivne materije prevode u metalni oblik.

U ovoj disertaciji, početna faza istraživanja je obuhvatila uporednu analizu kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> vodonikom tokom indukcionog perioda. Cilj je bio ispitivanje mogućnosti upotrebe hloridnog prekursora za Ni, čime se eliminiše korak žarenja u sintezi katalizatora.

Pošto je utvrđeno da se pri istim uslovima postiže nešto veći stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> u odnosu na NiO, dalji tok istraživanja je obuhvatio ispitivanje uticaja dodataka Pd, Cu i Fe na stepen niskotemperaturne redukcije NiCl<sub>2</sub>. Utvrđeno je da svi dodaci, a posebno Pd, ispoljavaju pozitivan uticaj na redukciju NiCl<sub>2</sub>.

U skladu sa dobijenim rezultatima, sintetisani su Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori (M = Pd, Cu i Fe su dodatne aktivne materije odn. modifikatori katalitičke aktivnosti). Aktivne materije su dobijene redukcijom oksidnih i hloridnih prekursora za metale, a bile su podržane na penama na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tokom sinteze katalizatora, korišćene su pene dobijene optimalnim sistemom. Dodatak vatrostalne gline omogućio je poboljšanje mehaničkih svojstava pena uz sinterovanje na znatno nižoj temperaturi i u kraćem vremenskom periodu u odnosu na postojeće proizvode iste namene. Oksidni i hloridni prekursori naneti su na pene inovativnom metodom koja je obuhvatila impregnaciju pena ultrazvučno raspršenim rastvorima hlorida metala. Izvršeno je poređenje svojstava i stepena niskotemperaturne redukcije uzoraka dobijenih korišćenjem oksidnih i hloridnih prekursora za aktivne materije. Utvrđeno je da se u postupku sinteze katalizatora temperatura redukcije uspešno može sniziti, a korak žarenja eliminisati. Žarenje se izostavlja korišćenjem hloridnih prekursora za aktivan sloj, pri čemu se svim dodacima (M) povećava stepen redukcije uzoraka. Dodatkom Pd postiže se skoro potpuna redukcija hlorida na veoma niskim temperaturama procesa.

U završnoj fazi rada, izvršen je dodatni eksperiment u kome su ispitana upotrebnost svojstva Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora dobijenog optimalnim sistemom. Eksperiment je obuhvatio proces suvog reformiranja CH<sub>4</sub>. Temperature procesa su menjane bez zamene katalizatora u reaktoru, a na svakoj temperaturi je merena koncentracija CO i H<sub>2</sub> u izlaznoj struji gasova. Koncentracija CO i H<sub>2</sub> direktno ukazuje na selektivnost katalizatora za ove proizvode, a iz dobijenih rezultata su izneti zaključci o katalitičkoj aktivnosti i stabilnosti nakon dužeg vremena upotrebe.

U početnoj fazi istraživanja, primećen je porast stepena redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> vodonikom sa porastom temperature i vremena reakcije. Najviše vrednosti stepena redukcije dostignute su na 923 K za 5 minuta, pri čemu je redukovano 72,1 mas. % NiO i 81,3 mas. % NiCl<sub>2</sub> (*slika 12 (a) i (b)*, respektivno). Kod redukcije NiO jasno se može uočiti da postoji indukcion period, koji traje oko 2 minuta i postaje manje izražen sa porastom temperature redukcije. Za razliku od NiO, indukcion period redukcije NiCl<sub>2</sub> je manje izražen u istim uslovima i traje oko 1 minut. Razlike u indukcionom periodu tokom redukcije ova dva jedinjenja su posledica veće stabilnosti NiO u odnosu na NiCl<sub>2</sub> i, samim tim, uzrok višeg stepena redukcije NiCl<sub>2</sub> vodonikom.

Dobra linearizacija koja je postignuta modelom Avrami I (*slika 13 (a) i (b)*) ukazuje da se, kod oba sistema, proces redukcije odvija u kinetičkoj oblasti, odnosno brzina hemijske reakcije je limitirajući stadijum. Ne ulazeći detaljnije u razmatranje jednačine Avrami I, treba reći da je ona izvedena pod pretpostavkom da se radi o cilindričnoj čestici, slučajnom obrazovanju centara nove faze i širenju reakcionog fronta u prvoj fazi redukcije.

Na osnovu koeficijenata pravca pravih, dobijenih linearizacijom eksperimentalnih rezultata, konstruisani su Arenijusovi dijagrami (*slika 14 (a) i (b)*). Vrednosti energije aktivacije su izračunate iz nagiba pravih na dijagramima i primenom Arenijusove jednačine. U

temperaturnom intervalu od 623 do 923 K, vrednosti energije aktivacije su iznosile  $29 \pm 1,7$  kJ/mol za redukciju NiO i  $28 \pm 1,1$  kJ/mol za redukciju NiCl<sub>2</sub>.

Malo niža energija aktivacije, dobijena za NiCl<sub>2</sub>, ukazuje da se redukcija NiO odvija sporije odnosno da je NiO stabilnija faza u odnosu na NiCl<sub>2</sub>. Iako dobijene vrednosti energije aktivacije nisu uobičajene za kinetičku oblast, pa se na osnovu njih ne može sa sigurnošću tvrditi da se redukcija ne odvija u prelaznoj oblasti, vremenski interval za koje su one proračunate je kratak.

Dobijeni rezultati ukazuju na to da se u procesu sinteze katalizatora Ni može dobiti direktnom redukcijom NiCl<sub>2</sub> podržanog na keramičkoj osnovi, odnosno da se faza žarenja može izostaviti. Izostavljanje faze žarenja, čime se u postupku sinteze katalizatora postiže skraćanje i ušteda energije, uklapa se u generalni cilj ove disertacije. Stoga je dalji tok istraživanja obuhvatio je modifikaciju praha NiCl<sub>2</sub> dodacima Pd, Cu i Fe u cilju povećanja stepena redukcije vodonikom.

Stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> u zavisnosti od temperature i vremena prikazan je na slici 15. Porast stepena redukcije sa porastom temperature i vremena je očekivan i jasno uočljiv. Najviša vrednost od 5,0 mas. % dostignuta je na temperaturi od 653 K za 24 minuta.

Kod uzorka sa dodatkom od 1,0 % FeCl<sub>2</sub> uočen je značajan porast stepena redukcije na svim temperaturama (slika 16). Najviša vrednost od 8,1 mas. % postignuta je na temperaturi od 653 K za 24 minuta.

U poređenju sa dodatkom od 1,0 % FeCl<sub>2</sub>, dodatak od 1,0 % CuCl<sub>2</sub> imao je znatno izraženiji uticaj na proces redukcije NiCl<sub>2</sub> (slika 17). Najviša vrednost stepena redukcije postignuta je na temperaturi od 653 K za 24 minuta i iznosila je 9,6 mas. %.

Najbolji rezultati tokom redukcije NiCl<sub>2</sub> postignuti su dodatkom od samo 0,1 % PdCl<sub>2</sub>. U ovom slučaju, najviši stepen redukcije na najnižoj temperaturi – 533 K, za 24 minuta, iznosio je 9,5 mas. %, dok je najviša vrednost postignuta na 653 K za 24 minuta – 58,2 mas. % (slika 18).

Pošto su temperature u procesu redukcije bile niske, kada je korišćen uzorak NiCl<sub>2</sub> bez dodataka, postignut je nizak stepen redukcije zbog dugog indukcionog perioda. Kao i kod drugih faznih transformacija, tokom procesa redukcije NiCl<sub>2</sub> prvo dolazi do obrazovanja i rasta klica, tj. centara nove faze (Ni). Ova pojava se naziva indukcionim periodom. Čestice dodataka predstavljaju veštačke centre kristalizacije. One utiču na skraćanje indukcionog perioda i snižavanje energije aktivacije procesa redukcije. Posledično, dodaci omogućavaju veću efikasnost redukcije NiCl<sub>2</sub> na nižim temperaturama. Dodatkom Pd je postignut najizraženiji efekat na povećanje stepena redukcije u odnosu na ostale dodatke, najverovatnije zbog efekta razdvajanja vodonika (eng. hydrogen spillover), do koga dolazi kada se molekuli vodonika razlože na izuzetno reaktivne i visoko pokretljive atome pod uticajem površine Pd. Atomi vodonika brzo difunduju u kristalnu rešetku NiCl<sub>2</sub>, ubrzavajući proces redukcije.

Visok stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> sa veoma malom količinom dodatka na niskim temperaturama direktno omogućava razvoj pojednostavljenog postupka sinteze unapređenog katalitički aktivnog sloja sa modifikatorom aktivnosti.

U delu istraživanja koje se odnosi na sintezu i optimizaciju parametara procesa sinteze pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kao početno ispitivanje izvršena je SEM analiza prahova za pripremu vodenih suspenzija keramike. Prah  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je bio osnova za pripremu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-VER suspenzije, a mešavina praha  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 25 mas. % vatrostalne gline za suspenziju AG-25.

SEM fotografije polaznih prahova date su na *slici 20*. SEM analizom je utvrđeno da se uzorak praha  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sastoji od čestica nepravilnog oblika i grube morfologije, sa prisustvom čestica manjih od 30  $\mu$ m. U uzorku mešavine prahova  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i gline, takođe je utvrđen nepravilan oblik čestica grube morfologije. Pored toga, dodatak gline kao vezivnog sredstva, velika površinska energija i uticaj privlačnih sila između čestica doveli su do pojave aglomerata u uzorku sa dodatkom gline. Primećeno je prisustvo čestica manjih od 25  $\mu$ m.

Svojstva vodenih suspenzija keramike za pripremu monolitnih keramičkih pena prikazana su u *tabeli 4*. Ispitivanjem specifične težine i viskoznosti suspenzija zaključeno je sledeće: suspenzija sa dodatkom gline (AG-25) imala je veću specifičnu težinu u kombinaciji sa manjom viskoznošću. Dodatak gline kao vezivnog sredstva, sa prisustvom finih čestica povezanih u aglomerate, znatno utiče na reološka svojstva suspenzija baziranih na  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Takođe, dodatak gline je poboljšao adhezivna svojstva AG-25 suspenzije, usled čega je ona bila pogodnija za nanošenje na PET pene.

Potapanjem PET pena u suspenzije, uz odstranjivanje viška materijala i sušenje, dobijena su zelena tela (zeleni uzorci). Karakterizacija PET pena i zelenih uzoraka prikazana je u *tabelama 5 i 6*.

Analiza fotografija zelenih tela linerarnom metodom pokazala je male razlike u vrednostima veličine pora između uzoraka sintetisanih korišćenjem PET pena poroznosti 10 i 20 PPI. Ovo se može objasniti činjenicom da su pene sa 20 PPI zadržale više materijala tokom nanošenja u poređenju sa penama od 10 PPI, što se vidi po vrednostima količine nanetog materijala i razlikama u debljini grana.

Veza između zapreminskog udela poroznosti i temperature sinterovanja prikazana je grafički na *slici 22*. Primećuje se da poroznost pena opada sa povećanjem temperature sinterovanja usled formiranja kontakata između čestica keramike i rasta ovih čestica. Prilikom sinterovanja keramičkih materijala dolazi do izvesnog skupljanja usled formiranja kontaktnih površina između čestica i njihovog slivanja, što se intenzivira sa porastom temperature sinterovanja. U skladu sa navedenim, stepen lineranog skupljanja raste sa porastom temperature sinterovanja (*slika 23*).

Zavisnost vrednosti pritisne čvrstoće sinterovanih pena od temperature sinterovanja prikazana je na *slici 24*. Ispitivanjima pritisne čvrstoće ustanovljeno je da sa porastom

temperature sinterovanja vrednost pritiska čvrstoće raste do izvesne temperature, 1673 K, a zatim brzo opada nakon porasta temperature na 1723 K.

Iz prikazanog se može zaključiti da poroznost i stepen linearnog skupljanja imaju značajan uticaj na vrednosti pritiska čvrstoće. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava ukazuju na to da je pritiska čvrstoća u funkciji vrednosti zapreminske poroznosti i intenziteta linearnog skupljanja.

Procesi koji se dešavaju tokom sinterovanja uslovljeni su tendencijom sistema da redukuju svoju slobodnu energiju na račun smanjivanja specifične površine zrna. Ovi fenomeni mogu biti praćeni i definisani posmatranjem razvoja mikrostrukture tokom svih faza procesa. Ovo je posebno važno, s obzirom da razvoj mikrostrukture predstavlja značajan parametar kroz koji se ogleđa veza između tehnologije proizvodnje i svojstava proizvoda.

SEM fotografije preseka grana sinterovanih pena prikazane su na *slikama 25 i 26*. U sistemu na bazi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-VER suspenzije, na *slici 25 (a)* jasno se uočava šupljina koja je ostala uklanjanjem polmerne pene tokom procesa sinterovanja, dok je na *slici 25 (b)* šupljina nestala usled migracije čestica keramike ka centru. Sa druge strane, u sistemu na bazi suspenzije AG-25 nema šupljina nastalih uklaljanjem polimera nakon sinterovanja na bilo kojoj od ispitivanih temperatura, *slika 26 (a) i (b)*. Uzrok tome je najverovatnije dodatak gline koja služi kao vezivno sredstvo i topitelj (snižava temperaturu sinterovanja materijala). Posledica toga su više vrednosti pritiskih čvrstoća sistema na bazi AG-25. Uz to, poslednji sistem je dao i više vrednosti zapreminske poroznosti.

Na bazi uporedne analize, utvrđeno je da je optimalni sistem AG-25 suspenzija, 10 PPI PET pena, sušenje 24 h na sobnoj temperaturi i sinterovanje na 1673 K 1 h, pri čemu je postignuta zapreminska poroznost od 78,4 %. Pritisna čvrstoća postignuta u ovom sistemu i temperaturno-vremenskom režimu iznosila je 6,2 MPa. Dobijena vrednost je oko 3 puta viša u odnosu na čvrstoće dobijene u istraživanjima grupe Faure i dr. [34] – 1,4 i 3,0 MPa i oko 10 puta više nego čvrstoće dobijene u istraživanju grupe Y. Han i dr. [110] – 0,3 i 0,6 MPa. Takođe, sušenje zelenih uzoraka u tekućem istraživanju je kraće i vršeno samo na sobnoj temperaturi, za razliku od istraživanja koje su sprovedi M. Al Amin Muhamad Nor i dr. [112]. U tom istraživanju su zeleni uzorci sušeni 24 h na sobnoj temperaturi i 1 h na 373 K. Konačno, sinterovanje keramičkih pena u tekućem istraživanju uspešno je obavljeno na 1673 K za 1 h, za razliku od istraživanja grupa autora Faure i dr. [34], M. Al Amin Muhamad Nor i dr. [112] i Buciuman i Kraushaar-Czarnetzki [113]. U njihovim istraživanjima su temperature sinterovanja varirale od 1473 do 1873 K, a vremena sinterovanja od 1 do 5 h. S obzirom na navedene podatke, u istraživanju obuhvaćenom u ovoj disertaciji, optimizacijom svih relevantnih parametara procesa, sintetisan je poboljšan proizvod u odnosu na postojeće, uz skraćenje tehnološkog postupka proizvodnje i znatno sniženje temperature sinterovanja.



Nakon optimizacije procesa sinteze pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i na osnovu rezultata uporedne analize kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub>, kao i na osnovu ispitivanja uticaja dodataka na redukciju NiCl<sub>2</sub>, pristupljeno je razvoju inovativnog postupka sinteze katalizatora impregnacijom aerosolima rastvorenih sol metala. Ovim postupkom je omogućeno nanošenje unapređenog katalitički aktivnog sloja na monolitne pene.

Najpre su sintetisani Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori sa 20 mas. % Ni u odnosu na penu. Fotografija pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bez prevlake i prevučene slojem Ni, prikazana je na slici 28. Na slici 29 prikazna je mikrostruktura površine oksidnog i hloridnog prekursora za Ni, nanetih na površinu pena.

SEM analizom uzoraka žarenih na 773 K utvrđeno je prisustvo neravnomerno raspoređenih aglomerisanih čestica oksida nikla na površini pene. Iako su aglomerisane čestice bile fine, takođe su uočeni i delovi pene neprekriveni oksidima, a aglomerati su imali sunderast oblik (*slika 29 (a)*). Najverovatniji uzrok ovako dobijene morfologije je morfologija monolitne pene, koja se u procesu nanošenja prekursora ponaša kao filter i zadržava čestice na pojedinim mestima. Pored toga, na povišenoj temperaturi, kao što je 773 K, dolazi do brzog isparavanja vode iz kapi aerosola i oksidacije NiCl<sub>2</sub>, čime se takođe može objasniti izgled dobijenih aglomerata.

Morfologija hloridnog prekursora na površini pene potpuno je drugačija, što se vidi na slici 29 (b). Kod uzorka dobijenog sušenjem, formiran je sloj sa prisustvom pukotina. Međutim, za razliku od ožarenog uzorka, površina pene je bila potpuno i relativno ravnomerno prekrivena slojem hloridnog prekursora za Ni. Ova morfologija takođe može biti objašnjena ponašanjem pene kao filtera tokom impregnacije aerosolom NiCl<sub>2</sub>. Razlog potpune prekrivenosti pene slojem hlorida je najverovatnije niža temperatura na kojoj je vršena impregnacija (473 K), koja je omogućila razlivanje kapi aerosola po površini pene. Pukotine su nastale usled brzog isparavanja vode iz kapi aerosola i dehidracije NiCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O na ovoj temperturi.

Kako bi se ispitala morfologija površine Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora dobijenih korišćenjem oksidnog i hloridnog prekursora za Ni, izvršena je SEM analiza žarenih i sušenih uzoraka koji su redukovani vodonikom na 633 K 1,5 h. SEM fotografije redukovanih uzoraka prikazane su na slici 30.

Na površini katalizatora dobijenog redukcijom oksidnog prekursora, jasno je uočljivo prisustvo krupnih zaostalih aglomerata (*slika 30 (a)*). Uporednom analizom kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> vodonikom, utvrđeno je da je oksidna faza nešto stabilnija od hloridne. Takođe, sa porastom temperature žarenja raste stabilnost i uređenost kristalne strukture oksida nikla. Na osnovu iznetog, zaključeno je da redukcija oksidnog prekursora na površini pene najverovatnije nije bila potpuna ili su aglomerati rezultat morfologije površine ožarenog uzorka. Aglomerati u katalitički aktivnom sloju nisu poželjni, pošto mogu izazvati deaktivaciju katalizatora. Tokom

upotrebe katalizatora može doći do abrazije tih aglomerata u struji gasa, kao i taloženja naslaga na njima.

Kod uzoraka dobijenih redukcijom hloridnog prekursora, dobijen je relativno gladak sloj Ni na površini pene (*slika 30 (b)*). Takođe, nije utvrđeno prisustvo nepoželjnih aglomerata, kao ni pukotina. Ovakva morfologija sloja dovodi do zaključka da je u procesu impregnacije keramičkih pena aerosolom rastvora bolje koristiti hloridni prekursor za Ni, odnosno izbeći korak žarenja. Pored toga, na osnovu dobijene morfologije može se zaključiti i da je korišćenjem hloridnog prekursora verovatno postignut viši stepen redukcije vodonikom.

Nakon redukcije obe serije uzoraka, XRD analizom je utvrđeno prisustvo metalnog oblika Ni,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i mulita, dok prisustvo neredukovanih faza nije detektovano (*slike 31 i 32*). Takođe, nije detektovana ni teško reducibilna faza NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, čije je prisustvo karakteristično kod katalizatora sintetisanih metodom impregnacije [2, 18, 65].

U daljem toku istraživanja, sintetisani su Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori, modifikovani dodatkom M = Pd, Cu ili Fe. Sadržaj Ni u ovim uzorcima bio je 20 %, dok je sadržaj dodataka u odnosu na Ni bio sledeći: 0,1 % Pd, 1,0 % Cu i 1,0 % Fe (mas. %). Ispitan je uticaj dodataka na stepen redukcije obe vrste uzoraka (dobijenih žarenjem i sušenjem), kao i mogućnost snižavanja temperature redukcije. Dobijeni rezultati su upoređeni međusobno i sa stepenom redukcije Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora.

Rezultati ispitivanja stepena redukcije na 533 i 633 K nakon 1,5 h u statičkim uslovima, prikazani su u *tabelama 7 i 8*. Kod Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora, stepen redukcije oksidnog prekursora bio je oko dva puta niži u odnosu na hloridni prekursor na obe temperature. Na 533 K redukovano je 12,8 % oksida i 23,7 % hlorida, a na 633 K stepen redukcije oksida i hlorida iznosio je 15,4 % i 35,2 %, respektivno (izraženo u mas. %). Uočeno da je stepen redukcije oksidnog prekursora bio neznatno viši na 633 K nego na 533 K, dok je razlika u stepenu redukcije hlorida na ove dve temperature bila izraženija. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima uporedne analize kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub>, gde je u istim uslovima za NiCl<sub>2</sub> dobijen nešto viši stepen redukcije, manje izražen indukcioni period i malo niža vrednost energije aktivacije. Viši stepen redukcije hloridnog prekursora za katalitički aktivan sloj može se objasniti činjenicom da tokom žarenja dolazi do uređivanja i stabilizacije kristalne strukture oksida nikla, što postaje izraženije sa porastom temperature žarenja.

Kod svih katalizatora modifikovanih dodacima Pd, Cu i Fe, primećen je porast stepena redukcije na obe temperature. Najpovoljniji uticaj je postignut dodatkom Pd, što je u saglasnosti sa rezultatima ispitivanja uticaja dodatka Pd, Cu i Fe na stepen redukcije NiCl<sub>2</sub>, prikazanim u *poglavlju 4.6*.

U prisustvu dodataka, stepeni redukcije prekursora za Ni povećavali su se prema sledećem redosledu: 1,0 % Fe, 1,0 % Cu i 0,1 % Pd (*tabele 7 i 8*). Redukcija hloridnih prekursora bila je znatno efikasnija u odnosu na oksidne prekursore. Uz dodatak veoma male količine Pd, posle

1,5 h postignut je stepen redukcije od 98,2 mas. % na 533 K i 99,6 mas. % na 633 K. U ovom delu istraživanja, primećen je porast stepena redukcije uzoraka katalizatora prema istom redosledu kao i u fazi ispitivanja uticaja dodataka Pd, Cu i Fe na stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> vodonikom.

Kod svih katalizatora dobijenih iz hloridnih prekursora, stepen redukcije je bio viši na 633 K nego na 533 K. Ipak, sa dodatkom Pd, razlika u stepenu redukcije na ove dve temperature je bila zanemarljiva, a proces redukcije skoro završen na 533 K. Dobijeni rezultati ukazuju da se niža temperatura redukcije (533 K) uspešno može primeniti za sintezu katalizatora. Pored toga, dokazano je da se korišćenjem hloridnog umesto oksidnog prekursora uspešno može eliminisati korak žarenja. Zaključeno je da razvijeni proces sinteze katalizatora može biti povoljniji sa tehnološkog i ekonomskog aspekta u poređenju sa konvencionalnim metodama sinteze.

U cilju dodatnog povećanja stepena redukcije, sintetisani su Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori sa sadržajem Ni od 5 mas. %. Kod modifikovanog uzorka, sadržaj Pd je bio 0,1 mas. % u odnosu na Ni. Za sintezu aktivnih materija ovih katalizatora korišćeni su samo hloridni prekursori za metale, pošto se u istim uslovima postiže viši stepen redukcije u odnosu na oksidne prekursore. Pd je korišćen kao modifikator zbog najpovoljnijeg uticaja na stepen redukcije hlorida.

Kod Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka pre redukcije, SEM analizom je utvrđeno prisustvo finih submikronskih čestica hloridnog prekursora za Ni na površini pene (*slika 33*). Čestice su bile relativno neravnomerno raspoređene po površini pene, ali nisu formirani aglomerati. Takođe, površina pene nije bila u potpunosti prekrivena česticama hlorida. Nakon redukcije Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora na 533 i 633 K, SEM analizom je utvrđeno da su na površini pena formirane izolovane submikronske čestice metala. Razlike u mikrostrukturi Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora posle redukcije na ove dve temperature nisu bile značajne, što je uočljivo na *slici 34*.

Zatim je izvršena SEM analiza Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora sa različitim sadržajem Ni posle redukcije na 533 K. Mikrostruktura površine uzorka sa 5 i sa 20 % Ni prikazana je na *slici 35 (a) i (b)*, respektivno. Utvrđeno je da se sa istim sadržajem Ni kod Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora, sintetisanih korišćenjem hloridnih prekursora za metale, dobija slična mikrostruktura. Za razliku od katalizatora sa 5 % Ni, kod svih uzoraka sa 20 % Ni se postiže potpuna prekrivenost površine pena slojem metala.

Na obe ispitivane temperature, kod Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzoraka sa 5 % Ni je primećen znatan porast stepena redukcije u odnosu na uzorke sa 20 % Ni (*tabela 9*). Na 533 K je postignut stepen redukcije od 60,2 mas. %, a na 633 K 67,7 mas. %. Kod smanjenog sadržaja Ni, čestice hlorida su bile u većoj meri izložene struji vodonika, što je uzrok višeg stepena redukcije. Sa dodatkom Pd postignuta je skoro potpuna redukcija uzoraka na obe ispitivane temperature: 99,4 mas. % na 533 K i 99,7 % na 633 K (*tabela 9*). Kada su čestice Ni-Pd sloja dobijene iz hloridnih prekursora, na obe temperature su dostignute slične vrednosti stepena redukcije Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

uzoraka sa 5 i 20 % Ni. Pošto se kod Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora sa 20 % Ni hloridi skoro potpuno redukuju na 533 K i postiže potpuna prekrivenost površine pene Ni-Pd slojem, ovaj katalizator je korišćen u daljem radu.

Na osnovu rezultata eksperimentalnih istraživanja sprovedenih u okviru ove disertacije, izvršena je optimizacija tehnološkog postupka sinteze katalizatora. Utvrđeno je da je optimalni sistem:

- sinteza pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> korišćenjem AG-25 suspenzije i 10 PPI PET pene, sušenjem zelenih tela 24 h na sobnoj temperaturi i sinterovanjem na 1673 K 1 h,
- sadržaj Ni od 20 mas. %,
- modifikovanje sloja Ni dodatkom od 0,1 mas. % Pd,
- predgrevanje i impregnacija pene aerosolom rastvora NiCl<sub>2</sub> i PdCl<sub>2</sub> na 473 K,
- dobijanje hloridnih prekursora za Ni-Pd sloj sušenjem impregniranih uzoraka na 473 K u vremenskom periodu od 1 h i
- redukcija vodonikom na 533 K u vremenskom periodu od 1,5 h.

U skladu sa iznetim, definisana je tehnološka šema optimizovanog postupka sinteze Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora (*slika 40*).



**Slika 40. Ilustrovana tehnološka šema optimizovanog postupka sinteze Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora podržanih na penama na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Primenom optimalnog sistema, moguće je postići uštede energije i pojednostavljenja u svim fazama tehnološkog postupka sinteze monolitnih katalizatora. Uštede i pojednostavljenja se ogledaju u sledećem: sniženje temperature i skraćanje vremena sinterovanja pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eliminacija koraka žarenja kojim se dobijaju oksidni prekursori za aktivan Ni-Pd sloj i sniženje temperature redukcije prekursora za aktivan Ni-Pd sloj. Pored toga, poboljšanje Ni-Pd sloja se ogleda u izuzetno niskoj temperaturi potrebnoj za dobijanje ovih metala redukcijom njihovih hlorida. Takođe, pojednostavljenja u ovom tehnološkom postupku nude mogućnost povećanja efikasnosti proizvodnje katalitičkih materijala na bazi sistema Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Upotrebna svojstva Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora sa 20 % Ni i 0,1 % Pd, dobijenog redukcijom hloridnih prekursora za metale na 533 K, ispitana su u procesu suvog reformiranja metana. Dobijeni su dobri rezultati u pogledu selektivnosti za glavne produkte reakcije (CO i H<sub>2</sub>), na osnovu čega se mogu izvesti zaključci o katalitičkoj aktivnosti i stabilnosti tokom dužeg vremena upotrebe.

Stepen formiranja CO i H<sub>2</sub> na 873 K tokom 20 minuta prikazan je na *slici 37* (izraženo u zap. %). Može se uočiti da su na ovoj temperaturi rezultati u velikoj meri varirali. Vrednosti stepena formiranja CO bile su između 6,3 i 22,4 %, a prosečna vrednost je bila 13,8 %. Za H<sub>2</sub>, stepen je varirao između 5,5 i 18,3 %, a prosečna vrednost je bila 10,7 %. Uprkos velikim razlikama u stepenu formiranja proizvoda tokom vremena, razlike u molском odnosu H<sub>2</sub>/CO nisu bile velike. Prosečna vrednost molского odnosa H<sub>2</sub>/CO bila je približno 0,8.

Rezultati dobijeni na 873 K ukazali su na potrebu za povećanjem temperature procesa reformiranja.

Na procesnoj temperaturi od 973 K, stepen formiranja proizvoda tokom 5 minuta bio je relativno ujednačen (*slika 38*). Nakon 1,5 minuta uočen je porast koncentracije CO i H<sub>2</sub>, a blagi pad koncentracije ovih gasova usledio je oko trećeg minuta merenja. Stepene formiranja CO i H<sub>2</sub> varirali su u sledećim opsezima: CO – od 19,2 do 22,7 %, prosečno 20,9 %, a H<sub>2</sub> – od 16,8 do 19,6 %, sa prosečnom vrednošću od 18,3 %. Tokom merenja, molский odnos H<sub>2</sub>/CO je bio u velikoj meri ujednačen, pri čemu je prosečna vrednost bila približno 0,9. Sa povećanjem temperature na 973 K, primećen je značajan porast stepena formiranja CO i H<sub>2</sub> u odnosu na stepene dobijene na 873 K. Takođe, na višoj temperaturi su postignute povoljnije vrednosti odnosa H<sub>2</sub>/CO.

Poslednje merenje je vršeno tokom 5 minuta pred kraj tročasovnog procesa reformiranja, pri čemu se proces odvijao na temperaturi od 1023 K. Rezultati ovog merenja su bili najbolji i ukazuju na relativno ujednačen stepen formiranja CO i H<sub>2</sub> (*slika 39*). Blagi pad koncentracije oba gasa uočen je nakon drugog minuta. Takođe, nakon drugog minuta, vrednosti koncentracija CO i H<sub>2</sub> su počele da se približavaju. Posle 2,5 minuta, dobijene su bliske vrednosti koncentracije ovih gasova do kraja merenja. Dobijeni rezultati su približni teorijskim vrednostima za slučaj potpune konverzije CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> u CO i H<sub>2</sub>. Stepene formiranja CO dostigao je vrednosti u opsegu od 28,3 do 32,7 %, prosečno 30,3 %. U slučaju H<sub>2</sub>, vrednosti stepena formiranja bile su između 28,1 i 31,1 %, u proseku 29,5 %. Na ovoj temperaturi, molский odnos H<sub>2</sub>/CO je bio gotovo konstantan i dostigao najpovoljniju vrednost od približno 1,0.

Sprovedena istraživanja u okviru doktorske disertacije i uporedna analiza dobijenih eksperimentalnih rezultata potvrdila je da se korišćenjem hloridnih prekursora za metale mogu sintetisati Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori. Pri tome se u svim fazama procesa sinteze postižu pojednostavljenja i uštede energije. Monolitne pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, koje služe kao nosači aktivnih materija, dobijaju se tehnikom replikacije polimera, pri čemu je postupak sinteze

skraćen, a sinterovanje se vrši na znatno nižim temperaturama u odnosu na postojeće proizvode iste namene. Korišćenjem hloridnih prekursora za metale eliminiše se faza žarenja, a dodatak od samo 0,1 mas. % Pd omogućava dobijanje aktivnog Ni-Pd sloja na izuzetno niskoj temperaturi redukcije (533 K). Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator sa 20 mas. % Ni, kod koga je aktivan sloj dobijen redukcijom hlorida metala na 533 K, pokazao je dobru selektivnost za H<sub>2</sub> i CO u procesu suvog reformiranja metana na 1023 K. Na osnovu visokog stepena formiranja ovih produkata može se zaključiti i da je njegova aktivnost visoka. Pored toga, katalizator je pokazao i dobru stabilnost nakon 3 h upotrebe.

## **6 Zaključak**

U poslednje vreme, nikel kao katalitički aktivna materija zauzima jedno od najznačajnijih mesta u industrijskim procesima heterogene katalize i zaštite životne sredine. Pored visoke katalitičke aktivnosti i selektivnosti, nikel ima povoljnu cenu, tako da predstavlja efikasnu alternativu plemenitim metalima. Katalitički materijali na bazi sistema Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nalaze široku primenu u procesima kao što su: katalitičko reformiranje ugljovodonika radi dobijanja vodonika ili sinteznog gasa (mešavine H<sub>2</sub> i CO), sinteza ugljeničnih nanocevčica iz struje metana itd. U cilju povećanja stabilnosti i otpornosti na deaktivaciju, katalizatori na bazi Ni se modifikuju dodatkom izuzetno male količine plemenitih ili obojenih metala. Pored toga, modifikovanjem niklovih katalizatora dodatkom drugih metala povećava se i njihova katalitička aktivnost.

Monolitne keramičke pene, kao nosači katalitički aktivnih materija, privukle su veliku pažnju u današnjim naučnim istraživanjima. Pored toga što su keramički materijali predviđeni za rad na povišenim temperaturama, keramičke pene poseduju kombinaciju visoke specifične površine, dobrog prenosa mase i temperature i dobrih mehaničkih svojstava. Za razliku od katalizatora podržanih na oksidnim prahovima, kod katalizatora podržanih na keramičkim penama sprečeno je pregrevanje na pojedinim mestima tokom upotrebe, odnosno formiranje takozvanih vrelih tačaka i, samim tim, deaktivacija katalizatora sinterovanjem i faznim transformacijama. Zbog specifične morfologije, primena keramičkih pena kao nosača aktivnih materija omogućava višu efikasnost katalitičkih procesa u odnosu na druge monolitne strukture. Korund ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) je keramički materijal koji je posebno pogodan za primenu na visokim temperaturama. Korund se odlikuje kombinacijom izuzetno dobrih mehaničkih svojstava, visoke hemijske stabilnosti i povoljne cene. Jedna od najzastupljenijih metoda sinteze keramičkih pena je replikacija polimernih mreža/modela (pena). Ova metoda podrazumeva potapanje polimernih pena u keramičku suspenziju, ceđenje, sušenje i sinterovanje. Tokom procesa sinterovanja dolazi do sagorevanja polimerne pene, a formira se njena pozitivna monolitna keramička replika. Problem u proizvodnji keramičkih pena, a posebno korundnih, predstavljaju visoke temperature potrebne za sinterovanje – 1873 K i više. Pored toga, usled sagorevanja polimerne pene, u granama sinterovanih keramičkih pena često ostaju šupljine koje narušavaju njihova mehanička svojstva.

U današnje vreme, katalitički materijali se najčešće proizvode konvencionalnim termohemijskim postupcima (impregnacija, taloženje, kotaloženje i dr.) koji obuhvataju: nanošenje aktivne komponente na keramički nosač iz rastvora soli, taloženje prekursora aktivne komponente i keramičke osnove iz rastvora odgovarajućih soli i dr. Zatim se vrši žarenje radi dobijanja mešavine oksida, pa prevođenje u aktivan oblik redukcijom u struji vodonika. U



pripremi katalizatora na bazi Ni, tokom žarenja se obično formira nepoželjna teško reducibilna NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> faza.

Katalizatori se mogu sintetisati i nekonvencionalnim metodama u kojima se aktivne materije dobijaju iz ultrazvučno generisanih aerosola rastvora soli metala, kao početnih prekursora za katalitički aktivne materije. U naučnim istraživanjima novijeg datuma utvrđeno je da se pirolizom ili direktnom redukcijom ultrazvučno raspršenih rastvora uspešno sintetišu nanostrukturne ili mikrostrukturne čestice katalizatora, metala ili legura. Takođe, poznato je da se fini prahovi nikla i drugih metala dobijaju redukcijom njihovih oksida ili soli u struji vodonika.

Cilj ove disertacije bila su ispitivanja mogućnosti razvoja procesa sinteze monolitnih katalizatora na bazi Ni, poboljšanih svojstava, podržanih na keramičkim penama na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalizatori su sintetisani primenom inovativnog tehnološkog postupka impregnacije ultrazvučno generisanim aerosolima rastvora hlorida metala. Takođe, ciljevi su bili: optimizacija relevantnih parametara postupka sinteze ovih katalizatora, kao i pojednostavljenja i uštede energije u svakoj fazi postupka. Optimizacija postupka sinteze katalizatora i njegova inovativnost ogledaju se u sledećem:

- izabran je prekursor za dobijanje Ni na osnovu analize kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> vodonikom;
- na osnovu ispitivanja uticaja dodataka Pd, Cu i Fe na stepen redukcije NiCl<sub>2</sub>, izabran je dodatak koji najpovoljnije utiče na povećanje stepena redukcije NiCl<sub>2</sub> na niskim temperaturama;
- optimizovan je proces sinteze monolitnih pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tehnikom replikacije polimera; pene se sinteruju na nižoj temperaturi i za kraće vreme, a poseduju poboljšane mehaničke osobine u odnosu na postojeće proizvode iste namene;
- razvijen je postupak sinteze Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora impregnacijom ultrazvučno generisanim aerosolima rastvora soli metala (M = Pd, Cu ili Fe), pri čemu su aktivne materije dobijene iz oksidnih i hloridnih prekursora;
- postupak sinteze katalizatora je optimizovan sa sledećih aspekata: izbora prekursora za aktivne materije, izostavljanja faze žarenja, izbora dodatka (modifikatora) koji najpovoljnije utiče na stepen niskotemperaturne redukcije prekursora i dodatnih uštede energije korišćenjem niže temperature redukcije; hloridni prekursori za metale se skoro u potpunosti redukuju na 533 K i dobija se poboljšan aktivan Ni-Pd sloj, pri čemu je faza žarenja izostavljena;
- ispitana su upotrebna svojstva Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora u procesu suvog reformiranja metana.

Kao početna faza istraživanja u ovoj disertaciji, izvršena uporedna analiza kinetike redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub> vodonikom. Redukcija je sprovedena tokom 5 minuta u temperaturnom opsegu od 623 do 923 K. Utvrđeno je da je pod istim uslovima postignut nešto viši stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> u odnosu na NiO. Razlog ovakvog ponašanja niklovih jedinjenja tokom redukcije je izraženost i dužina indukcionog perioda, u kome klice nikla počinju da se obrazuju i da rastu. Indukcioni period redukcije NiCl<sub>2</sub> je manje izražen i kraće traje (oko 1 minut) u odnosu na NiO (oko 2 minuta). Nakon linearizacije eksperimentalnih rezultata jednačinom Avrami I, konstruisani su Arenijusovi dijagrami i proračunate vrednosti energije aktivacije za proces redukcije NiO i NiCl<sub>2</sub>. Iako su izračunate vrednosti energije aktivacije za redukciju ova dva jedinjenja približne, energija aktivacije redukcije NiCl<sub>2</sub> je malo niža nego kod redukcije NiO. Dobijeni rezultati ukazuju na to da se redukcija NiCl<sub>2</sub> odvija nešto brže i da se ova so lakše redukuje od NiO. Na osnovu iznetog, zaključeno je da se za dobijanje Ni tokom sinteze katalizatora može koristiti hloridni prekursor, čime se eliminiše korak žarenja. Daljim istraživanjima obuhvaćen je uticaj dodataka Pd, Cu i Fe na stepen niskotemperaturne redukcije NiCl<sub>2</sub>. Ciljevi ovog dela istraživanja bili su povećanje stepena redukcije NiCl<sub>2</sub> na niskim temperaturama. Eksperimenti redukcije su sprovedeni na temperaturama od 533 do 653 K tokom 24 minuta. Utvrđeno je da svi dodaci povoljno utiču na stepen redukcije, s tim što se dodatkom Pd postiže najizraženiji efekat. Posle 24 minuta redukcije na temperaturi od 653 K, stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> bez dodataka iznosio je svega 5,0 mas. %. Uz dodatak od 0,1 mas. % PdCl<sub>2</sub>, u istim uslovima je stepen redukcije NiCl<sub>2</sub> dostigao 58,2 mas. %.

U ovoj disertaciji je predložen postupak sinteze pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kao nosača aktivnih materija, replikacijom pena poliestra (PET), pri čemu je temperatura sinterovanja uspešno snižena na 1673 K dodatkom vatrostalne gline. Izvršena je optimizacija postupka sinteze, a najbolji rezultati su postignuti korišćenjem PET pene poroznosti 10 PPI. Sušenje je vršeno samo na sobnoj temperaturi, a sinterovanje trajalo 1 h, što predstavlja skraćenje ovog postupka u odnosu na postupke predstavljene u dosadašnjim svetskim istraživanjima iz ove oblasti. Dodatkom gline su, takođe, poboljšana mehanička svojstva sinterovanih pena i dostignuta je vrednost pritiskne čvrstoće od 6,2 MPa. Postignuta vrednost je viša u odnosu na rezultate drugih istraživanja i u odnosu na pritisnu čvrstoću  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pena bez dodatka gline. Vatrostalna glina je imala funkciju vezivnog sredstva i topitelja, a analizom mikrostrukture preseka grana sinterovanih pena zaključeno je da nisu bile prisutne šupljune koje ostaju posle sagorevanja PET pena.

U daljem toku rada, razvijen je postupak sinteze Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora (M = Pd, Cu i Fe). Kao nosači aktivnih materija korišćene su pene na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobijene optimalnim sistemom. Ni i dodati modifikatori aktivnosti (M) naneti su na pene metodom u kojoj je vršena impregnacija pena aerosolima hlorida metala. Impregnacija je vršena dvema

odvojenim procedurama. U prvoj proceduri, pene su predgrejane na 773 K, a zatim su aerosoli rastvora hlorida naneti na pene. Nakon impregnacije, vršeno je žarenje na 773 K 1 h, kako bi se dobili oksidni prekursori za aktivne materije. U drugoj proceduri je vršeno predgrevanje pena na 473 K, impregnacija i sušenje 1 h na istoj temperaturi. Na taj način su dobijeni hloridni prekursori za aktivne materije, bez oksidacije. Zatim su uzorci redukovani na 533 i 633 K 1,5 h. Konačan sadržaj Ni u redukovanim uzorcima bio je 20 mas. %, a količine dodataka u odnosu na Ni su bile sledeće (mas. %): 0,1 % Pd, 1,0 % Cu i 1,0 % Fe. Katalizatori koji su sintetisani direktnom redukcijom osušenih (dehidratisanih) hlorida na površini pena imali su bolju mikrostrukturu i viši stepen redukcije u odnosu na katalizatore koji su žareni pre redukcije. Na površini Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora koji su bili žareni a zatim redukovani, uočeno je prisustvo zaostalih aglomerata. Osim toga, površina pene je bila prekrivena slojem metala. Stepem redukcije ovih uzoraka iznosio je 12,8 i 15,4 mas. % na 533 i 633 K, respektivno. Kada su Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori redukovani posle sušenja, postignuta je potpuna prekrivenost površine pene relativno glatkim slojem Ni. U odnosu na ožarene uzorke, dobijen je oko dva puta viši stepen redukcije: 23,7 mas. % na 533 K i 35,2 mas. % na 633 K. Kod svih sintetisanih katalizatora, dodaci su poboljšali efikasnost redukcije vodonikom. Redukcijom hlorida su postignuti znatno bolji rezultati u odnosu na okside, a uticaj Pd je bio najpovoljniji. Katalizatori sa 20 mas. % Ni i dodatkom od samo 0,1 mas. % Pd, dobijeni korišćenjem hlorida, skoro su u potpunosti redukovani na obe temperature (98,2 i 99,6 mas. % na 533 i 633 K, respektivno). SEM analizom je utvrđeno da je posle redukcije na 533 K po celoj površini pene je formiran relativno gladak aktivan Ni-Pd sloj. U nastavku eksperimentalnog istraživanja, radi dodatnog povećanja stepena redukcije, sintetisani su Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori sa 5 mas. % Ni. Za sintezu ovih katalizatora korišćeni su samo hloridni prekursori za metale. Iako je smanjenjem količine Ni znatno povišen stepen redukcije Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora – 60,2 mas. % na 533 K i 67,7 mas. % na 633 K, kod Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora su postignute slične vrednosti stepena redukcije za različit sadržaj Ni na obe temperature. Ispitivanjem mikrostrukture površine redukovanih Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora sa 5 % Ni, utvrđeno je da su na površini pena dobijene izolovane submikronske čestice metala.

Zbog visokog stepena redukcije i potpune prekrivenosti površine pene slojem metala, zaključeno je da za dalji rad optimalna svojstva ima Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizator sa 20 % Ni i 0,1 % Pd, kod koga su Ni i Pd dobijeni redukcijom hlorida na 533 K 1,5 h. Tehnološki postupak sinteze ovog katalizatora je pojednostavljen u odnosu na postupke prikazane u dosadašnjim istraživanjima, a omogućava postizanje značajnih ušteda energije. Pored snižene temperature sinterovanja pena na bazi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eliminisan je korak žarenja prekursora za Ni i Pd, a katalizator je redukovao na izuzetno niskoj temperaturi. Postizanje visokog stepena redukcije na 533 K ukazuje na to da je dobijen poboljšani katalitički aktivan Ni-Pd sloj.

Završna faza rada je obuhvatila ispitivanje upotrebnih svojstava Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora dobijenog optimalnim sistemom. Tokom tročasovnog eksperimenta katalitičkog suvog reformiranja metana, merene su koncentracije CO i H<sub>2</sub> pri temperaturama procesa od 873, 973 i 1023 K. Najbolji rezultati su postignuti na 1023 K, a prosečne vrednosti stepena formiranja CO i H<sub>2</sub> iznosile su 30,3 i 29,5 zap. %, respektivno. Molski odnos H<sub>2</sub>/CO bio je skoro konstantan i dostigao vrednost od približno 1,0. Na osnovu dobijenih rezultata, zaključeno je da katalizator poseduje visoku selektivnost za CO i H<sub>2</sub>, kao i visoku katalitičku aktivnost. Pored toga, ispitivani katalizator je pokazao dobru stabilnost posle 3 h upotrebe.

Rezultati dobijeni u okviru ove disertacije ukazuju na to da su ciljevi istraživanja u potpunosti ostvareni i doprinose proširivanju znanja o mogućnostima pojednostavljenja i ušteda energije u celom postupku sinteze katalitičkih materijala.

Deo rezultata proisteklih iz ove disertacije je prezentovan naučnoj javnosti objavljivanjem u relevantnim međunarodnim časopisima i na naučnim skupovima.

Ova doktorska disertacija je urađena u okviru realizacije projekta tehnološkog razvoja koje je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije ev. br. 34033 „Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji“ (2011-2015).

## 7 Literatura

- [1] Wang W., Su C., Wu Y., Ran R., Shao Z.: *A comprehensive evaluation of a Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst as a functional layer of solid-oxide fuel cell anode*, - Journal of Power Sources, Vol 195, No 2, 2010, pp. 402-411.
- [2] Akande A. J., Idem R. O., Dalai A. K.: *Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production*, - Applied Catalysis A: General, Vol 287, No 2, 2005, pp. 159-175.
- [3] Jung Y., Yoon W., Seo Y., Rhee Y.: *The effect of precipitants on Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by a co-precipitation method for internal reforming in molten carbonate fuel cells*, - Catalysis Communications, Vol 26, 2012, pp. 103-111.
- [4] Lakhapatri S. L., Abraham M. A.: *Analysis of catalyst deactivation during steam reforming of jet fuel on Ni-(PdRh)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, - Applied Catalysis A: General, Vol 405, No 1-2, 2011, pp. 149-159.
- [5] Luisetto I., Tuti S., Di Bartolomeo E.: *Co and Ni supported on CeO<sub>2</sub> as selective bimetallic catalyst for dry reforming of methane*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 37, No 21, 2012, pp. 15992-15999.
- [6] González A. R., Asencios Y. J. O., Assaf E. M., Assaf J. M.: *Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors*, - Applied Surface Science, Vol 280, 2013, pp. 876-887.
- [7] Frontera P., Macario A., Aloise A., Antonucci P. L., Giordano G., Nagy J. B.: *Effect of support surface on methane dry-reforming catalyst preparation*, - Catalysis Today, Vol 218-219, 2013, pp. 18-29.
- [8] Garcia L., French R., Czernik S., Chornet E.: *Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition*, - Applied Catalysis A: General, Vol 201, No 2, 2000, pp. 225-239.
- [9] Sanchez E. A., D'Angelo M. A., Comelli R. A.: *Hydrogen production from glycerol on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 35, No 11, 2010, pp. 5902-5907.
- [10] Klouz V., Fierro V., Denton P., Katz H., Lisse J. P., Bouvot-Mauduit S., Mirodatos C.: *Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation*, - Journal of Power Sources, Vol 105, No 1, 2002, pp. 26-34.
- [11] Youn M. H., Seo J. G., Cho K. M., Jung J. C., Kim H., La K. W., Park D. R., Park S., Lee S. H., Song I. K.: *Effect of support on hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over supported nickel catalysts*, - Korean Journal of Chemical Engineering, Vol 25, No 2, 2008, pp. 236-238.

- [12] Xu S., Zhao R., Wang X.: *Highly coking resistant and stable Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by W/O microemulsion for partial oxidation of methane*, - Fuel Processing Technology, Vol 86, No 2, 2004, pp. 123-133.
- [13] Ozdemir H., Oksuzomer M. A. F., Gurkaynak M. A.: *Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H<sub>2</sub>/CO ratio and carbon deposition*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 35, No 22, 2010, pp. 12147-12160.
- [14] Adam M., Kocanis S., Fey T., Wilhelm M., Grathwohl G.: *Hierarchically ordered foams derived from polysiloxanes with catalytically active coatings*, - Journal of the European Ceramic Society, Vol 34, No 7, 2014, pp. 1715-1725.
- [15] Nacken M., Ma L., Heidenreich S., Verpoort F., Baron G. V.: *Development of a catalytic ceramic foam for efficient tar reforming of a catalytic filter for hot gas cleaning of biomass-derived syngas*, - Applied Catalysis B: Environmental, Vol 125, 2012, pp. 111-119.
- [16] Granato T., Testa F., Olivo R.: *Catalytic activity of HKUST-1 coated on ceramic foam*, - Microporous and Mesoporous Materials, Vol 153, 2012, pp. 236-246.
- [17] Watanabe M., Yamashita H., Chen X., Yamanaka J., Kotobuki M., Suzuki H., Uchida H.: *Nano-sized Ni particles on hollow alumina ball: Catalysts for hydrogen production*, - Applied Catalysis B: Environmental, Vol 71, No 3-4, 2007, pp. 237-245.
- [18] Stopić S. R.: *Synthesis of nanosized metal particles from an aerosol*, - Vojnotehnički glasnik, Vol 61, No 3, 2013, pp. 99-112.
- [19] Profeti L. P. R., Dias J. A. C., Assaf J. M., Assaf E. M.: *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals*, - Journal of Power Sources, Vol 190, No 2, 2009, pp. 525-533.
- [20] Yoshida K., Okumura K., Miyao T., Naito S., Ito S., Kunimori K., Tomishige K., *Oxidative steam reforming of methane over Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with trace Pd*, - Applied Catalysis A: General, Vol 351, No 2, 2008, pp. 217-225.
- [21] Han S. J., Bang Y., Yoo J., Seo Y. G., Song I. K.: *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> xerogel catalysts: Effect of nickel content*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 38, No 20, 2013, pp. 8285-8292.
- [22] de Abreu A. J., Lucrédio A. F., Assaf E. M.: *Ni catalyst on mixed support of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of composition of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution on the methane steam reforming reaction*, - Fuel Processing Technology, Vol 102, 2012, pp. 140-145.

- [23] Asencios Y. J. O., Assaf E. M.: *Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO–MgO–ZrO<sub>2</sub> catalyst: Effect of nickel content*, - Fuel Processing Technology, Vol 106, 2013, pp. 247-252.
- [24] Jones S. D., Neal L. M., Everett M. L., Hoflund G. B., Hagelin-Weaver H. E.: *Characterization of ZrO<sub>2</sub>-promoted Cu/ZnO/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol steam reforming catalysts*, - Applied Surface Science, Vol 256, No 24, 2010, pp. 7345-7353.
- [25] Park S., Bae J. W., Oh J., Chary K. V. R., Sai Prasad P. S., Jun K., Rhee Y.: *Influence of bimodal pore size distribution of Ru/Co/ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during Fischer–Tropsch synthesis in fixed-bed and slurry reactor*, - Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol 298, No 1-2, 2009, pp. 81-87.
- [26] Zheng W., Sun K., Liu H., Liang Y., Xu B.: *Nanocomposite Ni/ZrO<sub>2</sub>: Highly active and stable catalyst for H<sub>2</sub> production via cyclic stepwise methane reforming reactions*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 37, No 16, 2012, pp. 11735-11747.
- [27] Sharp H. J., Brindley W. G., Achar N. B. N.: *Numerical data for some commonly used solid state reaction equations*, - Journal of the American Ceramic Society, Vol 49, No. 7, 1966, pp. 379–382.
- [28] Kohl A. L., Nielsen R.: *Gas Purification, Chapter 13: Thermal and Catalytic Conversion of Gas Impurities*, Elsevier Gulf, Houston, 1997.
- [29] Byron Bird R., Stewart W. E., Lightfoot E. N.: *Transport Phenomena, Revised 2nd Edition, Chapter 18: Solid Catalyzed Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [30] Shiju N. R., Gulians V. V.: *Recent developments in catalysis using nanostructured materials*, - Applied Catalysis A: General, Vol 356, No 1, 2009, pp. 1-17.
- [31] Basha S. A., Gopal K. R.: *A review of the effects of catalyst and additive on biodiesel production, performance, combustion and emission characteristics*, - Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol 16, No 1, 2012, pp. 711-717.
- [32] Nahar G., Dupont V.: *Hydrogen production from simple alkanes and oxygenated hydrocarbons over ceria–zirconia supported catalysts: Review*, - Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol 32, 2014, pp. 777-796.
- [33] Alcock C. B.: *Thermochemical Processes: Principles and Models, Chapter 4: Heterogeneous gas-solid surface reactions*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.
- [34] Faure R., Rossignol F., Chartier T., Bonhomme C., Maître A., Etchegoyen G., Del Gallo P., Gary D.: *Alumina foam catalyst supports for industrial steam reforming processes*, - Journal of the European Ceramic Society, Vol 31, No 3, 2011, pp. 303-312.
- [35] Chin P., Sun X., Roberts G. W., Spivey J. J.: *Preferential oxidation of carbon monoxide with iron-promoted platinum catalysts supported on metal foams*, - Applied Catalysis A: General, Vol 302, No 1, 2006, pp. 22-31.

- [36] Grosse J., Dietrich B., Incera Garrido G., Habisreuther P., Zarzalis N., Martin H., Kind M., Kraushaar-Czarnetzki B.: *Morphological Characterization of Ceramic Sponges for Applications in Chemical Engineering*, - Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol 48, No 23, 2009, pp. 10395-10401.
- [37] Twigg M. V., Richardson J. T.: *Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts*, - Chemical Engineering Research and Design, Vol 80, No 2, 2002, pp. 183-189.
- [38] Wiredu Damoah L. N., Zhang L.: *AlF<sub>3</sub> reactive Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foam filter for the removal of dissolved impurities from molten aluminum: Preliminary results*, - Acta Materialia, Vol 59, No 3, 2011, pp. 896-913.
- [39] Wiredu Damoah L. N., Zhang L.: *Removal of Inclusions from Aluminum Through Filtration*, - Metallurgical and Materials Transactions B, Vol 41, No 4, 2010, pp. 886-907.
- [40] Ribeiro F., Silva J. M., Silva E., Fatima Vaz M., Oliveira F. A. C.: *Catalytic combustion of toluene on Pt zeolite coated cordierite foams*, - Catalysis Today, Vol 176, No 1, 2011, pp. 93-96.
- [41] Donazzi, A., Michael B. C., Schmidt, L.D.: *Chemical and geometric effects of Ce and washcoat addition on catalytic partial oxidation of CH<sub>4</sub> on Rh probed by spatially resolved measurements*, - Journal of Catalysis, Vol 260, No 2, 2008, pp. 270-275.
- [42] TPAK Process Industrial Ltd  
[http://essenisub.en.busytrade.com/selling\\_leads/info/733718/Sell-Catalyst-Bed-Support-Media-inert-Ceramic-Ball.html](http://essenisub.en.busytrade.com/selling_leads/info/733718/Sell-Catalyst-Bed-Support-Media-inert-Ceramic-Ball.html)
- [43] ECT Environmental Catalyst Technology <http://www.ect-catalyst.com/>
- [44] Decomposition Catalysts, Peroxide Propulsions, 2010  
<http://www.peroxidepropulsion.com/article/38>
- [45] Decroockq D.: *Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions, Chapter 1: Cracking Catalysts Past, Present and Future*, Editions Technip, Paris, 1984.
- [46] Thüne P. C., Niemantsverdriet J. W.: *Surface science models of industrial catalysts*, - Surface Science, 603 (10-12), 2009, 1756-1762
- [47] Misono M.: *Studies in Surface Science and Catalysis, Chapter 1: Basis of Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 2013.
- [48] Hu X., Lu G.: *Syngas production by CO<sub>2</sub> reforming of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*, - Catalysis Communications, Vol 10, No 13, 2009, pp. 1633-1637.
- [49] Ni M., Leung D. Y. C., Leung M. K. H.: *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 32, No 15, 2007, pp. 3238-3247.



- [50] Barroso-Quiroga M. M., Castro-Luna A. E.: *Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 35, No 11, 2010, pp. 6052-6056.
- [51] Zhang A. J., Zhu A. M., Guo J., Xu Y., Shi C.: *Conversion of greenhouse gases into syngas via combined effects of discharge activation and catalysis*, - Chemical Engineering Journal, Vol 156, No 3, 2010, pp. 601-606.
- [52] Hu X., Lu G.: *Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid*, - Applied Catalysis B: Environmental, Vol 99, No 1-2, 2010, pp. 289-297.
- [53] An L., Dong C., Yang Y., Zhang J., He L.: *The influence of Ni loading on coke formation in steam reforming of acetic acid*, - Renewable Energy, Vol 36, No 3, 2011, pp. 930-935.
- [54] Wang X., Pan X., Lin R., Kou S., Zou W., Mab J. X.: *Steam reforming of dimethyl ether over Cu-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bi-functional catalyst prepared by deposition-precipitation method*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 35, No 9, 2010, pp. 4060-4068.
- [55] Hanus M. J., Linkson P. B., Harris A. T.: *Fixed- and fluidised-bed synthesis of coiled carbon fibres on an in situ generated H<sub>2</sub>S-modified Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst from a NiSO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor*, - Carbon, Vol 48, No 13, 2010, pp. 3931-3938.
- [56] He C., Zhao N., Shi C., Du X., Li J.: *Synthesis of binary and triple carbon nanotubes over Ni/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by chemical vapor deposition*, - Materials Letters, Vol 61, No 27, 2007, pp. 4940-4943.
- [57] Yue B., Wang X., Ai X., Yang J., Li L., Lu X., Ding W.: *Catalytic reforming of model tar compounds from hot coke oven gas with low steam/carbon ratio over Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*, - Fuel Processing Technology, Vol 91, No 9, 2010, pp. 1098-1104.
- [58] Yang J., Wang X., Li L., Shen K., Lu X., Ding W.: *Catalytic conversion of tar from hot coke oven gas using 1-methylnaphthalene as a tar model compound*, - Applied Catalysis B: Environmental, Vol 96, No 1-2, 2010, pp. 232-237.
- [59] Bartholomew C. H.: *Mechanisms of catalyst deactivation*, - Applied Catalysis A: General, Vol 212, No 1-2, 2001, pp. 17-60.
- [60] Therdthianwong S., Siangchin C., Therdthianwong A.: *Improvement of coke resistance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming by ZrO<sub>2</sub> addition*, - Fuel Processing Technology, Vol 89, No 2, 2008, pp. 160-168.
- [61] Alberton A. L., Souza M. M. V. M., Schmal M.: *Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*, - Catalysis Today, Vol 123, No 1-4, 2007, pp. 257-264.

- [62] Zhang D., Duan A., Zhao Z., Wan G., Gao Z., Jiang G., Chi K., Chuang K. H.: *Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported NiMo catalysts*, - *Catalysis Today*, Vol 149, No 1-2, 2010, pp. 62-68.
- [63] Rahemi N., Haghighi M., Babaluo A. A., Jafari M. F., Estifae P.: *Synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst prepared via impregnation method and treated with non-thermal plasma for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>*, - *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 19, No 5, 2013, pp. 1566-1576.
- [64] Srisiriwat N., Therdtthianwong S., Therdtthianwong A.: *Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted by CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>*, - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 34, No 5, 2009, pp. 2224-2234.
- [65] Zhang Q., Shen M., Wen J., Wang J., Fei Y.: *Partial oxidation of methane on Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared using different processes*, - *Journal of Rare Earths*, Vol 26, No 3, 2008, pp. 347-351.
- [66] Pompeo F., Gazzoli D., Nichio N. N.: *Stability improvements of Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts to obtain hydrogen from methane reforming*, - *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 34, No 5, 2009, pp. 2260-2268.
- [67] Juan-Juan J., Roman-Martinez M. C., Illan-Gomez M. J.: *Nickel catalyst activation in the carbon dioxide reforming of methane: Effect of pretreatments*, - *Applied Catalysis A: General*, Vol 355, No 1-2, 2009, pp. 27-32.
- [68] Gayan P., de Diego L. F., Garcia-Labiano F., Adanez J., Abad A., Dueso C.: *Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*, - *Fuel*, Vol 87, No 12, 2008, pp. 2641-2650.
- [69] Bortolozzi J. P., Gutierrez L. B., Ulla M. A.: *Synthesis of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings onto AISI 314 foams and their catalytic application for the oxidative dehydrogenation of ethane*, - *Applied Catalysis A: General*, Vol 452, 2013, pp. 179-188.
- [70] Gómez L. E., Tiscornia I. S., Boix A. V., Miró E. E.: *Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts coated on cordierite monoliths for CO preferential oxidation*, - *Applied Catalysis A: General*, Vol 401, No 1-2, 2011, pp. 124-133.
- [71] Arendt E., Maione A., Klisinska A., Sanz O., Montes M., Suarez S., Blanco J., Ruiz P.: *Structuration of LaMnO<sub>3</sub> perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterisation and catalytic activity in methane combustion*, - *Applied Catalysis A: General*, Vol 339, No 1, 2008, pp. 1-14.
- [72] Gómez-Cuaspud J. A., Schmal M.: *Effect of metal oxides concentration over supported cordierite monoliths on the partial oxidation of ethanol*, - *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol 148-149, 2014, pp. 1-10.

- [73] Sanz O., Martínez T L. M., Echave F. J., Domínguez M. I., Centeno M. A., Odriozola J. A., Montes M.: *Aluminium anodisation for Au-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al monoliths preparation*, - Chemical Engineering Journal, Vol 151, No 1-3, 2009, pp. 324-332.
- [74] Cristiani C., Finocchio E., Latorrata S., Visconti C. G., Bianchi E., Tronconi E., Groppi G., Pollesel P.: *Activation of metallic open-cell foams via washcoat deposition of Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for steam reforming reaction*, - Catalysis Today, Vol 197, No 1, 2012, pp. 256-264.
- [75] Ciambelli P., Palma V., Palo E.: *Comparison of ceramic honeycomb monolith and foam as Ni catalyst carrier for methane autothermal reforming*, - Catalysis Today, Vol 155, No 1-2, 2010, pp. 92-100.
- [76] Banús E. D., Milt V. G., Miró E. E., Ulla M. A.: *Structured catalyst for the catalytic combustion of soot: Co,Ba,K/ZrO<sub>2</sub> supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foam*, - Applied Catalysis A: General, Vol 362, No 1-2, 2009, pp. 129-138.
- [77] Sanz O., Almeida L. C., Zamaro J. M., Ulla M. A., Miró E. E., Montes M.: *Washcoating of Pt-ZSM5 onto aluminium foams*, - Applied Catalysis B: Environmental, Vol 78, No 1-2, 2008, pp. 166-175.
- [78] Savva P. G., Goundani K., Vakros J., Bourikas K., Fountzoula Ch., Vattis D., Lycourghiotis A., Kordulis Ch.: *Benzene hydrogenation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by conventional and sol-gel techniques*, - Applied Catalysis B: Environmental, Vol 79, No 3, 2008, pp. 199-207.
- [79] Seo J. G., Youn M. H., Jung J. C., Song I. K., *Effect of preparation method of mesoporous Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on their catalytic activity for hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG)*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 34, No 13, 2009, pp. 5409-5416.
- [80] Ding J., Liu B. H., Dong Z. L., Zhong Z. Y., Lin J. Y., White T.: *The preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M (Fe, Co, Ni) nanocomposites by mechanical alloying and the catalytic growth of carbon nanotubes*, - Composites Part B: Engineering, Vol 35, No 2, 2004, pp. 103-109.
- [81] Liu B., Zhong Z., Ding J., Lin J., Shia Y., Sia L.: *Growth of multi-walled carbon nanotubes on mechanical alloying derived Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni nanocomposite powder*, - Journal of Materials Chemistry, Vol 11, No 10, 2001, pp. 2523-2528.
- [82] Wei X., Hug P., Figi R., Trottmann M., Weidenkaff A., Ferri D.: *Catalytic combustion of methane on nano-structured perovskite-type oxides fabricated by ultrasonic spray combustion*, - Applied Catalysis B: Environmental, Vol 94, No 1-2, 2010, pp. 27-37.
- [83] Martínez W. M., Fernández A. M., Cano U., Sandoval J A.: *Synthesis of nickel-based skeletal catalyst for an alkaline electrolyzer*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 35, No 16, 2010, pp. 8457-8462.

- [84] Majewski A. J., Wood J., Bujalski W.: *Nickel–silica core@shell catalyst for methane reforming*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 38 , No 34, 2013, pp. 14531–14541.
- [85] Meille V.: *Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces*, - Applied Catalysis A: General, Vol 315, 2006, pp. 1-17.
- [86] Choy K. L.: *Chemical vapour deposition of coatings*, - Progress in Materials Science, Vol 48, No 2, 2003, pp. 57-170.
- [87] Nyutu E. K., Conner W. C., Auerbach S. M., Chen C. H., Suib S. L.: *Ultrasonic Nozzle Spray in Situ Mixing and Microwave-Assisted Preparation of Nanocrystalline Spinel Metal Oxides: Nickel Ferrite and Zinc Aluminate*, Journal of Physical Chemistry C, Vol 112, No 5, 2008, pp. 1407-1414.
- [88] Martin M. I., Rabanal M. E., Gomez L. S., Torralba J. M., Milosevic O.: *Microstructural and morphological analysis of nanostructured alumina particles synthesized at low temperature via aerosol route*, - Journal of the European Ceramic Society, Vol 28, No 13, 2008, pp. 2487–2494.
- [89] Choi K. H., Korai Y., Mochida I.: *Preparation and characterization of nano-sized CoMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrodesulfurization*, - Applied Catalysis A: General, Vol 260, No 2, 2004, pp. 229–236.
- [90] Fan L., Ichikuni N., Shimazu S., Uematsu T.: *Preparation of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts by suspension spray reaction method and their catalytic property for CO oxidation*, - Applied Catalysis A: General, Vol 246, No 1, 2003, pp. 87–95.
- [91] Bogović J., Stopić S., Friedrich B.: *Synthesis of Nanosized Oxide Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis*, - Proceedings of the 4th International Conference – Processing and Structure of Materials, Palić 2010., pp. 111-116.
- [92] Liu C., Liu Y., Ma Q., He H.: *Mesoporous transition alumina with uniform pore structure synthesized by alumisol spray pyrolysis*, - Chemical Engineering Journal, Vol 163, No 1-2, 2010, pp. 133-142.
- [93] Stopić S. R.: *Doktorska disertacija: Proučavanje kinetike i mehanizama procesa redukcije nikla iz rastvora nikel-hlorida u uslovima pirolize*, Beograd, TMF, 1997
- [94] Sehested J., Gelten J. A. P., Helveg S.: *Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants*, - Applied Catalysis A: General, Vol 309, No 2, 2006, pp. 237-246.
- [95] Gayan P., Dueso C., Abad A., Adanez J., de Diego L. F., Garcia-Labiano F.: *NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition–precipitation methods*, - Fuel, Vol 88, No 6, 2009, pp. 1016-1023.

- [96] Seo J. G., Youn M. H., Park D. R., Nam I., Song I. K.: *Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by a sequential precipitation method: Effect of precipitation agent*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 34, No 19, 2009, pp. 8053-8060.
- [97] Seo J. G., Youn M. H., Nam I., Hwang S., Chung J. S., Song I. K.: *Hydrogen Production by Steam Reforming of Liquefied Natural Gas over Mesoporous Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by a Co-Precipitation Method: Effect of Ni/Al Atomic Ratio*, - Catalysis Letters, Vol 130, No 3-4, 2009, pp. 410-416.
- [98] Seo Y. S., Jung Y. S., Yoon W. L., Jang I. G., Lee T. W.: *The effect of Ni content on a highly active Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by the homogeneous precipitation method*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 36, No 1, 2011, pp. 94-102.
- [99] Li G., Hu L., Hill J. M.: *Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation*, - Applied Catalysis A: General, Vol 301, No 1, 2006, pp. 16-24.
- [100] Hao Z., Zhu Q., Lei Z., Li H.: *CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub> reforming over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel catalysts in a fluidized bed reactor*, Powder Technology, Vol 182, No 3, 2008, pp. 474-479.
- [101] Park J., Hong T. W., Jung M.: *Hydrogen permeation on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based nickel/cobalt composite membranes*, - International Journal of Hydrogen Energy, Vol 35, No 23, 2010, pp. 12976-12980.
- [102] Gurmen S., Ebin B., Stopić S.: *Nanocrystalline spherical iron–nickel (Fe–Ni) alloy particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction (USP-HR)*, - Journal of Alloys and Compounds, Vol 480, No 2, 2009, pp. 529-533.
- [103] Stopić S., Friedrich B., Gurmen S.: *Synthesis of particles of Ni- and Co- powders by ultrasonic spray of NiCl<sub>2</sub> and Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and hydrogen reduction pyrolysis*, - Proceedings of the European Metallurgical Conference 2005, Dresden 2005., Vol. 2, pp. 889-902.
- [104] Kamberović Ž., Sokić M., Matković V., Anđić Z., Korać M., Nikolić V.: *Effects of additives on nickel (II)-chloride hydrogen reduction for production of nanocomposite catalysts*, - Metalurgia International, Vol 17, No 5, 2012, pp. 37-41.
- [105] Nikolić V., Kamberović Ž., Anđić Z., Korać M., Sokić M., Maksimović V.: *Influences of synthesis methods and modifier addition on the properties of Ni-based catalysts supported on reticulated ceramic foams*, - International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, Vol 21, No 8, 2014, pp. 806-812.
- [106] Kucza W., Obłąkowski J., Gajerski R., Łabuś S., Danielewski M., Małecki A., Morgiel J., Michalski A.: *Synthesis and characterization of alumina- and zirconia-based powders obtained by the ultrasonic spray pyrolysis*, - Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 88, No 1, 2007, pp. 65-69.

- [107]Nikolić V., Kamberović Ž., Anđić Z., Korać M., Sokić M.: *Synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based foams with improved properties as catalyst carriers*, - Materials and Technology, Vol 48, No 1, 2014, pp. 45-50.
- [108]Nikolić V., Kamberović Ž., Anđić Z., Korać M., Vujović A., Sokić M.: *Alumina based catalytically active components carriers with improved properties*, - Proceedings of the 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor 2012., pp. 395-400.
- [109]Plesch G., Vargova M., Vogt U. F., Gorbar M., Jesenak K.: *Zr doped anatase supported reticulated ceramic foams for photocatalytic water purification*, - Materials Research Bulletin, Vol 47, No 7, 2012, pp. 1680-1686.
- [110]Han Y., Li J., Wei Q., Tang K.: *The effect of sintering temperatures on alumina foam strength*, - Ceramics International, Vol 28, No 7, 2002, pp. 755-759.
- [111]Akpınar S., Kusoglu I. M., Ertugrul O., Onel K.: *Silicon carbide particle reinforced mullite composite foams*, - Ceramic International, Vol 38, No 8, 2012, pp. 6163-6169.
- [112]Al Amin Muhamad Nor M., Hong L. C., Arfin Ahmad Z., Md Akil H.: *Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method*, Vol 207, No 1-3, 2008, pp. 235-239.
- [113]Buciuman F. C., Kraushaar-Czarnetzki B.: *Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers. 1. Adjustment and Description of the Morphology*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol 42, No 9, 2003, pp. 1833-2034.
- [114]Costa Oliveira F. A., Dias S., Fatima Vaz M., Cruz Fernandes J.: *Behaviour of open-cell cordierite foams under compression*, - Journal of the European Ceramic Society, Vol 26, No 1-2, 2006, pp. 179-186.
- [115]Yanase I., Yamakawa Y., Kobayashi H.: *CO<sub>2</sub> absorption of CaO coated on aluminosilicate foam*, - Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol 116, No 1350, 2008, pp. 176-180.
- [116]Matos M. J., Dias S., Costa Oliveira F. A.: *Macrostructural changes of polymer replicated open cell cordierite based foams upon sintering*, - Advances in Applied Ceramics, Vol 106, No 5, 2007, pp. 209-215.



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Весна Д. Николић

Број индекса 4001/2008

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада Каталитички материјали на бази система Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ментор др Жељко Камберовић, редовни професор

Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Потписани/а Весна Д. Николић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 02. 04. 2015.

Весна Николић



Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

Каталитички материјали на бази система Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

---

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 02. 04. 2015.

Нема Вихолић

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.