

Ds-49

UNIVERZITET U NOVOM SADU, RO TEHNOLOŠKI FAKULTET
OOUR Institut za petrohemiju, gas, naftu i hemijsko inženjerstvo
Laboratorija za fizičku hemiju i katalizu

E. E. Kiss

**ISPITIVANJE USLOVA STVARANJA
SPINELA NIKLA NA RAZLIČITIM
OBLICIMA ALUMINIJUMTRIOKSIDA**

– Doktorska disertacija –

Novi Sad, 1981.

Ds-49

ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ - РД

са ограниченом одговорношћу

б/о 06-304/80 Број 06-14-281

197... год.

UNIVERSITET U NOVOM SADU
TEHNIČKI FAKULTET
НОВИ САД

Овај документ је формиран од стране Техничког факултета у Новом Саду
у складу са стандардом ISO 15924

NOVI SAD, 1981. GODINE

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

OUR INSTITUT ZA PETROHEMIJU, GAS, NAFTU I HEMIJSKO INŽENJERSTVO
LABORATORIJA ZA FIZIČKU HEMIJU I KATALIZU

Mgr E.E.Kiss, dipl.inž.

ISPITIVANJE USLOVA STVARANJA SPINELA NIKLA
NA RAZLIČITIM OBLICIMA ALUMINIJUMTRIOKSIDA

- DOKTORSKA DISERTACIJA -

NOVI SAD, 1981. GODINE

Ova doktorska disertacija radjena je na predlog prof.dr Paule Putanov u Laboratoriji za fizičku hemiju i katalizu Instituta za petrohemiju, gas, naftu i hemijsko inženjerstvo Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu u okviru istraživanja hemijskih interakcija i fizičkih transformacija komponenata kao uzroka degradacije industrijskih katalizatora.

Mentoru ovog rada prof.dr Pauli Putanov najsrdačnije se zahvaljujem, koja mi je svojim savetima i sugestijama mnogo pomogla u definisanju i izradi ove teze.

Prilikom izrade eksperimentalnog dela disertacije veliku pomoć su mi pružili prof.dr B.Ribar i njegovi saradnici iz Instituta za fiziku Prirodno matematičkog fakulteta u Novom Sadu i Anton Zalar, saradnik Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko u Ljubljani, na čemu im se mnogo zahvaljujem.

Na kraju prijatno mi je zadovoljstvo da se zahvalim SIZ za naučni rad SAP Vojvodine, koja mi je omogućila stručno usavršavanje u zemlji i na University of Salford u V.Britaniji, i pružila mi znatna materijalna sredstva za izradu ove doktorske disertacije.

SADRŽAJ

	STRANA
1. UVOD -----	1
2. TEORIJSKI OSNOVI PROBLEMA -----	7
2.1. Aluminiјumtrioksid -----	7
2.1.1. Tekstura aluminiјumtrioksida -----	11
2.1.2. Aluminiјumtrioksidi iz hidroksida -----	11
2.1.3. Aluminiјumtrioksidi iz oksihidroksida -	12
2.2. Nikloksid na aluminiјumtrioksidu -----	13
2.3. Spineli -----	14
2.3.1. Inverzni spineli -----	17
2.3.2. Spinel $NiAl_2O_4$ -----	18
2.4. Izučavanje reakcija u čvrstoj fazi	22
fizičko-hemijskim metodama -----	22
2.4.1. Veličina čestica reaktanata -----	22
2.4.2. Struktura reaktanata i intermedijera --	23
2.4.3. Tekstura reaktanata i intermedijera ---	23
2.4.4. Raspodela komponenata u sistemu -----	24
2.4.5. Ispitivanje kinetike u čvrstoj fazi ---	25
2.5. Kinetika i mehanizam reakcija u čvrstoj fazi -	26
2.5.1. Mehanizam reakcija u čvrstoj fazi -----	26
2.5.2. Neki termodinamički aspekti reakcija u	
čvrstoj fazi -----	29
2.5.3. Kinetički modeli reakcija u čvrstoj fa-	
zi -----	29
2.5.3.1. Modeli koji se zasnivaju na	
teoriji difuzije -----	30
2.5.3.2. Modeli koji se zasnivaju na	
teoriji kristalizacije -----	46
2.5.3.3. Modeli koji se zasnivaju na	
teoriji graničnih površina ---	55

SADRŽAJ

	STRANA
1. UVOD -----	1
2. TEORIJSKI OSNOVI PROBLEMA -----	7
2.1. Aluminijumtrioksid -----	7
2.1.1. Tekstura aluminijumtrioksida -----	11
2.1.2. Aluminijumtrioksidi iz hidroksida -----	11
2.1.3. Aluminijumtrioksidi iz oksihidroksida -	12
2.2. Nikloksid na aluminijumtrioksidu -----	13
2.3. Spineli -----	14
2.3.1. Inverzni spineli -----	17
2.3.2. Spinel $NiAl_2O_4$ -----	18
2.4. Izučavanje reakcija u čvrstoj fazi fizičko-hemijskim metodama -----	22 22
2.4.1. Veličina čestica reaktanata -----	22
2.4.2. Struktura reaktanata i intermedijera --	23
2.4.3. Tekstura reaktanata i intermedijera ---	23
2.4.4. Raspodela komponenata u sistemu -----	24
2.4.5. Ispitivanje kinetike u čvrstoj fazi ---	25
2.5. Kinetika i mehanizam reakcija u čvrstoj fazi -	26
2.5.1. Mehanizam reakcija u čvrstoj fazi -----	26
2.5.2. Neki termodinamički aspekti reakcija u čvrstoj fazi -----	29 29
2.5.3. Kinetički modeli reakcija u čvrstoj fa- zi -----	29 29
2.5.3.1. Modeli koji se zasnivaju na teoriji difuzije -----	30 30
2.5.3.2. Modeli koji se zasnivaju na teoriji kristalizacije -----	46 46
2.5.3.3. Modeli koji se zasnivaju na teoriji graničnih površina ---	55 55

3. EKSPERIMENTALNO ISPITIVANJE USLOVA STVARANJA SPINELA NiAl_2O_4 -----	59
3.1. Sinteza uzoraka -----	59
3.2. Fizičko-hemijska ispitivanja -----	60
3.3. Identifikacija i definisanje sintetizovanih nosača i spinela NiAl_2O_4 -----	62
3.3.1. Rezultati ispitivanja strukture, sta- bilnosti nosača i prorode vezane vodom na nosaču -----	63
3.3.2. Rezultati ispitivanja teksture nosača -	70
3.4. Nanošenje nikloksida na nosač i karakteriza- cija impregnisanih sistema -----	71
3.4.1. Impregnacija uzoraka -----	71
3.4.2. Rezultati ispitivanja strukture, sta- bilnosti i prorode vezane vodom impre- gnisanih uzoraka -----	73
3.4.3. Rezultati ispitivanja mikrostrukture impregnisanih uzoraka (Auger-spektro- skopska ispitivanja) -----	77
3.5. Karakterizacija kalciniranih uzoraka -----	82
3.5.1. Rezultati ispitivanja strukture i pri- rode vezane vodom i sistemu $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$	82
3.5.2. Rezultati ispitivanja teksture sistema $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ -----	84
3.6. Ispitivanje uzoraka nakon termijskog tretmana na 900 i 1000°C -----	99
4. KINETIKA STVARANJA SPINELA NiAl_2O_4 NA RAZLIČITIM OBLICIMA NOSAČA -----	99
4.1. Kinetičke jednačine na bazi modela difuzije -	99
4.2. Kinetičke jednačine na bazi modela rasta kristala -----	119
4.3. Kinetičke jednačine na bazi modela graničnih površina -----	125
5. UTICAJ POREKLA NOSAČA NA KINETIKU STVARANJA SPINELA NiAl_2O_4 -----	130
5.1. Uticaj vezane vode i faznih transformacija nosača na kinetiku stvaranja spinela NiAl_2O_4	130

5.2. Uticaj strukture nosača na kinetiku stvaranja spinela NiAl_2O_4 -----	131
5.3. Uticaj teksture nosača na kinetiku stvaranja spinela NiAl_2O_4 (Uticaj sinterovanja) -----	134
6. ZAKLJUČAK -----	138
7. LITERATURA -----	142
8. PRILOG -----	154

1. U V O D

Istraživanje hemijskih reakcija u čvrstom stanju relativno je mlada oblast hemijske kinetike. Mada su temelji o mogućnostima i zakonitostima odigravanja reakcije u čvrstom stanju postavljeni još u prvoj četvrtini ovog veka (J.A.Hedvall, G.M.Tamann i drugi) sistematsko izučavanje ovih reakcija započelo je tek u posleratnom periodu, zahvaljujući razvoju i usavršavanju instrumentalne tehnike, kao i potrebama za novim i savremenim materijalima. Izrada poluprovodnika, heterogenih katalizatora, vatrostalnih i građevinskih materijala, keramičkih proizvoda, većeg broja hemijskih i metalurških proizvoda zasniva se na reakcijama u čvrstoj fazi.

U teorijskim i eksperimentalnim istraživanjima heterogene katalize u novije vreme posvećena je posebna pažnja hemijskim interakcijama i faznim transformacijama koje se odigravaju između komponenata katalizatora tokom njihove izrade, aktivacije i rada u industrijskim i laboratorijskim uslovima (1-10). Prevažodni cilj istraživanja izvedenih u ovom pravcu u Laboratoriji za fizičku hemiju i katalizu je razjašćenje prirode i osobenosti faznih transformacija i reakcija koje se odigravaju između komponenata heterogenih katalizatora, jer su one često od presudnog značaja za aktivnost, termičku i mehaničku stabilnost, vek trajanja i drugih osobina katalizatora. Ova ispitivanja su izvedena u zavisnosti od porekla i načina pripremanja komponenata i samih katalizatora, kao i u zavisnosti od temperature termičkog tretmana, atmosfere i drugih reakcionih uslova. Cilj ovakvih istraživanja su sakupljanje podataka o pojedinim pojavama i na fenomenološko opisivanje zapaženih promena, istraživanja zakonitosti koje se javljaju pri hemijskim interakcijama i faznim transformacijama komponenata heterogenih katalizatora.

U sklopu ovih ispitivanja definisana je i ova doktorska disertacija. Spinel nikla $NiAl_2O_4$ javlja se u različitim industrijskim katalizatorima koji se izradjuju na bazi nikloksida i aluminijumtrioksida. Mnogi od ovih kata-

lizatora su od industrijskog značaja, u procesima dobijanja vodonika iz zemnog gasa i nafte; proizvodnje sintetskog i gradskog gasa; razgradnje azotsuboksida, amonijaka, metanola i mravlje kiseline; oksidacije alifatičnih i cikličnih ugljovodonika, kao i aromatičnih jedinjenja, fenola, benzola, itd.

U ovim katalizatorima aktivna komponenta je metalni nikel, koji se nanosi na aluminijumoksid u vidu oksida dvovalentnog metala. Kao polazna materija za izradu ovih katalizatora mogu da posluže hidroksidi, karbonati, nitrati kao i druge oksisoli nikla (11, 12, 13). Radi aktiviranja katalizatora pre primene oksid nikla treba redukovati vodonikom ili smešom vodonika i zemnog gasa, van ili u katalitičkom reaktoru. U katalizatorima za proizvodnju vodonika, sintetskog i gradskog gasa obično su prisutni kalcijumoksid magnezijumoksid i neki od oksida alkalnih metala. Oksidi alkalnih i zemnoalkalnih metala imaju promotorujuće dejstvo, jer smanjuju broj kiselih centara na površini katalizatora čime sprečavaju izdvajanje ugljenika (14), a poboljšavaju i mehaničke osobine katalizatora (14,15,16).

U toku izrade katalizatora, kao i u toku katalitičke proizvodnje dolazi do interakcije nikloksida i aluminijumtrioksida, pri čemu nastaje spinel nikla, $NiAl_2O_4$. Zavisno od uslova interakcije oksidi aluminijuma i nikla mogu povratno ali i nepovratno da reaguju, što izaziva fizičko hemijsku promenu sistema. U slučaju nepovratne hemijske interakcije deo aktivne komponente se vezuje u obliku pomenutog jedinjenja, što izaziva pad aktivnosti katalizatora.

Spinel nastali ispod $700^{\circ}C$ se lako redukuju (11) i normalne su strukture (17), nasuprot spinelima nastalim na višim temperaturama, koji se teško ili ne redukuju (11, 18) i imaju inverznu strukturu (17).

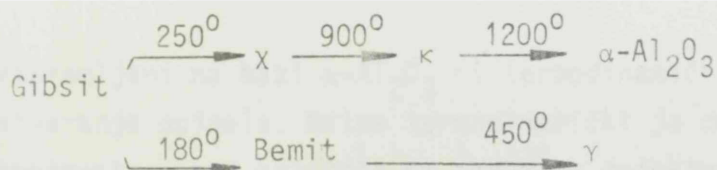
Pri istom hemijskom sastavu i pri istim uslovima termičkog tretmana katalizatori pripremljeni koprecipitacijom i impregnacijom sadrže veću količinu spinela od katalizatora proizvedenih mehaničkim mešanjem oksida metala (19, 20). Medjutim, zbog bolje raspodele i medjusobne veze aktivne komponente i nosača u industrijskim razmerama, ovi katalizatori obično se izrađuju koprecipitacijom ili impregnacijom. S obzirom na hemijsku inertnost $\alpha-Al_2O_3$ se često koristi za izradu onih katalizatora koji rade pod rigo-

roznim uslovima. Verovatno iz ovih razloga veliki broj autora kinetiku stvaranja spinela NiAl_2O_4 izučava uglavnom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Da bi ubrzali interakciju komponenata autori obično sistem tretiraju na znatno višim temperaturama od onih koji vladaju u industrijskim uslovima. U ovom radu ispitivanja na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vršena su iz ovih razloga. Medjutim za sintezu katalizatora ovog tipa koriste se i drugi oblici, kao što su γ - i $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (14, 21), dok su u različitim katalizatorima komercijalnog porekla zapaženi i hidroksidi i oksihidroksidi aluminijuma (15, 22, 23).

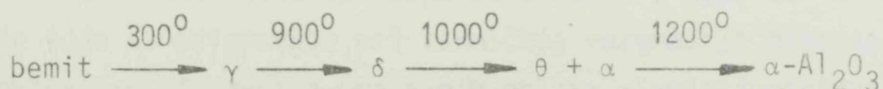
Zbog nedostatka detaljnijih podataka o osobinama ostalih oblika nosača, kao i o uticaju njihovih promena na osobine katalizatora na bazi aluminijumtrioksida ispitivanje kinetičkih parametara stvaranja spinela NiAl_2O_4 na različitim oblicima nosača prisutnih u industrijskim katalizatorima ima nesumnjiv značaj.

U ovom radu pristupilo se izučavanju uslova stvaranja spinela na različitim oblicima aluminijumtrioksida. U tom cilju sintetizovani su nosači na bazi jedinjenja aluminijuma, čije je prisustvo ranije potvrđeno u industrijskim katalizatorima. Uzorci su izradjeni impregnacijom gibsita, bemit, γ - i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Interakcija komponenata je izučavana na temperaturama sličnim onim koje vladaju u industrijskim reaktorima.

Pri teorijskim razmatranjima strukture, teksture i uslova raspodele komponenata zaključeno je da iz gibsita zahvaljujući faznim transformacijama (24)



nastaju alumine od kojih neke imaju izuzetno pogodne osobine za interakciju sa nikloksidom. Na primer $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima naizmenično gusto pakovanu kubnu strukturu, što znatno olakšava difuziju jona nikla. Bemit trpi pri zagrevanju takodje fazne transformacije (24):



Nastali $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima veoma sličnu strukturu spinelu NiAl_2O_4 te se ne isključuje mogućnost nekog topotaktičkog efekta na brzinu interakcije sa nikloksidom. Stvarno postojanje ovog efekta je izuzetno teško dokazati. U ovom radu učinjen je pokušaj rasvetljavanja pomenutog uticaja na bazi saznanja da su topotaktički efekti od većeg značaja u slučaju formiranja jedinjenja in situ nego kada se posebno unosi u sistem. Iz ovih razloga posvećena je posebna pažnja brzini nastajanja spinela, NiAl_2O_4 u sistemu u kojim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nastaje u uslovima termičkog tretmana nosača in situ u odnosu na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ koji je neposredno impregnisan rastvorom niklnitrata.

U pogledu strukture $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima nepovoljne osobine za stvaranje spinela. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristališe u tetragonalnom sistemu. Njegova struktura nije povoljna ni u pogledu pakovanja jona jer se oni nalaze u heksagonalno gustopakovanom sistemu, što otežava difuziju jona nikla.

Razlike u teksturi nosača mogu takodje znatno da utiču na kinetiku stvaranja spinela. U odnosu na bemit i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gibsit i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ imaju malu specifičnu površinu. Medjutim, poznato je da su ravni (001) gibsita međusobno povezane slabim vodoničnim vezama (25), što bi trebalo znatno da olakša difuziju jona nikla već u fazi impregnacije nosača. Bemit iako ima znatno veću specifičnu površinu od gibsita, ne mora da ima neku izuzetno prednost u odnosu na gibsit u toku nanošenja aktivne komponente, jer su mu pore polutvorenog tipa (24). U pogledu teksture $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima najnepovoljnije osobine za reakciju sa nikloksidom, jer ima malu specifičnu površinu i slabo razvijenu poroznu strukturu posebno u odnosu na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Uzorci pripremljeni na bazi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ni termodinamički nemaju povoljne osobine za stvaranje spinela. Naime termodinamički je dokazano da se pri povišenju temperature kod kristala sa izrazito defektnom strukturom, povećavaju one osobine koje su zavisne od broja defekata u strukturi kristala (27). Hemijski čist $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima izuzetno dobro uredjenu kristalnu strukturu, tako da se često koristi i za kalibraciju uredjaja. Sa termodinamičkog aspekta $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je pogodan za hemijske interakcije i fazne transformacije jer ima defektnu kubno-spinelnu strukturu. S obzirom na fazne transformacije koje se odigravaju pri termičkoj razgradnji gibsita i bemita i na polimorfne transformacije prelaznih oblika aluminijumtrioksida uzorci pripremljeni na ovim nosačima treba da pokazuju izuzetnu aktivnost. Pri-

raštaj broja neravnotežnih zrna nastalih u pomenutim procesima i u toku sinterovanja može da izazove povećanje entropije sistema i time da ubrza uspostavljanje ravnoteže u sistemu, što se u krajnjoj liniji ogleda u povećanju brzine reakcije.

U pogledu mehanizma reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 u sistemima pripremljenim na gibsitu, bemitu, γ - i α - Al_2O_3 realno je očekivati znatne razlike. Poznato je da se vrednost difuzionog koeficijenta menja u toku vremena ukoliko je struktura kristala bogata defektima, te se reakcije u ovakvim sistemima obično odvijaju po Tamann-ovom tipu; u sistemima gde se radi o interakciji jedinjenja sa dobro razvijenom kristalnom strukturom vrednost koeficijenta difuzije ostaje ista u toku vremena, te u ovakvim sistemima reakcije odvija prema Jander-ovom tipu (26).

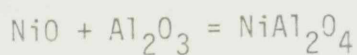
Zbog stvaranja alumina sa defektnom kristalnom strukturom, zbog moćnosti prenošenja jona nikla kroz kristalnu strukturu gibsita i χ - Al_2O_3 , zbog eventualnog topotaktičkog efekta, velike specifične površine bemita i γ - Al_2O_3 , termodinamički povoljnih uslova itd. interakcija komponenata u sistemima pripremljenim na gibsitu, bemitu i γ - Al_2O_3 trebalo bi da se odvija nekoliko puta brže nego u sistemu na bazi α - Al_2O_3 . Ispravnost ovog zaključka mogu da potvrde i rezultati ranijih istraživanja, to jest, da se spineli znatno brže stvaraju u uzorcima koji su pripremljeni koprecipitacijom i impregnacijom nego u sistemima koji su pripremljeni mehaničkim mešanjem oksida metala, usled stvaranja ne samo takozvanih površinskih spinela, već i spinela unutar mase (19, 20).

Teorijski ciljevi ovih istraživanja su i utvrđivanje mehanizama stvaranja spinela NiAl_2O_4 na različitim nosačima katalizatora; ukazivanje na mogućnost topotaktičkih efekata; kao i određivanje kinetičkih parametara reakcije stvaranja spinela.

Istraživanja imaju i praktične ciljeve, koji se odnose na izbor nosača za sintezu industrijskih katalizatora, jer pravilnim izborom nosača mogu da se postignu značajni tehnički i ekonomski efekti u katalitičkoj proizvodnji. Na pravilno izabranom nosaču, aktivacija katalizatora može se izvesti na nižim temperaturama i brže; povećanjem termičke i mehaničke stabilnosti sistema produžava se aktivnost i vek trajanja katalizatora usled usporavanja procesa njegovog starenja.

Eksperimentalna ispitivanja su izvedena u cilju definisanja uslova stvaranja spinela $NiAl_2O_4$ na različitim oblicima nosača. Ispitana je struktura sintetizovanih nosača, komplementarnim metodama, difrakcije x-zraka, ir-spektroskopske i termijske analize. Tekstura uzoraka definisana je metodama niskotemperaturne adsorpcije azota i živine porozimetrije. Raspodeli komponenta posvećena je posebna pažnja. Raspodela aktivne komponente ispitana je ne samo na površini nosača već i u dubljim slojevima gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3 metodom Auger-spektroskopije.

Nakon eksperimentalno utvrdjenih uslova stvaranja spinela $NiAl_2O_4$ u pojedinim uzorcima pomoću matematičkih modela izvedenih na osnovu teorije difuzije, rasta kristala i teorije graničnih površina odredjen je mehanizam, konstanta brzine i energija aktivacije reakcije



2. TEORIJSKI OSNOVI PROBLEMA

2.1. ALUMINIJUMTRIOKSID

Nosači heterogenih katalizatora na bazi aluminijumtrioksida mogu biti od prirodnog materijala ili sintetski proizvedeni. Od prirodnih materijala koristi se boksit koji predstavlja smešu različitih hidroksida, oksihidroksida i oksida aluminijuma (24, 33). Osnovne kristalografske karakteristike ovih jedinjenja date su u tabeli 1, a nazivi prema američkoj nomenklaturi ALCOA.

TABELA 1.

Osnovne kristalografske karakteristike hidroksida i oksihidroksida aluminijuma

Naziv	Kristalni oblik	Konstanta rešetke (nm)			Broj mol. u el. ćel.
		a	b	c	
Gibsit	monoklinični	0,862	0,506	0,970	4
Bajerit	monoklinični	0,472	0,868	0,506	2
Nordštrandit	triklinični	0,889	0,500	1,023	8
Bemit	ortorombični	0,286	1,222	0,370	2
Diaspor	ortorombični	0,439	0,942	0,284	4

Na povišenoj temperaturi pri zagrevanju hidroksida i oksihidroksida oslobadja se voda. U toku ovog procesa formiraju se različiti oblici aluminijumtrioksida koji se medjusobno razlikuju u raznim kristalografskim i teksturalnim osobinama. U zavisnosti od strukture, teksture i stabilnosti pojedinih oblika aluminijumtrioksida menjaju se njihove sorpcione, katalitičke i opšte hemijske osobine.

Transformacije hidroksida, oksihidroksida i pojedinih oksida aluminijuma izazvane termičkim tretmanom prikazane su u tabeli 2. Podaci o kristalografskim parametrima nastalih modifikacija aluminijumtrioksida i o njih-

vim gustinama su navedeni u narednoj tabeli 3. Jedino je ρ - Al_2O_3 amorfno, dok su ostale χ , η , γ , δ , κ , θ i α kristalne strukture. Različiti tipovi aluminijumtriksida sadrže male količine vezane vode i hidroksilnih grupa. Količina vezane vode opada sa porastom temperature žarenja. Priroda aluminijumtriksida zavisi od količine vezane vode (24, 33).

TABELA 2.

Termičke transformacije aluminijumtriksida (alumine)

Dehidratacija, rehidratacija		Temperatura zagrevanja, °C				
		200	200-500	600	900-1000	1100
α - trihidrat	vazduh	200	→ χ	→	→	→ α
α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (gibsit)	vakuum	200	→ χ	→	→	→ α
β - trihidrat	rehidrat.	200	→ ρ	→ (η)	→ θ	→ α
	vakuum	200	→ ρ	→ (η)	→ θ	→ α
β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bajerit)	vazduh	200	→ η	→	→ θ	→ α
α - monohidrat	rehidrat.	300	→ η	→	→ θ	→ α
α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bemit)	vazd/vak.	450	→ γ	→ (δ)	→ θ (α)	→ α
β - monohidrat	vazd/vak.	450	→ α	→	→	→ α
β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (diaspor)						

Niskotemperaturni oblici aluminijumtriksida nastaju dehidratacijom hidroksida ispod 600°C i obuhvataju sledeće oblike: ρ , χ , η i γ . Ovi oblici pripadaju takozvanoj γ -grupi i imaju opštu formulu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 0,6$) (24, 33). Ove alumine zbog svojih adsorpcionih i katalitičkih osobina nazivaju se aktivnim aluminama, mada se one mogu smatrati i deaktiviranim hidroksidima (33). Hemijske, adsorpcione i katalitičke osobine ovih oksida zavise od kristalne strukture i teksture pojedinih oblika (24, 33-49). Na slici

1 prikazana je površina aluminijumtriosida spinelnog tipa, a na slici 2 prikazani su različiti oblici izolovanih hidroksilnih grupa, na površini niskotemperaturnih aluminijumtriosida (42).

TABELA 3.

Osnovne kristalografske karakteristike različitih oblika alumine (ASTM)

TIP	Konstanta kristalne rešetke (nm)			Gustina kg/m ³
	a	b	c	
ρ amorfni	-	-	-	-
γ kubno-spinelni	0,790	-	-	3200-3420
η kubno-spinelni	0,558	0,324	0,457	2500-3640
δ tetragonalni	0,794	0,794	2,350	3200
θ monoklinični	0,572	0,290	1,174	3420-3880
χ heksagonalni	0,556	-	0,864	-
κ heksagonalni	0,971	-	1,785	3100-3260
α tetragonalni	0,476	-	1,299	3980

Aluminijumtriosidi koji su nastali dehidratacijom između 900-1000⁰C nazivaju se visokotemperaturnim aluminima. Ovi oblici pripadaju takozvanoj δ-grupi, koja obuhvata κ, θ i δ-Al₂O₃. Visokotemperaturni oblici praktično ne sadrže vodu (24).

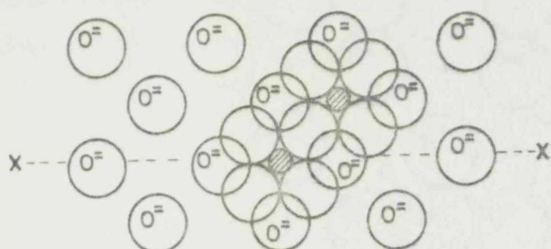
Na osnovu redosleda različitih grupacija u kristalnoj rešetci aluminijumtriosidi obrazuju tri strukturne serije: α, β i γ:

α - seriji pripadaju oblici sa kristalnom rešetkom u kojima su joni kristala gusto pakovani i tipa su ABAB. Ovoj seriji pripada α-Al₂O₃.

β - seriji pripadaju oblici sa kristalnom rešetkom u kojima su joni pakovani sa promenljivom gustinom, tipa ABAC-ABAC ili ABAC-CABA. Ova serija obuhvata χ i κ-Al₂O₃.

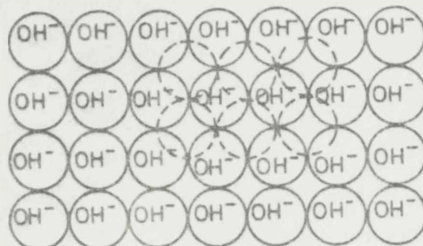
γ - seriji pripadaju oblici sa kristalnom rešetkom u kojima su joni gusto pakovani, ali njihov raspored je tipa ABC-ABC. Ova serija obuhvata γ, δ, η i θ-Al₂O₃.

SUVA POVRŠINA

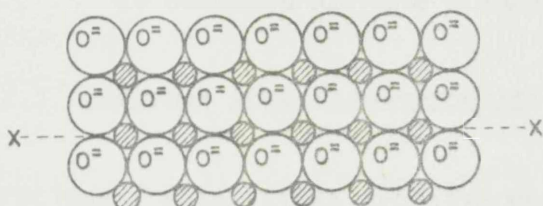


POVRŠINSKA REŠETKA OKSIDNIH JONA NAKON OSLOBAĐANJA VODE

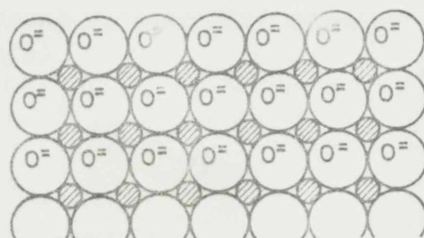
HIDRATISANA POVRŠINA



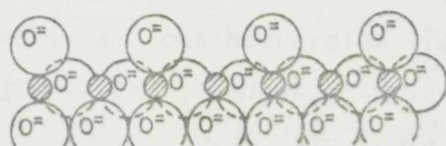
POVRŠINSKA REŠETKA OH JONA



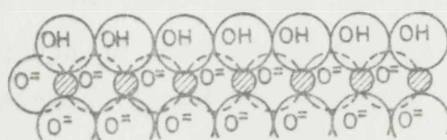
SLEDEĆA DONJA ALTERNATIVNA RAVAN Al^{3+} LEŽI ISPOD OKSIDNIH JONA POVRŠINSKE REŠETKE



SLEDEĆA DONJA RAVAN Al^{3+} LEŽI NEPOSREDNO ISPOD POVRŠINSKE REŠETKE OH JONA



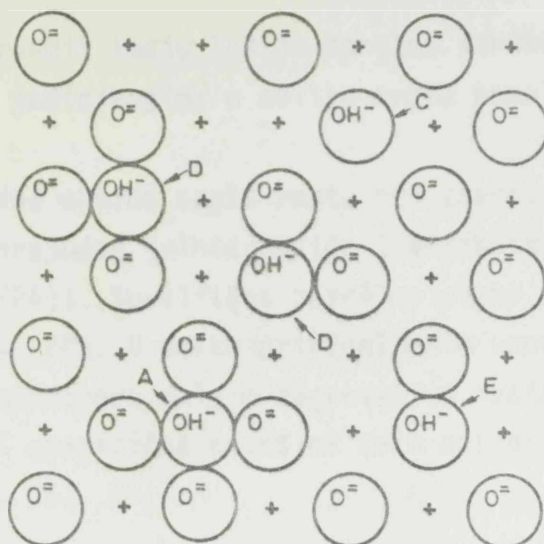
OVAJ SLOJ JE UPRAVAN NA POVRŠINU X-X



OVAJ SLOJ JE UPRAVAN NA POVRŠINU X-X

Slika 1. Idealan (100) ravan aluminijumtrioksida spinelnog tipa

U pogledu faznog sastava od interesa je napomenuti i okside aluminijuma u gasnom stanju, hemijske formule Al_2O_2 , Al_2O i AlO koji mogu imati znatnu ulogu u reakcijama na povišenim temperaturama, posebno u industriji vatrostalnih materijala (50).



Slika 2. Tipovi izolovanih hidrosilnih grupa na površini alumine (+ označuju Al jone u donjem sloju)

2.1.1. TEKSTURA ALUMINIJUMTRIOKSIDA

Sorpciona i katalitička svojstva oksida u velikoj meri zavise od teksture aluminijumtrioksida. Teksturalne osobine aluminijumtrioksida intenzivno se izučavaju (24, 33-49). Tekstura aluminijumtrioksida odredjena je poreklom, temperaturom i atmosferom termijskog tretmana, kao i prisustvom pojedinih jona, posebno iz grupe alkalnih metala (24). Iz ovih razloga u ovom radu posebno su obradjene teksturalne osobine aluminijumtrioksida nastalih iz trihidroksida i oksihidroksida. Posebna pažnja je posvećena gibsitu i bemitu, jer su ova jedinjenja korišćena za sintezu pojedinih uzoraka.

2.1.2. ALUMINIJUMTRIOKSIDI IZ HIDROKSIDA

Trihidroksidi alumine imaju malu specifičnu površinu i ukupnu poroznost, u odnosu na okside aluminijuma, što je posledica neuredjene kristalne strukture i pora hidroksida. Prečnici pora u trihidroksidima su reda nekoliko μm (24). Porozna struktura aluminijumtrioksida započinje da se formira na temperaturama nastajanja niskotemperaturnih alumina.

Dehidratacijom gibsita uglavnom se dobija bemit sa poluotvorenim porama velikih zapremina ali malih otvora "ink bottle" (24).

Bajerit i nordstrandit imaju lošiju poroznu strukturu od bemita. Pore se formiraju u ovim jedinjenjima u obliku mreža kanalnih pora (24).

Adsorpcione osobine oksida naglo rastu pri zagrevanju iznad temperature razgradnje odgovarajućeg trihidroksida (za gipsit 250°C , za bajerit i nordstrandit 230°C (24)). Specifična površina ovako nastalih oksida kreće se oko $500.000 \text{ m}^2/\text{kg}$ (24). U ovako pripremljenim uzorcima pore su većinom prečnika 2 nm. Ove mikropore daljim zagrevanjem nestaju zbog sinterovanja tako da iznad 550°C specifična površina ovih oksida opada na polovinu pomenute vrednosti (24, 35).

2.1.3. ALUMINIJUMTRIOKSIDI IZ OKSIHIDROKSIDA

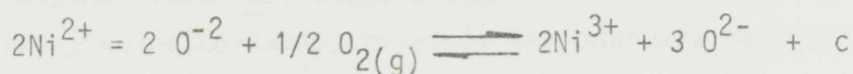
Razgradnja bemita i diaspora počinje tek na 400°C . Maksimalna specifična površina dobija se na 500°C koja iznosi $90.-100.000 \text{ m}^2/\text{kg}$ (24). Iznad 550°C nestaju mikropore i specifična površina opada na $15-20.000 \text{ m}^2/\text{kg}$. Pore su oblika medjusobno povezanih kanala. Ovakav oblik se zadržava čak i na 750°C . Njihov oblik odredjen je još u fazi nastajanja, tojest u toku sinteze bemita ili diaspora (24, 35).

Specifična površina bemita raste sa opadanjem kristaličnosti. S druge strane dehidratacija manje utiče na porast specifične površine sitno kristalinih oblika na višim temperaturama nego na oblike sa razvijenim kristalima, te sitno kristalisani oblici na višim temperaturama ipak imaju manju specifičnu površinu od oblika sa razvijenom kristalnom strukturom (24, 35).

Različito ponašanje trihidroksida i oksihidroksida u pogledu obrazovanja specifične površine objasnio je K.Sasvári (47) razlikama u rastojanju OH-OH slojeva u trihidroksidima i oksihidroksidima. Ovo rastojanje u bemitu je manje nego u bajeritu, pa se dehidratacija u bemitu odigrava sa dve suprotne ravni kristala, a u bajeritu pošto je rastojanje između dve paralelne ravni u kristalu veliko dehidratacija se odigrava sa OH grupa smeštenih u jednoj ravni. Ovo tumačenje našlo je eksperimentalnu potvrdu u radovima B.C.Lippensa i J.H.de Boera (35, 37).

2.2. NIKLOKSID NA ALUMINIJUMTRIOKSIDU

Nikloksid ima deformisanu kubnu kristalnu rešetku, sa konstantom kristalne rešetke $a = 0,4167$ nm. U zavisnosti od termičkog tretmana pojavljuje se u tri oblika, koji se medjusobno razlikuju u kristalografskim i termičkim osobinama. Izmedju $25-252^{\circ}\text{C}$ nalazi se u α -obliku, izmedju $252-292^{\circ}\text{C}$ u β -obliku, a izmedju $292-1727^{\circ}\text{C}$ u takozvanom γ -obliku (29). Pripremanje stehiometrijski savršenog nikloksida je veoma teško, zbog pojave viška kiseonika na površini i u masi kristalne rešetke, što vodi ka formiranju Ni^{3+} jona, tojest crnog nikeltrioksida i katjonskih praznina (c) (30). Ako se reakcija



izvodi u vakuumu, višak kiseonika će se ugraditi u kristalnu rešetku uz obrazovanje katjonskih praznina (31, 32). Kada se nikloksid nalazi na nosaču menjaju se neke njegove osobine, kao što su veličina kristala, sklonost prema redukciji itd. Medjutim, u aktivnostima katalizatora dobijenih natapanjem nosača, zajedničkim taloženjem jona ili mehaničkim mešanjem oksida metala nisu zapažene značajne razlike. Katalizatori dobijeni natapanjem ipak su nešto aktivniji, ali su manje otporni na varijacije temperatura tokom procesa (163). Za impregnaciju nosača koriste se rastvori oksidi soli nikla, nitrati, karbonati, bazični karbonati, formijati, acetati, sulfati i drugi.

Prema D.Dollimore-u i J.Pearce-u (13) oksidi nikla pripremljeni iz nitrata imaju najveću specifičnu površinu, a iz formijata i acetata dobijeni proizvodi imaju najnepovoljnije teksturalne osobine. Specifična površina nikloksida poreklom iz ovih soli ima najveće vrednosti u intervalu temperature $200-400^{\circ}\text{C}$. Optimalni sadržaj nikloksida u katalizatorima tipa $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ zavisi od radne temperature i drugih procesnih uslova, ali oni sa 20-40% nikla su veoma aktivni (163).

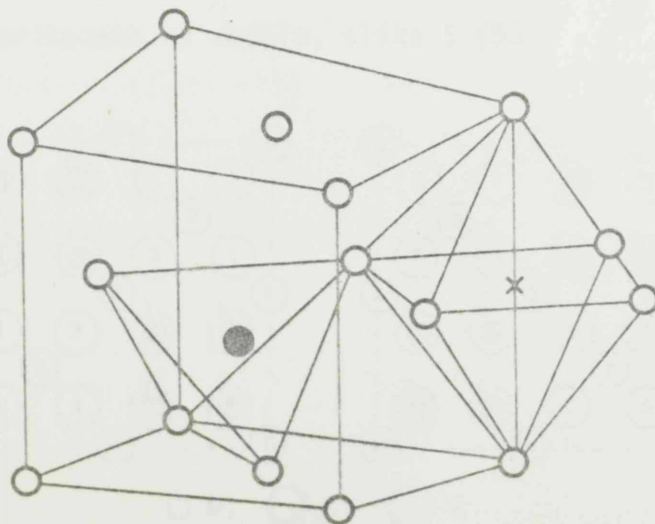
Nezavisno od količine, uslova pripremanja ili načina nanošenja nikloksida na nosač na povišenim temperaturama u sistemu $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ nastaju znatne promene. U toku termičkog tretmana na povišenim temperaturama čestice nikloksida i aluminijumtrioksida se sinteruju i time menjaju fizičke i mehaničke

osobine katalizatora. Paralelno sa ovim procesom odvija se i hemijska interakcija komponenata (reakciono sinterovanje), što prouzrokuje vezivanje nikloksida u vidu veoma stabilnog jedinjenja NiAl_2O_4 . U zavisnosti od temperature i vrste nosača osobine nastalog spinela NiAl_2O_4 znatno se menjaju i time bitno utiču na najvažnije osobine katalizatora (11, 17, 19).

2.3. SPINELI - jonski tip

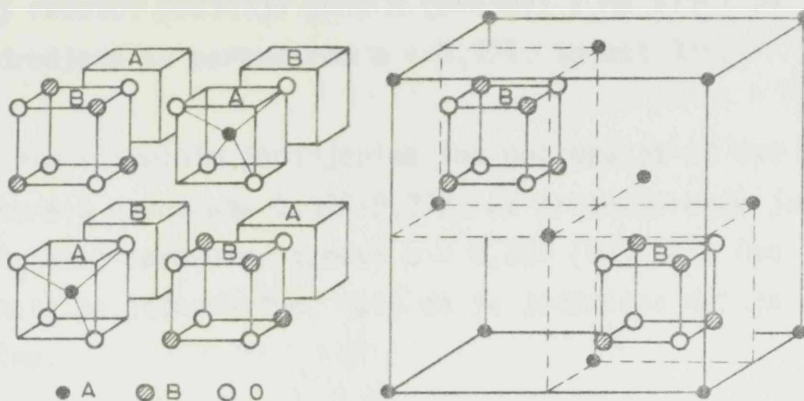
Spinelni pripadaju velikoj grupi jedinjenja analogne strukture prirodnom spinelu, MgAl_2O_4 . Spinelni predstavljaju kristalna jedinjenja jonskog tipa, opšte formule AB_2X_4 , gde A predstavlja neki dvo, B neki trovalentni metal, a X anjone kiseonika, sumpora itd. Jedinična ćelija sadrži 32 anjona u takozvanoj spinelno-kubnoj rešetci, što odgovara hemijskoj formuli $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{X}_{32}$ (51).

U temenima oktaedra i tetraedara nalaze se anjoni, a u šupljini oktaedra (označenoj sa x) i tetraedra (označenoj sa ●) se nalaze katjoni metala (52), kao što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Raspored jona kiseonika, dvovalentnog i trovalentnog metala u ternernom jonskom kristalu spinela

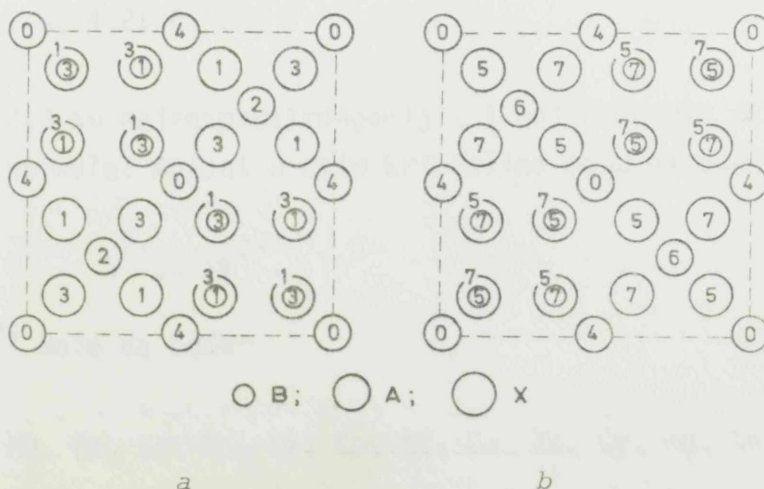
U normalnoj spinelnoj strukturi 8A jona zauzimaju tetraedarske praznine u površinski centriranoj kubnoj rešetci kiseonika, a 16B jona zauzimaju oktaedarske praznine, (51) kao što je prikazano na slici 4.



Slika 4. Kubni spinelni sistem kristala

Struktura spinela je veoma slična strukturi kristala kuhinjske soli (NaCl) i sfalerita (ZnS). Da su elementarne kristalne ćelije isključivo B tipa dobila bi se struktura NaCl, a da su isključivo A tipa dobila bi se struktura analogna strukturi ZnS. U strukturi spinela se ponavljaju neizmenično elementarne kristalne jedinice tipa kristala kuhinjske soli i sfalerita (53, 54).

Ova struktura je prikazana na modelu, slika 5 (53).



Slika 5. U spinelnoj strukturi naizmenično se ponavljaju elementarne kristalne jedinice tipa NaCl i ZnS

Slika 5 prikazuje donju (a) i gornju (b) polovinu projekcije kristala spinela sa dimenzijom jedinične ćelije a_0 . U idealno površinski centriranoj

kubnoj rešetci pozicija jona A (brojevi 2 na slici 5a i brojevi 6 na slici 5b) određene su parametrom $u = 0,375$, tojest $3/8$.

U realnim spinelnim jedinjenima ima odstupanja od ove idealne kristalne strukture u granicama $0,375-0,392$. Za prototip ovih jonskih kristala $MgAl_2O_4$ ovaj parametar iznosi $u = 0,387$ (53, 54). Ovo pomeranje unutar 2^3 segmenata je jednoznačno, tako da je jedinična ćelija spinela savršeno simetrična.

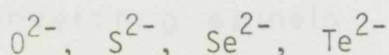
Mogućnost formiranja spinelne strukture određena je ukupnim nabojem katjona i njihovom relativnom veličinom (53).

U oksidnim spinelima opšte formule AB_2O_4 osam negativnih naboja su u ravnoteži sa sledećim kombinacijama katjona:

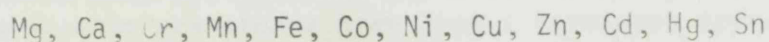


Prema naboju katjonskih sačinitelja razlikuju se tri tipa spinela, tojest spineli tipa 2,3; 4,2; 6,1.

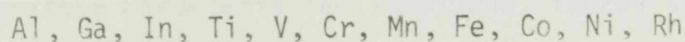
Spineli tipa 2,3 su najrasprostranjeniji, i oni čine 80% ukupno poznatih predstavnika spinela. Anjoni u ovim kristalima mogu da budu:



dok katjon A^{2+} može da bude:



a katjon B^{3+} u ovom kristalu može da bude:



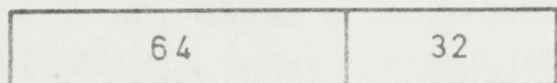
Većina dvovalentnih katjona ima poluprečnike između $0,065-0,1$ nm. Ovi jonski radijusi dobro se uklapaju u anjonsku kristalnu rešetku kiseonika.

Katjoni sa velikim prečnicima kao što su kalcijum (0,099 nm) i živa (0,11 nm) ne grade oksidne spinele (53). Poluprečnici trovalentnih katjona nalaze se u intervalu 0,06-0,076 nm. Izvan ovog intervala nalaze se jedino poluprečnici jona aluminijuma (0,05 nm) i indijuma (0,081 nm).

2.3.1. INVERZNI SPINELI

Veliki broj spinela nema strukturu normalnih spinela u kojima se katjoni A nalaze u tetraedarskim, a katjoni B u oktaedarskim prazninama anjonske kristalne rešetke. U takozvanim inverznim spinelima polovina B katjona nalazi se u tetraedarskim prazninama, a druga polovina B katjona sa celom količinom A katjona nalazi se u oktaedarskim prazninama. Na slici 6 shematski je prikazana struktura normalnog i inverznog spinela (51).

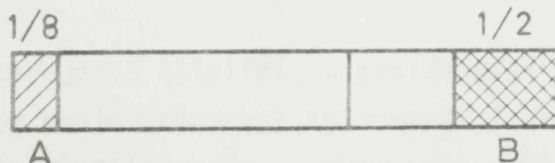
Praznine u kiseonikovo
rešetci



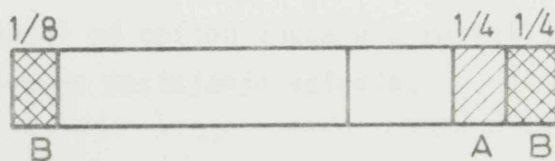
Tetraedarske
praznine

Oktaedarske
praznine

Zaposednuto od A i B u
rešetci normalnog spinela



Zaposednuto od A i B u
rešetci inverznog spinela



Slika 6. Raspored jona dvovalentnog (A) i trovalentnog (B) metala u oktaedarskim prazninama normalnog i inverznog spinela

Na ovaj način dobija se defektna kristalna struktura spinela, u kojoj su sve kristalografske karakteristike identične, izuzev što su jedinične ćelije izgradjene različitim katjonima.

Kod spinela postoji ograničena mogućnost gradjenja inverznih oblika, mada je zapažena i potpuna izmena A^{2+} i B^{3+} katjona u tetraedarskim (t) i oktaedarskim (o) prazninama.

Stepen inverzije je okarakterisan parametrom λ , frakcijom B katjona u tetraedarskim prazninama. Za normalni spinel $\lambda = 0$, tj. $(A)_t/B_2/O_4$. Formula inverznog spinela sa $\lambda = 1/2$ može da se napiše kao $(B)_t/AB/O_4$. Poznati su spineli i sa vrednostima $0 < \lambda < \frac{1}{2}$, na primer $\lambda = 1/3$. Kod ovih spinela izvršena je potpuna preraspodela katjona A^{2+} i B^{3+} u odgovarajućim prazninama spinelne rešetke. Primer potpune inverzije poznat je u kristalnoj rešetci spinela nikla na povišenim temperaturama (17). Parametar λ nije obavezno konstantan, već se menja u zavisnosti od uslova u kojima se posmatrani spinel nalazi (17, 53, 54, 55).

Spineli defektne strukture mogu se dobiti ne samo preraspodelom tetraedarskih i oktaedarskih praznina, već i zamenom dvovalentnih katjona A^{2+} jedno i trovalentnim katjonima, tako da se elektronska struktura ne promeni. Na primer u spinelu $Mg_8Al_{16}O_{32}$ tojest $8.(MgAl_2O_4)$ osam Mg^{2+} jona (Mg^{2+} , $r = 0,065$ nm) mogu biti zamenjeni sa četiri jona litijuma (Li^+ , $r = 0,06$ nm) i sa četiri jona aluminijuma (Al^{3+} , $r = 0,05$ nm), tako da se dobija defektna spinelna struktura sledećeg sastava $Li_4Al_{20}O_{32}$, tojest $4.(LiAl_5O_8)$ (53).

2.3.2. SPINEL $NiAl_2O_4$

Spinel $NiAl_2O_4$ ima značajnu ulogu u heterogenoj katalizi, u proizvodnji čelika i vatrostalnih materijala, a zbog svoje sklonosti ka inverziji predmet je i fundamentalnih istraživanja. Sa gledišta ciljeva ovog rada ovde su prikazani rezultati samo onih istraživanja koji ovu problematiku tretiraju sa aspekta katalize, kao i neki radovi od opšteg značaja u rasvetljavanju zakonitosti po kojima se odvija proces nastajanja spinela.

Iako je W.Jander (56) još 1940. godine ukazao na prisustvo spinela u nekoliko katalizatora od industrijskog značaja sistematsko izučavanje ovog jedinjenja je započelo mnogo kasnije. U prvim radovima većina autora ovu problematiku izučava u zavisnosti od porekla sistema $NiO-Al_2O_3$. U ovim radovima ukazano je na ulogu spinela u različitim katalizatorima, rasvetljene su i neke osobine spinela, medjutim, verovatno zbog eksperimentalnih teškoća koje se javljaju pri odredjivanju količine spinela nije data kinetička interpretacija hemijske interakcije nikloksida i aluminijumtrioksida. Od ovih radova svakako treba pomenuti radove A.M.Rubinšteina i saradnika (17, 55, 164). Ovi autori su konstatovali da priroda nastalog spinela jako zavisi

od načina nanošenja nikloksida na nosač. Kada se sistem $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ priprema koprecipitacijom nastaju čvrsti rastvori u intervalu temperature od 200 do 250°C. Sa porastom temperature žarenja dolazi do hemijske interakcije komponenata pri čemu nastaje spinel NiAl_2O_4 . Normalni spinel na 700°C prelazi u inverzni oblik, a višak aluminijumtrioksida iznad 1000°C se izdvaja kao posebna faza (17). P.Putanov i E.Kiš (19, 20) su zapazili da je hemijska interakcija komponenata u sistemima $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ nekoliko puta intenzivnija kada se sistemi pripremaju koprecipitacijom ili impregnacijom nego kada se sistem priprema mehaničkim mešanjem oksida metala. Slično ponašanje sistema zapaženo je i u prisustvu oksida kalcijuma i magnezijuma (72, 73, 74). M.Lo Jacomo i saradnici (64) izučavali su interakciju nikloksida sa γ - i η - Al_2O_3 u atmosferi suvog i vlažnog vazduha, i čistog azota. Prema ovim autorima u toku jednodnevnog žarenja uzoraka na 600°C u svim sistemima nastaju takozvani površinski spineli čija količina se menja u zavisnosti od atmosfere termičkog tretmana i porekla alumine. A.Balogh i saradnici (11, 12, 18) su zapazili da se spineli lako raspadaju u atmosferi vodonika ukoliko su nastali ispod 700°C. Ovako oslobođeni nikloksid se lako redukuje u metalni nikel, što je osnovni uslov aktivnosti većine industrijskih katalizatora. Spineli koji su nastali iznad ove temperature ne redukuju se, ili se redukuju veoma teško, i to samo delimično.

Radovi R.Lindnera i Å.Åkerströma (57, 58) predstavljaju prve studije o kinetici obrazovanja spinela NiAl_2O_4 . Reaktanti nikloksid i α - Al_2O_3 su tabletirani pre termičkog tretmana. Tabletu nikloksida su razdvojili od tablete aluminijumoksida platinskom mrežom, koja je poslužila za obeležavanje početnih položaja faza. Brzinu nastajanja spinela pratili su merenjem priraštaja debljine sloja proizvoda. Prema ovim autorima brzinu nastajanja spinela određuju joni aluminijuma i koeficijent difuzije u intervalu temperature 900-1400°C može se opisati jednačinom:

$$D = 3 \cdot 10^{-5} \exp(-53.300/RT) \quad / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} / \quad \textcircled{D} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

W.J.Minford i V.S.Stubičan (68) su izučavali kinetiku nastajanja spinela na diskretnim kristalima nikloksida i α - Al_2O_3 . Ovi autori konstantu brzine reakcije su opisali jednačinom

$$k = 1,1 \cdot 10^4 \exp(-108.000 \pm 5.000/RT) \quad / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} /$$

u zavisnosti od temperature. Energija aktivacije ove reakcije iznosi 37,62 kJ/mol na 1540°C, odnosno 27,17 kJ/mol na 1789°C.

Kohn Kay (69) je kinetiku nastajanja spinela izučavao na monokristalu α -alumine na koji je smestio sinterovanu ploču nikloksida. Kinetiku nastajanja spinela pratio je pomoću mikroskopa mereći debljinu sloja nastalog proizvoda x u intervalu temperature 1250-1550°C u toku šesnaest dana. Brzinu nastajanja spinela opisao je paraboličnom jednačinom u zavisnosti od vremena t ,

$$x^2 = 2 k (t - t_0)$$

gde k , predstavlja konstantu brzine hemijske reakcije.

H.Schmalzried u svom radu (59) je izrazio sumnju o mehanizmu reakcije stvaranja spinela jednosmernom difuzijom jona nikla. Ovaj rad je stvorio široko polje teorijskih i eksperimentalnih ispitivanja o mehanizmu ove reakcije, kao i drugih reakcija u kojima se obrazuju spineli.

F.S.Stone i R.J.D.Tilley su dali prvi prilog H.Schmalzriedovoj pretpostavci o mehanizmu nastajanja spinela NiAl_2O_4 po principu protivstrujne difuzije jona nikla i aluminijuma (60). Ovi autori su ispitivali hemijsku interakciju nikloksida i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ iz smeše oksida sa sferičnim česticama, u intervalu temperature 1000-1320°C. Kinetiku nastajanja spinela pratili su selektivnim rastvaranjem neizreagovanog nikloksida iz smeše produkata nakon reakcije. Sferični oblici zrna omogućili su dobru ekstrakciju nikloksida iz matrice aluminijumtrioksida pomoću vodenog rastvora azotne kiseline.

F.S.Pettit i E.J.H.Randklev (61), pri izučavanju kinetike stvaranja spinela NiAl_2O_4 koristili su metodu R.Lindnera i Å.Åkerströma. Ovi autori su zapazili pomeranje platinske mreže tokom reakcije što može da dovede do pogrešne interpretacije rezultata. Kinetiku nastajanja spinela izučavali su na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u vazduhu i u atmosferi azota. Prema dobijenim rezultatima nema razlike u brzini stvaranja spinela NiAl_2O_4 u atmosferi vazduha i azota; reakcija se odvija po protivstrujnom mehanizmu, a iznad 1400°C brzinu reakcije kontroliše difuzija jona aluminijuma. Sei Ki Moon je došao do sličnog zaključka za osetno niži temperaturni interval 1050-1300°C (62).

Sa aspekta katalize rad (65) čeških istraživača J.Macáka i B.Kautský-g je posebno interesantan. Ovi autori sa namerom da sintetišu stabilan katalizator za konverziju ugljovodonika pomešali su prahove nikloksida i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prethodno žarenih na 1100, 1300 i 1500^oC. Ovako pripremljeni sistem zatim je žaren na 1300 i 1500^oC. Brzina nastajanja spinela nikla praćena je difrakcijom x-zraka. Zaključeno je da se ova reakcija odvija prema jednaćini Dünwalda i Wagnera. Brzina stvaranja spinela raste sa porastom specifične površine alumine, tj. sa smanjenjem temperature žarenja nosača, a površinska difuzija jona više utiče na brzinu reakcije od zapreminske difuzije jona.

Sei Ki Moon izučava sistem NiO - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u sličnim uslovima kao i prethodni autori (66). Zaključeno je da je zapreminska brzina difuzije približno 300 puta sporija od površinske difuzije u intervalu temperature 1260-1470^oC. Sei Ki Moon problematiku stvaranja površinskih spinela izučava i u zavisnosti od veličine zrna reaktanata (67). Potvrđena su predhodna zapažanja tojest da se zapreminska difuzija u naznačenom intervalu temperature 100 do 1000 puta sporije odvija od površinske difuzije kada su zrna prečnika 100 nm. Kada su čestice prečnika 0,3 nm brzina zapreminske difuzije je manja stohiljada do milion puta od površinske difuzije.

Uticaj oksida metala na brzinu stvaranja spinela izučavaju J.Macák i B.Ko-utský iz ekvimolekulskih smeša nikloksida i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Prema ovim autorima od oksida alkalnih i zemnoalkalnih metala brzinu interakcije nikloksida i aluminijumtrioksida najviše pospešuju joni cinka, u manjem stepenu joni magnezijuma, kalijuma, litijuma i dvovalentnog bakra, dok se u prisustvu jona barijuma i kalcijuma brzina reakcije smanjuje. U intervalu temperature 1100-1300^oC kinetika reakcije najbolje je opisana Dünwald-Wagnerovom jednaćinom. Isti autori izučavaju i uticaj oksida metala četvrte i osme podgrupe periodnog sistema. Sistemi su pripremljeni na isti način kao što je opisano u prethodnom radu (70). Prema dobijenim rezultatima joni petovalentnog vanadijuma i četvorovalentnog titana imaju ubrzavajuće, dok joni šestovalentnog molibdena i trovalentnog hroma imaju usporavajuće dejstvo na brzinu stvaranja spinela NiAl_2O_4 (71).

2.4. IZUČAVANJE REAKCIJA U ČVRSTOJ FAZI FIZIČKO HEMIJSKIM METODAMA

Za karakterizaciju reaktanata, za praćenje zbivanja koja se odigravaju u reakcionoj smeši tokom pripreme i termičkog tretmana sistema, kao i za izučavanje intermedijera i kvaliteta produkata neophodno je koristiti razne fizičko-hemijske metode. Za pravilnu procenu uslova stvaranja spinela na različitim oblicima nosača potrebno je posvetiti značajnu pažnju veličini zrna, strukturi i teksturi reaktanata i intermedijera, kao i raspodeli komponenta u sistemu. U ovom radu pri izboru metoda za praćenje kinetike stvaranja spinela NiAl_2O_4 posvećena je takodje posebna pažnja.

2.4.1. VELIČINA ČESTICA REAKTANATA

Reaktivnost čvrste materije osim od hemijske prirode zavisi od difuzionih osobina reaktanata, površine kroz koje se difuzija odvija, brzine nukleacije i rasta kristala proizvoda. Izuzev hemijske prirode materije, veličina čestica reaktanata u većem ili u manjem stepenu može da utiče na sve navedene veličine. Iz ovih razloga pri izučavanju reakcija u čvrstoj fazi potrebno je definisati veličinu i oblik zrna, odnos prečnika čestica reaktanata, broj dodirnih tačaka oko centralne čestice, a u slučaju interakcije polidisperznih sistema neophodno je i poznavanje raspodele veličine zrna (60, 75, 76). Medjutim, ovako postavljena problematika ne samo što zahteva složenu matematičku interpretaciju, već je i opterećena veličinama koje se eksperimentalno teško odredjuju. Zavisno od vrste i ciljeva istraživanja neki od navedenih parametara se mogu zanemariti, a idealizovanjem pojedinih osobina zrna odredjivanja se znatno pojednostavljaju. Skenirajućim elektronskim mikroskopom zapaženo je da su zrna sintetizovanih uzoraka uglavnom okruglih oblika, što je i logično, s obzirom da su čestice dobijene tarenjem uzoraka između konkavne površine ahatnog avana i konveksne površine tučka. U ovom radu mada čestice nisu imale glatke površine, pri daljim istraživanjima usvojeno je da su čestice pravilne sfere. Radi eliminisanja uticaja raspodele veličine zrna na kinetiku reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 prosejavanjem izdvojena je samo jedna frakcija reaktanata, u uskom dimenzionom intervalu (praktično monodisperzni prahovi).

2.4.2. STRUKTURA REAKTANATA I INTERMEDIJERA

Raspodela materije u kristalnoj rešetci, prisustvo različitih kristalnih i amorfni faza, kao i njihovi udeli mogu znatno da utiču na tok reakcije u čvrstoj fazi. Kristalna gradnja i stabilnost pojedinih nosača sintetizovanih u cilju izučavanja uslova stvaranja spinela NiAl_2O_4 na različitim oblicima aluminijumtriksida bitno se razlikuju. Gibsit je hidroksid, kristališe u monokliničnom sistemu. Bemit je oksihidroksid i kristališe u ortorombičnom sistemu, dok $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristališe u kubno-spinelnom, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u tetragonalnom sistemu. S obzirom da se radi o kristalnim jedinjenjima, za identifikaciju sintetizovanih nosača najcelishodnije je primeniti rentgenostrukturnu analizu (79). Rentgenostrukturnom analizom su dobijene i informacije o mogućnostima odigravanja topotaktičkih reakcija u toku formiranja proizvoda u polidisperznoj smeši intermedijera nastalih u procesu termičke razgradnje ili u procesu polimorfne transformacije nosača (80, 81). Medjutim, reaktivnost navedenih jedinjenja nije definisana samo parametrima kristalne rešetke. Neophodno je upoznati i stabilnost njihovih struktura, količinu kristalne i adsorbovane vode kao i hidroksilnih grupa, jer sve navedene veličine mogu znatno da utiču na promene koje se dešavaju u sistemu tokom termičkog tretmana. Iz ovih razloga za karakterizaciju sintetizovanih uzoraka kao komplementarne metode korišćene su i termijske metode (82, 83) kao i ir-spektroskopska analiza (84, 85). Poseban značaj ovih metoda ogleda se u izučavanju amorfni i rentgenoamorfni faza koje su nastale tokom termičke razgradnje hidroksida i oksihidroksida aluminijuma kada je primena rentgenostrukturne analize nemoguća. Temperature odigravanja pojedinih procesa, kao što su termička razgradnja hidroksilnih grupa, termički raspad nitrata i temperature polimorfni transformacija određene su raznim termijskim metodama. Neposredno posmatranje navedenih promena omogućeno je primenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (77, 78).

2.4.3. TEKSTURA REAKTANATA I INTERMEDIJERA

Tekstura nosača ima značajnu ulogu na formiranje aktivni centara i graničnih površina na kojoj i kroz koje se odvijaju sve promene relevantne za reakcije u čvrstoj fazi. U ovom radu, iz navedenih razloga, izučava se specifična površina, ukupna poroznost i radijusi najzastupljenijih pora. Sa gle-

dišta ciljeva ovih istraživanja i prirode sintetizovanih uzoraka specifičnu površinu najcelishodnije je izučavati adsorpcionim metodama (24, 86, 87). Ove metode su veoma brze, jednostavne i pružaju najpouzdanije podatke o veličini površine uzorka. Porozna struktura je druga važna osobina disperznih čvrstih materijala. Kao i pri određivanju specifične površine tako i pri ispitivanju raspodele veličine pora korišćen je uređaj komercijalnog porekla, čiji rad se zasniva na utiskivanju žive u poroznu strukturu uzorka (91, 92). Ova metoda je brza i pruža pouzdane i reproduktivne rezultate o najzastupljenijim porama u uzorku, međutim ne pruža informacije o porama čiji su radijusi manji od 5 nm. Ukupna poroznost uzoraka određena je piknometrijskom metodom (90). Reljef površine, nehomogenosti različitih porekla i vrsta kao i raspodela nikloksida na nosaču izučavani su skenirajućim elektronskim mikroskopom (88). Teksturalne osobine uzoraka osim definisanja osnovnih uslova stvaranja spinela NiAl_2O_4 na različitim oblicima nosača poslužile su i za izučavanje stepena sinterovanja uzoraka u pojedinim stupnjevima procesa, kao važnog pokazatelja pri izučavanju reakcija u čvrstoj fazi (93, 94).

2.4.4. RASPODELA KOMPONENATA U UZORKU

Utvrđivanje raspodele komponenata heterogenih sistema je od posebnog značaja radi definisanja mikrostrukture uzoraka. Pri ovakvim ispitivanjima dobijaju se podaci o raspodeli atoma unutar određene strukture, koordinaciji i tipu okruženja, simetričnosti električnog polja oko atoma, difuziji atoma i defekata po površini i u zapremini materije. Prema prirodi dobijenih informacija putem ovih ispitivanja posebnu pažnju treba posvetiti upravo onda kada se u najstrožijem hemijskom smislu ispituje samo jedna reakcija, kao na primer, hemijska interakcija nikloksida i aluminijumtrioksida. Međutim, fizičke osobine nosača pri unošenju aktivne komponente u sistem mogu znatno da utiču na formiranje površine uzorka, a time da izazovu različitu raspodelu aktivne komponente na gibsite, bemitu, γ - i α -aluminijumtrioksidu. Za ovakva ispitivanja razvijene su različite fizičko-hemijske metode, kao što su spektroskopske metode, prilagodjene za ispitivanje površine (89, 95-103), kalorimetrijske (104, 105), difrakcione (106-109), električne i magnetne metode (110), kao i metode koje predstavljaju kombinaciju različitih spektroskopskih, magnetnih i mikroskopskih uređaja (21).

Sa gledišta raspodele komponentata u uzorku pri teorijskim razmatranjima uzroka različitog ponašanja sistema sintetizovanih na bazi gibsit, bemit, γ - i α -aluminijumtrioksida zaključeno je da je raspodelu aktivne komponente na nosaču najbolje ispitati Auger-spektroskopskom metodom, s obzirom na mogućnosti metode i vrste dobijenih informacija (95-98). Pošto je raspodeli komponentata u ovom radu posvećena velika pažnja, ova ispitivanja su izvedena u različitim tačkama površine uzorka, uz posebno snimanje koncentracionog profila komponentata na površini uzorka. Raspodela komponentata po dubini nosača ima takodje značajnu ulogu, jer od ovog pokazatelja može znatno da zavisi brzina i mehanizam reakcije, s obzirom na skraćenje difuzionih puteva u procesu prenosa mase, i na stvaranje defekata u kristalnoj strukturi reaktanata. Snimanje koncentracionog profila po dubini nosača izvedena je metodom nagrizanja uzoraka jonima argona u Auger-spektroskopu.

2.4.5. ISPITIVANJE KINETIKE REAKCIJA U ČVRSTOJ FAZI

Za ispitivanje kinetike reakcija u čvrstoj fazi razradjene su različite metode u zavisnosti od prirode reaktanata. U mnogim slučajevima i selektivna hemijska analiza zasnovana na rastvaranju pojedinih faza može da pruža dovoljno tačne podatke o količini nastalog produkta ili izreagovane faze.

U praksi se često primenjuju mikroskopske metode, koje se zasnivaju na praćenju priraštaja debljine sloja proizvoda. Ovaj postupak se veoma uspešno primenjuje ukoliko se boja produkata razlikuje od boje reaktanata. Nedostatak ovih metoda je da se oni praktično ograničavaju na izučavanju hemijske interakcije monokristala. Posebnu teškoću predstavljaju problemi koji se javljaju usled nesavršenog naleganja graničnih površina reaktanata. Uvođenje markiranta kao što je platinska mreža između učesnika reakcije ovaj problem samo prividno rešava, jer postoji opasnost pomeranja mreže tokom reakcije (57, 58). Mikroskopi snabdeveni sa visokotemperaturnom komorom su veoma pogodni za kinetička ispitivanja, posebno kada se proizvodi javljaju rasuti po čitavoj površini uzorka. Vrednovanje rezultata zasniva se na činjenici da je zapreminski udeo pojedinih faza proporcionalan pa čak i jednak veličini površine te faze koju ona zauzima na poprečnom preseku posmatranog uzorka. Nedostatak ove metode je u složenoj statističkoj obradi eksperimentalno dobijenih podataka radi izračunavanja količine nastalih proizvoda (77).

Ukoliko pri hemijskoj interakciji dolazi do promene valentnog stanja učesnika reakcije, u principu mogu se primeniti razne električne, magnetne kao i neke spektroskopske metode. Od spektroskopskih metoda refleksiona infra crvena spektroskopija našla je primenu u izučavanju kinetike nastajanja spina NiAl_2O_4 , dok transmisivnom infra crvenom spektroskopskom metodom nisu dobijeni zadovoljavajući rezultati (64, 150).

Za ispitivanje kinetike reakcija kristalnih supstanci, kvantitativna rentgenostrukturalna analiza našla je verovatno najširu primenu. Prema nekim autorima ova metoda je najpogodnija za ispitivanje višefaznih polidisperznih sistema jer je jednostavna, relativno brza, a pri pažljivom izboru uslova merenja moguće greške su svedene na minimum (111, 112). Osnovni uslov primene ove metode je da proizvod ili bar jedno jedinjenje od reaktanata ima kristalnu strukturu. U principu sve reakcije u čvrstoj fazi mogu se izučavati difrakcijom x-zraka. Medjutim, ova metoda ima i svoje nedostatke, pre svega zahteva angažovanje znatnih sredstava s obzirom da uređaji treba da budu snabdeveni difraktometrima, a za izučavanje procesa in situ neophodne su veoma skupe visokotemperaturne komore. Pored toga poteškoće se javljaju i pri izučavanju polidisperznih sistema sa izrazito sitnim kristalima (160, 161, 162).

2.5. KINETIKA I MEHANIZAM REAKCIJA U ČVRSTOJ FAZI

2.5.1. MEHANIZAM REAKCIJA U ČVRSTOJ FAZI

heterogene reakcije

Pod reakcijama u čvrstom stanju u najstrožijem smislu reči podrazumevaju se one reakcije koje se odvijaju između čestica kristalnih supstanci u odsustvu tečne ili gasovite faze (80).

Za ove reakcije karakteristično je da se one odigravaju na graničnim površinama, to jest da one pripadaju heterogenim reakcijama. Slično ostalim topohemijskim reakcijama one zavise od prostorne raspodele reaktanata i sastoje se iz čitavog niza elementarnih procesa koji su često predodređeni genezom reaktanata (80).

U toku odigravanja reakcije u čvrstom stanju G.Hüttig je zapazio šest stupnjeva (113, 114, 115):

- a) prepokrivanje
- b) aktivacija usled nastajanja "kvazi molekula", i molekularnih filmova
- c) dezaktiviranje molekularnih filmova
- d) aktivacija usled zapreminske difuzije
- e) stvaranje novog proizvoda
- f) uredjivanje kristalne rešetke novo obrazovanog proizvoda.

- a) Za period prepokrivanja karakteristično je dodirivanje materijalnih površina, što započinje sa mešanjem, a nastavlja se tokom zagrevanja. Materija koja pre pokriva drugu obično ima nižu tačku topljenja.
- b) Za stvaranje površinskih filmova i "kvazi molekula" karakteristično je aktiviranje katalitičkih i sorpcionih svojstava, što je često praćeno promenom boje smeše.
- c) Za period dezaktiviranja molekularno površinskih filmova karakteristično je povećanje jačine veza u pomenutom tankom sloju, što izaziva pad katalitičke aktivnosti i sorpcionih osobina.
- d) Zapreminska difuzija izaziva povećanje aktivnosti usled začetka opšte preraspodele. U toku ovog procesa čestice mogu da izmene svoja mesta unutar kristalne rešetke, ali mogu da difunduju i u kristalnu rešetku druge komponente. Za ovaj period takodje je karakteristično povećanje katalitičke aktivnosti. Od fizičkih promena često se zapaža promena gustine, magnetne susceptibilnosti, mada se u ovom periodu difrakcijom x-zraka obično još ne zapaža prisustvo novog jedinjenja.
- e) Produkt reakcije se pojavljuje kada usled stalne difuzije koncentracija nastalog čvrstog rastvora postaje dovoljno velika da se iz njega izdvajaju kristali novog jedinjenja. Katalitička aktivnost u ovom periodu obično opada. Na rentgenogramu se u tom slučaju zapažaju najkarakterističnije linije nastalog jedinjenja, a intenzitet ovih linija neprekidno raste.
- f) Nastavlja se uredjenje kristalne strukture i rentgenostrukturnom analizom dobija se kompletna slika novostvorenog kristala. Iza ovog perioda daljim zagrevanjem započinje razgradnja jedinjenja.

Pokazalo se da fizičko-hemijsko pretvaranje smeša u novo jedinjenje može da se odvija ne samo na visokim temperaturama, već i na nižim temperatura-
ma u uslovima kontinualnog zagrevanja. Ovaj proces takodje je veoma složen
i prema Hüttig-u sastoji se od više elementarnih stupnjeva (113, 114, 115):

- 1) stvaranje greške, olabavljene kristalne rešetke
- 2) preuredjenje kristalne rešetke usled polimorfnih transformacija
- 3) stvaranje čvrstih rastvora i njihova razgradnja
- 4) difuzija (površinska i zapreminska)
- 5) sinterovanje, relaksacija, rekristalizacija
- 6) topljenje, rastvaranje komponenata u rastopu
- 7) kristalizacija iz rastopa
- 8) sublimacija
- 9) disociacija
- 10) hemijska transformacija.

Neki od ovih osnovnih stupnjeva se pojavljuju samostalno, drugi zajedno, te se u isto vreme odvija nekoliko elementarnih procesa.

Za razumevanje zakonitosti koje se javljaju pri zagrevanju reaktanata neophodno je izučavati elementarne stupnjeve kao i medjusobne veze koje se uspostavljaju pri datim reakcionim uslovima.

Kao što je ranije napomenuto pod reakcijama u čvrstom stanju podrazumevaju se one reakcije u kojima se reaktanti i proizvodi pojavljuju isključivo u čvrstoj fazi. Medjutim u praktičnim uslovima reakcije između čvrstih čestica često je prisutna tečna ili gasovita faza. Pri izučavanju ovih reakcija jedan od osnovnih problema je odredjivanje agregatnog stanja nečistoća i medjprodukata. U toku zagrevanja čvrste smeše pored reakcije u čvrstom stanju prisustvo tečne ili gasovite faze često se teško dokazuje, a njihova uloga u pogledu mehanizma reakcije u većini slučajeva je nerazjašnjena.

Iako u principu reakcija u čvrstom stanju može da se odigrava i u najstrožijem smislu definicije dešava se da reaktanti tokom reakcije nalaze u dva pa i u sva tri agregatna stanja (80).

2.5.2. NEKI TERMODINAMIČKI ASPEKTI REAKCIJA U ČVRSTOJ FAZI

Rastvorljivost kristalne rešetke u čvrstom stanju kod najvažnijih nemetalnih reakcija je mala i retko dolazi do uspostavljanja ravnoteže (116,117). Naravno ona će se lakše uspostavljati u prisustvu gasova i tečnosti. U najviše slučajeva reakcija se odigrava u potpunosti tj. ona teče do utroška cele količine polazne materije (118). Prava termodinamička ravnoteža može da se uspostavi samo kada je reakcija praćena malom promenom toplote jer tada promena slobodne energije teži nuli $\Delta G \rightarrow 0$ a ona je određena $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Pri analizi jednačine koja određuje slobodnu energiju može se zaključiti da ΔG može da poprime vrednosti blizu nule samo u sledećim slučajevima:

1. Kada je toplota reakcije stvaranja proizvoda veoma mala, jer pri ovom slučaju ΔH ima male vrednosti te $(\Delta H - T\Delta S) \rightarrow 0$;
2. Kada se faze međusobno rastvaraju, pri čemu nastaju amorfne materije ili čvrsti rastvori što izaziva povećanje entropije kao kompenzacionog efekta;
3. Kada postoji znatna razlika između toplotnog kapaciteta reaktanata i proizvoda jer u ovakvim slučajevima vrednost entropije može znatno da se menja;
4. Kada se reakcije odvijaju u prisustvu gasova i tečnosti što izaziva znatan priraštaj entropije, to na visokim temperaturama uslovljava da $\Delta H \rightarrow T\Delta S$, to jest da $(\Delta H - T\Delta S) \rightarrow 0$.

U opštem slučaju promena entalpije tako je velika da promena entropije ni na jednoj temperaturi ne dovodi do kompenzacije, odnosno do slučaja da $\Delta G \rightarrow 0$ (118).

2.5.3. KINETIČKI MODELI REAKCIJA U ČVRSTOJ FAZI

Matematičke formulacije kinetike reakcija u čvrstom stanju, zbog specifičnih osobina čvrstog tela vezanih za određeni raspored atoma, razlikuju se od klasičnih jednačina za praćenje reakcije u gasnoj ili tečnoj fazi.

U ovakvim reakcijama, zbog formiranja reakcionih produkata, između reaktanata i difuzije jedne ili obe komponente kroz reakcioni sloj, kinetička razmatranja moraju uvek imati u vidu odigravanje procesa difuzije. Većina autora je pri postavljanju jednačina za praćenje kinetike reakcije u čvrstom stanju polazila od difuzije kao osnovnog procesa reakcije. Međutim, postoji i drugi način gledanja na obrazovanje proizvoda i njihovog rasta.

Hulbert S.F. (26) modele koji su predloženi za reakcije u čvrstom stanju svrstava u tri grupe u zavisnosti od načina posmatranja promene koja se dešava u smeši kristalnih prahova tokom reakcije:

1. Modeli koji se zasnivaju na difuziji reaktanata kroz kompaktni sloj proizvoda ✓
2. Modeli koji se zasnivaju na rastu kristala ✓
3. Modeli koji se zasnivaju na teoriji graničnih površina. ✓

2.5.3.1. Modeli koji se zasnivaju na teoriji difuzije

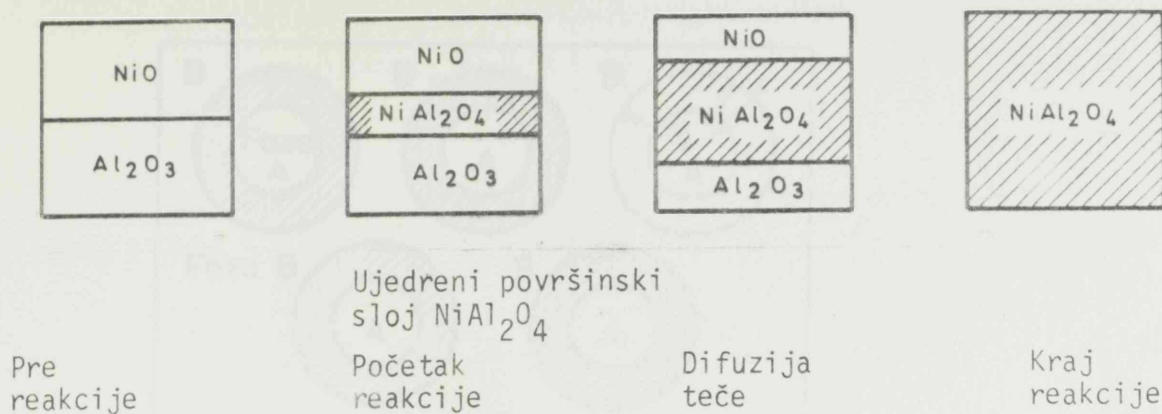
Pri posmatranju reakcija u čvrstoj fazi treba imati u vidu da reaktanti nisu spraseni do atomskih dimenzija, te da bi se reakcija odvijala reaktanti treba da difunduju, penetriraju jedni u druge. Iz ovih razloga prostorni raspored reaktanata postaje vidan faktor i veoma često kontroliše brzinu hemijske reakcije.

U toku reakcije dešavaju se dva osnovna procesa:

- hemijska reakcija, što predstavlja kidanje i obrazovanje novih veza,
- prenos materije do reakcione granice. (O.F.)

Od niza procesa opisanih u poglavlju "Mehanizam reakcija u čvrstoj fazi", načelno se može reći da brzinu ovih reakcija kontroliše ili rekombinacija atoma na granici faza ili prenos reaktanata.

Za uspešno praćenje toka reakcije kada je brzina reakcije kontrolisana prenosom mase pored nezavisne promenljive t (vreme), treba uvesti i jednu novu veličinu koja opisuje i prostorne koordinate reakcije, a to je koeficijenta difuzije.



Slika 7. Šema reakcije čvrsto-čvrsto

Za vreme reakcije reaktanti treba da difunduju kroz fazu produkata da bi se reakcija nastavila, slika 7. Ako se reakcija odigrava u jednom smeru brzina rasta sloja proizvoda data je jednačinom

$$\frac{dy}{dt} = \frac{Dk}{y} \quad /1/$$

gde y predstavlja debljinu sloja proizvoda, a t vreme reakcije, D je koeficijent difuzije migrirajuće vrste, a k je konstanta proporcionalnosti.

Ako difuzioni koeficijent D nije funkcija vremena a površina dodira se takođe ne menja integracijom jednačine /1/ dobija se

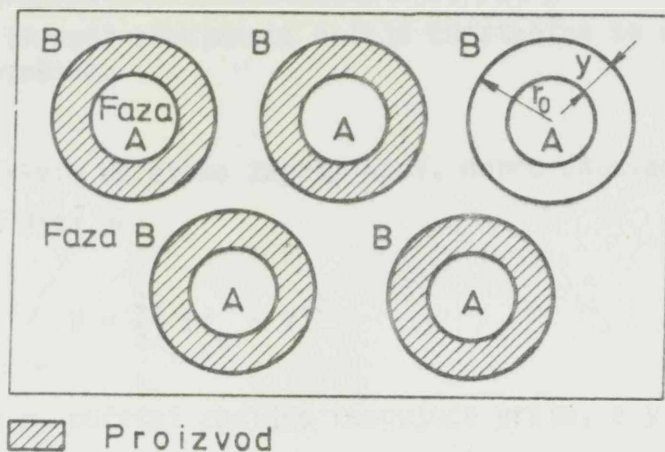
$$y^2 = 2kDt + c \quad /2/$$

U graničnim uslovima kada je $y = 0$, $t = 0$

$$y^2 = 2kDt = k_p t \quad /3/$$

gde je $k_p = 2kD$ i predstavlja konstantu brzine reakcije koja se odvija prema zakonitostima parabole.

W.Jander je 1927. godine primenio paraboličnu zakonitost pri izučavanju brzine reakcije sprasene materije na ravnoj površini (119). Šema koja je poslužila W.Janderu za izvodjenje kinetičkog modela ove reakcije prikazana je na slici 8.



Faza A je potpuno i neprekidno prekrivena fazom B.

Slika 8. Janderov model reakcije u čvrstom stanju

W. Janderov kinetički model je zasnovan na sledećim pretpostavkama:

- 1) reakcija se posmatra kao aditivna;
- 2) nukleacija, koja je praćena površinskom difuzijom, javlja se na temperaturama ispod onih koje su potrebne da bi se odigrala zapreminska difuzija, tako da se koherentni reakcioni sloj stvara tek pri pojavi zapreminske difuzije;
- 3) hemijska reakcija na granici faza je brža od procesa prenosa materije, prema tome ukupna brzina reakcije kontrolisana je zapremskom difuzijom; LEVENSPIL ??
- 4) površina komponente na kojoj se odigrava reakcija potpuno je i kontinualno pokrivena česticama druge komponente, kao da su prve čestice zaronjene u smešu drugih. Ova pretpostavka je realna kada je odnos prečnika čestica r_B/r_A veliki, a udeo komponente B je u znatnom višku u odnosu na komponentu A (120);
- 5) zapreminska difuzija odvija se samo u jednom smeru;
- 6) proizvod reakcije se ne meša sa reaktantima;
- 7) čestice koje reaguju su oblika lopte i jednakih su radijusa;
- 8) ekvivalentne zapremine produkata i reaktanata su iste;
- 9) rast debljine sloja proizvoda prati parabolični zakon izražen jednačinom /3/;

- 10) koeficijent difuzije migrirajuće vrste nije funkcija vremena;
- 11) aktivnost reaktanata ostaje konstantna sa obe strane reakcione medjupovršine.

Pri ovakvim uslovima zapremina V , neproreagovanog dela reaktanata u vremenu t data je:

$$V = \frac{4\pi}{3} (r_0 - y)^3 \quad /4/$$

gde je r_0 početni radijus reagujuće vrste, a y je debljina nastalog sloja proizvoda.

Zapremina neproreagovanog materijala u vremenu t može da se izračuna i na taj način kada se posmatra deo materije koja je reagovala, neka to bude α

$$V = \frac{4\pi}{3} r_0^3 (1 - \alpha) \quad /5/$$

Izjednačavanjem jednačina /4/ i /5/ dobija se:

$$y = r_0 |1 - (1 - \alpha)^{1/3}| \quad /6/$$

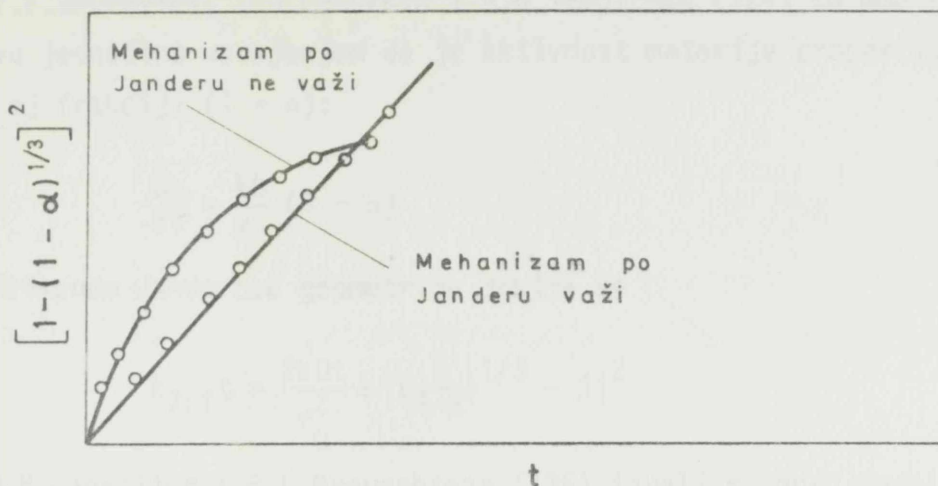
Kombinovanjem jednačina /3/ i /6/ i njihovim preuredjenjem dobija se

$$k_J t = \frac{2kDt}{r_0^2} = |1 - (1 - \alpha)^{1/3}|^2 \quad /7/$$

Jednačina /7/ poznata je kao Janderova jednačina i ona određuje količinu proreagovane materije u vremenu t , a k_J predstavlja konstantu brzine reakcije.

Da li se neka reakcija odvija prema Janderovom mehanizmu ili ne proverava se sprežanjem izraza $|1 - (1 - \alpha)^{1/3}|^2$ sa vremenom t . U slučaju da se reakcija pokorava Janderovom mehanizmu dobija se prava linija čiji nagib određuje Janderovu konstantu brzine reakcije - slika 9.

Prema Janderovom modelu konstanta brzine reakcije proporcionalna je koeficijentu difuzije, a obrnuto je proporcionalna kvadratu radijusa čestica na početku reakcije.



Slika 9. Analiza Janderovog mehanizma

Mnoge reakcije u čvrstom stanju se ne odvijaju prema Jander-ovom mehanizmu. Osnovni razlog znatnijeg odstupanja realnih reakcija od Jander-ovog mehanizma je zavisnost koeficijenta difuzije, to jest debljine sloja proizvoda od vremena. Prema G.V.Tamannovoj teoriji iz 1922. godine (116, 121) koja istovremeno predstavlja i prvu teoriju o reakcijama u čvrstom stanju, brzina promene debljine sloja produkata je obrnuto proporcionalna vremenu

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{yt} \quad /8/$$

Razdvajanjem promenljivih i integracijom u graničnim uslovima kada je $y=0$, a t je jednako vremenskoj jedinici dobija se

$$y^2 = 2k\ln t \quad /9/$$

V.Kröger i G.Ziegler (122, 123) usvojili su prvih osam tačaka izloženih u Janderovoj teoriji i kombinovali su jednačine /6/ i /9/ i njihovim preuređivanjem su dobili jednačinu

$$k_{KZ} \ln t = \frac{2k\ln t}{r_0^2} = |1 - (1 - \alpha)^{1/3}|^2 \quad /10/$$

danas poznatu kao Kröger-Zieglerova jednačina.

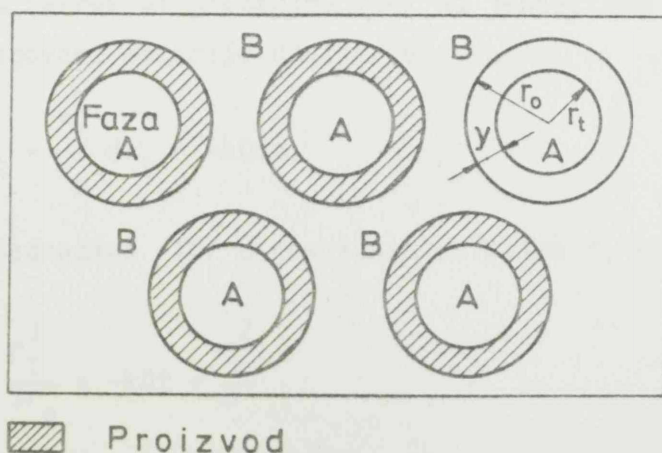
V.F.Zhuravlev, I.G.Lesokhin i R.G.Templ'man (124) su modifikovali Jandero-
vu jednačinu usvajanjem da je aktivnost materije proporcionalna neizreagova-
noj frakciji $(1 - \alpha)$:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{kD}{y} (1 - \alpha) \quad /11/$$

Primenom Janderove geometrije dobija se

$$k_{ZLT}t = \frac{2kDt}{r_0^2} = \left| \left(\frac{1}{1-\alpha} \right)^{1/3} - 1 \right|^2 \quad /12/$$

A.M.Ginstling i B.L.Brounshtein (125) izveli su novi model za reakcije u
čvrstom stanju, na osnovu Janderovih pretpostavki, s tim da su odbacili
paraboličnu zakonitost, jer ovakav mehanizam zahteva konstantnu površinu
reagujućih čestica, a ovaj zahtev očigledno nije ispunjen jer površina sfe-
ričnih čestica tokom reakcije opada. Pri izvodjenju jednačine ovi autori su
koristili R.M.Barrer-ovu (126) jednačinu koja opisuje prenošenje toplote
kroz sferičnu ljusku pri stacionarnim uslovima. Slika 10 prikazuje Ginstling-
Brounshtein-ov model reakcije u čvrstoj fazi, gde r_0 predstavlja početni i
krajnji radijus reaktanata, a r_t radijus sfere neizreagovane materije u vre-
menu t .



Faza A je potpuno i neprekidno prekrivena fazom B

Slika 10. Ginstling-Brounshtein-ov model reakcije u čvrstom stanju

Zapremina neproreagovane materije V u vremenu t data je

$$V = \frac{4\pi r_t^3}{3} \quad /13/$$

Brzina promene ove zapremine analogno R.M.Barrer-ovoj jednačini se menja kao toplotni fluks koji difunduje kroz sferičnu ljusku poluprečnika ($r_0 - r_t$) u uslovima stacionarnog stanja

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{4\pi kDr_0 r_t}{r_0 - r_t} \quad /14/$$

gde D predstavlja koeficijent difuzije migrirajuće vrste. Ako α označuje proreagovani udeo, zapremina neproreagovanog udela data je jednačinom

$$V = \frac{4\pi r_0^3}{3} (1 - \alpha) \quad /15/$$

Veza izmedju r_0 i r_t može da se dobije izjednačavanjem jednačina /13/ i /15/

$$r_t = r_0 (1 - \alpha)^{1/3} \quad /16/$$

Da bi se odredila brzina kojom se zapremina neproreagovane materije troši treba diferencirati jednačinu /13/

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi r_t^2 \frac{dr_t}{dt} \quad /17/$$

Izjednačavanjem Barrerove jednačine /14/ sa jednačinom koja određuje količinu neproreagovane materije dobija se

$$r_t^2 dr_t - \frac{r_t^3}{r_0} dr_t = -kDdt \quad /18/$$

Integrisanjem jednačine /18/ u graničnim uslovima $r_t = r_0$ i $t = 0$ dobija se

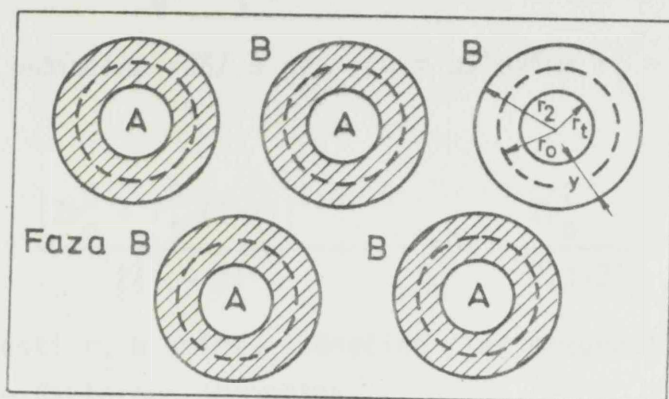
$$\frac{r_t^2}{2} - \frac{r_t^3}{3r_0} = -kDt + \frac{r_0^2}{6} \quad /19/$$

Uvrštavanjem jednačine /16/ u jednačinu /19/ dobija se takozvani Ginstling-Brounshteinova jednačina:

$$k_{GB} t = \frac{2kDt}{r_0^2} = 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} \quad /20/$$

R.E.Carter (127) je poboljšao Ginstling-Brounshteinovu jednačinu uzimajući u obzir nejednakost zapremine proizvoda i reaktanata, što je izrazio

odnosom ekvimolekularnih zapremina produkata i reaktanata Z. Slika 11 pokazuje R.E.Carterov model reakcije u čvrstom stanju, gde je r_0 početni ra-



 Proizvod

Faza A je potpuno i neprekidno pokrivena fazom B

Slika 11. Carterov model reakcije u čvrstom stanju

dijus zrna, r_t je radijus neproreagovanog dela zrna u vremenu t , a r_2 je radijus sfere nakon reakcije i obuhvata kako proreagovanu tako i ne proreagovanu materiju u posmatranom vremenu.

Ukupna zapremina sferičnog zrna jednaka je zapremini proreagovane materije i zapremini neproreagovane materije

$$\frac{4}{3} \pi r_2^3 = \frac{4}{3} \pi (r_0^3 - r_t^3) Z + \frac{4}{3} \pi r_t^3 \quad /21/$$

odavde

$$r_2^3 = Zr_0^3 + r_t^3 (1 - Z) \quad /22/$$

Izjednačavanjem Barrerove jednačine sa jednačinom /17/ koja određuje brzinu kojom se zapremina neproreagovane materije troši dobija se

$$\frac{dV}{dt} = 4 \pi r_t^2 \frac{dr_t}{dt} = - \frac{4\pi kDr_t r_2}{r_2 - r_t} \quad /23/$$

odnosno

$$r_t dr_t - \frac{r_t^2}{r_2} dr_t = -kDdt \quad /24/$$

Uvrštavanjem vrednosti za r_2 iz jednačine /22/ u jednačinu /24/ dobija se

$$r_t dr_t - \frac{r_t^2 dr_t}{|Zr_0^3 + r_t^3(1-Z)|^{1/3}} = -kDdt \quad /25/$$

Integracijom jednačine /25/ u graničnim uslovima $r_t = r_0$ kada je $t = 0$ dobija se

$$\frac{r_t^2}{2} - \frac{|Zr_0^3 + r_t^3(1-Z)|^{2/3}}{2|1-Z|} = -kDt - \frac{Zr_0^2}{2|1-Z|} \quad /26/$$

Zamenom vrednosti r_t u smislu jednačine /16/ preuredjivanjem jednačine /26/ dobija se Carterova jednačina

$$k_C t = \frac{2kDt}{r_0^2} = \frac{Z-(Z-1)(1-\alpha)^{2/3} - |1+(Z-1)\alpha|^{2/3}}{Z-1} \quad /27/$$

Iako Carterov model predstavlja poboljšanje Ginstling-Bronshteinove jednačine njegova relacija /27/ se teško primenjuje, zbog nedostatka odgovarajućih podataka o gustinama na visokim temperaturama, za izračunavanje vrednosti Z (26).

F.A.Giess (128) je dokazao da Carterov model doprinosi znatnijem poboljšanju Ginstling-Bronshteinovog modela samo ako je odnos ekvimolekularnih zapremina produkata i reaktanata veći od dva.

U toku formiranja proizvoda mogu da nastanu različite greške. Greške mogu nastati u nestabilnim čvrstim rastvorima, obrazujući izdužene i deformisane rešetke, praznine atomskih dimenzija, ili kristalite koloidnih dimenzija odnosno amorfne grupacije. Pri tome njihov broj može da bude veći od broja koji odgovara termodinamičkim uslovima ravnoteže (129).

Unatoč nestabilnosti ovih grešaka one mogu egzistirati u toku dužeg vremena. Analogno Tamann-ovoj teoriji brzina otklanjanja grešaka možda je obrnuto proporcionalna vremenu. S.F.Hulbert (26) koristeći Carterov model uz usvajanje da je koeficijent difuzije obrnuto proporcionalan vremenu, dobio je sledeću jednačinu

$$k_H \ln t = \frac{2k \ln t}{r_0^2} = \frac{Z-(Z-1)(1-\alpha)^{2/3} - |1+(Z-1)\alpha|^{2/3}}{Z-1} \quad /28/$$

Ako u reaktantima ima relativno malo grešaka, a reakcija se izvodi na visokoj temperaturi, tada će verovatno važiti Carterova jednačina ili neka druga jednačina koja je izvedena uz pretpostavku da se koeficijent difuzije tokom vremena ne menja. U obrnutom slučaju tj. kada su reaktanti bogati kristalografskim greškama oni su aktivni i ako se reakcija izvodi na nižim temperaturama, koeficijent difuzije eksponencijalno opada u toku vremena te u ovakvim slučajevima reakciju bolje opisuje jednačina /28/ ili neka druga jednačina koja je izvedena na osnovu Tamannove teorije (26).

H.Dünwald i C.Wagner (130) izveli su jednačinu za reakcije u čvrstom stanju na bazi drugog Fickovog zakona za čestice sfernog oblika uz pretpostavku da se difuzija odvija u oba smera. Njihova jednačina ima sledeći oblik

$$k_{DW}t = \frac{\pi^2 Dt}{r_0^2} = \ln \frac{6}{\pi^2(1-\alpha)} \quad /29/$$

B.Serin i R.T.Elickson (131) izrazili su Dünwald-Wagnerovu jednačinu u smislu frakcionog odigravanja procesa, kako za čestice sfernog i cilindričnog oblika:

$$1-\alpha = \frac{6}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 Dt/r^2) \quad /30/$$

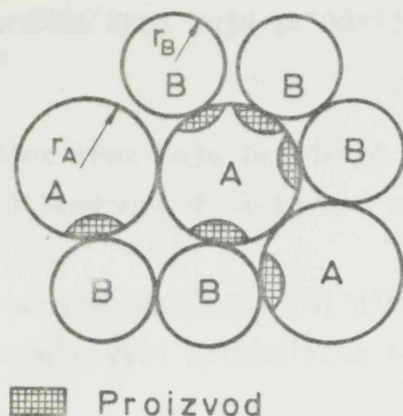
tako i za čestice pločastih oblika

$$1-\alpha = \frac{8}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 Dt/l^2) \quad /31/$$

gde r označava prečnik sfere, l dužinu pločastog zrna a $n = 1, 2, 3, \dots$

I ako su gore navedeni modeli ograničeni na sferične čestice jednakih radijusa oni uspešno opisuju mnogo realnih reakcija u čvrstoj fazi (131,132).

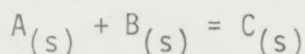
Ukoliko reakcija započinje na mestima dodira i ako se difuzija odvija kroz ova mesta, Janderova pretpostavka o potpunoj i neprekidnoj pokrivenosti jedne komponente česticama druge komponente očigledno ne važi. Uzimajući u obzir broj kontaktnih mesta W.Komatsu (165) je uveo u Janderovu jednačinu nove veličine kao što su odnos količine reaktanata, odnos radijusa čestica i način pakovanja reaktanata kao što je prikazano na slici 12.



Slika 12. Kamatsu-ov model za reakcije u čvrstom stanju

W.Kamatsu i T.Uememura (75) koristeći gore nabrojane veličine i princip protivstrujne difuzije jonskih vrsta, analogno H.Schmalzridu izveli su nove jednačine za reakcije u čvrstom stanju. Pošto izvodjenja ovih jednačina nisu toliko komplikovana koliko dugačka u daljem izlaganju se daju gotove jednačine uz odgovarajuće objašnjenje.

Pri izvodjenju ovih jednačina za praćenje reakcija tipa



usvojene su sledeće pretpostavke:

- 1) reakcija se odigrava protivstrujnom difuzijom komponenata A i B kroz sloj proizvoda
- 2) brzina povećanja debljine sloja podleže zakonitostima parabole
- 3) zapremina sistema pre i posle reakcije ostaje ista
- 4) molska frakcija komponente B uvek je manja od molske frakcije A. Zbog toga konverziju treba pratiti preko komponente B.

Kinetičke jednačine izvedene su za slučaj da je I) $r_B \gg r_A$ i II) $r_B = r_A$

I slučaj kada je $r_B \gg r_A$

Kada se radijusi reaktanata međusobno jako razlikuju pri izvodjenju kinetičkih jednačina mogu se dati dva zasebna modela.

Model (a)

Granična površina kroz koju se odvija difuzija ne menja se u toku vremena

Kada se granična površina kroz koju se odvija difuzija ne menja u toku vremena, W. Kamatsu i T. Uememura diskutovali su tri mogućnosti:

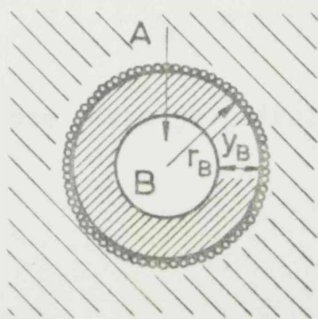
- 1) Kada komponenta sa manjim česticama (A) difundira u komponentu (B) slično Janderovom modelu važi parabolična zakonitost

$$y^2 = 2k_A D_A t = 2k_A' t \quad /32/$$

Šema ove reakcije prikazana je na slici 13. Za ovakve reakcije važi Janderova jednačina

$$|1 - (1 - \alpha)^{1/3}|^2 = \frac{2k_A'}{r_B^2} t = k_{J(A)} t \quad /33/$$

Indeks (A) pored Janderove konstante označava da brzinu reakcije kontroliše difuzija komponente A pri uslovima $r_B \gg r_A$, to jest $A \xrightarrow{\text{dif.}} B$.

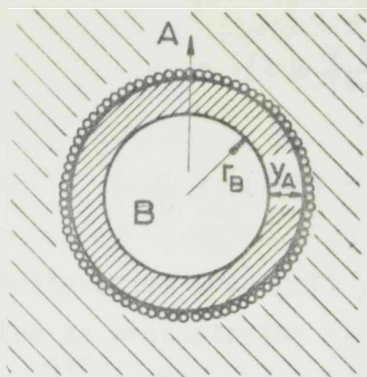


Slika 13. Model prikazuje reakciju po mehanizmu difuzije kada je $r_B \gg r_A$ i $A \xrightarrow{\text{dif.}} B$, Janderov model.

- 2) Kada komponenta sa manjim česticama (A) miruje a komponenta (B) difunduje, takodje se uzima da važi parabolična zakonitost

$$y^2 = 2k_B D_B t = 2k_B' t \quad /34/$$

Šema ove reakcije prikazana je na slici 14.



Slika 14. Model prikazuje reakciju po mehanizmu jednosmerne difuzije kada je

$$r_B \gg r_A \text{ i } B \xrightarrow{\text{dif.}} A, \\ \text{anti-Janderov model}$$

Za ovakvu reakciju važi anti-Janderova jednačina

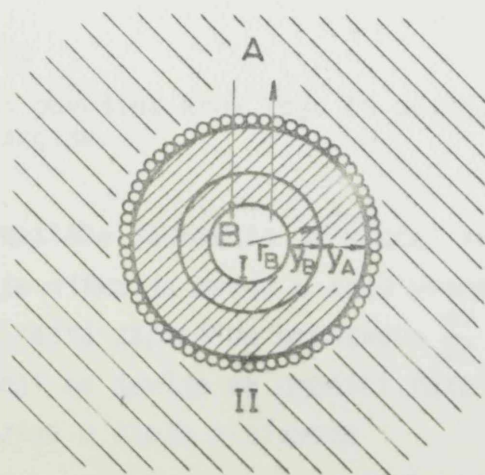
$$|(1+\alpha)^{1/3} - 1|^2 = \frac{2k'_B}{r_B^2} t = k_{aJ(B)} t \quad /35/$$

Indeks aJ pored konstante označuje da se radi o anti-Janderovom mehanizmu kada je $r_B \gg r_A$ i $B \xrightarrow{\text{dif.}} A$.

3) Treća mogućnost je protustrujna difuzija komponenta A i B kroz fazu produkata. Parabolična zakonitost važi i u ovom slučaju

$$(y_A + y_B)^2 = 2(k_A D_A + k_B D_B) t = 2(k'_A + k'_B) t \quad /36/$$

Šema ove reakcije prikazana je na slici 15.



Slika 15. Model prikazuje reakciju po mehanizmu protustrujne difuzije kada je $r_B \gg r_A$

Analogno ranije izvedenim modelima, vrednosti debljine sloja su

$$y_A = \left| \left(1 + \frac{\gamma \alpha}{1+\gamma} \right)^{1/3} - 1 \right| r_B \quad /37/$$

$$y_B = \left| \left(1 - \left(1 - \frac{\alpha}{1+\gamma} \right)^{1/3} \right) r_B \right| \quad /38/$$

Uvrštavanjem vrednosti y_A /37/ i y_B /38/ u jednačinu /36/ dobija se jednačina za protustrujnu difuziju kroz fazu proizvoda kada je $r_B \gg r_A$ i

A $\xleftarrow{\text{dif.}}$ B.

$$\begin{aligned} & \left| \left(1 + \frac{\alpha \gamma}{1+\gamma} \right)^{1/3} - \left(1 - \frac{\alpha}{1+\gamma} \right)^{1/3} \right|^2 = \\ & = \frac{2(k'_A + k'_B)}{r_B^2} t = k_{A+B} t \quad /39/ \end{aligned}$$

Indeks A+B pored konstante reakcije označuje protustrujnu difuziju pri konstantnoj površini, α stepen konverzije, a parametar γ predstavlja odnos zapremine produkta formiranog spolja i iznutra na čestici B.

Jednačina /39/ u principu važi i za jednosmernu difuziju. Kada je $\gamma = 0$ i y_A je jednako nuli to jest samo komponenta A difunduje, a tada se jednačina /39/ svodi na Janderovu jednačinu /33/. Kada je $\gamma = \infty$, y_B postaje nula što znači da samo komponenta B difunduje i u ovom slučaju se jednačina /39/ pretvara u anti-Janderovu jednačinu /35/.

Model (b)

Granična površina kroz koju se odvija difuzija menja se u toku reakcije

Pri izvodjenju kinetičke jednačine za slučaj kada se granična površina kroz koju se odvija difuzija menja u toku vremena u osnovnu jednačinu koja opisuje brzinu rasta zapremine proizvoda $\frac{dV}{dt}$ uvode se nove veličine, otpor reakcije W_R koji se javlja na granici faza i otpor difuzije W_D koji se javlja tokom difuzije u sloju proizvoda

$$\frac{dV}{dt} = k \cdot \frac{C_{Ii} - C_{IIi}}{W_R + W_D} \quad /40/$$

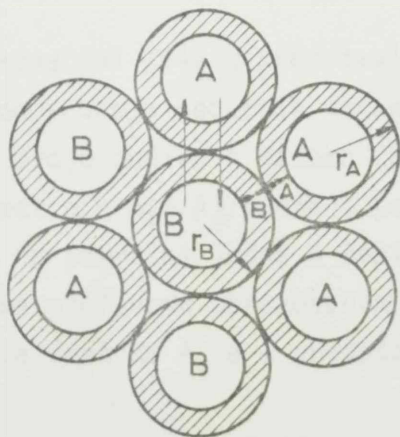
U jednačini /40/ k' predstavlja koeficijent proporcionalnosti a C_{Ii} i C_{IIi} su koncentracije komponente i na granicama faza I i II. Pošto se posmatra reakcija koja se odvija na bazi protustrujne difuzije, brzinu rasta zapremine treba posmatrati kao zbir brzine rasta zapremine komponentata. Slika 15 također odgovara za interpretaciju ove reakcije. Krajnja formula za reakcije koje se odvijaju na bazi protivstrujne difuzije kada je $r_B \gg r_A$ pri čemu se granična površina menja $A \xrightarrow{\text{dif}} B$ data je jednačinom

$$\frac{2k'}{(1+\gamma)r_B^2} t = \frac{1+\gamma}{\gamma} - \left(1 - \frac{\alpha}{1+\gamma}\right)^{2/3} - \frac{1}{\gamma} \left(1 + \frac{\gamma\alpha}{1+\gamma}\right)^{2/3} \quad /41/$$

Konstanta brzine reakcije $k_{A,B}$ pri datim uslovima data je $k_{A,B} = \frac{2k'}{(1+\gamma)r_B^2}$ gde γ ima isto značenje kao i u jednačinama /37/, /38/ i /39/, a indeks A.B označava da se reakcija odvija po protivstrujnom mehanizmu pri čemu se menja granična površina na kojoj se odvija reakcija.

II slučaj kada je $r_A \approx r_B$

Na slici 16 prikazan je model reakcije sferičnih čestica na bazi protivstrujne difuzije kada su radijusi sfere jednaki $r_B = r_A$.



Slika 16. Model prikazuje reakciju po mehanizmu protivstrujne difuzije kada su radijusi čestica jednaki, $r_A = r_B$

U ovakvom sistemu broj dodirnih tačaka oko jedne centralne čestice B, sa susednim česticama A daje se matematičkim izrazom

$$n(A/B) = n_B \frac{N_A}{N_A + N_B} = n_B \left(\frac{ax}{1 + ax} \right) \quad /42/$$

gde N_A i N_B označavaju ukupan broj čestica A i B sistema, a n_B ukupan broj čestica A i B koji okružuju centralnu česticu B, x je odnos mase komponente

A i B, W_A/W_B što je jednak odnosu $N_A r_A^3 \rho_A / N_B r_B^3 \rho_B$, gde ρ_A i ρ_B predstavljaju gustine komponenata A i B, dok a predstavlja odnos $r_B^3 \rho_B / r_A^3 \rho_A$. Broj dodirnih tačaka oko jedne centralne čestice A okružene česticama B dat je jednačinom

$$n(B/A) = n_A \frac{N_B}{N_A + N_B} = n_A \left(\frac{1}{1 + ax} \right) \quad /43/$$

gde n_A predstavlja ukupan broj čestica A i B oko jedne centralne čestice A.

Krajnja jednačina za reakciju koja se odvija po mehanizmu protustrujne difuzije kada su radijusi čestice približno jednaki, glasi:

$$\left| (1+q) - \left(q^3 - \frac{\delta p \alpha}{1+\delta} \right)^{1/3} - \left(1 - \frac{\alpha}{1+\delta} \right)^{1/3} \right|^2 = k_{A=B} t \quad /44/$$

Konstanta brzine reakcije $k_{A=B}$ jednaka je

$$k_{A=B} = \frac{2k_i}{r_B^2} |n(B/A) + n(A/B)| t$$

gde indeks $A=B$ označava da se reakcija odvija po protustrujnom mehanizmu kada su radijusi čestica približno jednaki.

U jednačini /44/ q predstavlja odnos radijusa čestica tojest $q = r_A/r_B$; p odnos broja dodirnih tačaka centralne čestice A zaokružene sa česticama B i broja dodirnih tačaka centralne čestice B zaokružene sa česticama A tojest $p = n(B/A)/n(A/B)$; parametar δ definiše odnos proizvoda obrazovnog na površini jedne A čestice vanjskom difuzijom materije sa čestice B, prema proizvodu obrazovanom na jednoj čestici B vanjskom difuzijom materije sa čestice A, a α predstavlja stepen konverzije.

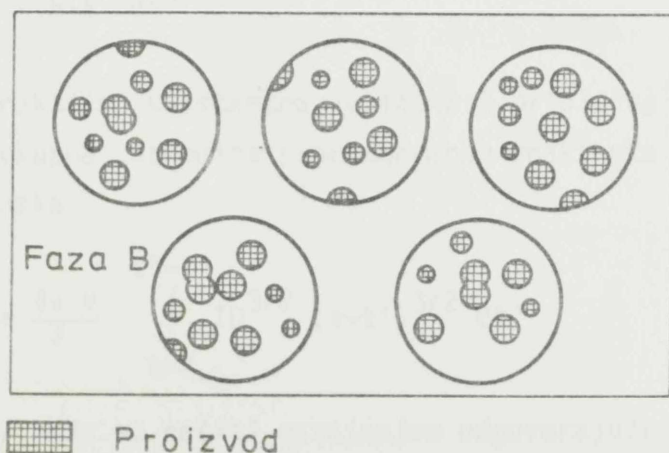
Učinjeni su i pokušaji za uvođenje uticaja raspodele čestica u slučaju interakcija polidisperznih sistema, međjutim ovakvi modeli ne samo što zahtevaju još složeniju matematičku interpretaciju već sadrže i parametre koji se eksperimentalno vrlo teško određuju. Ovakve modele su dali S.Miyagi (133) na bazi Janderove jednačine, H.Sasaki (134) na bazi Carterove i K.J.Gallagher (135) na bazi Dünwald-Wagnerove jednačine. P.C.Kapur u svom radu (76) referiše o funkciji koja uspešno opisuje uticaj raspodela zrna na veći broj reakcija koje se odvijaju po različitim mehanizmima, na primer po Janderu, Zhuravlev-Lesokhin-Templ'manu, Ginstling-Brounshteinu,

Carteru, Dünwald-Wagneru pa čak i jednačine gde se koeficijent difuzije menja u toku vremena, na primer Kröger-Zieglerovu jednačinu.

2.5.3.2. Modeli koji se zasnivaju na teoriji kristalizacije

Ovi modeli se zasnivaju na ujezgravanju, tojest nukleaciji proizvoda u aktivnim centrima i brzini rasta ujedrenih kristala. Prema A.F.E.Welch-u (136) ovakav mehanizam je uvek moguć ukoliko je faza produkata delimično rastvorljiva u jednom od reaktanata. Na bazi ovih procesa izvedene su različite jednačine M.Avrami (137, 138, 139), B.V.Erofe'ev (140), P.V.M.Jacobs i F.C.Tompkins (141), M.E.Fine (142), J.W.Christian (143, 144).

U ovom poglavlju prikazan je Christian-ov model ujezgravanja pri reakcijama čvrsto-čvrsto. Razmatra se reakcija aditivnog tipa između reaktanata A i B, gde faza proizvoda raste iz neuredjeno raspoređenih jezgara faze A. Šematski prikaz ovog modela dat je na slici 17.



Faza A je u potpunosti i neprekidno prekrivena fazom B.

Slika 17. Model ujezgravanja

Kada je u vremenu t neporeagovana zapremina faze A, V^a , u vremenskom intervalu t' i $t' + dt'$ nastaju nova jezgra kristalizacije, čiji je broj definisan proizvodom $IV^\infty dt'$, gde I predstavlja brzinu nukleacije, a V^∞ je konstanta čija je broičana vrednost približno jednaka početnoj zapremini reaktanata.

U realnim sistemima brzina rasta faze proizvoda je anizotropna, međutim u teorijskim razmatranjima radi olakšavanja interpretacije rast kristala se smatra izotropnim te regioni proizvoda imaju sferičan oblik.

Ukoliko je rast jezgra kontrolisan difuzijom važi parabolična zakonitost, to jest brzina rasta kristala u svim pravcima biće proporcionalna $(Dt)^{1/2}$. U vremenu $t = t'$ deo zapremine proreagovane komponente A pri obrazovanju regionalnih faza produkata je naznačen slovom R, ako je $t > t'$ veličina ove zapremine data je jednačinom

$$R = \frac{4\pi D^{3/2}}{3} (t-t')^{3/2} \quad /45/$$

U celom sistemu broj novih oblasti proizvoda u intervalu vremena t' i $t'+dt'$ je $IV^{\infty}dt'$. Na početku nukleacije proreagovani deo komponente A $V^C \ll V^{\infty}$. Usvaja se da su jezgra toliko rasuta da ne može doći do međusobnog stapanja.

Pri ovakvim uslovima zapremina proreagovanog dela komponente A u vremenu t rezultira iz oblasti ujedrenih u vremenu t' i $t'+dt'$

$$dV^C = RIV^{\infty} dt' \quad /46/$$

Pošto je V^{∞} praktično konstantna veličina i približno je jednaka početnoj zapremini V , ukupna zapremina proreagovanog reaktanta A u vremenu t približno je jednaka

$$V^C = \frac{4\pi V}{3} \int_{t'=0}^{t'=t} ID^{3/2} (t-t')^{3/2} dt' \quad /47/$$

Jednačina /47/ može se rešiti usvajanjem odgovarajuće vrednosti za I u toku vremena. Najjednostavnije je rešenje integrala /47/ kada I ima konstantnu vrednost

$$V^C = \frac{8\pi V}{15} ID^{3/2} t^{5/2} \quad /48/$$

Ako je izreagovana frakcija u vremenu t naznačena sa α tada je ona jednaka

$$\alpha = \frac{V^C}{V} = \frac{8\pi}{15} ID^{3/2} t^{5/2} \quad /49/$$

U jednom egzaktnijem prikazu treba uzeti u obzir međusobno stapanje regionalnih faza proizvoda. U slučaju stapanja dve oblasti stvoriće se za-

jednička nova faza i ona se dalje ne razvija, dok nespojeni kristali i dalje rastu. U toku vremena (dt') kada su nove prelazne oblasti ($IV^\infty dt'$) ujedrene pretpostavlja se da u proreagovanom delu sistema nastaju nova jezgra ($IV^C dt'$) i ako ranije u ovom delu sistema nije bilo reakcije. M. Avrami (137) ova jezgra je nazvao "fantomskim" jezgrima i preko njih je definisao "proširenu" zapreminu proreagovanog dela reaktanta (V_e^C)

$$dV_e^C = RI (V^\infty + V)^C dt' \quad /50/$$

tojest,

$$V_e^C = \frac{4\pi V}{3} \int_{t'=0}^{t'=t} ID^{3/2} (t-t')^{3/2} dt' \quad /51/$$

"Proširena" zapremina razlikuje se od stvarno izreagovane zapremine reaktanta. Ovde su prisutni "fantomski" regioni, ujedreni u upravo proreagovanoj materiji i oni obuhvataju sve oblasti i povećavaju se nezavisno jedni od drugih. "Proširena" zapremina izreagovane materije zavisi isključivo od zakonitosti kinetike i treba je odvojeno posmatrati od geometrije sistema, tojest od medjusobnog stapanja jezgra. Posmatra se ma koja neuredjena oblast u kojoj ostaje $(1-V^C/V)$ neproreagovane materije u vremenu t . U toku vremena dt , "proširena" zapremina izreagovanog reaktanta će porasti za dV_e^C a stvarna zapremina za dV^C te se veza izmedju V^C i V_e^C može napisati

$$dV^C = (1 - \frac{V^C}{V}) dV_e^C \quad /52/$$

tojest,

$$V_e^C = -V \ln (1 - \frac{V^C}{V}) \quad /53/$$

Izjednačavanjem jednačine /51/ sa jednačinom /53/ dobija se

$$-V \ln (1 - \frac{V^C}{V}) = \frac{4\pi V}{3} \int_{t'=0}^{t'=t} ID^{3/2} (t-t')^{3/2} dt' \quad /54/$$

$$-\ln (1-\alpha) = \frac{4\pi}{3} \int_{t'=0}^{t'=t} ID^{3/2} (t-t')^{3/2} dt' \quad /55/$$

Ako je brzina ujedravanja u jedinici zapremine I konstantna, dobija se

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{8\pi}{15} ID^{3/2} t^{5/2} \quad /56/$$

to jest,

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = kt^{5/2} \quad /57/$$

Prethodna izvodjenja su zasnovana na neuredjenoj nukleaciji. Teorija dopušta mogućnost da se nukleacija vrši isključivo na jednoj strani komponente A, međutim ujedreni kristali treba da su haotično raspoređeni.

Zapreminska brzina ujedravanja I obično nije stalna veličina što znači da se ona menja u toku odigravanja procesa. Smatra se da na početku ima određeni broj centara koji su skloni nukleaciji N_0 . Broj ovih centara se menja prema zakonitostima reakcije prvog reda

$$N_t = N_0 \exp(-ft) \quad /58/$$

gde f predstavlja konstantu učestalosti nukleacije. Odavde sledi da je zapreminska brzina ujedravanja jednaka

$$I = fN_t = fN_0 \exp(-ft) \quad /59/$$

Granični slučajevi ove jednačine su kada vrednosti ft imaju veoma male, odnosno veoma velike vrednosti.

Kada su vrednosti ft veoma male tada je I praktično konstantna veličina. Ako se izraz \exp^{-ft} razvija dobija se beskrajn red

$$I = fN_0 \left| 1 - ft + \frac{f^2 t^2}{2} - \frac{f^3 t^3}{6} + \dots \right| \quad /60/$$

Ako je $ft \ll 1$ dobija se da je

$$I = fN_0 \quad /61/$$

Uvrštavanjem $I = fN_0$ u jednačinu /56/ dobija se nakon integracije i preuredjivanja

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{8\pi}{15} fN_0 D^{3/2} t^{5/2} \quad /62/$$

Kada su vrednosti ft veoma velike onda se nukleacija dešava tako brzo da je vreme ujedravanja zanemarljivo malo, tojest, broj N_t veoma brzo postaje nula, a to znači da su svi nukleacioni centri nestali.

Zapremina jednog regiona u proreagovanoj komponenti A data je

$$R = \frac{4\pi}{3} D^{3/2} t^{3/2} \quad /63/$$

"Proširena zapremina" proreagovanog reaktanta V_e^C je jednaka umnošku prisutnih jezgara N_0 i zapremine pojedinačnih jezgara

$$V_e^C = RN_0 = N_0 \frac{4\pi}{3} D^{3/2} t^{3/2} \quad /64/$$

Na osnovu veze koja postoji izmedju V_e^C i V^C dobija se

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = N_0 \frac{4\pi}{3} D^{3/2} t^{3/2} \quad /65/$$

tojest,

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = kt^{3/2} \quad /66/$$

Ako je reaktant A oblika tanke ploče može da se desi da je prosečna dimenzija proizvoda deblja od sloja reaktanta. Iz tih razloga u ovom smeru će prestati rast kristala pa se govori o dvodimenzionalnom rastu. Umesto jednačine /45/ zapremina proizvoda daje se jednačinom

$$R = \pi hD (t-t') \quad /67/$$

gde h predstavlja debljinu sloja.

Jednačina brzine dvodimenzionalnog rasta kada je brzina ujezgravanja konstantna jednaka je

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{\pi hID}{2} t^2 \quad /68/$$

tojest,

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = kt^2 \quad /69/$$

U slučaju kada su sva jezgra prisutna na početku reakcije jednačina brzine dvodimenzionalnog rasta kristala glasi

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \pi hNoDt \quad /70/$$

tojest,

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = kt \quad /71/$$

Ako je reaktant A oblika tankih štapića radijusa r rast će postati jedno-dimenzionalan. Zapremina pojedinih regiona proizvoda data je kao

$$R = \pi r^2 D^{1/2} (t-t')^{1/2} \quad /72/$$

Supstitucijom jednačine /72/ u jednačinu koja određuje "proširenu zapreminu" rezultira sledeća jednačina rasta kristala kada je brzina nukleacije I konstantna veličina

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{2\pi r^2}{3} ID^{1/2} t^{3/2} \quad /73/$$

tojest,

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = kt^{3/2} \quad /74/$$

Jednačina u slučaju jednodimenzionalnog rasta kada su jedra veća na početku reakcije, glasi

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = No \pi r^2 D^{1/2} t^{1/2} \quad /75/$$

tojest,

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = kt^{1/2} \quad /76/$$

Brzina rasta kristala može da bude kontrolisana i granicom faza. Ako se rast kristala ravnomerno razvija u sva tri pravca zapremina izreagovanog reaktanta A za jedan jedini region proizvoda u vremenu $t = t'$, data je jednačinom

$$R = \frac{4\pi}{3} G^3 (t-t')^3 \quad /77/$$

Supstitucijom jednačine /77/ u jednačinu koja definiše "proširenu zapreminu" dobija se sledeća jednačina:

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{4\pi}{3} G^3 \int_{t'=0}^{t'=t} I(t-t')^3 dt' \quad /78/$$

Äko je brzina nukleacije I konstantna, jednačina /78/ može da se reši i dobija oblik:

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{\pi}{3} G^3 I t^4 = k t^4 \quad /79/$$

U slučaju da su sva jezgra prisutna već na početku reakcije "proširena zapremine" reaktanta u vremenu t data je umnoškom prisutnih jezgara N_0 i zapreminom individualnih regiona R

$$V_e^C = R N_0 = \frac{4\pi}{3} N_0 G^3 t^3 \quad /80/$$

Veza izmedju "proširene zapremine" V_e^C i stvarno izreagovane zapremine V^C data je jednačinom /53/ te se može napisati

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{4\pi}{3} N_0 G^3 t^3 = k t^3 \quad /81/$$

U slučaju dvodimenzionalnog rasta kristala individualna zapremina kristala R je definisana

$$R = \pi h G^2 (t-t')^2 \quad /82/$$

gde h predstavlja debljinu prigušene dimenzije.

Pomoću jednačine /82/ i jednačine za "proširenu zapreminu" izreagovana frakcija pri konstantnoj brzini nukleacije I data je

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{\pi}{3} h I G^2 t^3 = k t^3 \quad /83/$$

a u slučaju kad su svi centri nukleacije N_0 već na početku reakcije prisutni

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = N_0 \pi h G^2 t^2 = k t^2 \quad /84/$$

U slučaju jednodimenzionalnog rasta, zapremina individualnih regiona R kada je rast kristala kontrolisan granicom faza glasi:

$$R = \pi r^2 G (t-t') \quad /85/$$

gde je r radijus štapića. Supstitucijom jednačine /85/ u jednačinu koja odredjuje "proširenu zapreminu" rezultira sledeći izraz za proreagovanu frakciju pri konstantnoj brzini nukleacije I,

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \frac{\pi r^2}{2} IGt^2 = kt^2 \quad /86/$$

a pri konstantnom broju nukleusa N_0 u trenutku začetka reakcije

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \pi r^2 N_0 Gt = kt \quad /87/$$

Jednačine rasta jezgra bez obzira da li su kontrolisane difuzijom ili granicom faza imaju opšti oblik

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = kt^m \quad /88/$$

Parametar m zavisi od: mehanizma reakcije, brzine nukleacije i geometrije jezgra. U tabeli 4 dat je opšti pregled vrednosti parametara m u graničnim uslovima (tojest, m može da ima i druge vrednosti).

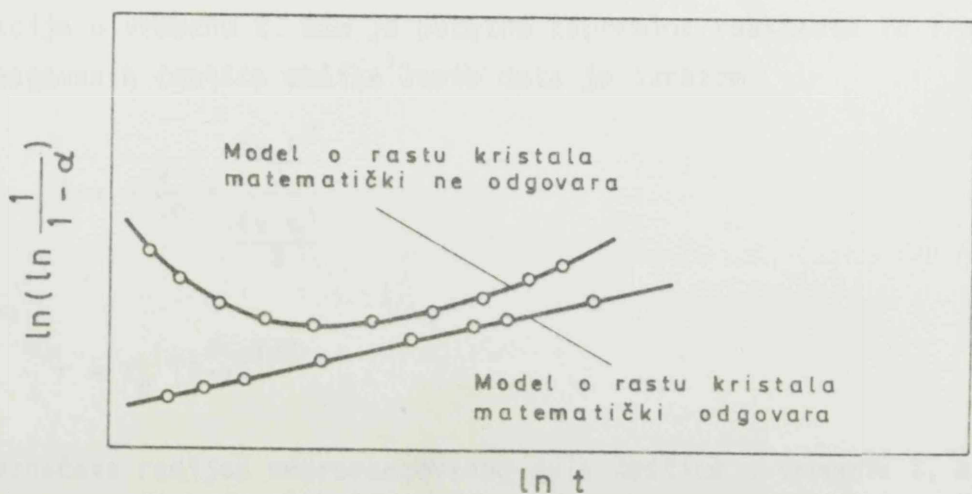
Naravno brzina nukleacije može i da raste u toku vremena. Pored toga pri izvodjenju jednačina diskutovane su samo veoma male i veoma velike vrednosti umnoška učestalosti i vremena ft , te tabela ni izdaleka ne obuhvata sve moguće vrednosti parametara m.

Ako se reakcija u čvrstom stanju može opisati opštom jednačinom /88/ tada zavisnost $\ln |\ln \frac{1}{1-\alpha}|$ prema $\ln t$ treba da da liniju nagiba m i otsečka $\ln k$. Slika 18 predstavlja analizu modela ujezgravanja (145, 146).

TABELA 4.

Granične vrednosti eksponenta m , u jednačinama koje opisuju kinetiku reakcije čvrsto-čvrsto na osnovu modela rasta kristala

Reakcija je kontrolisana	Granicom faza	Difuzijom
Trodimenzionalni rast (lopta)		
A, Stalna brzina nukleacije	4	2,5
B, Nulta brzina nukleacije	3	1,5
C, Opada brzina nukleacije	3-4	1,5-2,5
Dvodimenzionalni rast (ploča)		
A, Stalna brzina nukleacije	3	2
B, Nulta brzina nukleacije	2	1
C, Opada brzina nukleacije	2-3	1-2
Jednodimenzionalni rast (prut)		
A, Stalna brzina nukleacije	2	1,5
B, Nulta brzina nukleacije	1	0,5
C, Opada brzina nukleacije	1-2	0,5-1,5



Slika 18. Shematski prikaz analize modela ujezgravanja

2.5.3.3. Modeli koji se zasnivaju na teoriji graničnih površina

Ako se difuzija reaktanata kroz sloj produkta odvija tako brzo da oni ne mogu da se spajaju u medjufaznoj oblasti uz uspostavljanje ravnoteže, takva reakcija u čvrstom stanju kontrolisana je granicom faza. Prema K.J. Laidleru (147) kada se pojavljuje diskontinuitet u fazi proizvoda reakcija se odigrava na granici faza, a brzina reakcije može da bude kontrolisana čisto kinetičkim parametrima. Brzina reakcije zavisi od površine na granici faza.

Zavisnost izmedju proreagovane frakcije materije i vremena izvedena je pomoću jednostavnih jednačina uz usvajanje: da je brzina reakcije kontrolisana granicom faza; da je brzina reakcije proporcionalna površini neproreagovane frakcije materije; i da je nukleacija trenutni proces tako da je površina svake čestice pokrivena slojem proizvoda. Ovakav model ponekad se naziva kinetički model kontrakcionih zapremina.

Matematički model ovakve reakcije glasi

$$-\frac{dV}{dt} = kS \quad /89/$$

gde V označava zapreminu neproreagovane frakcije, S površinu čestica iste frakcije u vremenu t. Ako je početna zapremina reaktanta V_0 frakcija neproreagovanih čestica oblika lopte data je izrazom

$$1-\alpha = \frac{V}{V_0} = \frac{\frac{4\pi r^3}{3}}{\frac{4\pi r_0^3}{3}} \quad /90/$$

tojest,

$$r = r_0 (1-\alpha)^{1/3} \quad /91/$$

gde r označava radijus neproreagovanog dela čestice u vremenu t, a r_0 radijus čestice pre reakcije. Brzina promene izreagovane frakcije data je jednačinama

$$-\frac{d(1-\alpha)}{dt} = \frac{d(V/V_0)}{dt} = \frac{kS}{V_0} \quad /92/$$

tojest,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k4\pi r^2}{\frac{4\pi r_0^3}{3}} \quad /93/$$

Supstitucijom jednačine /91/ u jednačinu /93/ dobija se

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3k (1-\alpha)^{2/3}}{r_0} \quad /94/$$

Ovakva reakcija je razlomljenog reda, vrednosti 2/3. Razdvajanjem promenljivih nakon integracije u uslovima $\alpha = 0$ kada je $t = 0$ dobija se

$$k_{PB} t = \frac{k}{r_0} t = 1 - (1-\alpha)^{1/3} \quad /95/$$

Na sličan način može da se dokaže da zavisnost izmedju izreagovane frakcije čestica oblika diska i vremena glasi (148)

$$k_{PB} t = \frac{k}{r_0} t = 1 - (1-\alpha)^{1/2} \quad /96/$$

Jednačina /89/ pokazuje da se radijus pomera pri konstantnoj brzini k

$$- \frac{d \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right)}{dt} = k 4\pi r^2 \quad /97/$$

tojest,

$$- \frac{dr}{dt} = k \quad /98/$$

Treba zapaziti da je prema modelu graničnih površina, konstanta brzine obrnuto proporcionalna radijusu, a kod difuzionog modela ona je obrnuto proporcionalna kvadratu radijusa.

Za reakcije u čvrstom stanju često se daju i jednačine analogno klasičnim modelima na bazi reda reakcije. Opšti oblik ovakve jednačine glasi:

$$kt = \frac{1}{n-1} \left| \frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right| \quad /99/$$

gde n predstavlja red reakcije. Za izvesne vrednosti n jednačina /99/ daje jednačine izvedenih na bazi fizičkih modela. Kada je $n = 2/3$ jednačina

je identična sa jednačinom /95/, slično kada je $n = 1/2$ jednačina /99/ je identična sa jednačinom /96/.

Kada proces nukleacije određuje brzinu reakcije pri jednakoj verovatnoći ujedravanja dobija se jednačina prvog reda analogno radioaktivnom raspadu. Međutim, za sada ukoliko n ima različitu vrednost od $1/2$, $2/3$ i 1 jednačina tipa /99/ nema fizičkog smisla (149).

Za određivanje reda reakcije pogodna je Van't Hoffova diferencijalna metoda (147). Ova analiza bazira se na činjenici da je trenutna brzina reakcije n -tog reda proporcionalna n -tom stepenu frakcije neproreagovane materije. Ako su poznate trenutne brzine u dva različita vremena sledi:

$$-\frac{d(1-\alpha_1)}{dt_1} = k(1-\alpha_1)^n \quad /100/$$

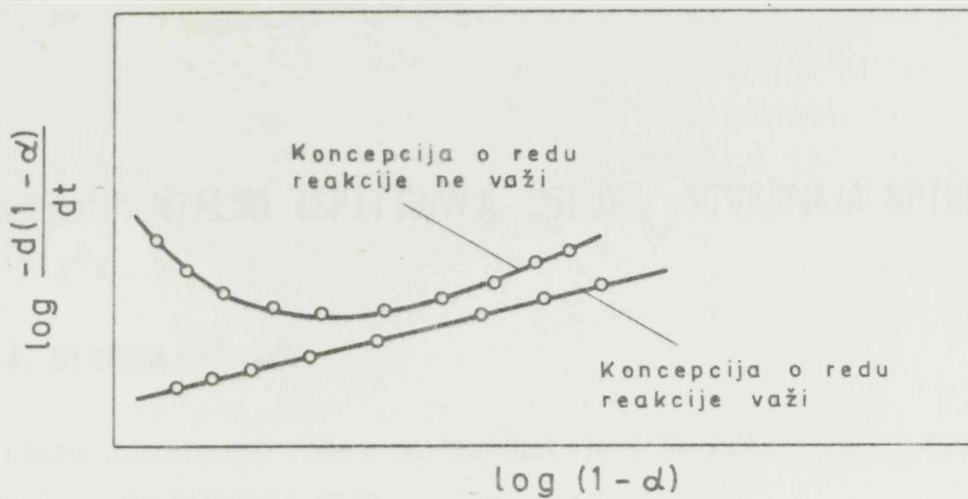
i

$$-\frac{d(1-\alpha_2)}{dt_2} = k(1-\alpha_2)^n \quad /101/$$

Nakon logaritmovanja ovih izraza dobijene jednačine se oduzimaju i reše po sistemu reakcije n

$$n = \frac{\log \left| -\frac{d(1-\alpha_1)}{dt_1} \right| - \log \left| -\frac{d(1-\alpha_2)}{dt_2} \right|}{\log(1-\alpha_1) - \log(1-\alpha_2)} \quad /102/$$

Ukoliko zavisnost $\log \left| -\frac{d(1-\alpha)}{dt} \right|$ prema $\log(1-\alpha)$ daje pravu liniju iz nagiba prave određuje se red hemijske reakcije u odnosu na posmatranu komponentu. Slika 19 predstavlja Van't Hoffovu diferencijalnu metodu za određivanje reda reakcije (146).



Slika 19. Van't Hoffova diferencijalna analiza za određivanje reda reakcije.

3. EKSPERIMENTALNO ISPITIVANJE USLOVA STVARANJA SPINELA NiAl_2O_4

3.1. SINTEZA UZORAKA

Za sintezu uzoraka korišćene su hemikalije Z.Nemačke firme E.Merck, čistoće p.a. i destilovana voda.

Za sintezu gibsita rastvoreno je 1 kg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 1 litru vode. Aluminijumnitrat je taložen pomoću 20% rastvora natrijumhidroksida. Daljim davanjem lužine uz intenzivno mešanje beli talog aluminijumhidroksida se rastvorio pri čemu je nastao blago zamućen proziran rastvor koji se izbio nakon zagrevanja. Dobijeni rastvor natrijumaluminata ima $\text{pH} \sim 14$ (24, 28). U ovakav rastvor uduvava se ugljenmonoksid u intervalu temperature $40-60^\circ\text{C}$ pri čemu se vodi računa da se temperatura zadrži u zadatim granicama jer se pri izdvajanju gibsita iz rastvora oslobadja znatna količina toplote. Ako se kristalizacija vrši ispod 40°C gibsit se izdvaja u obliku heksagonalnih ploča prečnika $1 \mu\text{m}$, a postoji i opasnost izdvajanja želatinoznog bemita (24). Ako se taloženje vrši iznad 60°C gibsit se izdvaja u obliku heksagonalnih štapića dimenzija $3 \times 3 \times 12 \mu\text{m}$, a iznad 80°C izdvaja se bemit (24). Uduvavanjem ugljendioksida vršeno je do $\text{pH} \sim 12$, pri tome je temperatura održavana na 50°C . Izdvojeni talog gibsita je ostavljen u matičnom rastvoru 24 časa na 50°C u termostatu radi razvijanja oformljenih kristala.

Nakon odležavanja talog je filtriran, pran od nitrata do negativne probe (151).

Dobijeni talog je sušen 24 časa na 50°C , a zatim 6 časova na 106°C .

Za sintezu bemita rastvoreno je 1 kg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 1 litru vode. U ključali rastvor aluminijumnitrata uveden je amonijak sukcesivno, tako da je

u toku sinteze rastvor neprestano ključao. Kada je rastvor postigao pH=11 prenešen je u termostat gde je odležao 48 časova na temperaturi od 80°C radi kristalizacije. Dobijeni talog bio je prilično želatinozan, te je pre filtracije matični rastvor odstranjen dekantacijom. Za ispitivanje 1 litra želatinoznog taloga potrošeno je približno 100 litara destilovane vode (24).

Dobijeni talog je sušen 24 časa na 50°C a zatim 6 časova na 106°C.

γ -Al₂O₃ je dobijen zagrevanjem gibsita na 180°C u vakuumu, dva časa, zatim je sledilo zagrevanje u vazduhu na 450°C u toku četiri časa (24).

α -Al₂O₃ je dobijen zagrevanjem gibsita u vazduhu na 1200°C, u toku dva dana.

Spinel NiAl₂O₄ kao referentni materijal za izradu kalibracionog dijagrama pripremljen je iz zasićenih rastvora Ni(NO)₂.6H₂O i Al(NO)₃.9H₂O. Rastvori su pomešani i polako zagrevani radi što bolje homogenizacije u toku jednog časa na ključalom vodenom kupatilu. Rastvor je zatim prenešen u peć, gde je termički tretiran na 330°C u toku tri časa, radi razlaganja nitrata. Nastali oksidi nikla i aluminijuma su zatim termički tretirani na 1300°C u toku dva dana u atmosferi vazduha.

3.2. FIZIČKO-HEMIJSKA ISPITIVANJA

Rentgenogrami za kvalitativnu analizu snimljeni su na uređaju firme Philips PW1050. U rentgenskoj cevi korišćena je antikatoda od bakra CuK α zračenje, talasne dužine 0,154178 nm. Cev je bila opterećena strujom jačine 30 mA i naponom 30 KV. Snimanje je izvedeno u opsegu 2 θ - 8 - 75°, a brojač se kretao brzinom od 1°/min (2 θ). Korišćen je Geiger-Müller-ov brojač osetljivosti od 200 imp/s. Snimanje je izvedeno pri osetljivosti od 1000 imp/s.

Kvantitativna rentgenska analiza izvršena je u istom uređaju i pri istom opterećenju rentgenske cevi. Snimanje je izvedeno u opsegu 2 θ - 18 - 70°, pri brzini kretanja brojača od 0,5°/min i osetljivosti od 4000 imp/s.

IR-spektri snimljeni su na uređaju firme Pye Unicam, tip SP 1200, u intervalu talasnih brojeva $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Za analizu korišćena je uvek jednoprocentna smeša uzorka u KBr diskovima, koji su pripremljeni tabletiranjem pri pritisku od 10^6 kPa.

Derivatografska analiza (kompleksna DTA, TG i DTG metoda) je izvedena u aparatu firme MOM Budapest, tip M 1000, u intervalu temperature od sobne do 1000°C , pri brzini zagrevanja od $10^\circ\text{C}/\text{min}$ u atmosferi vazduha.

Za mikroskopska istraživanja korišćen je skenirajući elektronski mikroskop, firme JOEL oznake ISM-35. Snimanje uzoraka izvršeno je pri radnom naponu od 25 KV. Uzorci su pripremljeni neparavanjem grafita i zlata u trajanju od 60 s, u vakuumu od $2,66 \cdot 10^{-5}$ kPa. U toku snimanja korišćeno je povećanje od 480 odnosno 4800 puta. Dobijeni snimci pri izradi slika dalje su povećani 3 puta, tako da ukupno povećanje slika iznosi 1440 odnosno 14400 puta.

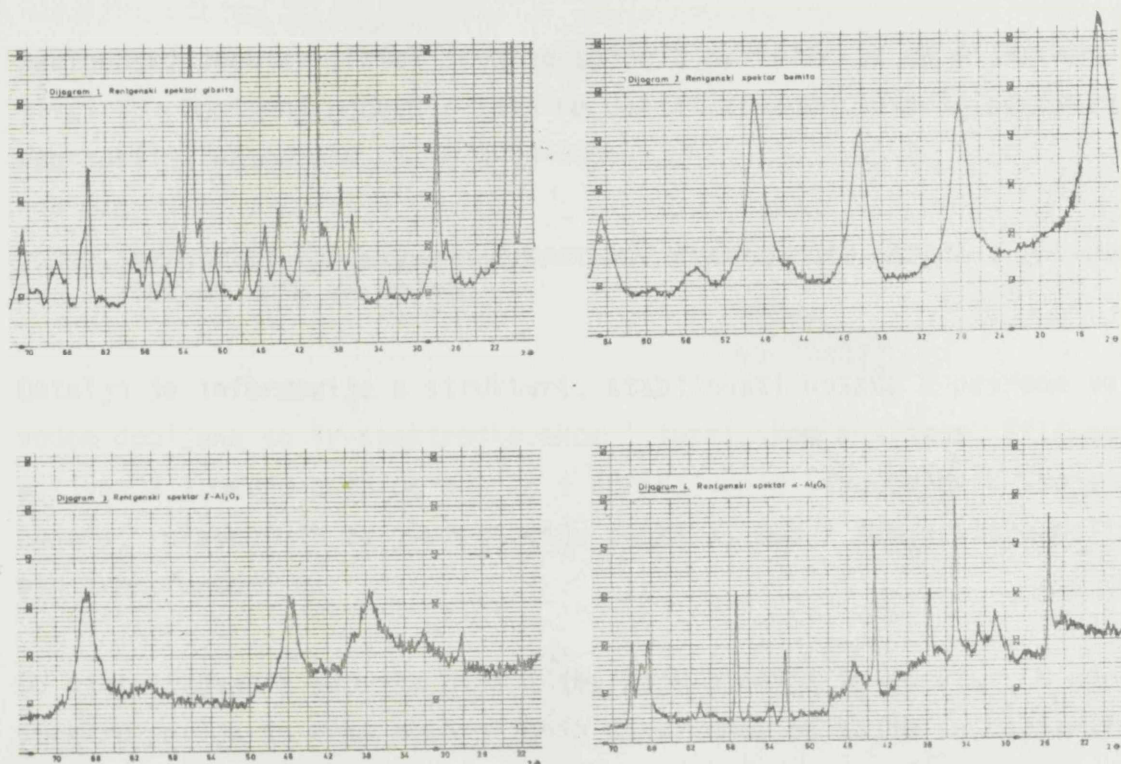
Auger-spektroskopska analiza izvedena je na uređaju Physical Electronics Industries, naznake SAM-545A, u vakuumu od $1,33 \cdot 10^{-9}$ kPa. Prečnik primarnog elektronskog snopa iznosio je $\varnothing 30 \mu\text{m}$ pri naponu od 3 KV. Jačina struje koja je propuštena kroz uzorak iznosila je $1-1,5 \cdot 10^{-7}$ A. Signal Augerovih elektrona moduliran je naponom od 6 V. Ojačanje primarnog signala iznosilo je 1950 V. Ostali podaci o uslovima snimanja su navedeni na dijagramima.

Odredjivanje specifične površine vršeno je na uređaju Sorptometer 212D, firme Perkin-Elmer-Shell. Kao gas adsorbat korišćen je azot, a kao inertan gas nosač helijum. Izračunavanje je vršeno na osnovu BET jednačine, metodom tri tačke na računaru Hewlett Packard 9810 A.

Ukupna poroznost uzoraka odredjena je piknometrijskom metodom. Kao radni fluid za odredjivanje prividne gustine korišćena je živa, a za odredjivanje stvarne gustine uzoraka korišćen je benzol. Prečnici najzastupljenijih pora odredjeni su metodom utiskivanja žive u pore uzoraka. Samo odredjivanje izvedeno je na uređaju firme Carlo Erba, Model 1520 u intervalu pritisaka $1 \cdot 10^2 - 1,5 \cdot 10^5$ kPa, što odgovara poluprečnicima pora 7500-5 nm.

3.3. IDENTIFIKACIJA I DEFINISANJE SINTETIZOVANIH NOSAČA I SPINELA NiAl_2O_4

Identifikacija sintetizovanog gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3 izvršena je rentgenostrukturnom analizom, s obzirom da se radi o kristalnim jedinjenjima. Rentgenski spektar ovih jedinjenja prikazan je na dijagramima 1, 2, 3 i 4 na slici 20.



Slika 20. Rentgenski spektri gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3

Za rentgenski spektar gibsita karakteristični su oštri signali, koji ukazuju na dobro razvijenu kristalnu strukturu sintetizovanog gibsita. Ravni odgovaraju podacima navedenim na ASTM-7-324. Rentgenski spektar bemita odgovara podacima navedenim na ASTM-5-0190. Malo razvučeniji difrakcioni spektar ukazuju na nesavršeno uredjenu kristalnu strukturu, što je odlika takozvanog pseudobemita. Difrakcioni spektar γ - Al_2O_3 odgovara podacima navedenim na ASTM-10-425. U rentgenskom spektru γ - Al_2O_3 pojavljuju se dva puta po dva veoma bliska signala, sa ravni koje se nalaze na međusobnom rastojanju od 0,1990 i 0,1956 nm, odnosno od 0,1407 i

0,1395 nm, u saglasnosti sa podacima B.C.Lippensa i J.J.Steggerda (24). Ove ravni su karakteristične za $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i njihovo prisustvo je neophodno za razlikovanje γ oblika od $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, koji kristališe takodje u kubno-spinelnom sistemu (152), samo što je njegova struktura bogatija defektima od strukture $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (49). Prema klasifikaciji L.I.Mirkina ovakav $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ odgovara takozvanom niskotemperaturnom obliku (153). Oštri difrakcioni spektar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ukazuje na dobro uredjenu kristalnu strukturu. Dobijene vrednosti za ravni $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ odgovaraju podacima navedenim na ASTM-10-173.

Rentgenski spektar sintetizovanog spinela prikazan je na dijagramu 35 na slici 33. Dobijeni podaci o ravnima sintetizovanog spinela odgovaraju vrednostima navedenim na ASTM-10-339.

3.3.1. REZULTATI ISPITIVANJA STRUKTURE, STABILNOSTI NOSAČA I PRIRODE VEZANE VODE NA NOSAČU

Detaljnije informacije o strukturi, stabilnosti nosača i prirode vezane vodom dobijene su ir-spektroskopskom i termijskom analizom. Cilj ovih ispitivanja izmedju ostalog bio je i odredjivanje adsorpcionih svojstava nosača, relevantnih za impregnaciju uzoraka, kao i temperatura polimorf-nih transformacija.

Od sintetizovanih uzoraka gibsit ima najsloženiji ir-spektar. U njegovom spektru javlja se više absorpcionih maksimuma, od kojih su najizraženiji u oblasti malih talasnih brojeva 425, 530 i 720-790 cm^{-1} . Prema podacima L.I.Lafer-a i saradnika (154) traka u intervalu 720-790 cm^{-1} i maksimum na 425 cm^{-1} pripada jednoj od prisutnih OH-grupa. Uopšte uzevši interval od 450-900 cm^{-1} ukazuje na jaku adsorpciju. Ova oblast je karakteristična za ceo molekul, tojest anjonsku rešetku kiseonika koji oktaedarski okružuju jone aluminijuma (24, 154). Najkarakterističniji talasni brojevi gib-sita u odnosu na ostala tri jedinjenja su 978 i 1025 cm^{-1} koji pripadaju deformacionim kolebanjima OH-grupe u kristalnoj rešetci (154). Sledeći oštar absorpcioni maksimum gib-sita je na 1380 i 1560 cm^{-1} . Ova absorpcija potiče od vibracija veze metal-hidroksilna grupa (155). Važno je napomenuti da iz spektra gib-sita nedostaje traka na 1640 cm^{-1} koja je toliko karakteristična za ostala tri jedinjenja. Odsustvo ove trake ukazuje na to da na gib-situ nema fizički adsorbovane vode. Široki absorpcioni maksi-

mum od $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ je karakterističan za hidrokstile vezane preko vodoničnih mostova (155). Na ovom široko razvučenom spektru javljaju se posebni signali na 3370, 3440, 3530, 3620, 36600 cm^{-1} , što je takodje veoma karakteristično za spektar gibsitita.

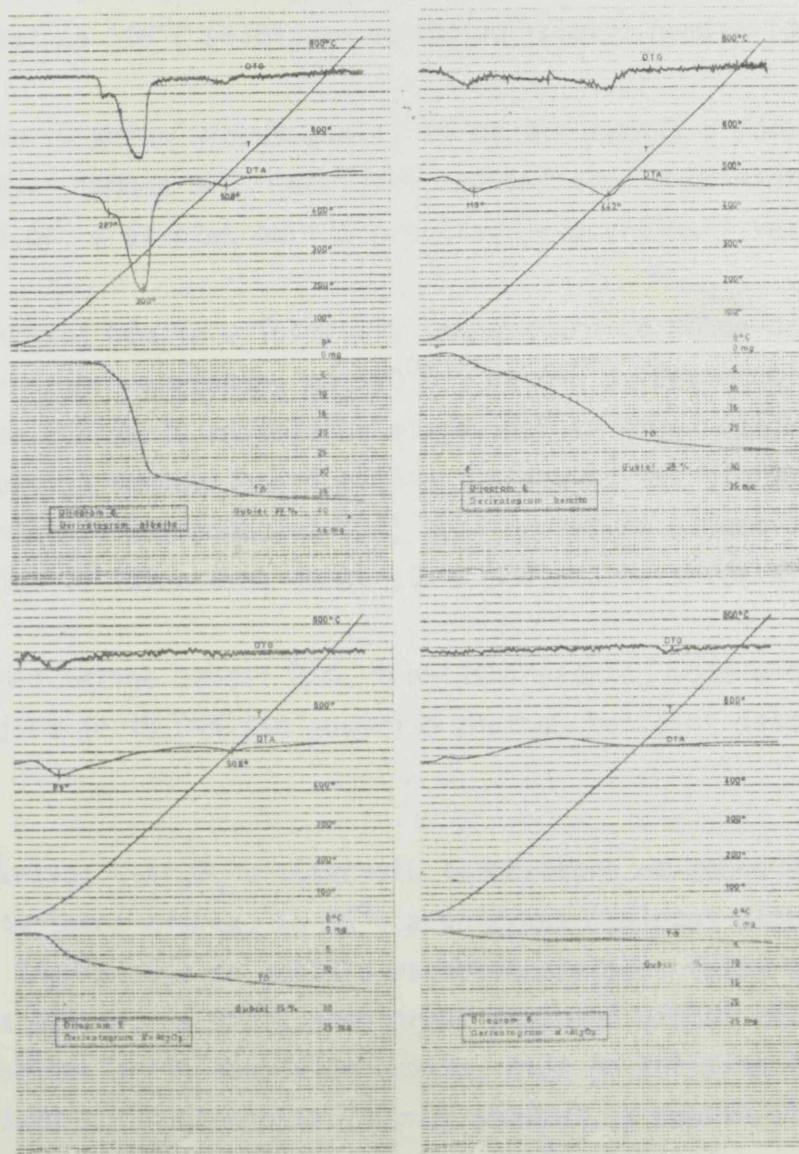
Na spektru bemita prisutne su karakteristične trake pseudobemita, to jest slabo kristalisanog oblika. Trake na 1145 cm^{-1} , slaba, i na 1075 cm^{-1} , izrazito jaka, su karakteristične trake pseudobemita. Slaba traka na 730 cm^{-1} karakteristična je za deformaciju vodonika, a trake na 620 i 480 cm^{-1} su specifične za oktaedre anjonske rešetke bemita AlO_6 (155).

Odsustvo dubleta na 1000 cm^{-1} takodje ukazuje na strukturu bemita odnosno pseudobemita. Oštar absorpcioni maksimum na 1380 i 1540 cm^{-1} potiče od vibracije veze metal-hidroksilna grupa (155). Traka 1640 cm^{-1} veoma je izražena u ovom oksihidroksidu, što govori o adsorbovanoj vodi, kao i široko razvučena traka u oblasti $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ sa ekstremima na 3100 i 3300 cm^{-1} .

Za ir-spektar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je veoma karakteristična jaka absorpcija u oblasti $450-900\text{ cm}^{-1}$. Prema literaturnim podacima (156) u intervalu frekvencija $550-900\text{ cm}^{-1}$ javljaju se karakteristične vibracije za oktaedarski i tetraedarski koordinirani aluminijum; traka na $700-870\text{ cm}^{-1}$ pripisuje se tetraedarski koordiniranom aluminijumu, dok se traka na $800-850\text{ cm}^{-1}$ pripisuje tetraedru, a traka na $420-572\text{ cm}^{-1}$ oktaedru AlO_6 . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima strukturu spinelnog tipa, koja sadrži višak aluminijuma tetraedarski koordiniranog, a ovaj oblik je manje stabilan (156). Ova činjenica objašnjava zašto prelazni oblici aluminijumtriksida koji imaju sličnu strukturu pokazuju različite absorpcione i katalitičke osobine od α -oblika koji ima tetragonalnu kristalnu rešetku (156). Oštar absorpcioni maksimum na 1380 cm^{-1} i manje izraženi absorpcioni maksimum na 1540 cm^{-1} potiču od veze metal-hidroksid, jer je hidroksilna grupa takodje prisutna u $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (41, 42, 43). Traka 1070 cm^{-1} govori takodje o deformacionim kolebanjima hidroksilne grupe (154). U ispitanim jedinjenjima traka od 1640 cm^{-1} je najizraženija kod $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, isto tako i široko razvučena traka u oblasti $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ sa ekstremom na 3450 cm^{-1} , govori o najvećoj adsorpcionoj moći $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, što je potvrđeno i metodama derivatografije.

U ir-spekttru $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ absorpcione trake 425, 450 i 485 cm^{-1} prethode absorpcionom maksimumu u oblasti 500-900 cm^{-1} , koji je široko razvučen. Veoma je karakteristično za ovaj spektar da su sve trake koje ukazuju na prisustvo hidroksilne grupe 1380, 1560 cm^{-1} i na adsorbovanu vodu 1640 i 3450 cm^{-1} degenerisane u odnosu na odgovarajuće trake u bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Rezultati termičkih ispitivanja prikazani su na dijagramu 5, 6, 7 i 8 na slici 21.



Slika 21. Rezultati termijske analize sintetizovanih nosača, gibsita, bemita, γ - i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Na DTA krivoj gibsita u intervalu temperature od sobne do 950°C zapažena su tri endotermna efekta, na 224°C, 300°C i 508°C.

Prema literaturi gibsit se u vakuumu pretvara u bemit na 180°C (24), a u atmosferi vazduha ovaj proces se odvija na 250-300°C, koji se manifestuje kao slab endotermni efekat (157). Na osnovu ovih podataka pretpostavlja se da prvi endotermni efekat predstavlja delimični prelaz gibsita u bemit na 224°C. Na ovaj toplotni efekat nadovezuje se glavni toplotni efekat, na 300°C, koji odgovara oslobadjanju vode iz trihidroksida. Slabi endotermni efekat na 508°C pripisuje se dekompoziciji bemita (157).

Na osnovu TG krive ukupni gubici tokom zagrevanja u pomenutom intervalu temperature iznose 37%. Teorijski sadržaj vode u trihidroksidu aluminijuma je 34,6%, a ostatak od ~2% predstavlja površinski vezanu vodu.

Na DTA krivoj bemita u intervalu temperature od sobne do 950°C zapažena su dva endotermna efekta, na 110°C i na 442°C. Prvi toplotni efekat pripisuje se gubljenju ravnotežne vlage, dok se drugi veliki endotermni efekat pripisuje dehidraciji bemita i njegovoj transformaciji u γ -Al₂O₃. Prema literaturnim podacima (24) ovaj proces se odigrava na 450°C, i sa smanjenjem veličine zrna temperatura prelaza se snižava.

Ukupan pad težine iznosi 26%, teorijski sadržaj vode u oksihidroksidu aluminijuma je 15,01% što govori o znatnoj količini nestehiometrijske vode.

Na DTA krivoj γ -Al₂O₃ u intervalu temperature od sobne do 950°C zapažena su tri toplotna efekta. Na 85°C endotermni toplotni efekat je najviše izražen i pripisuje se gubitku ravnotežne vlage. Zatim slede dva izuzetno slaba efekta, na 508°C endotermni toplotni efekat verovatno nastaje usled dehidracije zaostalog bemita, čija je količina toliko mala da nije zapažena pri rentgenostrukturnoj analizi, a sasvim slabo izraženi razvučeni egzotermni toplotni efekat na 820°C pripisuje se transformaciji γ -Al₂O₃ (157).

Ukupni pad težine tokom žarenja iznosi 15%. Velika količina vezane vode govori o veoma dobrim adsorpcionim osobinama γ -Al₂O₃, što je zapaženo i pri impregnaciji ovog oblika aluminijumtrihoksida.

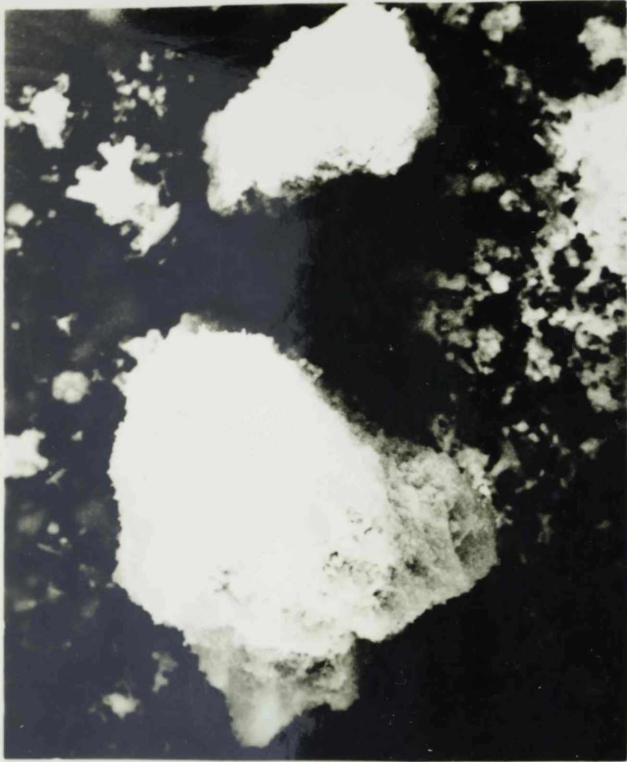
Na DTA krivoj $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u intervalu temperature od sobne do 950°C sem slabog endotermnog efekta koji se javlja ispod 100°C nisu zapažene nikakve promene. Pad težine usled gubitka površinski vezane vode iznosi 4%.

Pri neposrednom posmatranju strukture sintetizovanih nosača pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa zapažene su takodje značajne razlike između pojedinih uzoraka. Na skenirajućem elektronskom mikroskopu izučavana je frakcija gibsita, bemita, γ - i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ koja je dobijena prosejavanjem na sitima otvora 100-125 μm . Na slici 22 prikazana su ova jedinjenja pri povećanju od 1440 puta. Zrna gibsita su nepravilnog oblika, dok su zrna bemita, γ - i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ loptastog oblika. Njihova struktura bolje se vidi na narednoj slici 23, koja prikazuje ista jedinjenja pri povećanju od 14400 puta.

Zrna gibsita imaju razudjenu površinu. Elementi koji sačinjavaju ovu površinu su relativno veliki. Između njih se javljaju duboke pukotine koje se protežu kroz čitavu masu. Zrna gibsita pri mehaničkom usitnjavanju verovatno zato ni ne pružaju veći otpor, već se lako raspadaju, odnosno lome duž ovih pukotina što vodi ka stvaranju zrna nepravilnih oblika.

Zrna bemita su staklastog sjaja i loptastog oblika. Pri povećanju od 1440 puta površina zrna izgleda kao da je glatka, međutim pri daljem uvećanju od 14400 puta jasno se vidi da ni ova površina nije glatka, već se ona sastoji od velikog broja veoma sitnih uglavnom zaobljenih međusobno povezanih zrna. Od ispitanih oblika, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima najrazudjeniju teksturu. Pri uvećanju od 1440 puta sferična čestica $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ podseća na poroznu strukturu sundjera. Pore nisu okruglog već su nepravilnog oblika nastale kristalizacijom $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pri zagrevanju gibsita. Veoma sitni kristali $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ su u obliku štapića koji su gusto pakovani u sferičnom zrnu.

Zrna $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ su u obliku pravilnih sfera. Stvaranje sfernih zrna je logično, jer je tvrdoća $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ velika, te se pod pritiskom ovo zrno ne raspada već ravnomerno tare između konkavne i konveksne površine avana i tučka. Površina ovakvog zrna naravno nije glatka već je rapava. Sa ovakve površine svetslosni zraci se nepravilno reflektuju, zbog čega je beli prah $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bez sjaja. Pri daljem uvećanju od 14400 puta rapava površina zrna odaje utisak kompaktnih taložnih stena, na čijim se površinama samo retko javljaju uzane naprsline.



GIBSIT



BEMIT



γ -AL₂O₃



α -AL₂O₃



GIBSIT



BEMIT



η -AL₂O₃



α -AL₂O₃

U cilju utvrđivanja strukture nosača na temperaturama relevantnim za pojedine faze obrade uzoraka, osnovni podaci o strukturi nosača dobijeni pri identifikaciji gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3 dopunjeni su daljim rentgenostrukturnim istraživanjima. Nakon analize strukture proizvoda dobijeni podaci su poslužili i za razmatranje uticaja topotaktičnih efekata na brzinu stvaranja spinela.

Nakon kalcinisanja (350°C , 6 časova zatim na 400°C još 1 čas), zapaženo je da gibsit i bemit prelazi u γ - Al_2O_3 . γ - Al_2O_3 žaren pri takvim uslovima ne trpi polimorfne transformacije. Posle termijskog tretmana gibsita, bemita i γ - Al_2O_3 -a na 900°C u toku 4 časa zapaženo je da gibsit prelazi u χ - Al_2O_3 (neke ravni ukazuju i na prisustvo δ - Al_2O_3 -a), a bemit u δ - Al_2O_3 (ne isključuje se mogućnost ni prisustva χ - Al_2O_3). γ - Al_2O_3 nije promenio svoju kristalnu strukturu. Kada su ova ispitivanja izvedena na 1000°C pri istoj dužini termijskog tretmana, zapaženo je da gibsit prelazi u θ - Al_2O_3 , bemit u δ - i θ - Al_2O_3 , dok γ - Al_2O_3 i dalje zadržava svoju kristalnu strukturu. Ova ispitivanja su izvedena i nakon osmodnevnog žarenja uzoraka. Nakon žarenja na 900°C zapaženo je da svi uzorci prelaze u θ - Al_2O_3 , ovaj oblik se zadržava i nakon žarenja na 1000°C , izuzev kod bemita koji prelazi u α - Al_2O_3 .

3.3.2. REZULTATI ISPITIVANJA TEKSTURE NOSAČA

Od teksturalnih osobina nosača ispitane su specifična površina, ukupna poroznog i najzastupljeniji radijusi pora, kao najbitnijih veličina u procesu nanošenja nikloksida na aluminijumtrioksid, kao i na dalji tok hemijske interakcije dvaju oksida.

Stvarna gustina gibsita od 2.410 kg/m^3 , dobro se slaže sa literaturnim podacima 2.423 kg/m^3 (158), odnosno 2.430 kg/m^3 (24). Stvarna gustina bemita je veoma mala, svega 1.430 kg/m^3 što znatno odstupa od vrednosti 3.010 kg/m^3 , koja se navodi u literaturi (40). S obzirom da je specifična površina ovog uzorka veoma velika verovatno se radi o izuzetnoj finoj poroznoj teksturi, u koju molekuli benzola teško prodiru. Stvarna gustina γ - Al_2O_3 od 3.100 kg/m^3 odgovara vrednostima datih u literaturi (40) 3.200 kg/m^3 odnosno 3.290 kg/m^3 (159). Ovo važi i za stvarnu gustinu α - Al_2O_3 od 4.100 kg/m^3 ; prema literaturi njena vrednost je 4.000 kg/m^3 (158). Prividne gustine gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3 iznosi 1.856; 1.281; 1.359 i 3.534 kg/m^3 respektivno.

Specifična površina gibsita je mala 15.920 m²/kg, što je posledica male poroznosti (22,9%) i velikih radijusa pora od 400 nm. Male vrednosti specifične površine i ukupne poroznosti prouzrokovane su neuredjenom kristalnom strukturom hidroksida (24). Prema istim autorima dehidratacijom gibsita uglavnom se dobija bemit, sa porama flašastog oblika velikih zapremina ali malih otvora. U ovom radu iako bemit nije dobijen iz gibsita oblik pora je verovatno isti, jer ukupna poroznost sintetizovanog bemita iznosi svega 10,76%, a radijusi najzastupljenijih pora iznose 2.500 nm. Interesantno je medjutim da je površina ovog uzorka velika 234.610 m²/kg, što ukazuje na postojanje pora i veoma malih dimenzija, u koje molekuli azota ulaze, dok molekuli benzolovih para ne dospevaju. Važno je napomenuti da pri natapanju bemita rastvorom niklnitrata ovaj uzorak intenzivno bubri, uz nastajanje gela. Dobre sorpcione osobine takodje ukazuju na složenu teksturu sintetizovanog bemita. Prema očekivanjima γ -Al₂O₃ ima veliku specifičnu površinu od 227.600 m²/kg i ukupnu poroznost 56%. α -Al₂O₃ ima relativno malu specifičnu površinu od 58.050 m²/kg i malu ukupnu poroznost od 13,80%. Vrednosti najzastupljenijih pora su u skladu sa vrednostima specifične površine i ukupne poroznosti. Najzastupljeniji radijusi pora kod γ -Al₂O₃ su od 350 nm, a kod α -Al₂O₃ od 2.500 nm. Udeo pora radijusa od 20 nm u α -Al₂O₃ je ispod 30%.

3.4. NANOŠENJE NIKLOKSIDA NA NOSAČ I KARAKTERIZACIJA IMPREGNISANIH UZORAKA

Nikloksid je nanešen na nosač metodom impregnacije. Ovom procesu posvećena je izuzetna pažnja, jer i manja odstupanja od usvojenih uslova impregnacije mogu da utiču znatno na mikrostrukturu uzorka. Da bi se eliminisao uticaj procesnih uslova impregnacija uzoraka je izvedena pod identičnim uslovima u pogledu koncentracije rastvora za impregnaciju i temperature.

3.4.1. IMPREGNACIJA UZORAKA

Impregnacija gibsita, bemita, γ - i α -Al₂O₃ vršena je zasićenim rastvorom niklnitrata, tako da u dobijenim proizvodima količina suvih oksida nikla i aluminijuma bude u ekvimolekularnom odnosu. Za impregnaciju je korišćena frakcija nosača od 100 do 125 μ m. Sama impregnacija izvedena je na 120°C, sukcesivnim dodavanjem rastvora niklnitrata veoma polako tako da

zrnca nosača budu uvek uronjena u zeleni rastvor. Ovaj proces je trajao dva dana za uzorke na bazi bemit a i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a skoro tri dana za uzorke na bazi gibsita i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

U toku sinteze zapaženo je da gibsit izrazito loše prima niklnitrat, tako reći ga ni ne upija već se rastvor niklnitrata koncentriše usled isparavanja. Nakon hladjenja dobijena je čvrsta kompaktna masa u kojoj golim okom pojedine faze nisu zapažene.

Ovako pripremljena masa je zatim žarena na 350°C u toku 6 časova, a zatim jedan čas na 400°C . Na početku zagrevanja očvrsla masa se istopila, a gasovi azotnih oksida su napuštali uzorak uz neprestano ključanje. Dobijen je veoma fini suvi prah koji ne pruža otpor mlevenju.

Impregnisani bemit je zelene boje i medju impregnisanim uzorcima ima najtamniju nijansu. Bemit odlično upija rastvor niklnitrata uz intenzivno bučanje. Na kraju se pretvara u viskoznu skoro želatinoznu masu. Nastala masa ima sjaj uljanih boja. Nakon hladjenja stvrdnuta masa je potpuno homogena.

Impregnisani bemit je žaren 6 časova na 350°C , a zatim 1 čas na 400°C . Tokom zagrevanja impregnisana masa se ne topi, već gasovi azota napuštaju neposredno čvrstu materiju.

Dobijeni prah takodje je sive boje, ali tamnija je nijansa od ostalih. Nešto se teže melje od ostalih uzoraka i ispod tučka se ponaša kao da su zrnca peska u avanu. Zapremina dobijenog praha je manja od zapremine drugih uzoraka, što se pripisuje kompaktnosti zrna.

Prah $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dobro upija rastvor niklnitrata. Impregnisana masa na prelomu je homogena. Uzorak je zatim žaren 6 časova na 350°C i 1 čas na 400°C . Tokom zagrevanja impregnisana masa nije se istopila, već su gasovi azota napuštali čvrstu materiju.

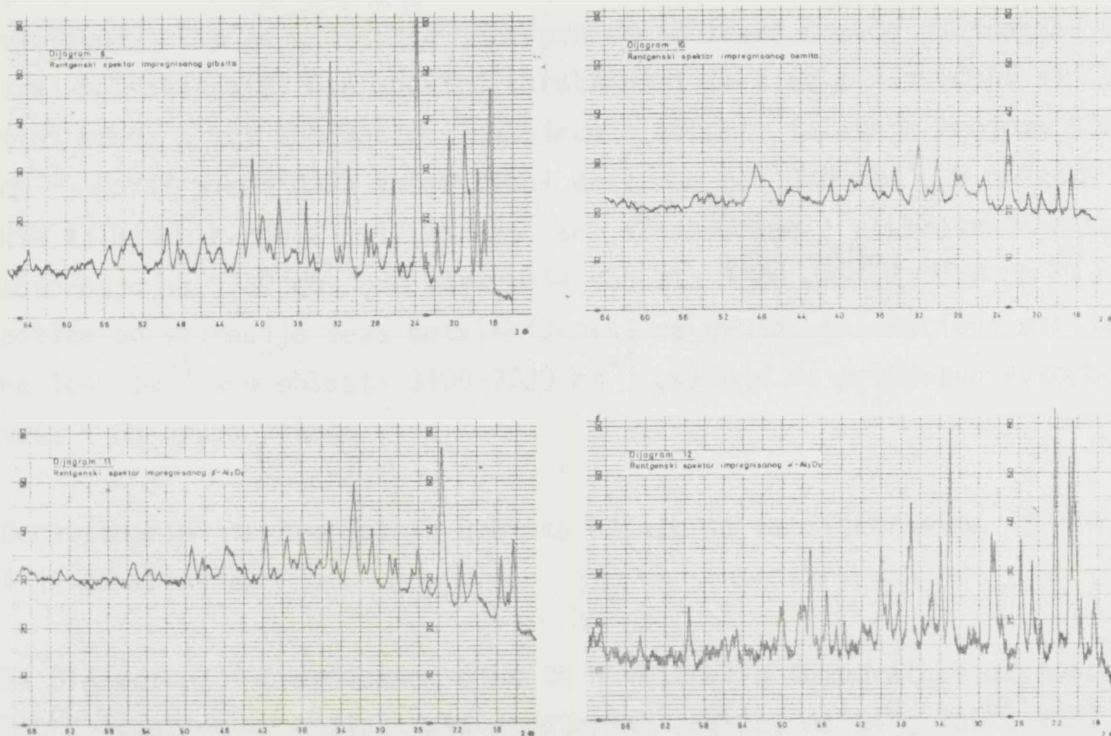
Dobijeni prah je sive boje koji se lako melje.

Prah $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ teško upija rastvor niklnitrata. Kad se masa ohladi na prelomu je homogena, i staklastog je sjaja. Impregnisani $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zatim je žaren

6 časova na 350°C, a zatim 1 čas na 400°C. Na početku žarenja masa se topi tako da se gasovi azotnih oksida oslobadjaju iz tečne smeše niklnitrate i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dobijeni sivi prah se lako melje.

3.4.2. REZULTATI ISPITIVANJA STRUKTURE, STABILNOSTI I PRIRODE VEZANE VODE IMPREGNISANIH UZORAKA

Rentgenski spektri impregnisanog gibsita, bemita, γ - i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ su prikazani na dijagramima 9, 10, 11 i 12 na slici 24.



Slika 24. Rentgenski spektri impregnisanih uzoraka

U uzorku koji je pripremljen impregnacijom gibsita najkarakterističnije ravni niklnitrat-heksahidrata i gibsita podjednako su prisutne. Ovo ukazuje na to da tokom impregnacije gibsita u sistemu nije došlo do interakcije, ili neke fazne transformacije, tojest da su u impregnisanom uzorku prisutne dve odvojene faze, koje se golim okom ne razlikuju. Pri pažljivom proučavanju karakterističnih ravni impregnisanog bemita, može se zapaziti da su ravni niklnitrate pomerene, pri manjim uglovima difrakcije ka nižim vrednostima, a pri većim uglovima difrakcije ka višim vrednostima. Ovakva

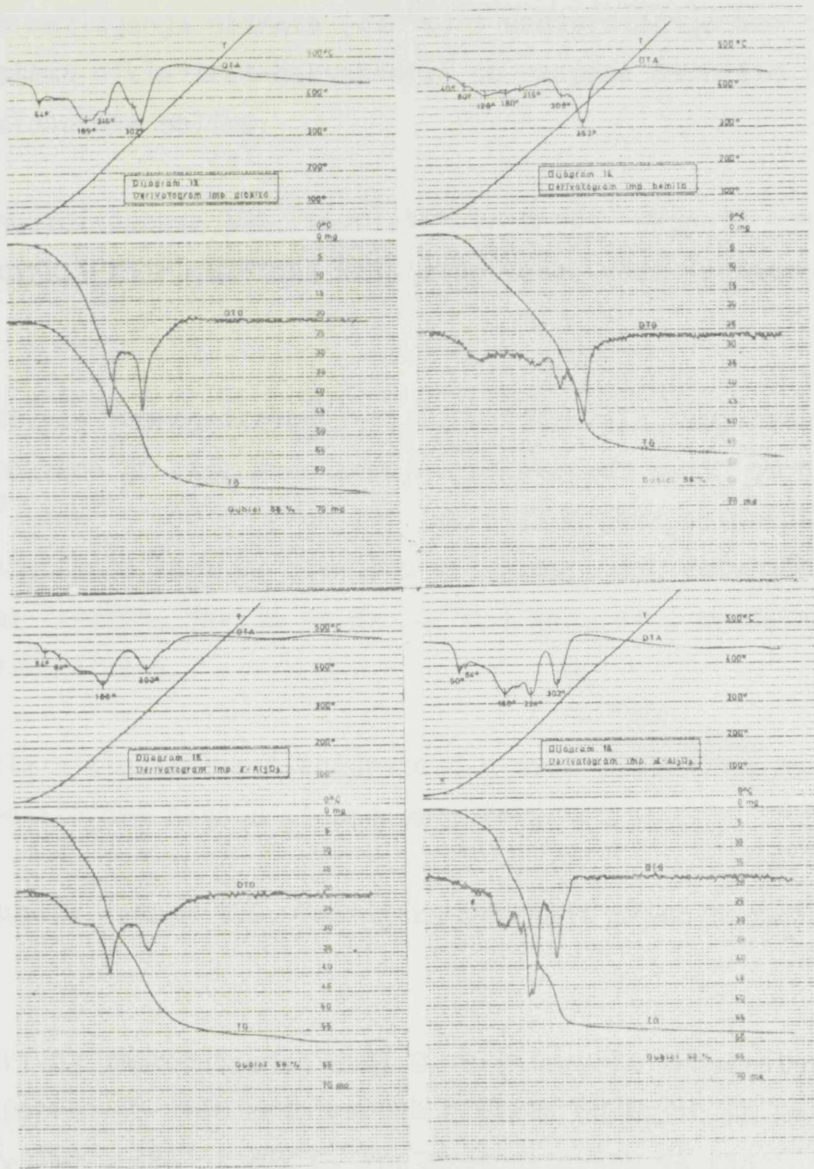
pomeranja su znatnije izražena kod bemita, šta više najkarakterističnija ravan (020) nestaje, a pri srednjim vrednostima ugla difrakcije pojavljuju se nove ravni. Njihovo medjuravansko rastojanje iznosi 0,220; 0,190; 0,175 i 0,171 nm. Iz spektra bemita nestaju ravni (132), (200) i (152). Ovi podaci ukazuju da je tokom impregnacije bemita došlo do značajnih promena u pogledu strukture nosača. Impregnisani $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ predstavlja dvofazni sistem, gde su karakteristične ravni obeju komponenata jasno prisutne. Ista su zapažanja i kod uzorka koji je pripremljen impregnacijom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

IR-spektri impregnisanog gibsita, bemita, γ - i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ medjusobno se ne razlikuju, što je posledica superponiranja traka nosača sa trakama niklnitrat-heksahidrata. Ove spektre karakteristiše široko razvučeni ali u suštini veoma slabi absorpcioni maksimum u oblasti talasnih brojeva 400-840 cm^{-1} . Zatim sledi slab absorpcioni maksimum na 1045 cm^{-1} . U oblasti velikih talasnih brojeva svi impregnisani sistemi kao i niklnitrat-heksahidrat absorbuju na 1380 cm^{-1} uz stvaranje dubleta (1340 cm^{-1} i 1380 cm^{-1}), što potiče od vibracije veza metal-hidroksilna grupa. Absorpcioni maksimumi na 1640 cm^{-1} i u oblasti 3100-3700 cm^{-1} ukazuju na prisustvo adsorbovane vode i OH grupa (155).

Derivatogrami impregnisanih uzoraka nalaze se na dijagramima 13, 14, 15 i 16 na slici 25.

Na DTA krivoj impregnisanog gibsita u intervalu temperature od sobne do 950°C zapažena su četiri jaka endotermna efekta, na 54°, 165°, 215° i 302°C. Prva tri endotermna efekta verovatno potiču od gubljenja tri puta po dva molekula kristalne vode, analogno derivatogramu niklnitrata, samo što su toplotni efekti pomereni 11°, 15° i 11°C respektivno ka nižim vrednostima. četvrti endotermni efekat se javlja na 302°C. Ova temperatura je za 2°C viša od temperature raspada hidroksida gibsita i za 28°C niža od termičkog raspada slobodnog niklnitrata.

Prema ovim zapažanjima može se zaključiti da je niklnitrat heksahidrat na gibsitu termički stabilniji od slobodnog oblika.



Slika 25. Derivatogrami impregniranih uzoraka

Ukupni gubici iznose 66%, dok teorijski gubici iznose 60,32%, što govori o zaostaloj vodi nakon impregnacije.

Na DTA krivoj impregnisanog bemitu u intervalu temperature od sobne do 950°C ima tri endotermna efekta. Prvi endotermni efekat je jako razvučen i sastoji se iz serije jedva vidljivih efekata na 40°, 80°, 128°, 180°, 215°C. Pretpostavlja se da niklnitrat u ovoj oblasti temperature gradi seriju čvrstih rastvora ili neki sličan sistem. Drugi endotermni efekat je na 308°, a treći je na 362°C. Ove toplotne promene verovatno su nasta-

Ie usled razlaganja nitrata (330°C) i dehidratacije bemitita (440°C). U ovom sistemu niklnitrat-heksahidrat se raspada na nižim temperaturama nego u slobodnom obliku.

Ukupni gubici iznose 59%. Teorijska vrednost ukupnih gubitaka je 57,03% i predstavlja zbir gubitaka kristalne vode, vode iz hidroksida i azotnih oksida.

Na DTA krivoj impregnisanog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u intervalu temperature od sobne do 950°C zapaženo je više endotermnih efekata, od kojih su najjači oni na 54° , 84° , 180° i 302°C . Prva tri toplotna efekta se pripisuju dehidrataciji niklnitrata koja se odvija u tri etape, dok četvrti endotermni efekat veoma izražen, javlja se na 302°C i verovatno predstavlja termijski raspad niklnitrata.

Komponente niklnitrat-heksahidrata i u ovom sistemu se oslobadjaju na nižim temperaturama nego u slobodnom obliku.

Ukupni gubici iznose 59%. Teorijska vrednost ukupnih gubitaka iznosi 55,03%.

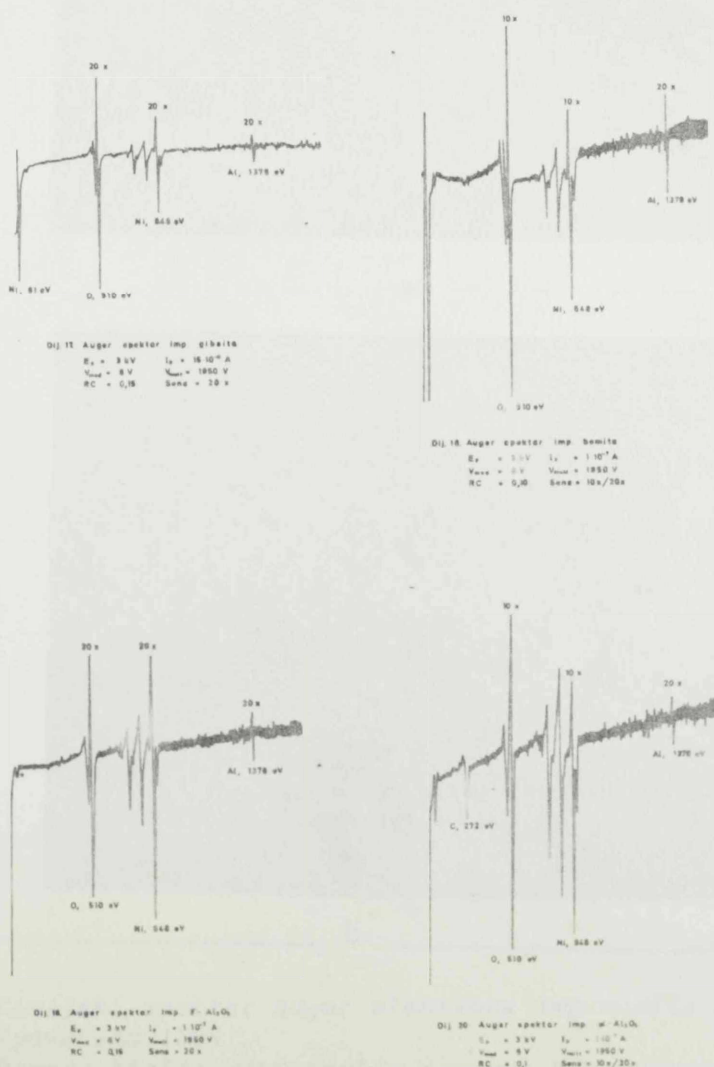
Na DTA krivoj impregnisanog $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u intervalu temperature od sobne do 950°C zapaženo je više endotermnih efekata od kojih su najizraženiji na 50° , 64° , 160° , 224° i 302°C . Pod pretpostavkom da endotermni efekat na 50°C potiče usled oslobadjanja ravnotežne vlage tada endotermni toplotni efekti na 64° , 160° i 224°C potiču od termijskog raspada heksahidrata koji se odvija u tri stepena, a toplotni efekat na 302°C predstavlja termijski raspad nitrata. Treba zapaziti da su temperature termijskog raspada niklnitrat-heksahidrata i u ovom sistemu pomerene ka nižim vrednostima u odnosu na termijski raspad slobodnog niklnitrata. Medjutim, pomeranje je u ovom sistemu najmanje izraženo, što je verovatno posledica slabe interakcije $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sa niklnitratom.

Ukupni gubici iznose 59%. Teorijska vrednost ukupnih gubitaka iznosi 55,03%.

3.4.3. REZULTATI ISPITIVANJA MIKROSTRUKTURE IMPREGNISANIH UZORAKA
(Auger-spektroskopska ispitivanja)

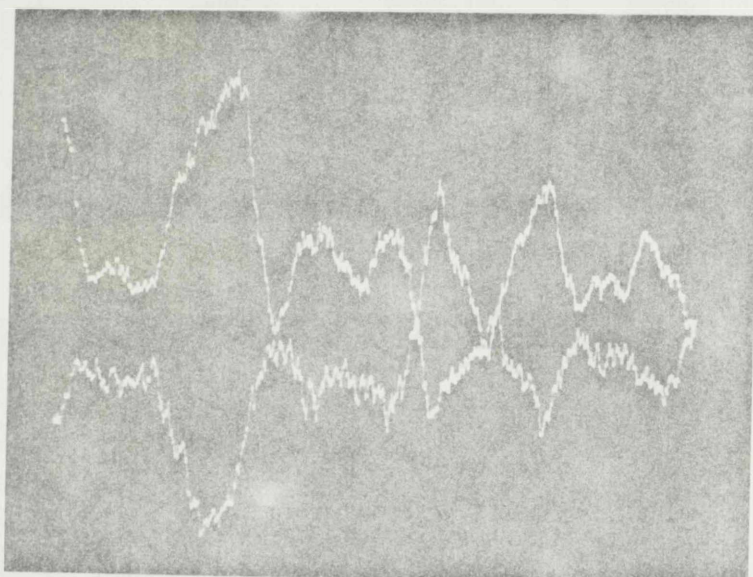
U cilju upoznavanja raspodele nikla u uzorcima različitog porekla izučavani su Auger-spektri impregnisanog gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3 .

Rezultati analize o raspodeli komponenata u proizvoljno izabranim tačkama uzorka prikazani su na dijagramima 17-20 na slici 26. Kada se uporede relevantni odnosi intenziteta signala nikla (848 eV) i aluminijuma (1378 eV) dobijaju se sledeće vrednosti 3,4; 3,85; 5,31 i 10,15 za impregnisane uzorke gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3 . To znači da je u toku impregnacije raspodela nikla na nosaču najnepovoljnija na α - Al_2O_3 , što se i očekivalo s obzirom na njegove slabe sorpcione osobine. Odnos intenziteta signala nikla i aluminijuma ukazuje na dobru raspodelu aktivne komponente, u sistemima pripremljenim na gibsitu, bemitu i γ - Al_2O_3 .

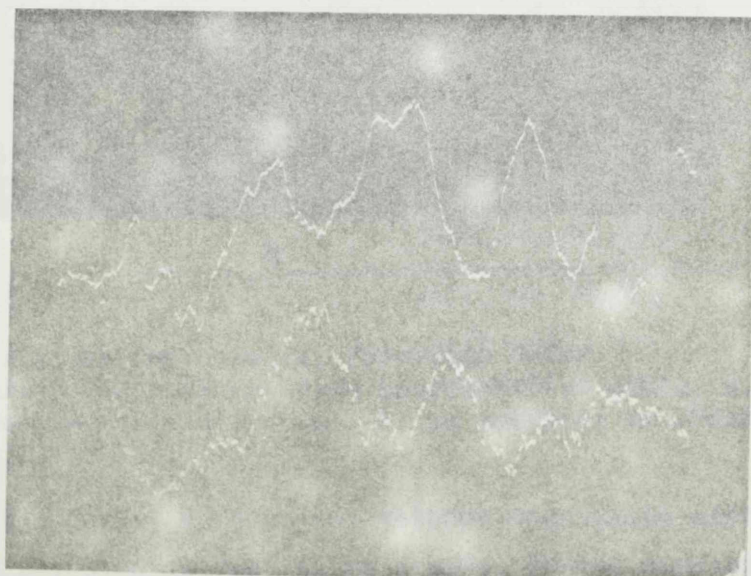


Slika 26. Auger-spektri impregnisanih uzoraka u proizvoljno izabranim tačkama

Rezultati linijske analize, tojest koncentracioni profili nikla i aluminijuma na putu dužine od 540 μm su prikazani na slikama 27a i 27b. Ovi podaci ukazuju takodje na lošiju raspodelu komponenata u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u odnosu na uzorak koji je pripremljen impregnacijom bemita. Slična zapažanja su dobijena pri izučavanju površinske raspodele komponenata. Slike 28 i 29 predstavljaju raspodelu komponenata na površini od 270x220 μm impregnisanih nosača bemita i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

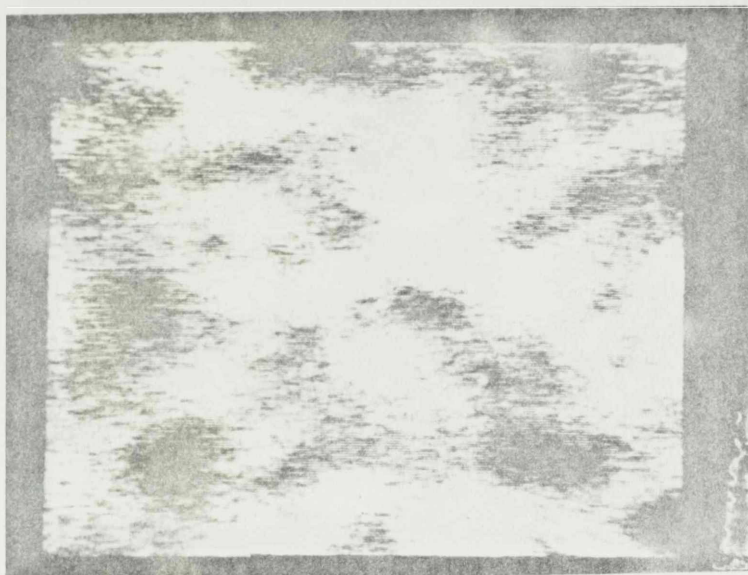


a

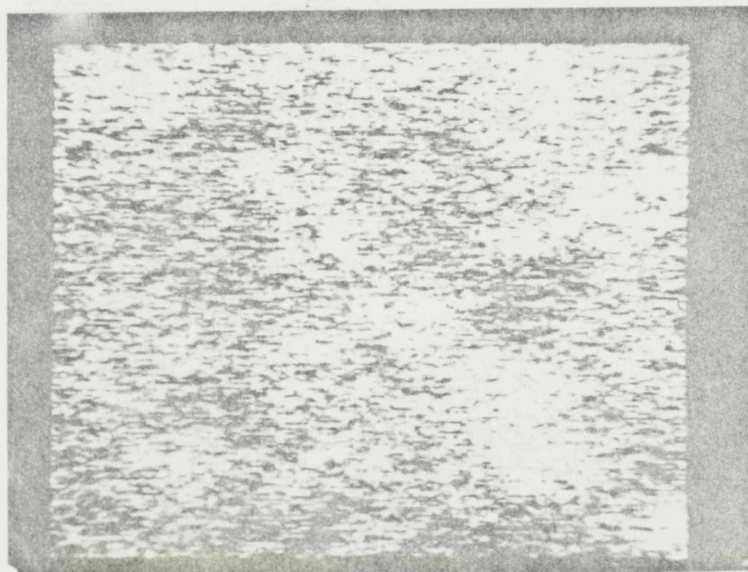


b

Slika 27. Linijski spektar Auger elektrona imp.bemita a., i imp. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ b, (povećano 150x). Gornja linija predstavlja promenu koncentracije nikla, a donja promenu koncentracije aluminijuma na putu dužine od 540 μm .



a

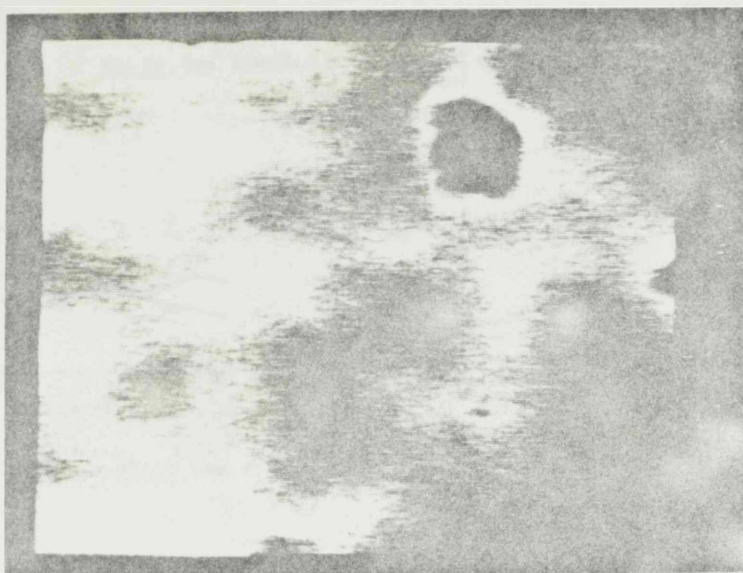


b

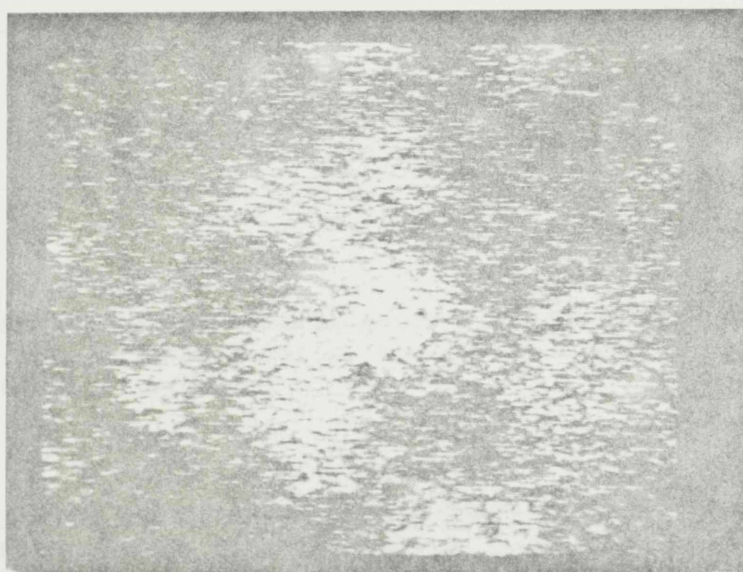
Slika 28. Auger slika imp. bemita, (povećano 300x).
Svetla polja predstavljaju koncentraciju nikla, a, odnosno koncentraciju aluminijuma, b, na površini od 270x220 μm .

Najilustrativniji podaci su dobijeni metodom nagrivanja uzorka, tojest bombardovanjem površine uzorka jonima argona. Brzina nagrivanja, tojest brzina napredovanja jona argona u dubinu uzorka je 1 nm/min. Rezultati ispitivanja prikazani su na slici 30.

U zavisnosti od vrste nosača intenzitet signala nikla opada prema sledećem rasporedu: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; bemit; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i gipsit. Ovo znači da je deblji-



a

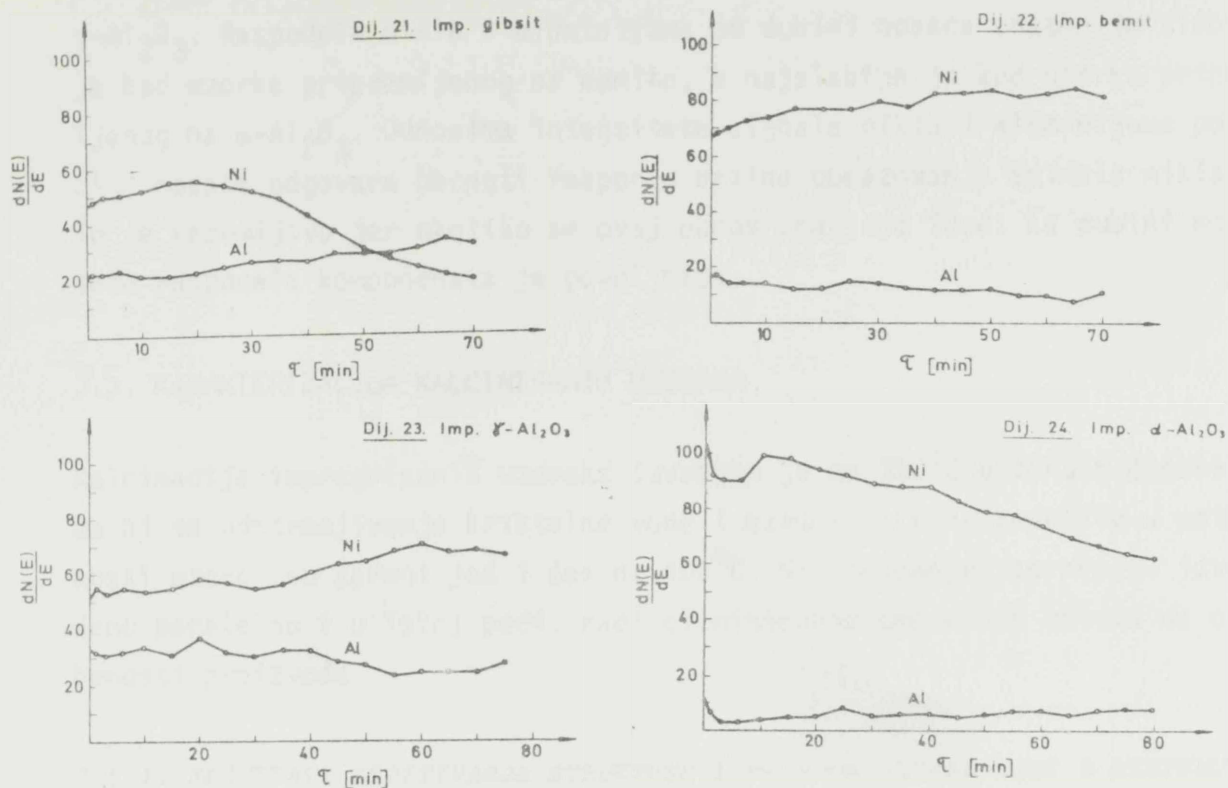


b

Slika 29. Auger slika imp. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (povećano 300x)

Svetla polja predstavljaju koncentraciju nikla, a, odnosno koncentraciju aluminijuma, b, na površini od 270x220 μm .

na pokrivača sloja sa aktivnom komponentom najveća na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a da je najmanja na gipsitu. Ako se relativni intenziteti odnosa signala nikla (848 eV) i signala aluminijuma (1378 eV) prikažu u zavisnosti od vremena nagrizanja uzorka dobijaju se sledeći podaci, tabela 5.



Slika 30. Relativni intenziteti Auger-signala nikla i aluminijuma u impregnisanom gipsitu, bemitu, γ - i α -Al₂O₃ (brzina nagrizanja 1 nm/min).

TABELA 5.

Odnos relativnih intenziteta signala nikla i aluminijuma na različitim dubinama impregnisanog gipsita, bemita, γ - i α -alumine

Dubina [nm]	0	10	20	30	40	50	60	70
I_{Ni}/I_{Al}								
imp.gipsit	2,18	2,48	2,50	2,00	1,65	1,07	0,77	0,59
imp.bemit	3,94	5,28	6,42	5,71	6,92	7,00	8,3	7,4
imp. γ -Al ₂ O ₃	1,57	1,59	1,57	1,77	1,85	2,32	2,84	2,39
imp. α -Al ₂ O ₃	8,58	24,75	18,8	17,8	14,67	13,17	10,57	9,57

Radijalna raspodela komponenta u sferičnim česticama u mnogome određuje brzinu hemijske reakcije, s obzirom da prenos materije često predstavlja limitirajući faktor brzine reakcije u čvrstoj fazi. U dubinu nosača

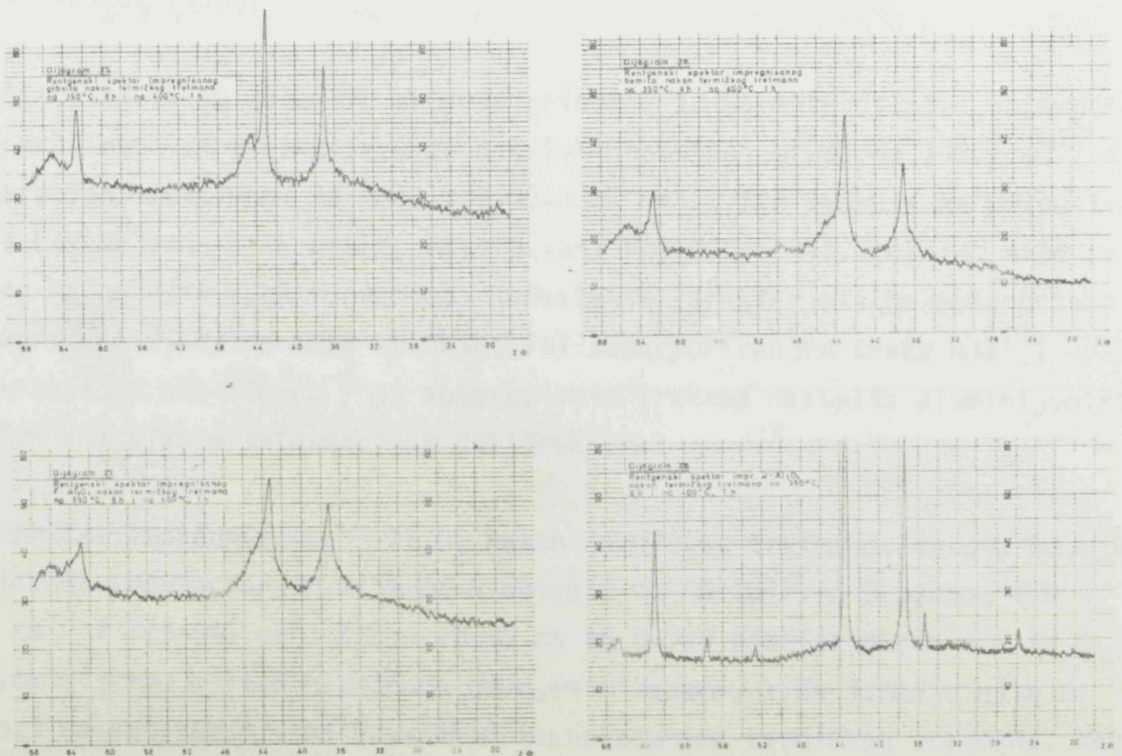
nikl je prodro u najvećem obimu kod uzorka pripremljenom na gibsitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Raspodela nikla i aluminijuma po dubini nosača znatno je slabija kod uzorka pripremljenog na bemitu, a najslabija je kod uzorka pripremljenog na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Odnosima intenziteta signala nikla i aluminijuma po dubini nosača odgovara obrnuti raspored brzine obrazovanja spinela nikla. To je razumljivo jer ukoliko se ovaj odnos smanjuje idući ka dubini nosača raspodela komponenata je povoljnija.

3.5. KARAKTERIZACIJA KALCINISANIH UZORAKA

Kalcinacija impregnisanih uzoraka izvršena je na 350°C u toku 6 časova. Da bi se odstranjivanje kristalne vode i azotnih oksida završilo u potpunosti uzorci su žareni još 1 čas na 400°C . Kalcinisanje uzoraka je izvedeno paralelno i u istoj peći, radi eliminisanja procesnih uslova na osobnosti proizvoda.

3.5.1. REZULTATI ISPITIVANJA STRUKTURE I PRIRODE VEZANE VODE U SISTEMU $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$

Rezultati rentgenostrukturne analize kalcinisanih uzoraka su prikazani na dijagramima 25, 26, 27 i 28 na slici 31.



Slika 31. Rentgenski spektri kalcinisanih uzoraka

U toku termijskog tretmana nikelnitrat-heksahidrat se razlaže na nikloksid čije ravni nedvosmisleno ukazuju na prisustvo dobro iskristalisane faze. Gibsit se pretvara u rentgeno-amorfnu supstancu. Nisu zapažene karakteristične ravni ni jednog oblika aluminijumtriosida u kristalnom stanju. Interakcija između rentgeno-amornog aluminijumtriosida i nikloksida je započela. Razvučeni signali sa ravni 0,462; 0,203 i 0,1427 ukazuju na prisustvo loše iskristalisanog nikelaluminata. Slična su zapažanja i u sistemima koji su pripremljeni na bemitu odnosno na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, samo što su signali nikelaluminata još slabiji, posebno u sistemu na bazi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kalcinirani uzorak na bazi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ predstavlja dvofazni sistem, gde su karakteristične ravni nikloksida i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jasno prisutne. Signali nikelaluminata nisu prisutni.

IR-spektri impregnisiranog gibsit, bemit i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nakon termičkog tretmana pri navedenim uslovima se međusobno bitno ne razlikuju. Njih karakteriše u oblasti malih talasnih brojeva široki razvučeni absorpcioni maksimum od 400 do 840 cm^{-1} , što je karakteristično za metalne jone, tetraedarski i oktaedarski koordiniranih jonima kiseonika u anjonskoj kristalnoj rešetci (154, 155) i absorpciona traka na 1070 cm^{-1} koja govori o deformacionim kolebanjima OH-grupe. Istovremeno ova struktura odgovara aktivnim oblicima aluminijumtriosida, to jest nastali oblici su slični strukturi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (156).

U oblasti velikih talasnih brojeva prisutni su karakteristični absorpcioni maksimumi za vibracije veza metal-hidroksidna grupa na 1380 cm^{-1} , i absorpcioni maksimumi na 1640 i 3100-3700 cm^{-1} , što ukazuje na prisustvo adsorbovane vode i OH grupa. Absorpcioni spektar nikel(II)oksida nije prisutan na gornjim spektrogramima. Nedostatak karakteristične absorpcione trake nikel(II)oksida može se objasniti superponiranjem trake nikel(II)oksida u oblasti 400-570 cm^{-1} sa absorpcionim trakama nastalih aluminijumtriosida ili slabom interakcijom dva oksida.

IR spektar impregnisiranog $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nakon termičkog tretmana ima dva odvojena široka absorpciona maksimuma u oblasti malih talasnih brojeva, 400 - 570 cm^{-1} i 740-840 cm^{-1} što ukazuje na to da se nikel(II)oksid i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u ovom sistemu nalaze u potpuno odvojenim fazama, i da između njih ne dolazi do interakcije na navedenim temperaturama termičkog tretmana. Absorpciona traka na 1070 cm^{-1} koja govori o deformacionim kolebanjima

OH⁻grupe je veoma slaba, ali je prisutna i u ovom sistemu. U oblasti velikih talasnih brojeva prisutna je takodje traka koja je karakteristična za vibraciju metal-hidroksilna grupa na 1380 cm⁻¹, i trake koje su karakteristične za adsorbovanu vodu 1560, 1640 i razvučeni absorpcioni maksimum 3200-3660 cm⁻¹. Ove trake u odnosu na odgovarajuće trake u sistemima pripremljenim iz gibsita, bemita i γ -Al₂O₃ su manjeg intenziteta.

Struktura kalciniranih uzoraka zavisi od porekla sistema NiO-Al₂O₃ prikazana je na slici 32.

Uzorak pripremljen na gibsitu "NiO-Gibsit" ima potpuno neuredjenju strukturu. Prostor izmedju aluminijumtrioksidne faze znatno se povećao usled nagomilavanja nikloksida u naprsinama. Nešto uredjeniju strukturu imaju uzorci pripremljeni na bemitu "NiO-Bemit" i na γ -Al₂O₃, "NiO- γ -Al₂O₃". Posebno jasne promene površine uzorka pokazuje sistem "NiO-Bemit" (slike 22 i 32). Ove promene verovatno ukazuju na stvaranje niklaluminata. Nikloksid kao fino granulirani crni prah prepokriva celu površinu α -Al₂O₃. Koncentracija nikloksida na površini α -Al₂O₃ je velika što ukazuje na to da nikloksid nije prodro u unutrašnjost očigledno veoma kompaktne granule α -Al₂O₃.

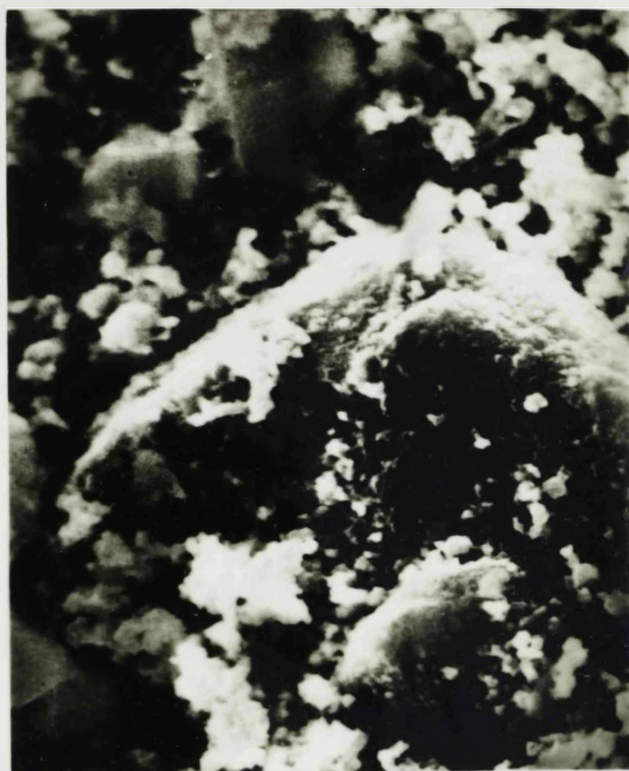
3.5.2. REZULTATI ISPITIVANJA TEKSTURE SISTEMA NiO-Al₂O₃

Nakon kalcinisanja uzoraka određene su i najvažnije teksturalne osobine sistema, specifična površina, ukupna poroznost i najzastupljeniji radijusi pora.

Specifične površine impregnisanih uzoraka nakon kalcinisanja teže ka izjednačavanju. Njihove vrednosti za sisteme pripremljene na bazi gibsita, bemita i γ -Al₂O₃ iznose 171.210; 178.950 i 215.800 m²/kg respektivno. Da uzorci nakon kalcinisanja imaju slične vrednosti specifičnih površina objašnjava se sličnim faznim sastavom, što je utvrđeno rentgenostrukturalnom, ir-spektroskopskom i mikroskopskom analizom. Specifična površina uzoraka koji je pripremljen na α -Al₂O₃ ima 4-5 puta manju vrednost od prethodnih i ona iznosi 42.670 m²/kg. Ukupna poroznost uzoraka se zadržava na vrednostima poroznosti odgovarajućih nosača. Njihove brojčane vrednos-



NiO-GIBSIT



NiO - BEMIT



NiO - γ - Al_2O_3



NiO - δ - Al_2O_3

ti za sisteme na bazi gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3 iznose 24,32; 7,12; 43,71 i 22,41%. U pogledu najzastupljenijih radijusa pora, interesantno je primetiti da su u polaznim jedinjenima nosača prisutne pore krupnije. Vrednosti njihovih poluprečnika su veći 10-20 pa i više puta od vrednosti radijusa pora kalciniranih uzoraka. Druga bitna razlika ogleda se u tome da su u kalciniranim uzorcima prisutne dve vrste radijusa pora. U sistemu pripremljenom na gibsitu radijusi najzastupljenijih pora iznose 17 i 185 nm; u sistemu pripremljenom na bemitu prisutne su pore samo jednakih radijusa od 80 nm; u sistemima pripremljenim na bazi γ - i α - Al_2O_3 prisutne su dve vrste pora, čiji radijusi iznose 12 i 120 nm, odnosno 14 i 195 nm. Ova pojava verovatno je posledica prisustva nikloksida u ovim uzorcima.

3.6. ISPITIVANJE UZORAKA NAKON TERMIČKOG TRETMANA NA 900 i 1000°C

Svrha ovih ispitivanja bila je dobijanje podataka o kinetici stvaranja spinela nikla, NiAl_2O_4 zavisno od porekla nosača. Iz ovih razloga uzorci su nakon kalcinisanja termički tretirani na 900 i 1000°C, 3, 6, 12, 24, (36), 48, 72, 120 i 192 časa u vazduhu. Svaki uzorak pre analize je sitnjen u ahatnom avanu ručno 15 minuta. Kinetika nastajanja spinela praćena je kvantitativnom rentgenskom analizom, a njegova količina izračunata je pomoću kalibracionog dijagrama.

Kalibraciona smeša se sastojala iz nikloksida, aluminijumoksida i prethodno sintetizovanog spinela. Nikloksid je dobijen žarenjem niklnitrata na 900°C u toku 48 časova. Aluminijumtrioxid je pripremljen iz gibsita sintetskog porekla žarenjem na 900°C u toku 48 časova. Zatim su oksidi pomešani u ekvimolekulskom odnosu. Pomoću ovako pripremljenih oksida izradjen je kalibracioni dijagram sa 5, 10, 20, 40, 60, 80 i 100 tež% NiAl_2O_4 . Homogenizacija je izvršena u ahatnom avanu, ručno u trajanju od 15 minuta po uzorku. Za analizu je uvek korišćena ista zapremina uzorka, koja je odredjena dimenzijama specijalno izradjenog nosača.

Zavisnost intenziteta karakterističnih ravni (400) i (440) spinela NiAl_2O_4 od koncentracije prikazana je u tabeli 6 i na dijagramima 29-35 na slici 33, ravan (440) reflektuje pri uglu $2\theta = 65,65^\circ$, a ravan (400) pri uglu od $2\theta = 45^\circ$.

TABELA 6.

Zavisnost intenziteta karakterističnih ravni (400) i (440) spinela NiAl_2O_4 od koncentracije

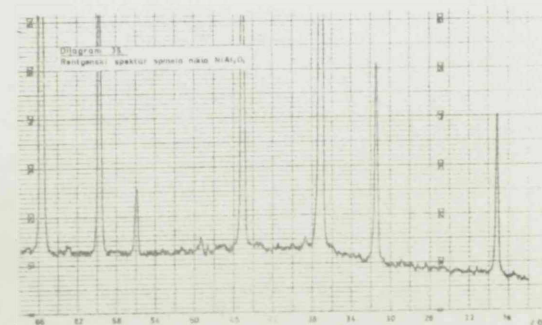
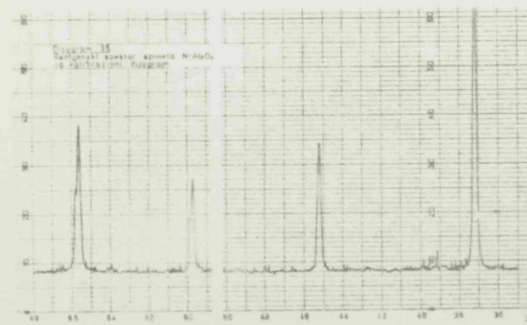
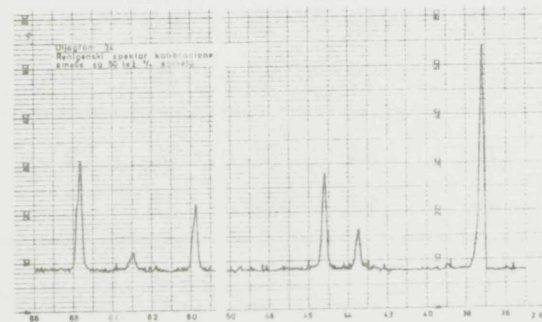
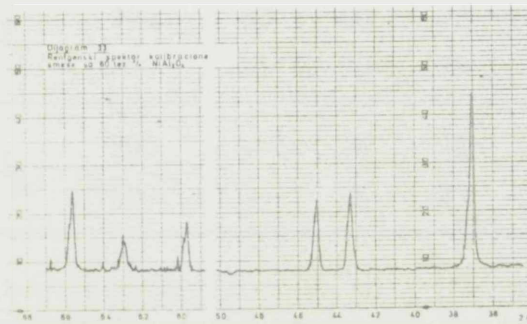
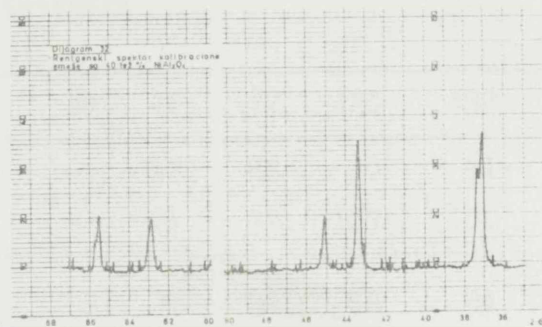
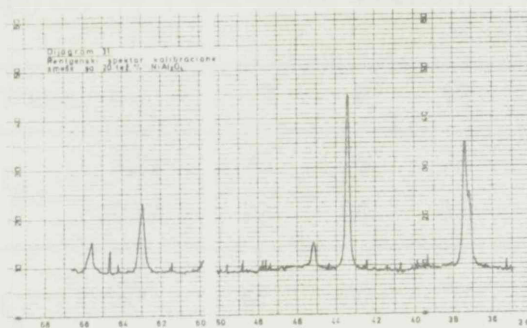
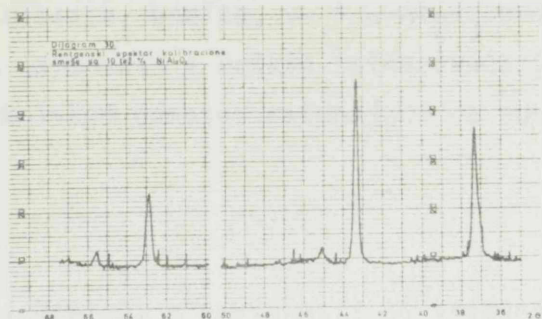
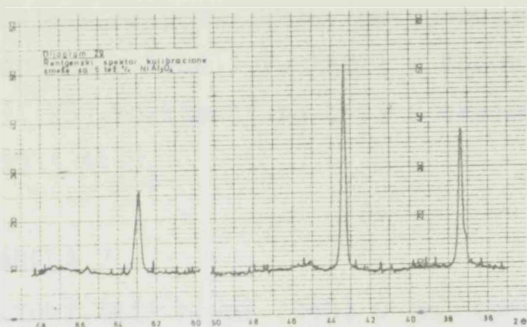
tež.% I(mm ²)	5	10	20	40	60	80	100
I 400	4,8	9,6	18,2	36,5	52,2	71,0	89
I 440	6	12	24	49	73	97	120

Iako intenziteti ravni (400) i (440) spinela NiAl_2O_4 iznose svega 60% u odnosu na intenzitet ravni (311), ravan (311) nije pogodna za izradu kalibracionog dijagrama. Ravni (311) odgovara ugao od $2\theta = 37,15^\circ$ ($d = 0,2427$ nm) međjutim, ravan nikloksida (111) difraktuju takodje pod približno istim uglovima, tojest pri $2\theta = 37,40^\circ$ ($d = 0,241$ nm). Intenzitet ove ravni takodje je velik, drugi po jačini, i iznosi 91% u odnosu na ravan sa najvećim intenzitetom.

Izmedju intenziteta difraktovanih x-zraka sa ravni (400) i (440) spinela NiAl_2O_4 i koncentracije postoji pravolinijska zavisnost, slika 34.

W. Komatsu i T. Uememura (75) za prikazivanje zavisnosti intenziteta difraktovanih ravni od koncentracije koristili su ravan (400). U ovom radu ravan (400) ipak nije korišćena kao referentna ravan, jer ravni (113) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i (200) nikloksida difraktuju x-zrake sa međjuravanskog rastojanja od 0,2085 nm, odnosno 0,208 nm, a ravan (400) spinela NiAl_2O_4 sa međjuravanskog rastojanja od 0,2013 nm.

Ravan (440) spinela NiAl_2O_4 je veoma pogodna za izradu kalibracionog dijagrama, jer u sistemu $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-NiO-Al}_2\text{O}_3$ pri uglu od $2\theta = 65,65^\circ$ jedino NiAl_2O_4 difraktuju x-zrake. Verovatno su iz ovih razloga J. Macák i B. Kontský kinetiku stvaranja spinela pratili preko ove ravni (70, 71). Pri izučavanju kinetike stvaranja spinela NiAl_2O_4 , praćen je priraštaj površine signala ravni (440), takozvani integrisani intenzitet, da bi eliminisali smetnje koje se javljaju u slučaju nejednakih veličina zrna (160, 161, 162). Radi eliminisanja signala sa irelevantnih ravni sistema kvantitativna ispitivanja vršena su pri četiri puta manjoj osetljivosti, nego pri izučavanju sistema u cilju odredjivanja faznog sastava i strukture.



Slika 33. Zavisnost intenziteta karakterističnih ravni (400) i (440) pri $2\theta = 45^\circ$, odnosno $65,65^\circ$ spinela $NiAl_2O_4$ od koncentracije.

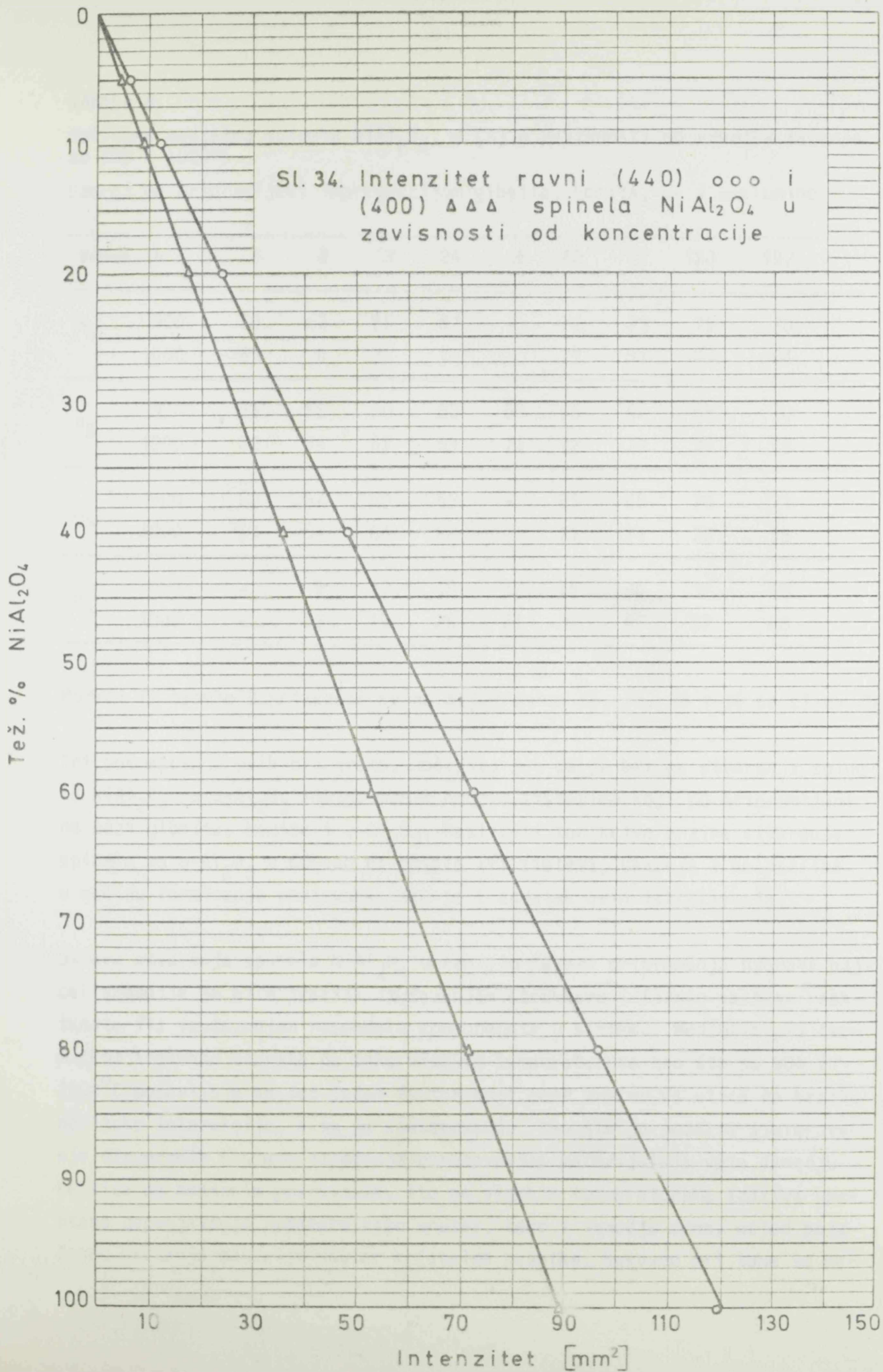
Intenziteti ravni (440) spinela NiAl_2O_4 u zavisnosti od vremena žarenja sistema pripremljenih impregnacijom gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3 prikazani su u tabeli 7. Kao i u radovima japanskih i čeških istraživača (70, 71, 75) reaktanti su bili u ekvimolekulskom odnosu, računajući na suvi NiO i Al_2O_3 .

TABELA 7.

Intenziteti ravni (440) u mm^2 spinela NiAl_2O_4 u zavisnosti od vremena žarenja na 900 i 1000°C. Uzorci su pripremljeni impregnacijom gibsita, bemita, γ - i α -alumine rastvorom nitrata

Vreme, h		3	6	12	24	36	48	72	120	192
I_G	900	70	75	78	80	-	87	88	90	91
	1000	78	84	87	90	-	95	97	100	101
I_B	900	67	70	72	75	78	79	80	83	84
	1000	74	77	80	83	85	87	88	90	91
I_γ	900	63	68	72	74	-	78	82	84	85
	1000	71	75	79	82	-	85	89	92	93
I_α	900	-	11	16	22	27	30	36	46	58
	1000	-	16	23	31	37	42	50	62	75

Koristeći podatke iz tabele 7 i kalibracioni dijagram, slika 34, dobijene su sledeće vrednosti o količini nastalog spinela NiAl_2O_4 , tabela 8.



Sl. 34. Intenzitet ravni (440) $\circ\circ\circ$ i (400) $\triangle\triangle\triangle$ spinela NiAl_2O_4 u zavisnosti od koncentracije

TABELA 8.

Količina nastalog spinela NiAl_2O_4 , α (%) u zavisnosti od vremena žarenja na 900 i 1000°C.

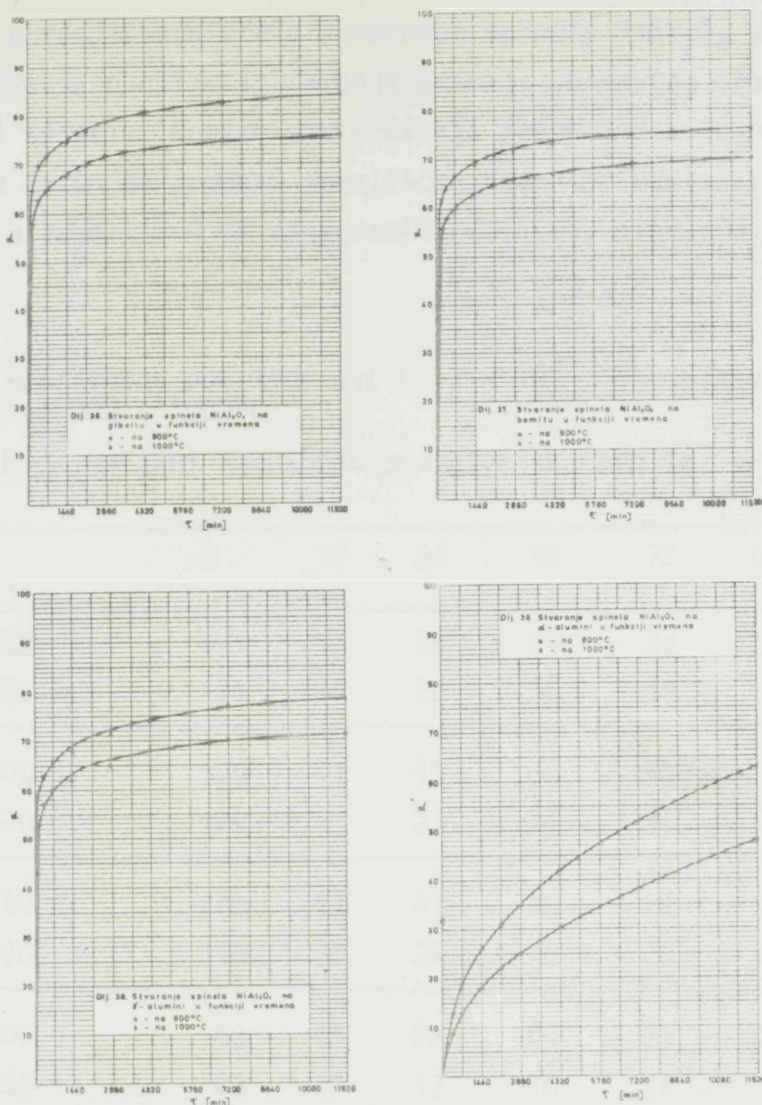
Uzorci su pripremljeni impregnacijom gibsita, bemita, γ - i α -alumine

Vreme, h		3	6	12	24	36	48	72	120	192
α_G	900	58	63	65	67	-	72	73	75	76
	1000	65	70	72	75	-	79	81	83	84
α_B	900	56	58	60	63	65	66	67	69	70
	1000	62	64	67	69	71	72	73	75	76
α_γ	900	53	57	60	62	-	65	68	70	71
	1000	59	63	66	68	-	71	74	77	78
α_α	900	-	9	13	18	22	25	30	38	48
	1000	-	13	19	26	31	35	42	52	63

Podaci iz tabele 8 prikazani su na dijagramima 36, 37, 38 i 39 na slici 35.

Pri posmatranju ovih dijagrama, uočljivo je, da je brzina stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ znatno manja nego u sistemima koji su pripremljeni na bazi gibsita, bemita i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Različiti tok krive brzine stvaranja spinela na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u odnosu na ostala tri sistema, ukazuje i na razlike u načinu formiranja proizvoda, što je i zadatak ovih istraživanja.

Uslove stvaranja spinela NiAl_2O_4 u ranijim fazama pripremanja uzoraka najcelishodnije je bilo pratiti izučavanjem strukture i faznog sastava reaktanata ili izučavanjem raspodele komponenata u sistemu. Medjutim pri termičkom tretmanu uzoraka na tako visokim temperaturama kao što su 900 i 1000°C pojavljuje se još jedan faktor koji može znatno da utice na brzinu hemijske interakcije, a to je sinterovanje. Kao što je poznato sinterovanje disperznih sistema započinje obrazovanjem materijalnih veza izmedju čestica na dodirnim površinama, što na visokim temperaturama izaziva spontano popunjavanje prostora kako unutar, tako i izmedju zrna, usled pojačanog kretanja materije unutar kristalne rešetke. Naravno pri tome se me-



Slika 35. Stvaranje spinela $NiAl_2O_4$ u zavisnosti od porekla nosača na 900 i 1000°C

nja površina zrna, kao što se menja i dodirna površina između pojedinih čestica, samo što prva veličina opada, a druga raste. U toku ovog procesa broj neravnotežnih aglomerata se povećava, a kristalna struktura postaje uredjenija, što izaziva smanjenje naprezanja u pojedinim delovima materije. Pri tome relaksacija neće uticati samo na mehaničke i fizičke osobine sistema, već i na promenu difuzionih strujanja u procesu prenosa mase, što izaziva promenu brzine difuzije i površinske aktivnosti reaktanata, a u krajnjoj liniji prouzrokuje promenu kinetike hemijske reakcije.

S obzirom da sinterovanje u uslovima ispitivanja reakcije nikloksida i aluminijumtrioksida može da ima značajan uticaj na tok odigravanja procesa

sa, pored odredjivanja udela stvorenog spinela NiAl_2O_4 vršena su i dopunska ispitivanja u cilju izučavanja uticaja pomenutog procesa na kinetiku nastajanja spinela. Brzina sinterovanja prethodno kalciniranih sistema praćena je merenjem promene specifične površine uzoraka. Rezultati su prikazani u tabeli 9 i na dijagramima 40 i 41, slika 36.

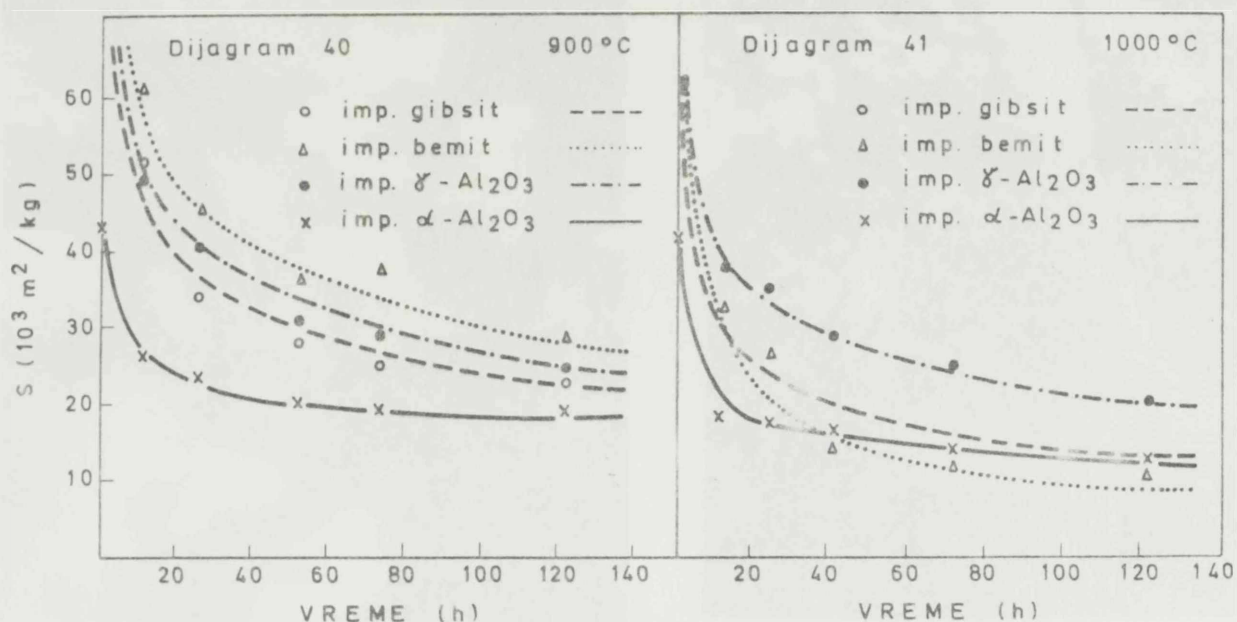
TABELA 9.

Vrednosti specifične površine uzorka S u $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ u zavisnosti od vremena žarenja na 900 i 1000°C

Uzorci su pripremljeni impregnacijom gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3

Vreme, h		0	12	24	48	72	120	192
S_G	900	171	53	36	29	28	24	23
	1000	171	28	20	15	14	15	16
S_B	900	179	61	45	36	40	35	37
	1000	179	31	27	14	12	11	13
S_γ	900	216	49	41	30	31	26	23
	1000	216	37	35	26	25	21	19
S_α	900	43	26	23	20	21	22	18
	1000	43	17	17	16	14	15	13

Specifična površina uzoraka brzo se menja u toku prvih časova žarenja, što je posebno izraženo kod sistema pripremljenih na gibsitu, bemitu i γ - Al_2O_3 . Ovaj proces znatno je slabije izražen kod uzorka na bazi α - Al_2O_3 . Specifična površina uzoraka u toku prvih dvanaest časova žarenja na 900°C opada 3-4 puta, izuzev u uzorku na bazi α - Al_2O_3 u kojoj smanjenje specifične površine iznosi približno polovinu prvobitne vrednosti. Specifična površina uzorka na bazi gibsita, bemita i γ - Al_2O_3 u toku prvih dvanaest časova žarenja na 1000°C opada približno 6 puta, a na bazi α - Al_2O_3 2,5 puta. U intervalu vremena termičkog tretmana 12-192 časa smanjenje specifične površine se znatno usporava kod svih uzoraka, žarenih kako na 900 tako i na 1000°C . Brzina smanjenja specifične površine u naznačenom vremenskom intervalu približno odgovara opadanju prirodnih logaritama. Ukupno smanjenje specifične površine uzoraka pripremljenih na bazi gibsita, bemi-



Slika 36. Vrednosti specifične površine uzoraka u zavisnosti od vremena žarenja na 900 i 1000°C

ta i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je veliko (9-14 puta) i na 900 i na 1000°C , a u odnosu na ukupno smanjenje specifične površine uzorka na bazi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je približno 4 puta veća.

Ove promene izučavane su i neposredno pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Radi lakšeg izučavanja nastalih promena u sistemu napravljeni su i snimci sa referentnim uzorcima, tojest slika uzoraka nakon kalcinisanja, slika nikloksida nastalog termičkim razgradnjom niklnitrata i slika sintetizovanog spinela NiAl_2O_4 .

Slika 37 prikazuje uzorke nakon termičkog tretmana na 900°C , u toku 192 časa (8 dana). U odnosu na uzorke pripremljene kalcinisanjem, slika 32 promene su očigledne. Uzorak pripremljen na gipsitu ima uredjeniju strukturu, što ukazuje na pojavu nove kristalne faze.

U uzorku "NiO-Bemit" svetli greben verovatno predstavlja dugačka vlakna formiranog spinela. Znatne promene su nastale i u uzorku koji je pripremljen na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Velika crna pukotina predstavlja masu neproreagovanog nikloksida. Granica faza u ovom uzorku je oštra, što ukazuje na mogućnost stvaranja površinskih spinela, slično kao u sistemu " $\text{NiO-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ".



NiO - GIBSIT, 900°C, 8 DANA



NiO - BEMIT, 900°C, 8 DANA



NiO - γ - AL₂O₃, 900°C, 8 DANA



NiO - δ - AL₂O₃, 900°C, 8 DANA



NiO - GIBSIT, 1000 C°, 8 DANA



NiO - BEMIT, 1000 C°, 8 DANA



NiO- γ - AL₂O₃, 1000 C°, 8 DANA



NiO - α - AL₂O₃, 1000 C°, 8 DANA



NiO



NiAl₂O₄



SMEŠA NiO - ALUMINA



SMEŠA NiO - ALUMINA

Na slici 38, prikazani su uzorci žareni na 1000°C , 192 časa (8 dana). Interakcija nikloksida i nosača u ovim sistemima je izraženija nego u sistemima koji su tretirani na 900°C . Sistem poreklom iz gibsita ("NiO-Gibsit") ima sličnu strukturu kao što ima na prethodnoj slici (slika 37), ali su oformljena zrna postala mnogo krupnija. Uzorak pripremljen impregnacijom bemita "NiO-Bemit" ukazuje na veoma finu sitnozrnastu strukturu sa lepo razvijenim kristalima spinela NiAl_2O_4 .

Tekstura sistema sa naznakom " $\text{NiO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ " takodje je uredjena i ukazuje na prisustvo novo oformljene faze aluminata. Sistem pripremljen impregnacijom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ takodje ukazuje na znatne promene, koje se manifestuju pre svega u raspadu kompaktne granule $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na narednoj slici, slika 39, prikazana je tekstura nikloksida pri povećanju od 14400 puta. Lepo složene, jednako velika, zaobljena zrna na površini porozne granule ukazuju na homogenu teksturu nikloksida.

Tekstura sintetizovanog spinela NiAl_2O_4 prikazana je na istoj slici. Ona se u mnogome razlikuje od predhodnih slika. Kubni kristali ovog jedinjenja su isprepleteni dugačkim plavim nitima nepotpuno uredjene niklaluminatne faze.

U donjem redu slike 39 su snimci "NiO-Alumina". Sistem je pripremljen topljenjem nitrata u kojima se oksidi nikla i aluminijuma nalaze u ekvimolekulskom odnosu. Termički tretman izvršen je na 350°C , 3 časa, zatim na 400°C , 1 čas. Slika prikazuje ravnomeran raspored nikloksida u strukturi aluminijumtrioksida.

4. KINETIKA STVARANJA SPINELA NiAl_2O_4 NA RAZLIČITIM OBLICIMA NOSAČA

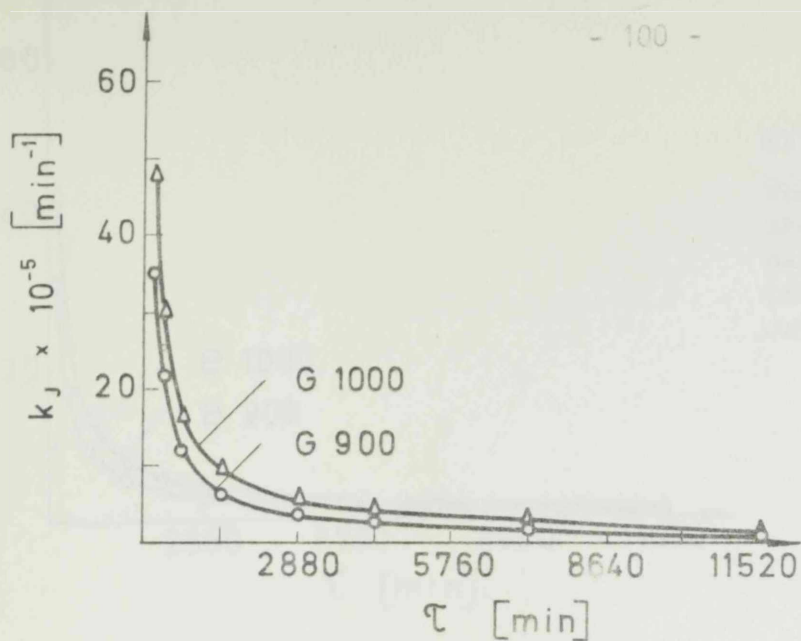
U cilju izučavanja mehanizma i brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 u sistemima pripremljenim impregnacijom gibsit, bemit, γ - i α - Al_2O_3 razmatrane su kinetičke jednačine izvedene na osnovu: teorije difuzije reaktanata (diffusion models); teorije rasta kristala (nuclei growth models) i teorije graničnih površina (phase boundary models) detaljnije izložene u teorijskom delu ove teze.

4.1. KINETIČKE JEDNAČINE NA BAZI MODELA DIFUZIJE

Pri analizi eksperimentalno odredjenih podataka o količini nastalog spinela na 900 i 1000°C u vremenskom intervalu 3-192 časa korišćene su različite kinetičke jednačine koje su izvedene pod pretpostavkom da se koeficijent difuzije ne menja u toku reakcije, kao i one kod kojih koeficijent difuzije predstavlja funkciju vremena.

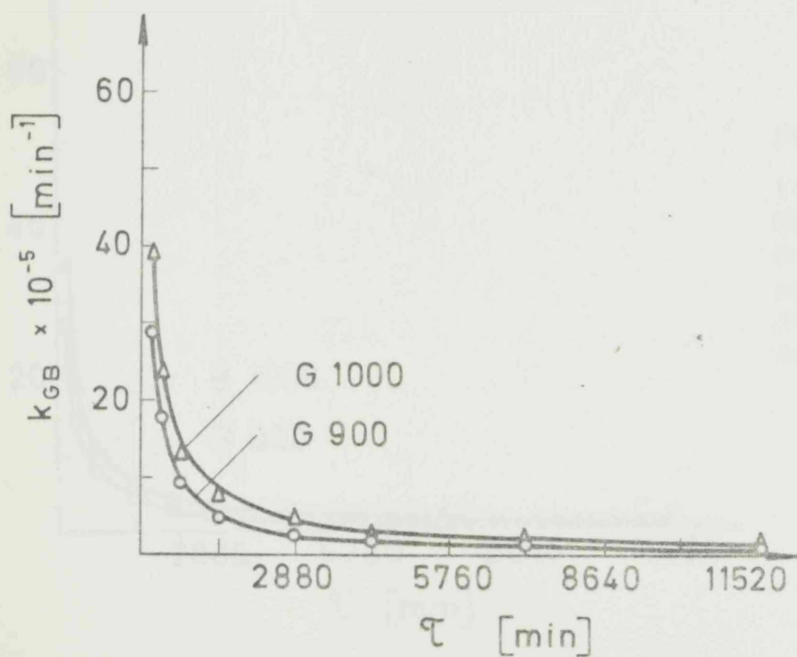
Ove jednačine su izvedene pod pretpostavkom da je jedan od reaktanata u velikom višku, te da su čestice jedne komponente u potpunosti pokriveno česticama druge komponente. U ovom radu ovaj uslov nije bio u potpunosti ispunjen, jer su reaktanti bili u ekvimolekulskom odnosu, što omogućuje bolje praćenje količine nastalog spinela NiAl_2O_4 kvantitativnom rentgenskom analizom (75). Pokrivenost površine nosača aktivnom komponentom je relativno dobra što pokazuju slike 30 i 32 dobijene na elektroskenu i Auger-spektroskopom.

Od jednačina koje se zasnivaju na Janderovom modelu, to jest kada se difuzioni koeficijent ne menja u toku vremena i kada se difuzija odvija samo u jednom smeru, primenjene su jednačine: Jandera, Ginstling-Brounshteina i Zhuravlev-Lesokhin-Tempel'mana. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na dijagramima slika 40-51 u tabelama I-IV datih u prilogu. Ove jednačine



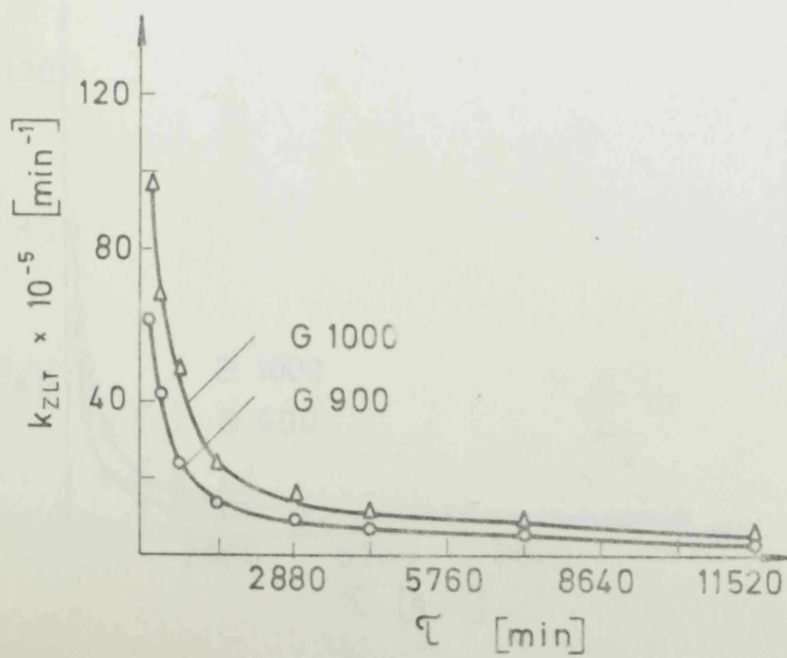
Slika 40.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na gipsitu, prema Janderovoj jednačini.



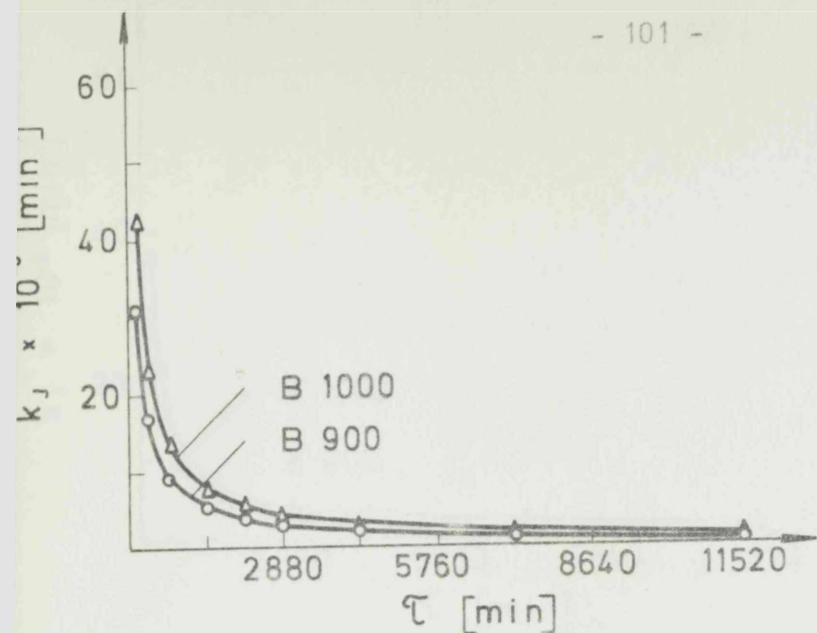
Slika 41.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na gipsitu, prema jednačini Ginstling-Brounshteina



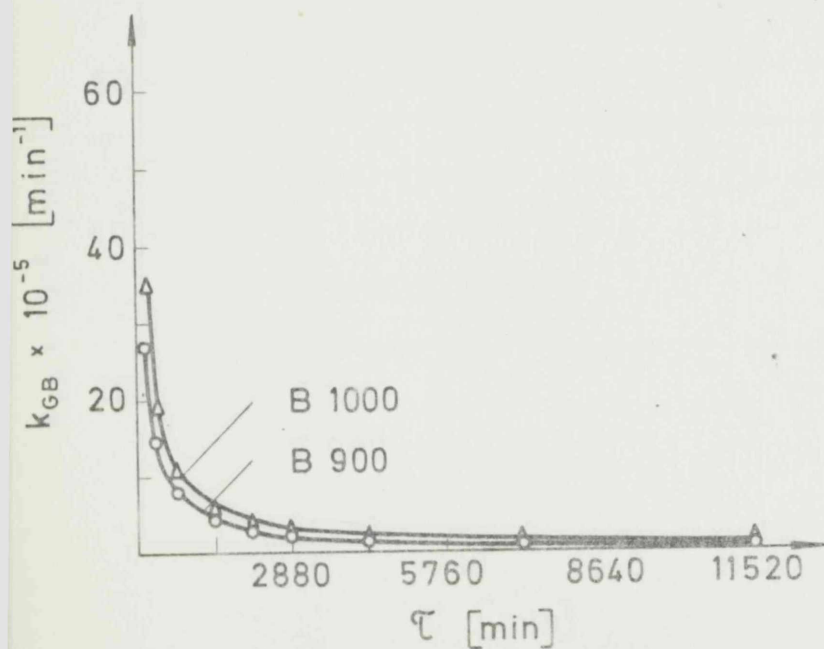
Slika 42.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na gipsitu, prema jednačini Zhuravlev-Lesokhin-Tempel'mana.



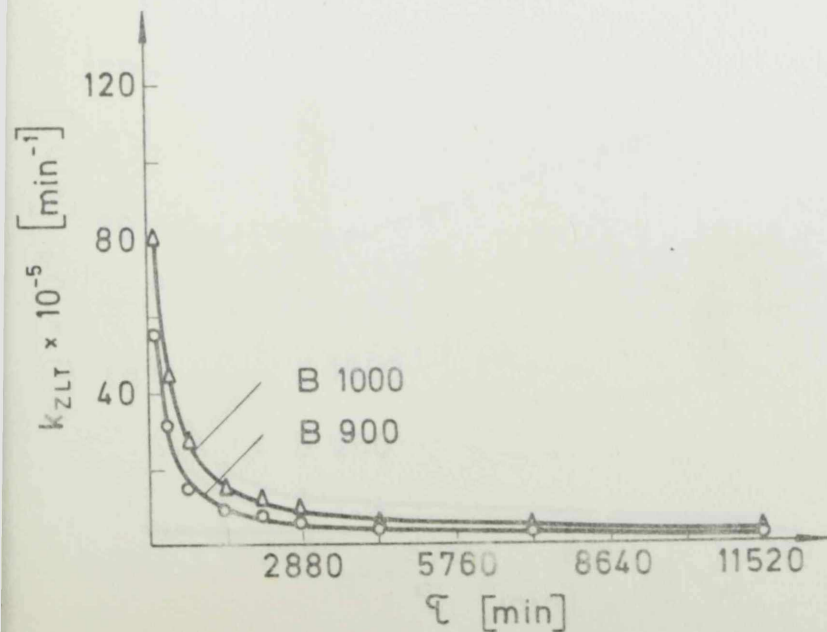
Slika 43.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na bemitu, prema Janderovoj jednačini



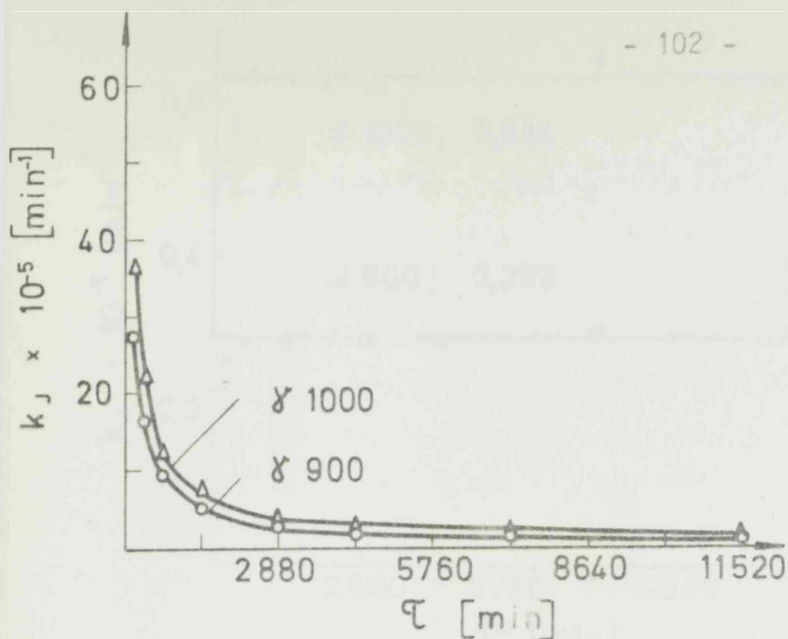
Slika 44.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na bemitu, prema jednačini Ginstling-Brounsh-teina



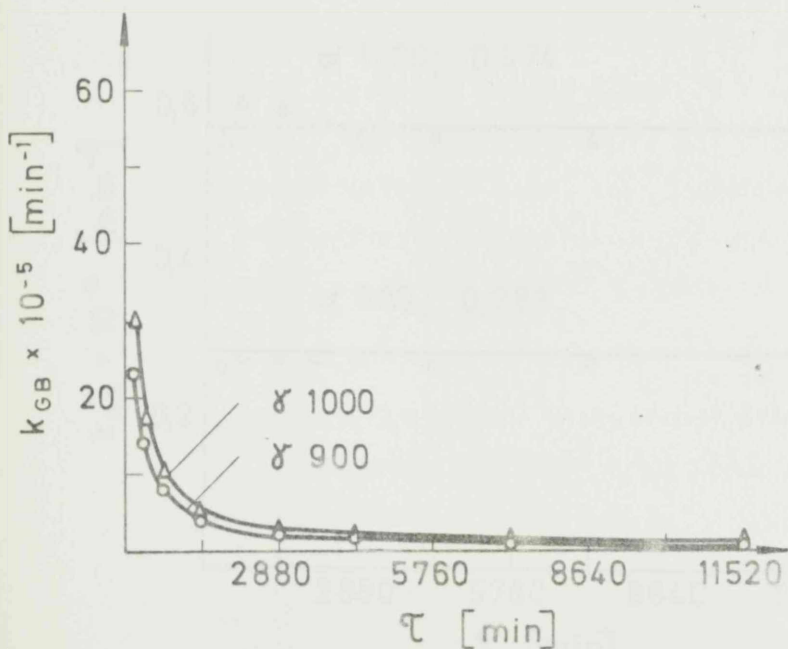
Slika 45.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na bemitu, prema jednačini Zhuravlev-Lesokhin-Tempel' mana



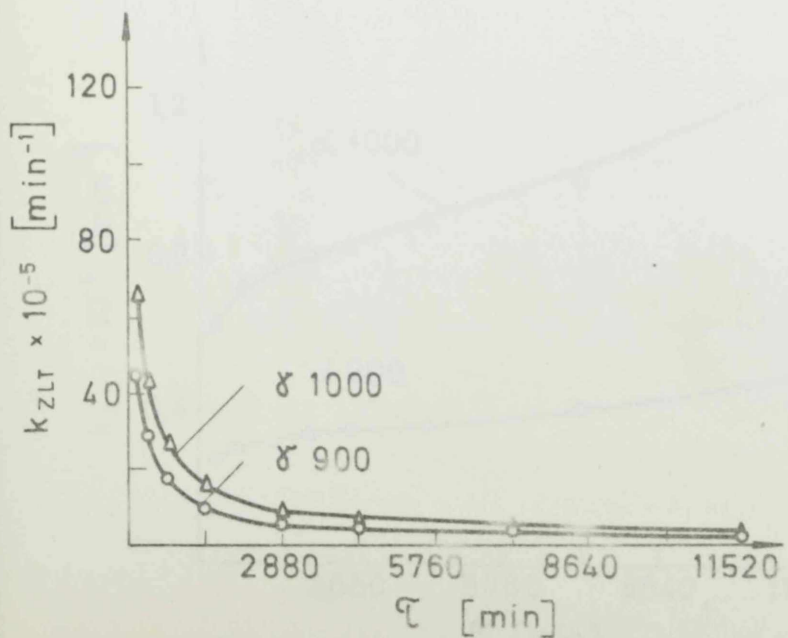
Slika 46.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema Janderovoj jednačini.



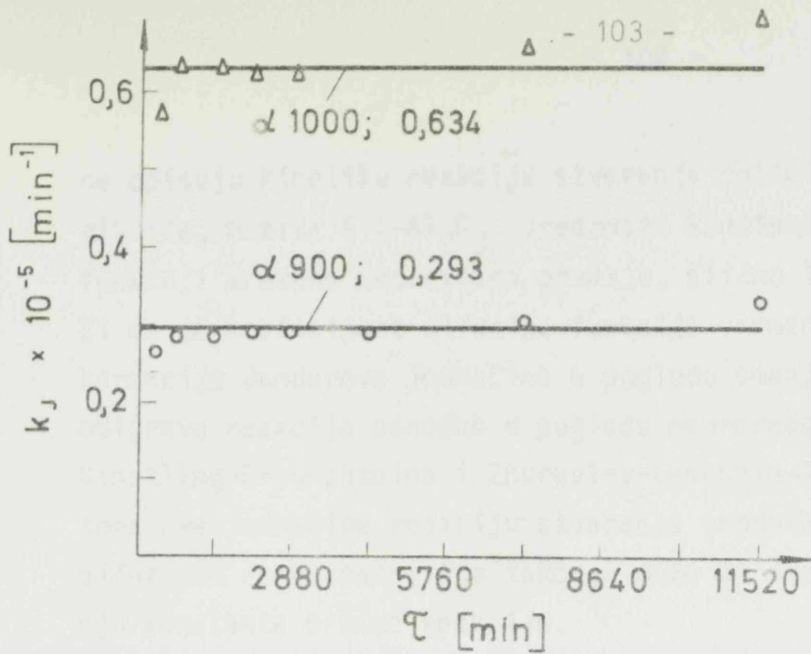
Slika 47.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prema jednačini Ginstling-Brounshteina.



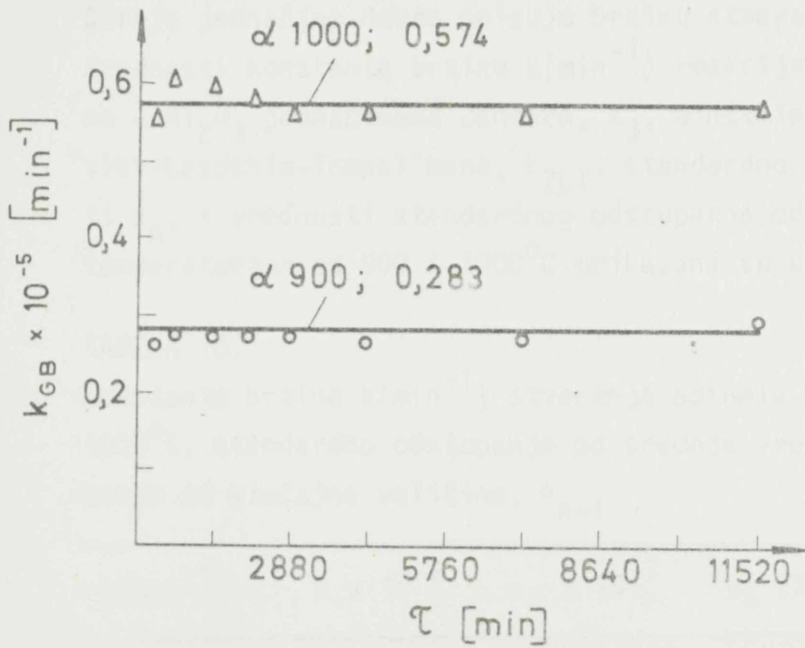
Slika 48.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema jednačini Zhuravlev-Lesokhin-Tempel'mana



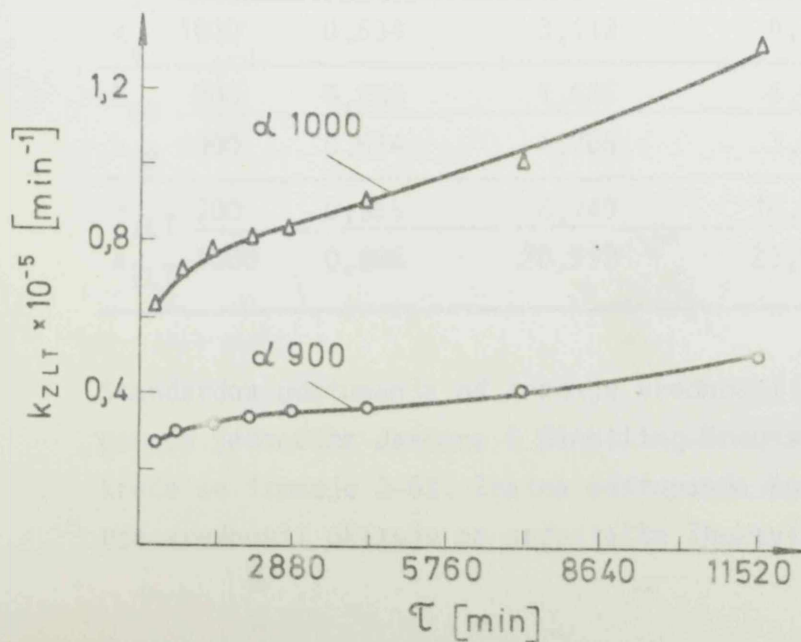
Slika 49.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema Janderovoj jednačini



Slika 50.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema jednačini Ginstling-Brounshteina.



Slika 51.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema jednačini Zhuravlev-Lesokhin-Tempel'ma-na

ne opisuju kinetiku reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 kada se polazi od gibsite, bemita i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Vrednosti konstante brzine k_J , k_{GB} i k_{ZLT} u funkciji vremena neprestano opadaju, slično logaritamskoj krivoj. To znači da je koeficijent difuzije funkcija vremena. Prema tome jednostavna korekcija Janderove jednačine u pogledu smanjenja površine na kojoj se odigrava reakcija odnosno u pogledu neproreagovane frakcije, jednačinama Ginstling-Brounshteina i Zhuravlev-Lesokhin-Tempel'mana nedovoljna. Pored toga ove jednačine reakciju stvaranja produkata opisuju samo jednosmernom difuzijom reaktanata, što takodje može da ima značajnu ulogu pri definisanju konstante brzine reakcije.

Gornje jednačine dobro opisuju brzinu stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Vrednosti konstante brzine $k(\text{min}^{-1})$ reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jednačinama Jandera, k_J , Ginstling-Brounshteina, k_{GB} , i Zhuravlev-Lesokhin-Tempel'mana, k_{ZLT} , standardno odstupanje od srednje vrednosti σ_n , i vrednosti standardnog odstupanja od slučajne veličine, σ_{n-1} , na temperaturama od 900 i 1000°C prikazani su u tabeli 10.

TABELA 10.

Konstanta brzine $k(\text{min}^{-1})$ stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na 900 i 1000°C, standardno odstupanje od srednje vrednosti σ_n i standardno odstupanje od slučajne veličine, σ_{n-1}

$k(\text{min}^{-1})$	$k \times 10^{-5}$	$\sigma_n \times 10^{-7}$	$\sigma_n (\%)$	$\sigma_{n-1} \times 10^{-7}$	$\sigma_{n-1} (\%)$
k_J 900	0,293	1,784	6,08	1,907	6,50
k_J 1000	0,634	3,113	4,91	3,328	5,25
k_{GB} 900	0,283	1,685	5,94	1,740	5,94
k_{GB} 1000	0,574	1,765	3,07	1,887	3,29
k_{ZLT} 900	0,365	6,749	18,51	7,215	19,79
k_{ZLT} 1000	0,886	20,998	23,68	22,448	25,32

Standardna odstupanja od srednje vrednosti su mala, posebno ona računata pomoću jednačine Jandera i Ginstling-Brounshteina, a njihova vrednost kreće se između 3-6%. Znatna odstupanja konstante brzine k_{ZLT} od srednje vrednosti ukazuju na nedostatke Zhuravlev-Lesokhin-Tempel'manove je-

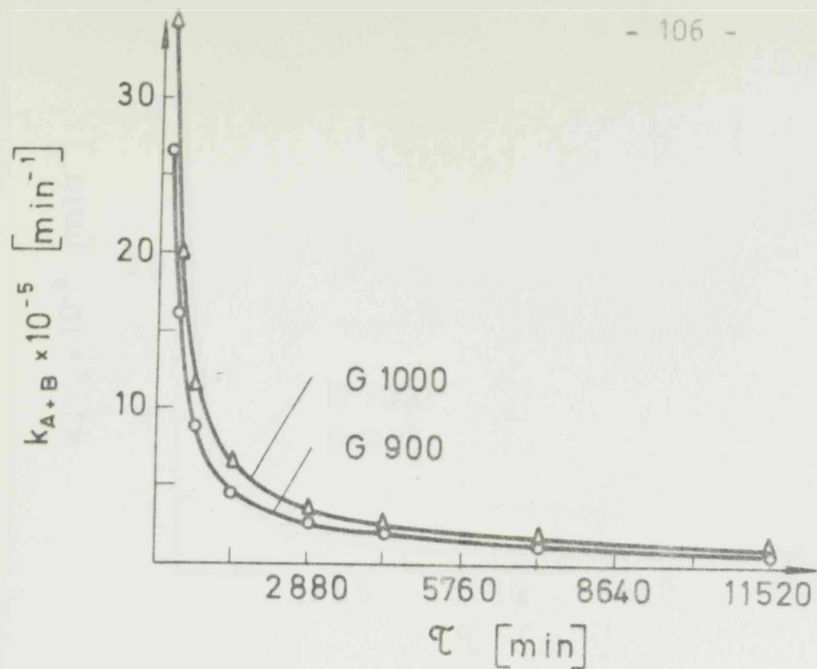
dnačine, koja brzinu reakcije u čvrstoj fazi razmatra u funkciji neprereagovane frakcije reaktanata, a ne u funkciji njihove površine na kojoj se reakcija odvija. Neznatno manje odstupanje vrednosti konstante brzine reakcije računatih pomoću jednačine Ginstling-Brounshteina, u odnosu na vrednosti dobijenih pomoću Janderove jednačine, objašnjava se uvođenjem korekcije u Ginstling-Brounshteinovu jednačinu zbog smanjenja reakcione površine u toku odigravanja reakcije.

Vrednosti energije aktivacije stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u intervalu temperature $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ računatih na osnovu podataka dobijenih za konstantu brzine jednačinama Jandera, Ginstling-Brounshteina i Zhuravlev-Lesokhin-Tempel'mana iznose 95,85; 87,82 i 110,13 kJ/mol respektivno.

Posmatrane su i jednačine Dünwald-Wagnera kao i japanskih istraživača W.Komatsua i T.Uememure koje su izvedene na bazi Janderove jednačine, ali u odnosu na nju su modifikovane, usvajanjem da se difuzija reaktanata odigrava u oba smera. Od strane Komatsu-Uememure primenjene su dve jednačine: površina reaktanata posmatra kao stalna veličina, k_{A+B} ; odnosno površina na kojoj se odvija reakcija menja u toku vremena, $k_{A,B}$. U oba slučaja pri našem razmatranju usvojeno je da su prečnici čestica jedne komponente znatno veći od prečnika druge, s obzirom da su impregnirane relativno krupne čestice nosača 100-125 μm .

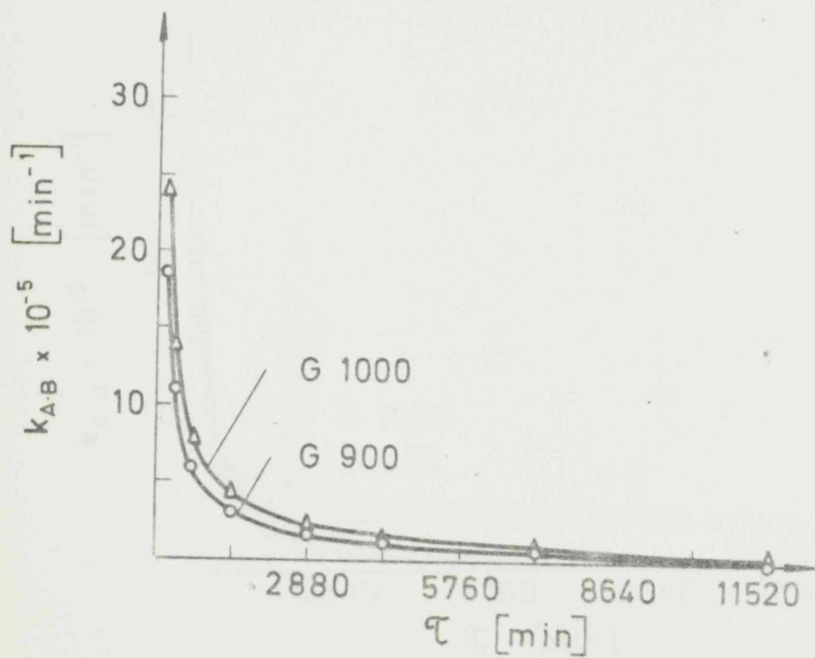
Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na dijagramima slika 52-63 i u tabelama V-VIII datim u prilogu. Ni ove jednačine ne opisuju uspešno kinetiku reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 u sistemima na bazi gibsita, bemita i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Vrednosti konstante brzine k_{DW} , k_{A+B} i $k_{A,B}$ takodje opadaju tokom vremena, kao i u prethodnom slučaju. Primenom ovih jednačina zaključeno je takodje da se koeficijent difuzije menja u toku vremena pri stvaranju spinela NiAl_2O_4 u pomenutim sistemima, što istovremeno znači da smer odigravanja reakcije u sistemu $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ nije presudan u procesu stvaranja spinela NiAl_2O_4 , i da se kod analiziranih sistema ne mogu koristiti navedeni modeli.

Ove jednačine takodje dobro opisuju brzinu stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Rezultati dobijeni ovim jednačinama pokazuju odstupanja od srednje vrednosti 5-7% što je nešto više nego u prethodnoj analizi. Odstupa-



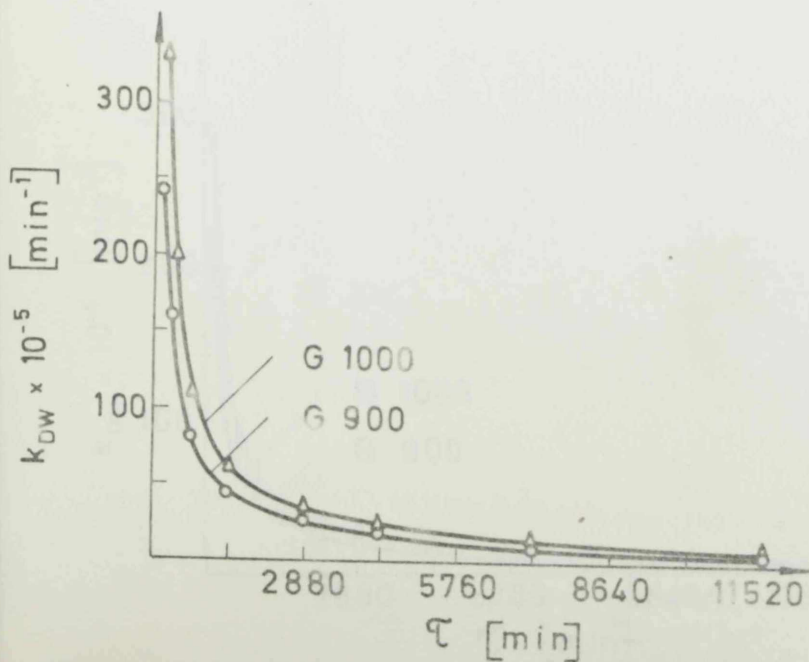
Slika 52.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na gipsitu, prema jednačini Komatsu-Uememure za stalnu graničnu površinu.



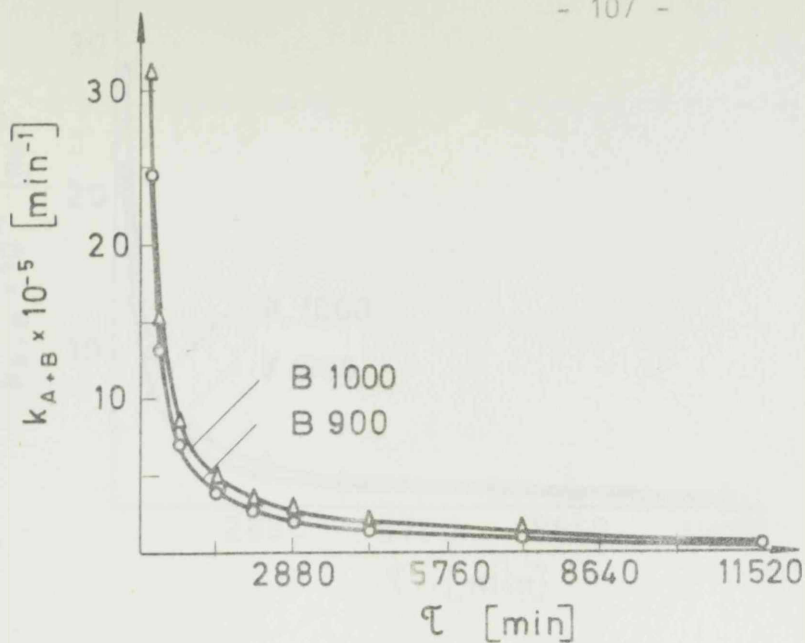
Slika 53.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na gipsitu, prema jednačini Komatsu-Uememure za promenljivu graničnu površinu.



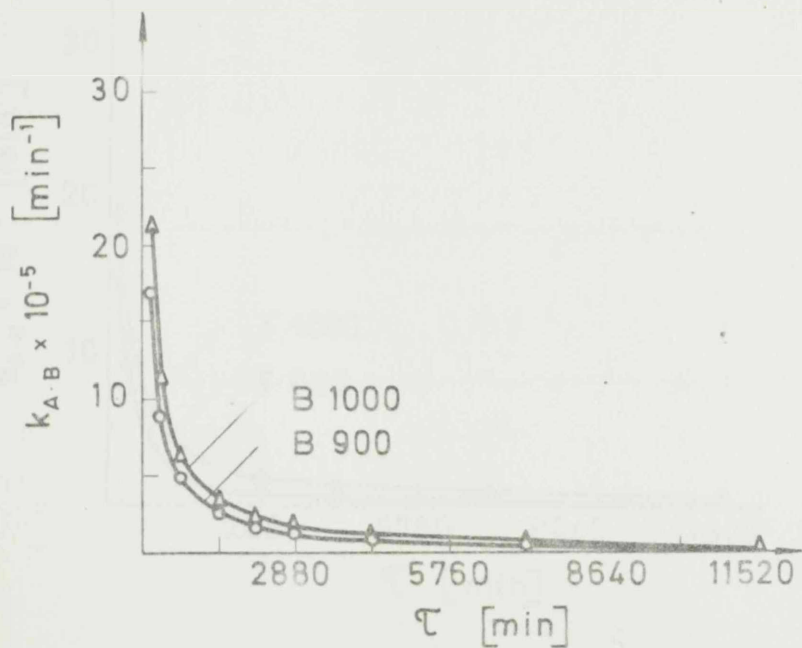
Slika 54.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na gipsitu, prema jednačini Dünwald-Wagnera.



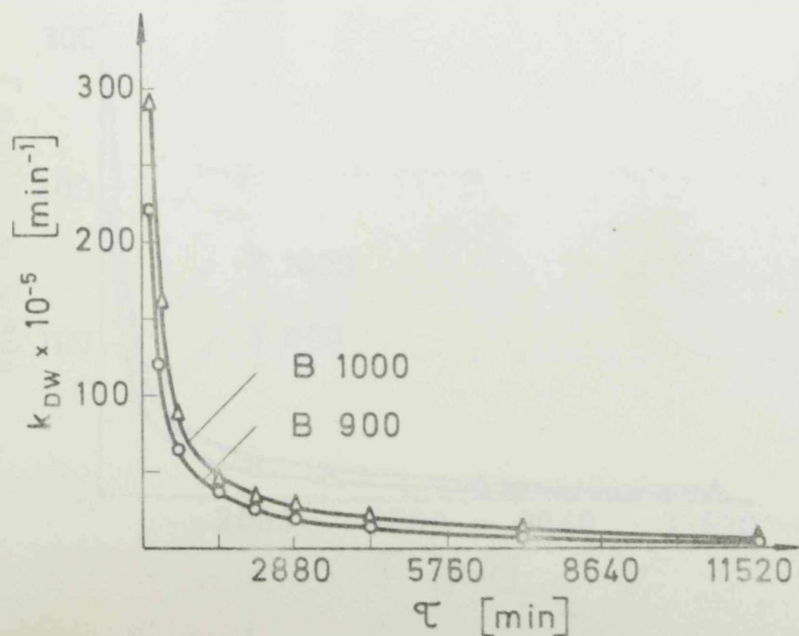
Slika 55.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na bemitu, prema jednačini Komatsu-Uememure za stalnu graničnu površinu.



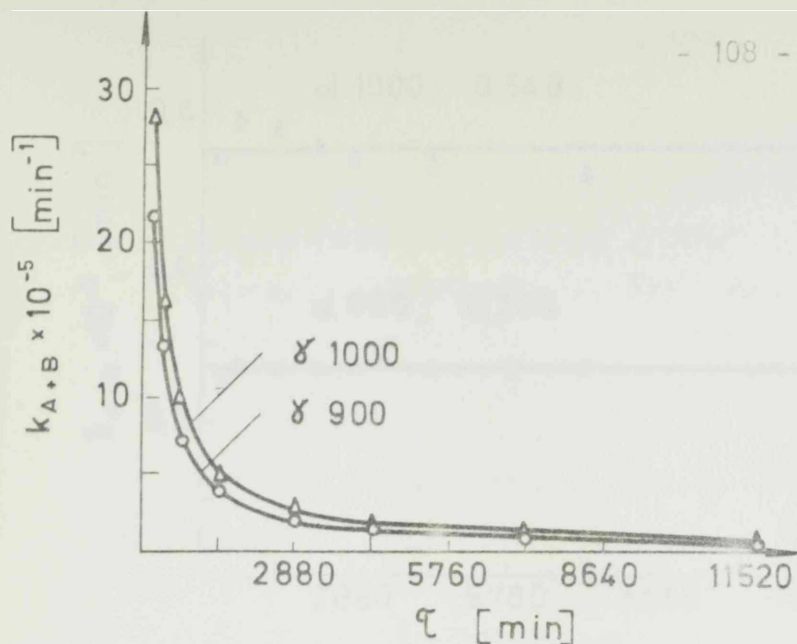
Slika 56.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na bemitu, prema jednačini Komatsu-Uememure za promenljivu graničnu površinu.



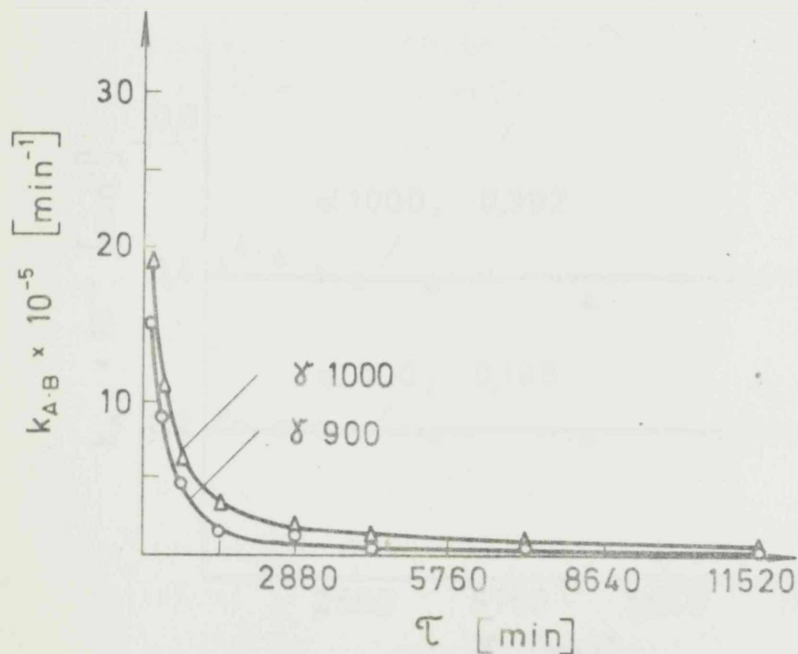
Slika 57.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na bemitu, prema jednačini Dünwald-Wagnera.



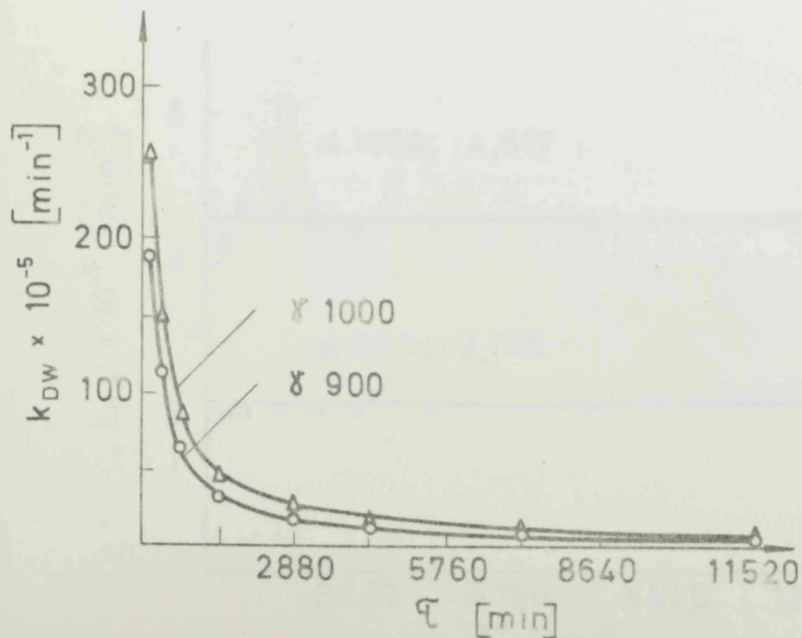
Slika 58.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema jednačini Komatsu-Uememure za stalnu graničnu površinu.



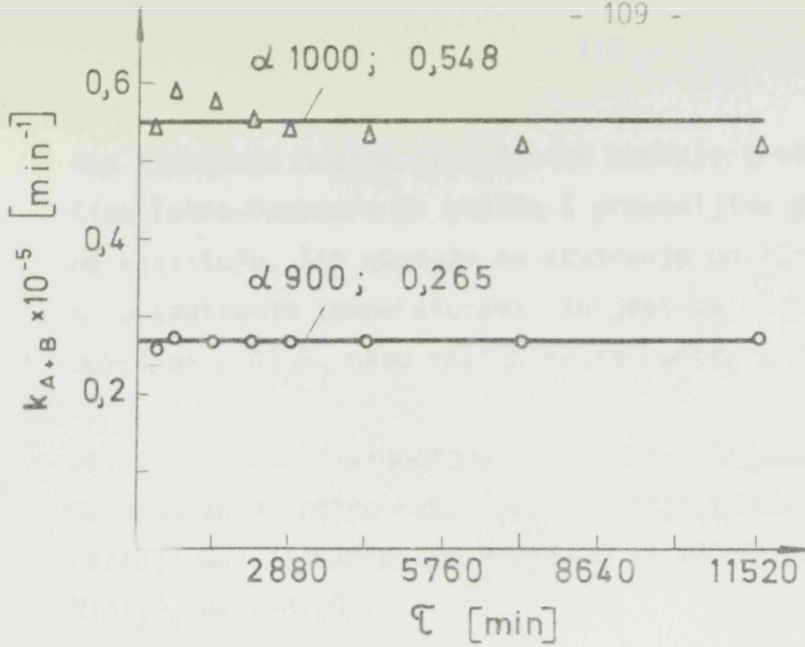
Slika 59.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema jednačini Komatsu-Uememure za promenljivu graničnu površinu.



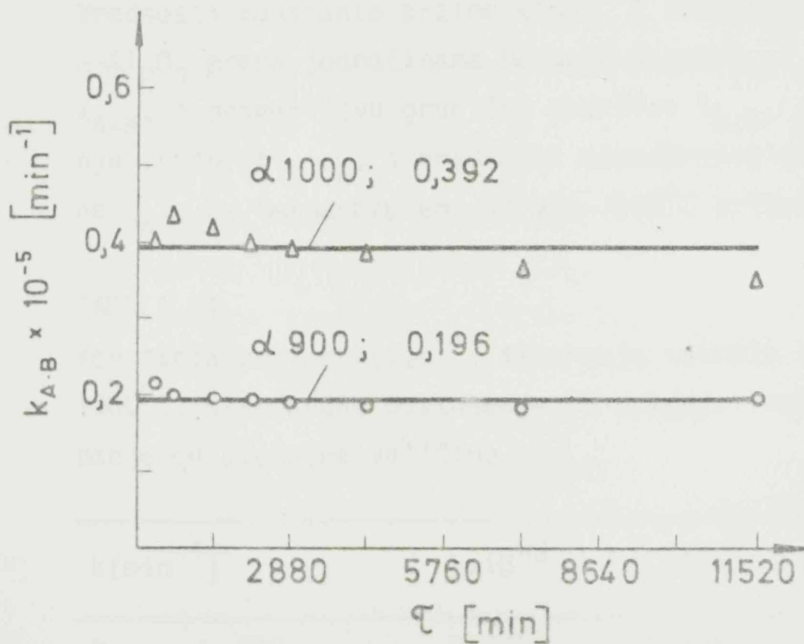
Slika 60.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema jednačini Dünwald-Wagnera.



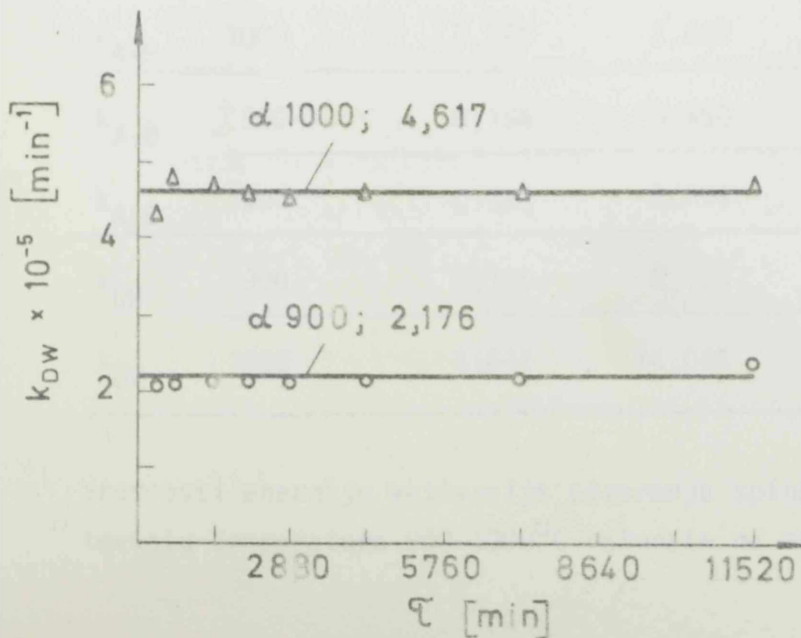
Slika 61.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema jednačini Komatsu-Uememure za stalnu graničnu površinu.



Slika 62.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema jednačini Komatsu-Uememure za promenljivu graničnu površinu.



Slika 63.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema jednačini Dünwald-Wagnera.

nja konstante brzine reakcije od srednje vrednosti računatih pomoću jednačina Takeo-Uememure za stalnu i promenljivu graničnu površinu praktično se ne razlikuju, što ukazuje na stvaranje površinskih spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na posmatranim temperaturama, to jest da se reakcija znatno brže odigrava na površini $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nego radijalno ka centru zrna.

Primenom Dünwald-Wagnerove jednačine dobijene su najujednačenije vrednosti za konstantu brzine reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Iz tih razloga ova jednačina je usvojena za opisivanje kinetike stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Vrednosti konstante brzine $k(\text{min}^{-1})$ reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prema jednačinama Dünwald-Wagnera, k_{DW} , Takeo-Uememure za stalnu $k_{\text{A+B}}$, i promenljivu graničnu površinu $k_{\text{A.B}}$, standardno odstupanje od srednje vrednosti, σ_n , i vrednosti standardnog odstupanja od slučajne veličine σ_{n-1} na temperaturama od 900-1000°C prikazani su u tabeli 11.

TABELA 11.

Konstanta brzine $k(\text{min}^{-1})$ stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na 900 i 1000°C, standardno odstupanje od srednje vrednosti, σ_n i standardno odstupanje od slučajne veličine, σ_{n-1}

$k(\text{min}^{-1})$		$k \times 10^{-5}$	$\sigma_n \times 10^{-7}$	$\sigma_n (\%)$	$\sigma_{n-1} \times 10^{-7}$	$\sigma_{n-1} (\%)$
$k_{\text{A+B}}$	900	0,265	0,556	2,09	0,595	2,24
$k_{\text{A+B}}$	1000	0,548	2,662	4,86	2,846	5,19
$k_{\text{A.B}}$	900	0,196	0,950	4,86	1,020	5,20
$k_{\text{A.B}}$	1000	0,392	2,756	7,03	2,946	7,52
k_{DW}	900	2,176	8,553	3,93	9,143	4,20
k_{DW}	1000	4,617	14,084	3,05	15,056	3,26

Vrednosti energije aktivacije stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u intervalu temperatura 900-1000°C računate na osnovu podataka dobijenih pomo-

ću jednačina Takeo-Uememure za stalnu i promenljivu graničnu površinu i pomoću jednačina Dünwald-Wagnera iznose 90,23; 86,08 i 93,42 kJ/mol respektivno. Dobijeni rezultati su u dobroj saglasnosti sa rezultatima dobijenih na osnovu konstante brzine Jandera, Ginstling-Brounshteina i Zhuravlev-Lesokhin-Tempel'mana.

S obzirom da se za sisteme pripremljene na gibsitu, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nisu mogle primeniti jednačine Janderovog tipa, izučavana je jednačina Kröger-Zieglera, koja pripada Tamannovom modelu reakcije, to jest reakcijama kod kojih se vrednost difuzionog koeficijenta menja sa vremenom, s obzirom da dosadašnja ispitivanja ukazuju na ovakvo ponašanje pomenutih sistema. Medjutim standardno odstupanje konstante brzine k_{KZ} izražene Kröger-Zieglerovom jednačinom iznosilo je oko 10% za sisteme pripremljenih na gibsitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Rezultati dobijeni na bemitu su dobro zadovoljavali zakonitost opisanu Kröger-Zieglerovom jednačinom. Standardno odstupanje konstante brzine k_{KZ} od srednje vrednosti iznosilo je 3-4%. S obzirom da su odstupanja konstante brzine k_{KZ} od srednje vrednosti za sisteme pripremljene na gibsitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ iznosile više nego za sisteme pripremljene na bemitu (opisanu jednačinom Kröger-Zieglera) odnosno na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (opisano jednačinom Dünwald-Wagnera) pristupilo se iznalaženju novih jednačina Tamann-ovog tipa. U tom cilju usvojene su pretpostavke da se difuzija reaktanata odvija u oba smera i da su prečnici čestica jedne vrste znatno veći od prečnika čestica druge vrste. U prvoj analizi, površina na kojoj se odvija reakcija posmatra se kao nepromenljiva veličina k_{A+B}' , a u drugoj kao da se menja $k_{A.B}'$, analogno jednačinama Takeo-Uememure, ali za razliku od ovih autora u izvedenoj analizi koeficijent difuzije nije posmatran kao vremenski nezavisna veličina već kao veličina koja se menja po zakonitostima prirodnih logaritama u toku vremena. Za ekvimolekulske smeše shodno C.Wagnerovoj teoriji (75, 166) vrednost parametra $\gamma = \frac{1}{3}$ (odnos zapremine produkta formirane spolja i unutar čestice B, to jest odnos zapremine spinela formirane spolja i unutar zrna aluminijumtriksida), te se jednačine /39/ i /41/ transformišu u oblike:

$$k_{A+B}' \ln t = \left\{ \left(1 + \frac{1}{4} \alpha\right)^{1/3} - \left(1 - \frac{3}{4} \alpha\right)^{1/3} \right\}^2 \quad /103/$$

$$k_{A,B} \ln t = 4 - \left(1 - \frac{3}{4} \alpha\right)^{2/3} - 3 \left(1 + \frac{1}{4} \alpha\right)^{2/3} \quad /104/$$

Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na dijagramima slika 64-75 i u tabelama IX-XII datim u prilogu.

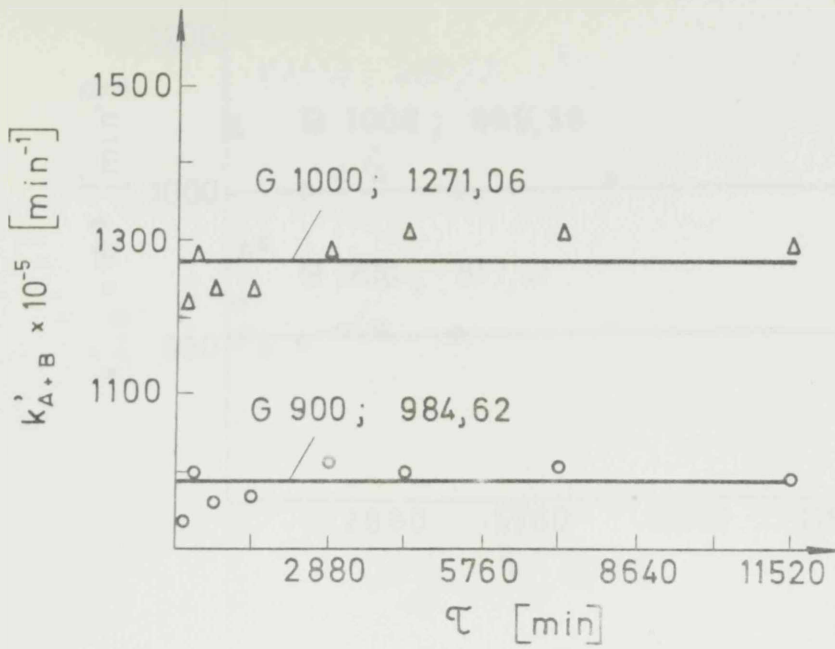
Ovako dobijene jednačine veoma dobro opisuju kinetiku stvaranja spinela $NiAl_2O_4$ kada se polazi od gibsita, bemita i $\gamma-Al_2O_3$. Standardno odstupanje konstante brzine srednje vrednosti iznosi svega 2-3% što potvrđuje ranije pretpostavke o mehanizmu stvaranja spinela $NiAl_2O_4$. Da u toku stvaranja različitih spinela vrednosti difuzione konstante opadaju, zapazio je i S.F. Hulbert (26). Ovaj je autor kinetiku stvaranja različitih spinela opisao Carterovom jednačinom koju je modifikovao na sličan način. Medjutim, da bi se ova jednačina mogla primeniti neophodno je znati podatke o gustinama reaktanata i produkata na temperaturi odigravanja procesa, što otežava njenu primenu, zbog nedostatka podataka i teškoća koje se javljaju pri određivanju gustine.

Vrednosti konstante brzine $k(\text{min}^{-1})$ reakcije stvaranja spinela $NiAl_2O_4$ polazeći od gibsita, bemita i $\gamma-Al_2O_3$ prema jednačini Kröger-Zieglera k_{KZ} i modifikovanim jednačinama Takeo-Uememure za stalnu k'_{A+B} i promenljivu $k'_{A,B}$ graničnu površinu, standardno odstupanje do srednje vrednosti, σ_n , i vrednosti standardnog odstupanja od slučajne veličine, σ_{n-1} na temperaturama od 900 i 1000°C prikazane su u tabelama 12, 13 i 14.

TABELA 12.

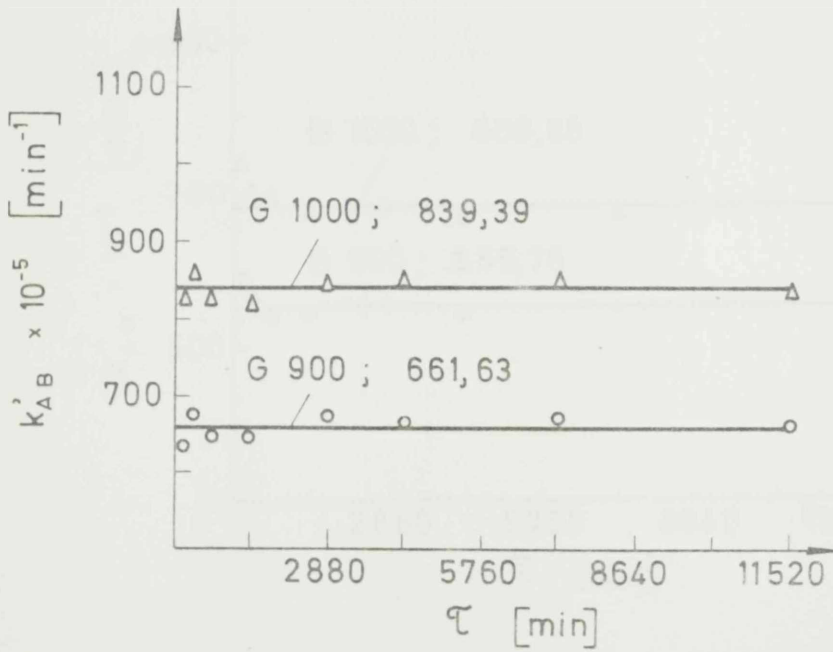
Konstanta brzine $k(\text{min}^{-1})$ stvaranja spinela $NiAl_2O_4$ polazeći od gibsita, na 900 i 1000°C, standardno odstupanje od srednje vrednosti, σ_n i standardno odstupanje od slučajne veličine, σ_{n-1}

$k(\text{min}^{-1})$		$k \times 10^{-5}$	$\sigma_n \times 10^{-7}$	$\sigma_n (\%)$	$\sigma_{n-1} \times 10^{-7}$	$\sigma_{n-1} (\%)$
k'_{A+B}	900	984,62	2866	2,91	3063	3,11
k'_{A+B}	1000	1271,06	3473	2,73	3713	2,92
$k'_{A,B}$	900	661,63	1348	2,03	1441	2,17
$k'_{A,B}$	1000	839,39	1542	1,83	1649	1,96
k_{KZ}	900	1416,75	11042	7,79	11804	8,33
k_{KZ}	1000	1991,79	19753	9,91	21117	10,60



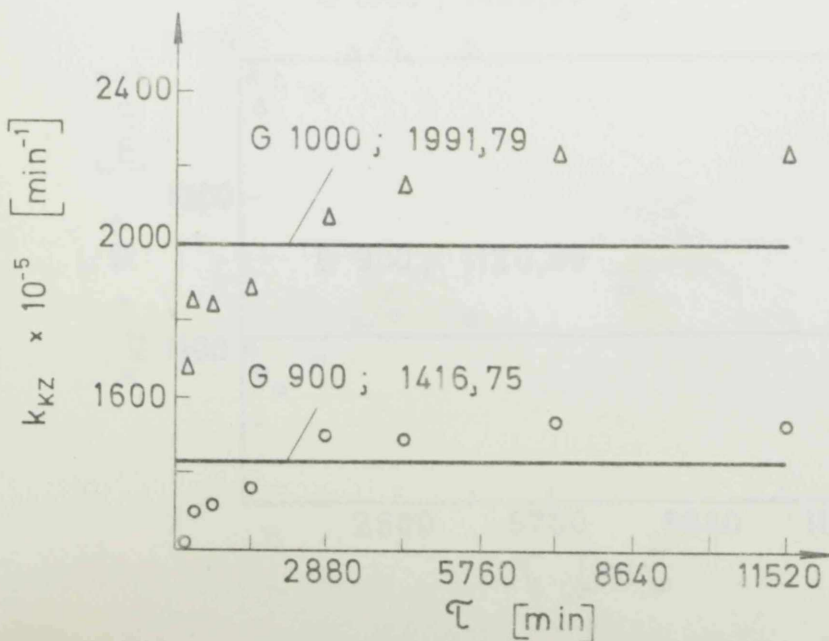
Slika 64.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na gibsitu, prema modifikovanoj jednačini Komatsu-Uememure za stalnu graničnu površinu



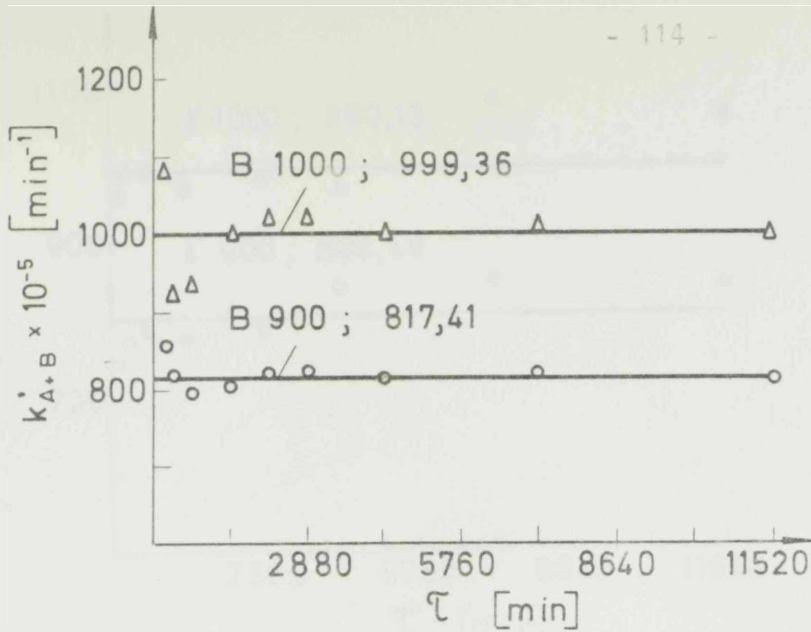
Slika 65.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na gibsitu, prema modifikovanoj jednačini Komatsu-Uememure za promenljivu graničnu površinu



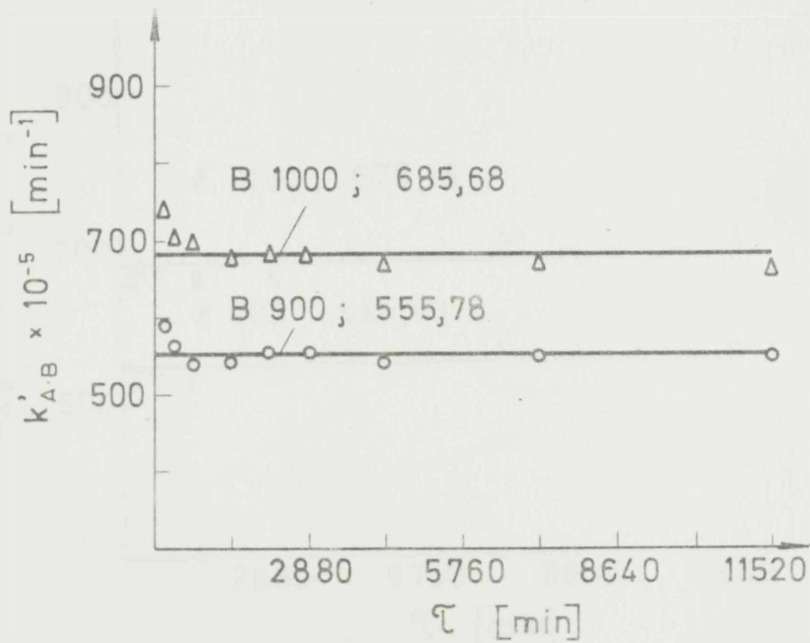
Slika 66.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na gibsitu, prema jednačini Kröger-Zieglera



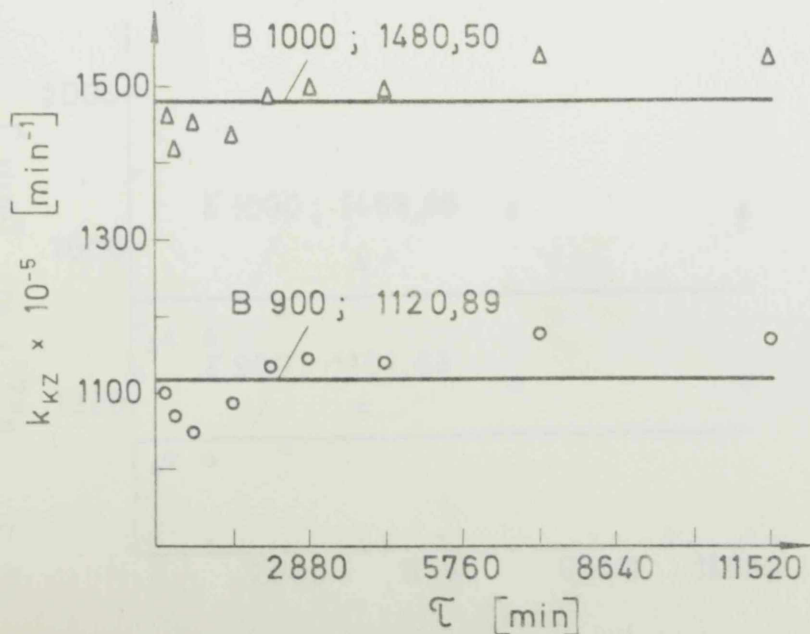
Slika 67.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na bemitu, prema modifikovanoj jednačini Komatsu-Uememure za stalnu graničnu površinu



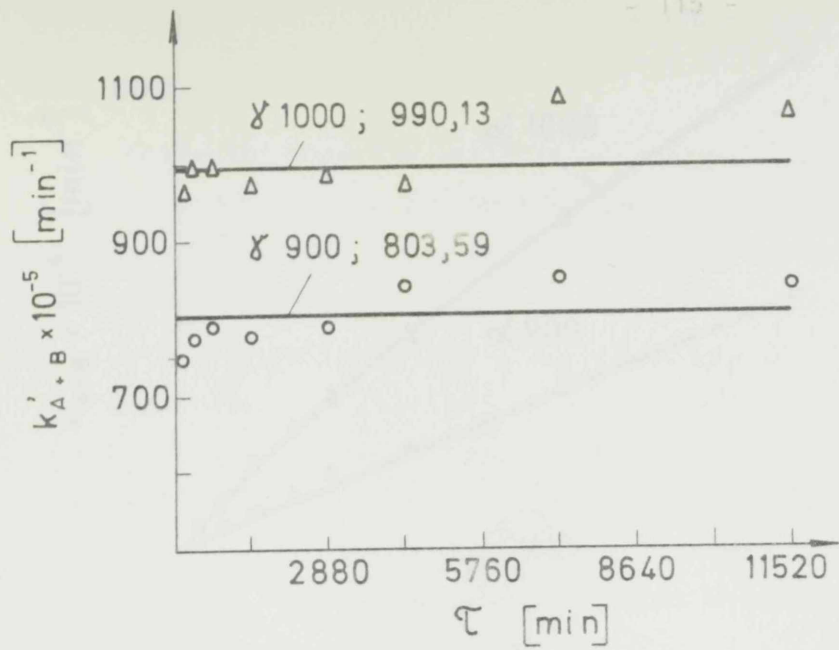
Slika 68.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na bemitu, prema modifikovanoj jednačini Komatsu-Uememure za promenljivu graničnu površinu



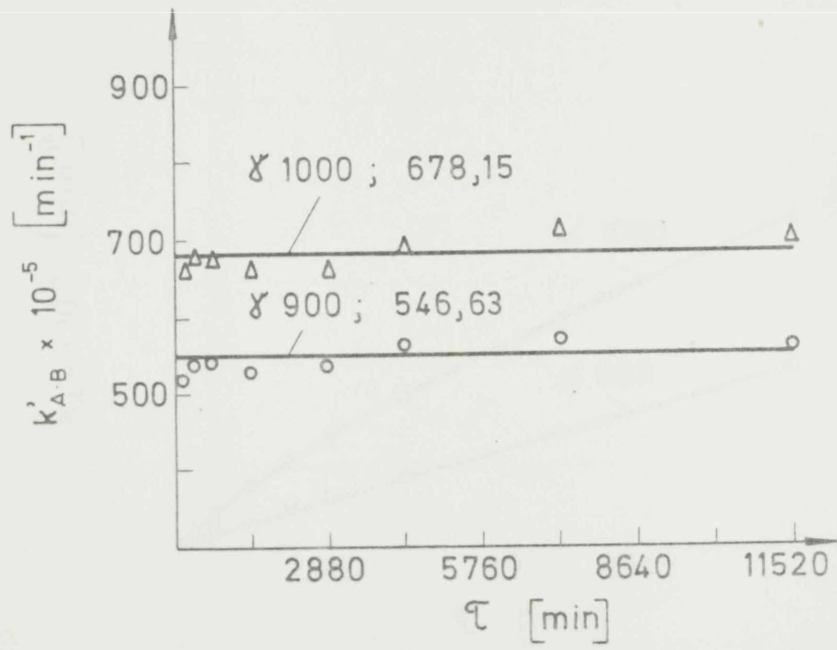
Slika 69.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na bemitu, prema jednačini Kroger-Zieglera



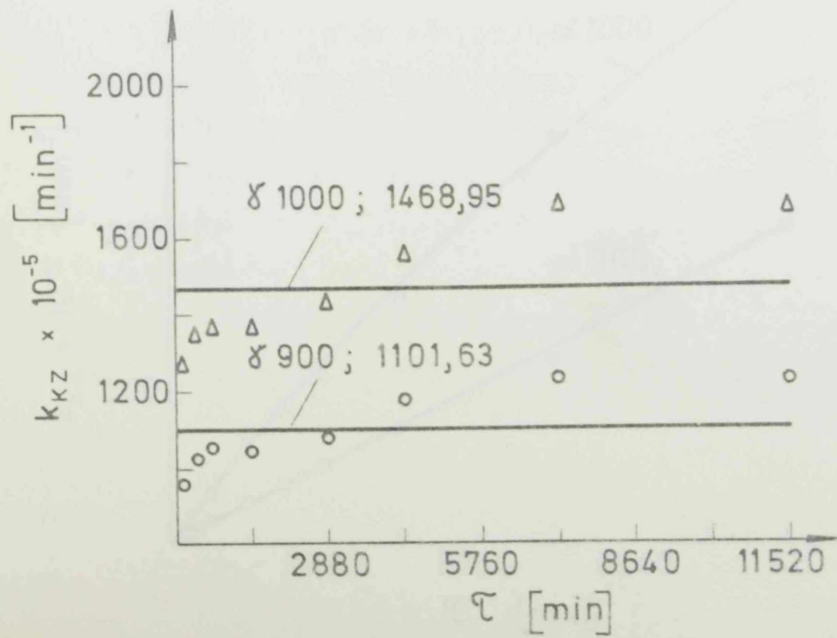
Slika 70.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema modifikovanoj jednačini Komatsu-Uemure za stalnu graničnu površinu



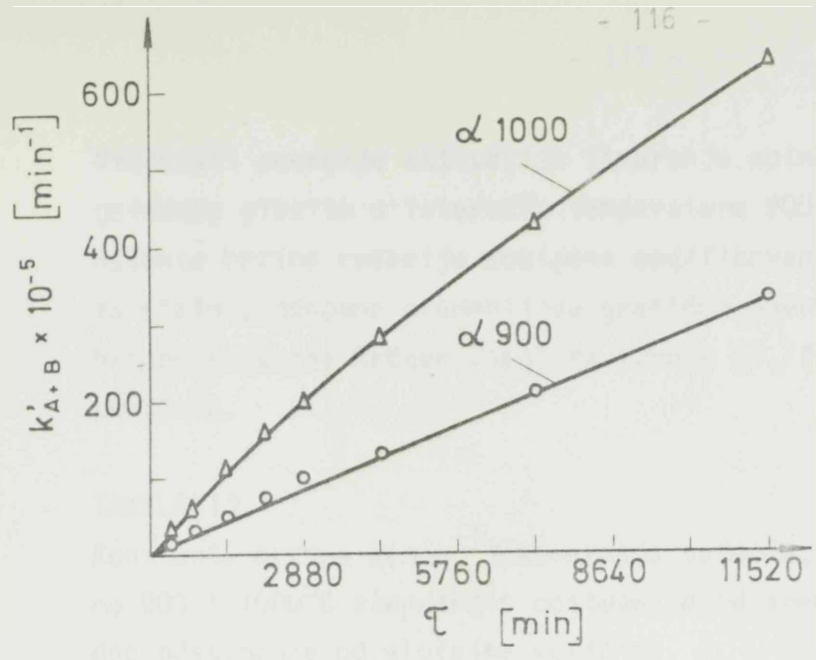
Slika 71.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema modifikovanoj jednačini Komatsu-Uemure za promenljivu graničnu površinu

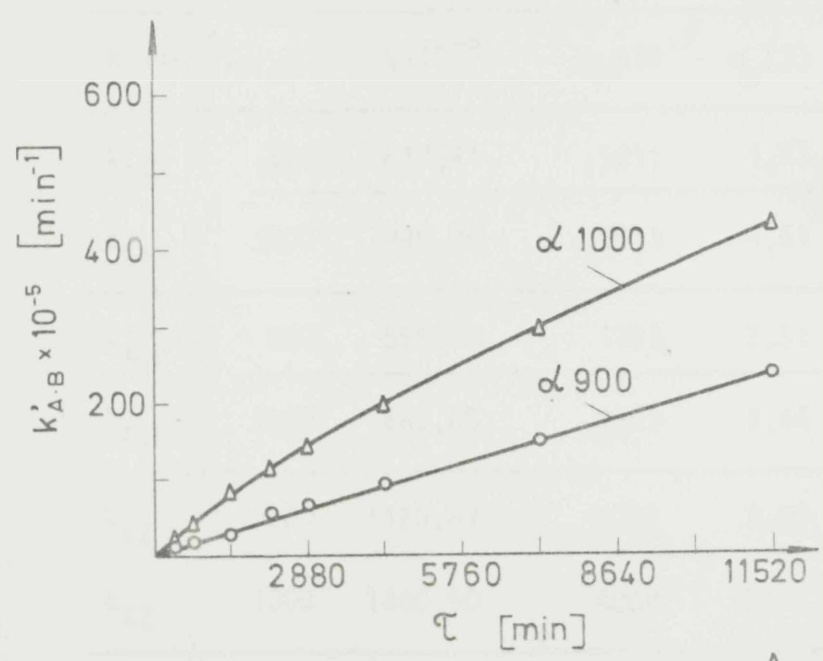


Slika 72.

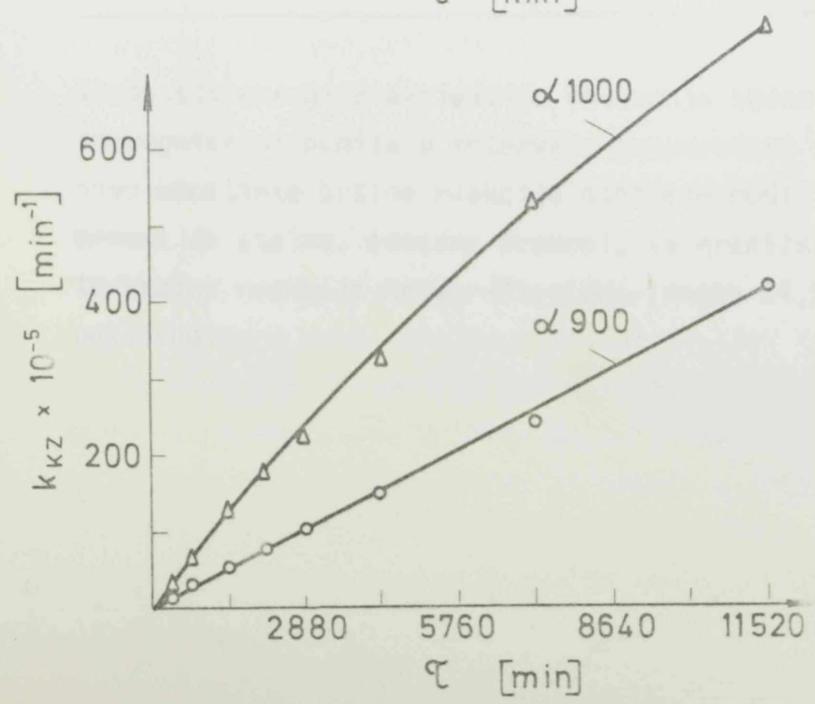
Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema jednačini Kröger-Zieglera



Slika 73.
Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema modifikovanoj jednačini Komatsu-Uememure za stalnu graničnu površinu



Slika 74.
Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema modifikovanoj jednačini Komatsu-Uememure za promenljivu graničnu površinu



Slika 75.
Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema jednačini Kröger-Zieglera

Vrednosti energije aktivacije stvaranja spinela NiAl_2O_4 polazeći od impregnisanog gibsita u intervalu temperature 900-1000°C računata na osnovu konstante brzine reakcije dobijene modifikovanjem jednačina Takeo-Uememure za stalnu, odnosno promenljivu graničnu površinu i na osnovu konstante brzine reakcije Kröger-Zieglera iznose 31,71; 29,55 i 42,31 kJ/mol respektivno.

TABELA 13.

Konstanta brzine $k(\text{min}^{-1})$ stvaranja spinela, NiAl_2O_4 polazeći od bemita, na 900 i 1000°C standardno odstupanje od srednje vrednosti, σ_n i standardno odstupanje od slučajne veličine, σ_{n-1}

$k(\text{min}^{-1})$	$k \times 10^{-5}$	$\sigma_n \times 10^{-7}$	$\sigma_n(\%)$	$\sigma_{n-1} \times 10^{-7}$	$\sigma_{n-1}(\%)$	
k'_{A+B}	900	817,41	1611	1,97	1709	2,09
k'_{A+B}	1000	999,36	4513	4,51	4787	4,79
$k'_{A.B}$	900	555,78	1393	2,51	1478	2,65
$k'_{A.B}$	1000	685,68	2363	3,44	2507	3,65
k_{KZ}	900	1120,89	4035	3,60	4292	3,82
k_{KZ}	1000	1480,50	4008	2,71	4251	2,87

Vrednosti energije aktivacije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 polazeći od impregnisanog bemita u intervalu temperature 900-1000°C računata na osnovu konstante brzine reakcije dobijene modifikovanjem jednačine Takeo-Uememure za stalnu, odnosno promenljivu graničnu površinu i na osnovu konstante brzine reakcije Kröger-Zieglera iznose 24,96; 26,08 i 34,55 kJ/mol respektivno.

TABELA 14.

Konstanta brzine $k(\text{min}^{-1})$ stvaranja spinela, NiAl_2O_4 polazeći od $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na 900 i 1000°C, standardno odstupanje od srednje vrednosti σ_n i standardno odstupanje od slučajne veličine σ_{n-1}

$k(\text{min}^{-1})$	$k \times 10^{-5}$	$\sigma_n \times 10^{-7}$	$\sigma_n(\%)$	$\sigma_{n-1} \times 10^{-7}$	$\sigma_{n-1}(\%)$	
k'_{A+B}	900	803,59	3311	4,12	3540	4,41
k'_{A+B}	1000	1011,25	4138	4,09	4424	4,37
$k'_{A.B}$	900	546,63	1635	2,99	1748	3,19
$k'_{A.B}$	1000	678,15	1963	2,89	2099	3,09
k'_{KZ}	900	1101,63	9581	8,69	10243	9,29
k'_{KZ}	1000	1468,95	14610	9,94	15619	10,63

Vrednosti energije aktivacije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 polazeći od impregnisanog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u intervalu temperature 900-1000°C računane na osnovu konstante brzine reakcije dobijene modifikovanjem jednačine Takeo-Uememure za stalnu, odnosno promenljivu graničnu površinu i na osnovu konstante brzine Kröger-Zieglera iznose 28,54; 26,77 i 35,74 kJ/mol respektivno.

Na osnovu podataka prikazanih u tabelama 12, 13 i 14 može se zaključiti da mehanizam stvaranja spinela NiAl_2O_4 kada se polazi od impregnisanog gibsit, bemit i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ odgovara Tamannovom tipu reakcije. Ove reakcije najuspešnije su opisane modifikovanim jednačinama Takeo-Uememure /103/ i /104/, što znači da brzina reakcije logaritamski opada u toku vremena. Reakcija se odvija protiv strujnom difuzijom, a površina reaktanata u ovim sistemima nema posebno bitnu ulogu. Ovo se objašnjava time da u toku impregnacije i faznih transformacija u ovim sistemima dolazi do izuzetno dobre raspodele nikloksida na površini i u masi aluminijumtrioksida. U toku faznih transformacija nosača u prisustvu aktivne komponente bez sumnje broj defekata u kristalnoj rešetci reaktanata se znatno povećava, zbog čega se reakcija odvija znatnim brzinama i na nižim temperatu-

rama po Tamannovom tipu reakcije, a u slučaju kristala sa manjim brojem defekata reakcije se odvijaju sporije po Janderovom mehanizmu, kada koeficijent difuzije nije funkcija vremena (26).

U ovim sistemima dolazi do obrazovanja spinela, NiAl_2O_4 ne samo na površini čestice već u celoj masi nosača. Brzine stvaranja spinela u ovim sistemima skoro su jednake, a znatno su veće od brzine stvaranja spinela na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o čemu svedoče i male energije aktivacije, čije su vrednosti tri do četiri puta manje od energije aktivacije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na impregnisanom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Vrednosti energije aktivacije dobijene na osnovu različitih konstanti brzine su u dobroj saglasnosti.

4.2. KINETIČKE JEDNAČINE NA BAZI MODELA RASTA KRISTALA

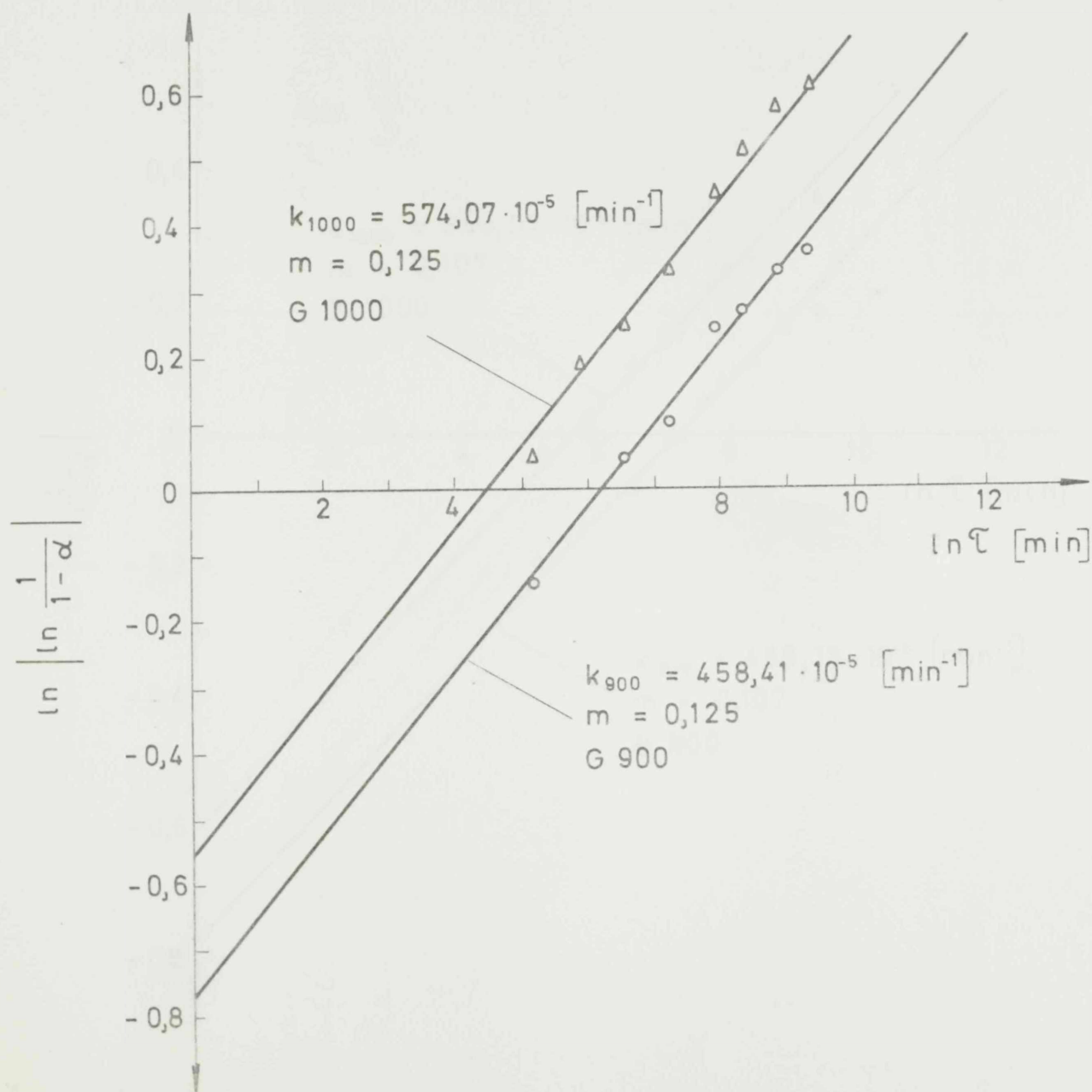
Opštom kinetičkom jednačinom modela rasta kristala

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = k_k t^m \quad /88/$$

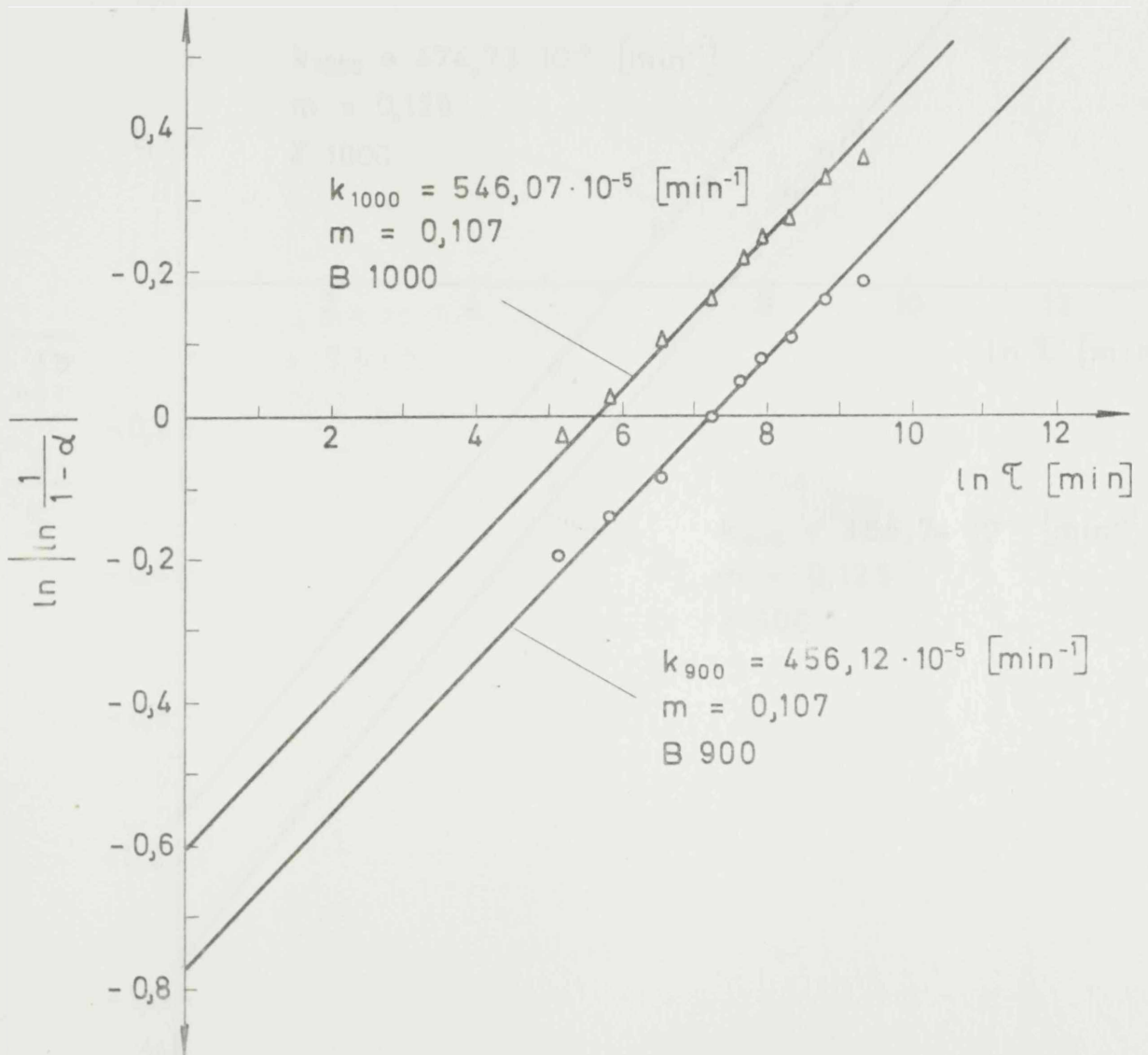
opisana je brzina stvaranja spinela NiAl_2O_4 u svim uzorcima. Elementi za izračunavanje konstante brzine reakcije k_k i eksponenta m su u prilogu u tabeli XIII, a njihovi dijagrami su prikazani na slikama 76-79.

Na osnovu eksperimentalnih podataka dobijene vrednosti konstante brzine k_k (min^{-1}) stvaranja spinela NiAl_2O_4 i eksponenta m na 900 i 1000°C polazeći od impregnisanog gibsita, bemita, γ - i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prikazane su u tabeli 15. U istoj tabeli su prikazane i energije aktivacije stvaranja spinela za dati temperaturni interval.

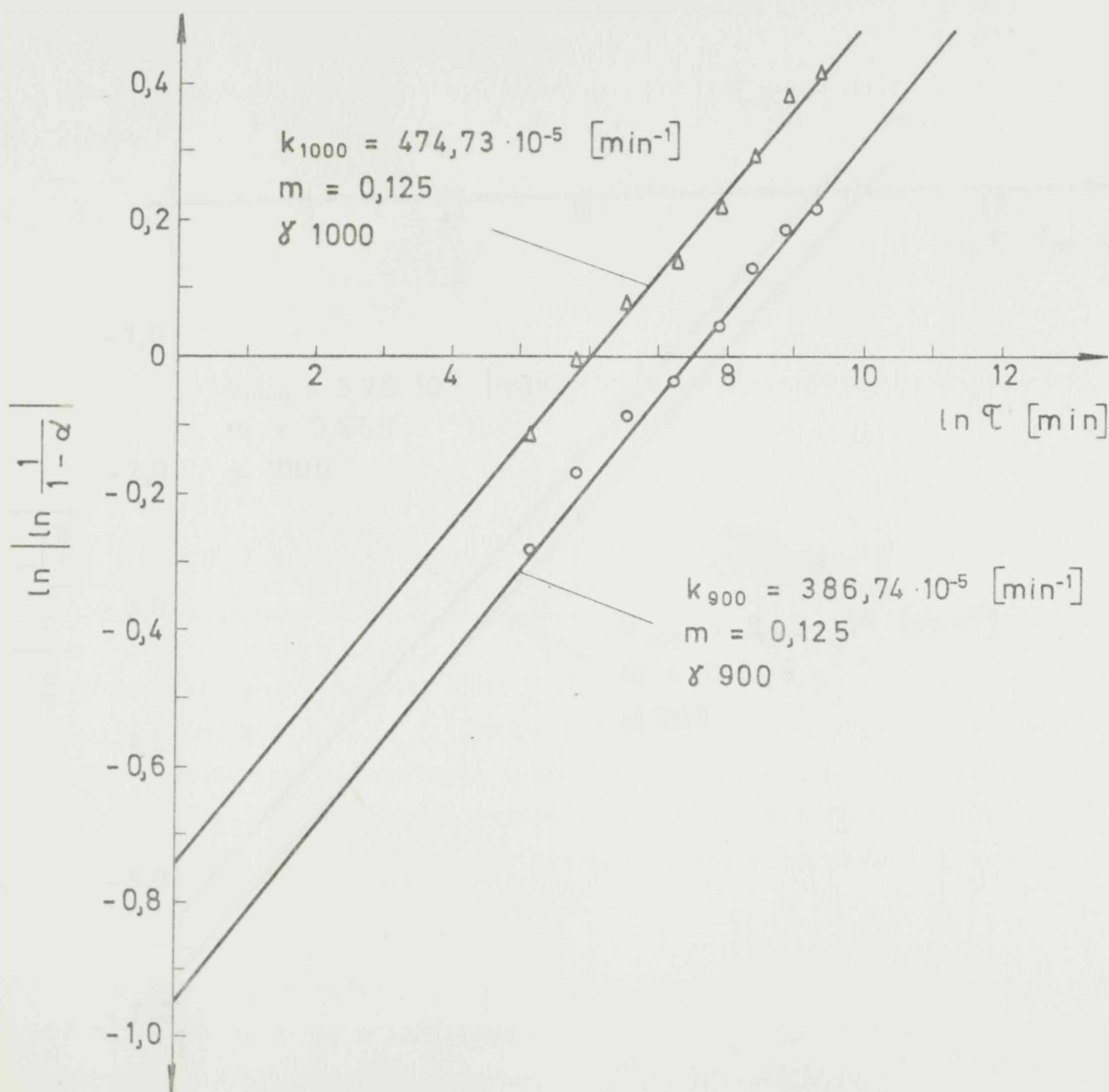
Na osnovu malih vrednosti eksponenta m može se prepostaviti da je reakcija stvaranja spinela NiAl_2O_4 polazeći od impregnisanog gibsita, bemita, γ - i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kontrolisana difuzijom, i da je pri datim uslovima površina nosača pokrivena aktivnom komponentom i da su kristali spinela oblika štapića. Pretpostavku da je brzina stvaranja spinela NiAl_2O_4 kontrolisana difuzijom, potvrđuje i odlično slaganje vrednosti energija aktivacije dobijenih različitim kinetičkim jednačinama izvedenih na osnovu teorije difuzije. Intenzitet signala Auger-elektrona nikla znatno je jači kod uzorka



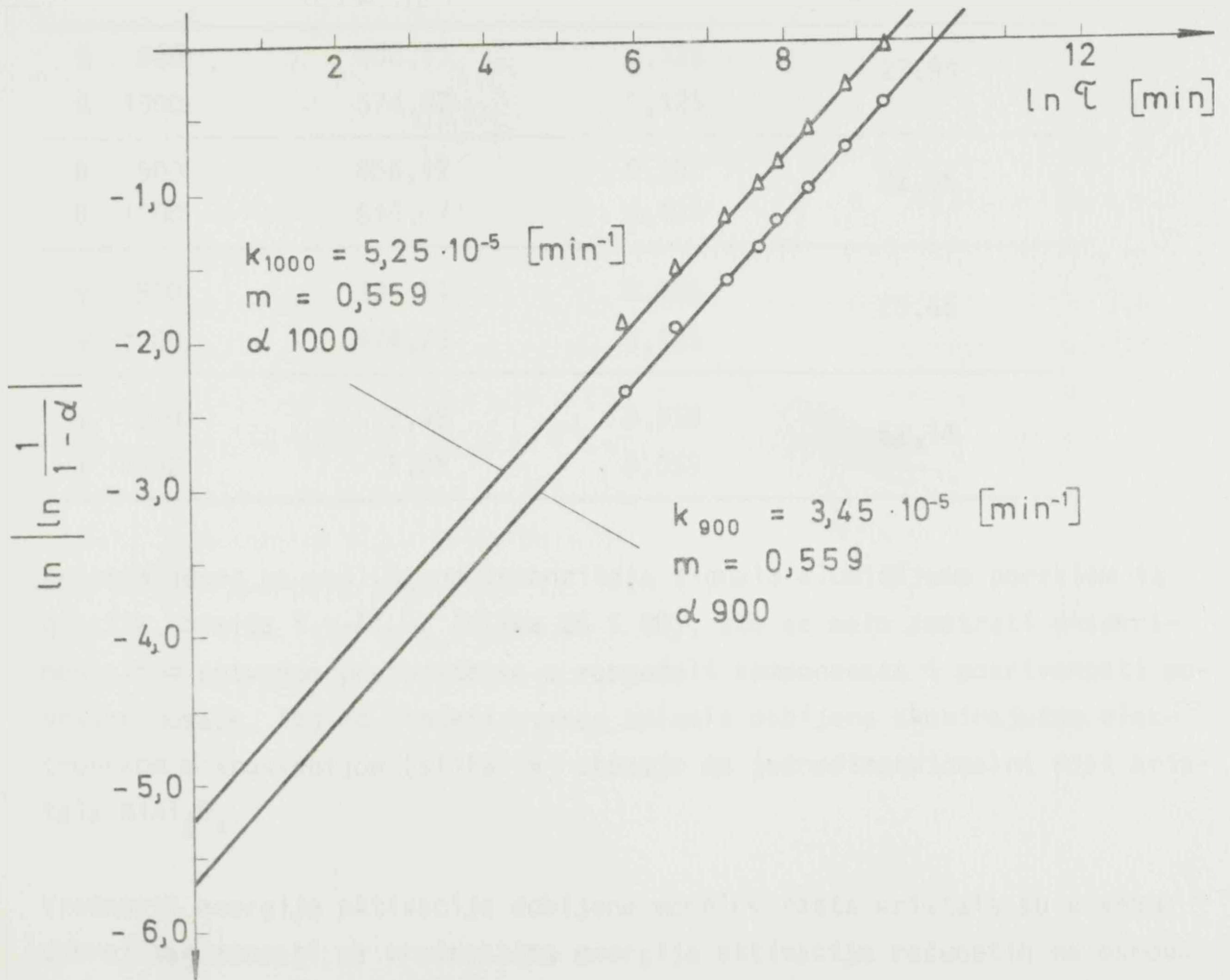
Slika 76. Dijagram za određivanje konstante brzine stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na gibsitu, prema modelu rasta kristala.



Slika 77. Dijagram za određivanje konstante brzine stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na bemitu, prema modelu rasta kristala.



Slika 78. Dijagram za odredjivanje konstante brzine stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na γ -alumini, prema modelu rasta kristala.



Slika 79. Dijagram za odredjivanje konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na α -aluminu, prema modelu rasta kristala.

TABELA 15.

Vrednosti konstante brzine $k_k(\text{min}^{-1})$ stvaranja spinela NiAl_2O_4 i eksponenta m na 900 na 1000°C polazeći od impregnisanog gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3 , i njihove energije aktivacije

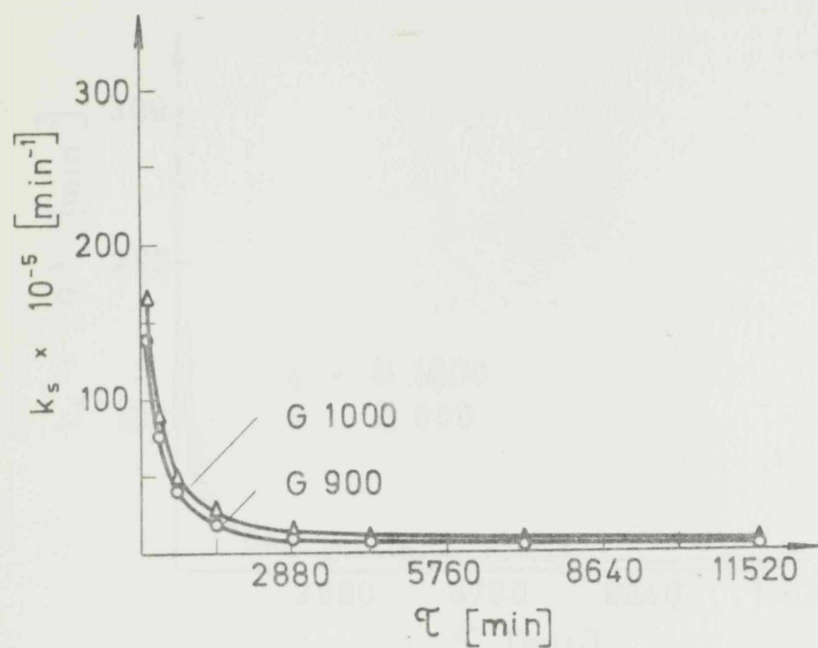
Uzorak	$k_k(\text{min}^{-1})$	m	$E_a(\text{kJ/mol})$
G 900	458,41	0,125	27,94
G 1000	574,07	0,125	
B 900	456,12	0,107	22,35
B 1000	546,07	0,107	
γ 900	386,74	0,125	25,46
γ 1000	474,73	0,125	
α 900	3,45	0,559	52,14
α 1000	5,25	0,559	

pripremljenog na α - Al_2O_3 od intenziteta signala aluminijuma poreklom iz gibsita, bemita i γ - Al_2O_3 (slika 26 i 30), što se može smatrati eksperimentalnom potvrdom pretpostavke o raspodeli komponenata i pokrivenosti površine nosača. Izgled sintetizovanog spinela dobijena skenirajućom elektronskom mikroskopijom (slika 39) ukazuje na jednodimenzionalni rast kristala NiAl_2O_4 .

Vrednosti energije aktivacije dobijene modelom rasta kristala su u veoma dobroj saglasnosti sa vrednostima energija aktivacije računatih na osnovu konstante brzine dobijenih modelom difuzije. U slučaju uzoraka na bazi gibsita, bemita i γ - Al_2O_3 razlike u vrednostima energije aktivacije praktično iznose svega 10%, dok kod uzorka pripremljenog na bazi α - Al_2O_3 razlika je značajna, i ona iznosi približno 40%. Ovako velika razlika verovatno je posledica nerastvaranja produkata u fazi reaktanata što predstavlja najvažniji uslov primene modela rasta kristala (26).

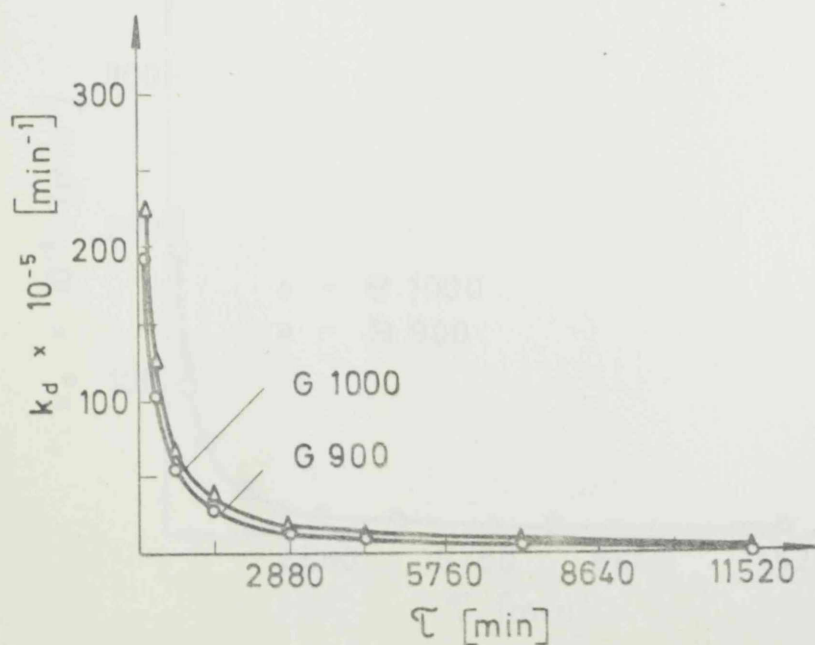
4.3. KINETIČKE JEDNAČINE NA BAZI MODELA GRANIČNIH POVRŠINA

Kinetička jednačina izvedena na bazi modela graničnih površina primenjena je u obliku koji opisuje reakciju reaktanata oblika sfere k_s , odnosno diska k_d . Dobijeni rezultati su prikazani na dijagramima, slika 8-87 i u tabelama XIV i XV datih u prilogu. Jednačine izvedene na osnovu modela graničnih površina nisu mogle uspešno opisati reakciju stvaranja spinela ni za jedan sistem ni u opštem obliku. Vrednosti konstante brzine računane na osnovu ovog modela u toku vremena neprestano i veoma brzo opadaju. U sistemima pripremljenim na gipsitu, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vrednosti konstante brzine stvaranja spinela brže opadaju od logaritamske zavisnosti, dok u sistemu pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vrednosti konstante brzine stvaranja spinela sporije opadaju od logaritamske zavisnosti. Zbog velikih promena graničnih površina praćenih faznim transformacijama posebno u sistemima pripremljenim na gipsitu, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ovaj model nije se pokazao pogodnim za definisanje reakcije nikloksida i aluminijumtrioksida. Ovi rezultati istovremeno ukazuju da reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 u uzorcima pripremljenim na bazi gipsita, bemita, γ - i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nisu kontrolisane granicom faza, već difuzijom reaktanata, ovo potvrđuju i rezultati dobijeni pri izučavanju kinetike reakcije jednačinama koje su izvedene na osnovu teorije difuzije i rasta kristala.



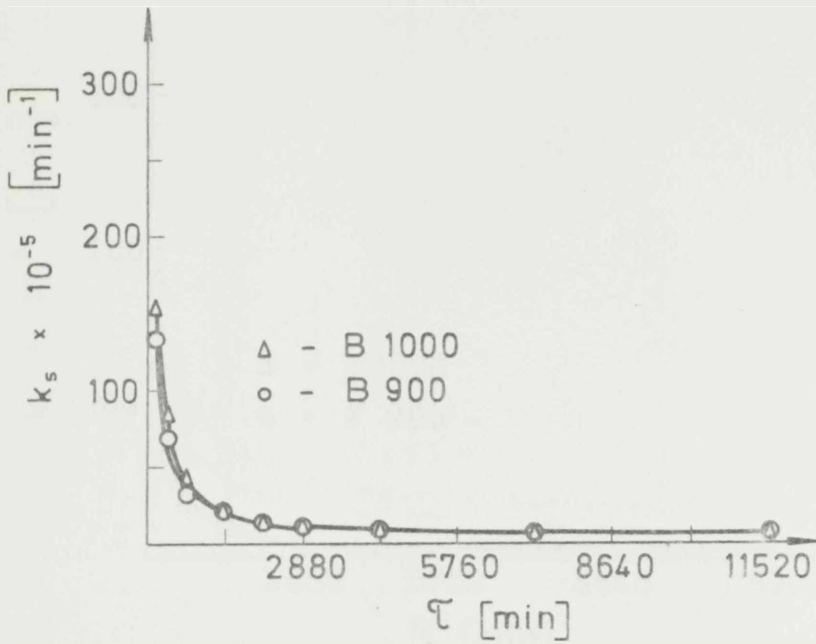
Slika 80.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na gib-situ, prema modelu graničnih faza, za čestice oblika sfere



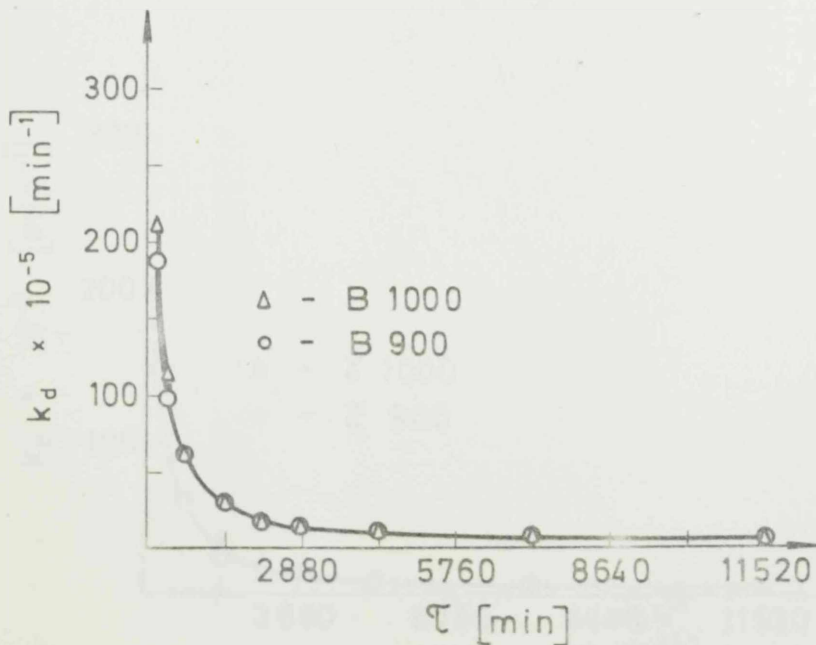
Slika 81.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na gib-situ, prema modelu graničnih faza, za čestice oblika diska.



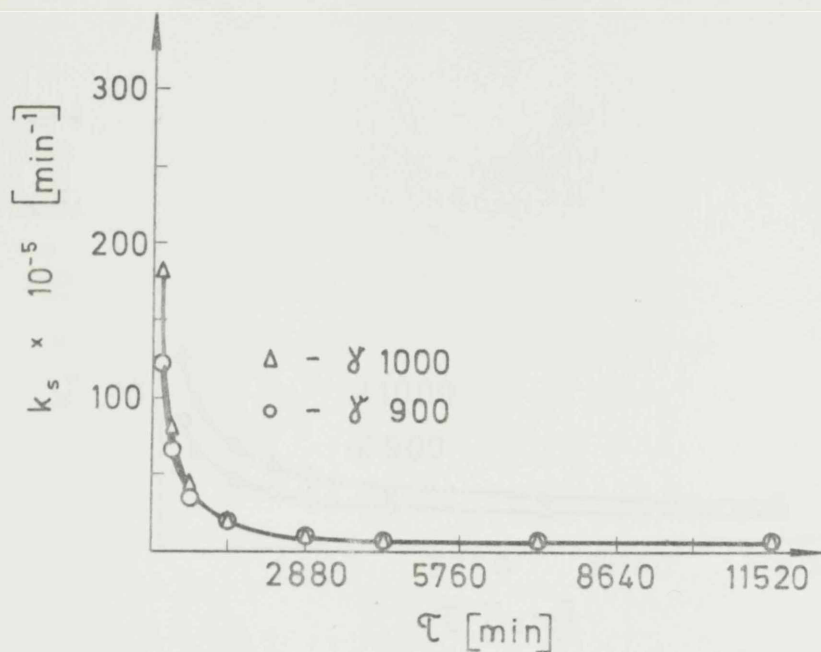
Slika 82.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000 $^\circ\text{C}$, u uzorku pripremljenom na bemitu, prema modelu graničnih faza, za čestice oblika sfere.



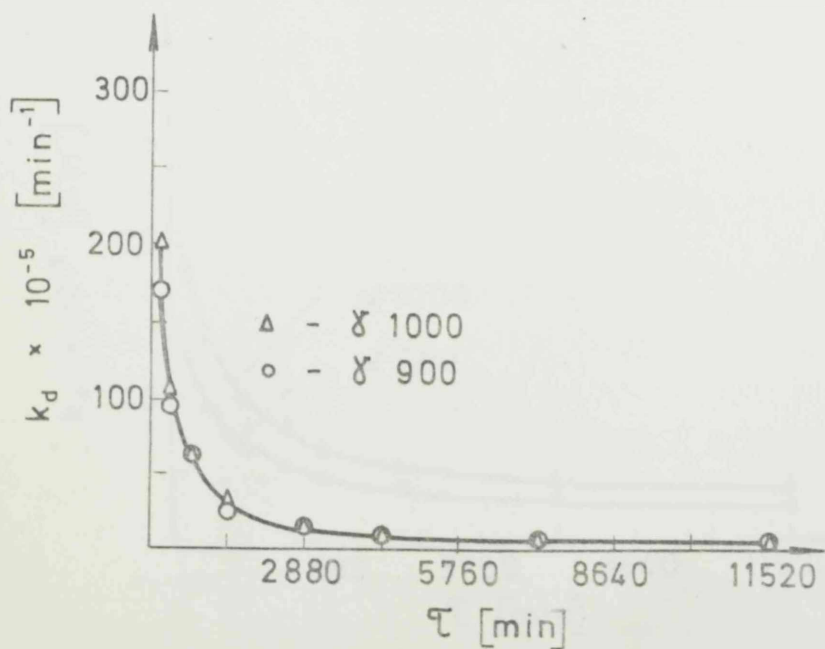
Slika 83.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000 $^\circ\text{C}$, u uzorku pripremljenom na bemitu, prema modelu graničnih faza, za čestice oblika diska.



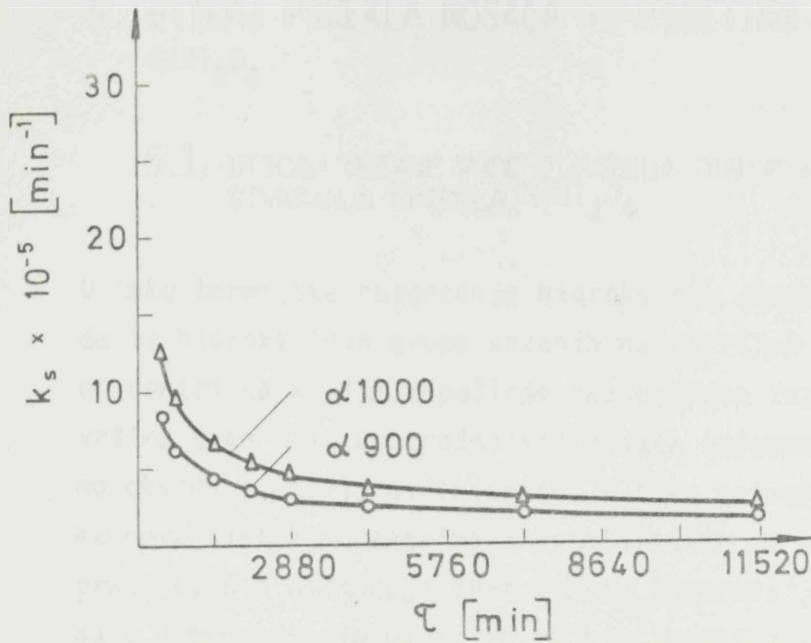
Slika 84.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema modelu graničnih faza, za čestice oblika sfere.



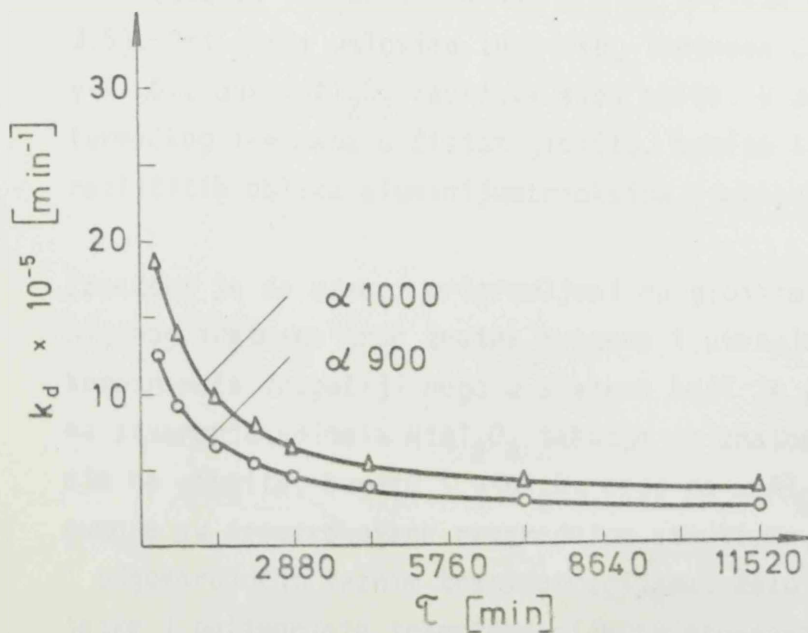
Slika 85.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 na 900 i 1000°C , u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema modelu graničnih faza, za čestice oblika diska.



Slika 86.

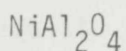
Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 , na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prema modelu graničnih faza, za čestice oblika sfere.



Slika 87.

Vrednosti konstante brzine reakcije stvaranja spinela, NiAl_2O_4 , na 900 i 1000°C, u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, prema modelu graničnih faza, za čestice oblika diska.

5. UTICAJ POREKLA NOSAČA NA KINETIKU STVARANJA SPINELA



5.1. UTICAJ VEZANE VODE I FAZNIH TRANSFORMACIJA NOSAČA NA KINETIKU STVARANJA SPINELA NiAl_2O_4

U toku termijske razgradnje hidroksida, oksihidroksida i oslobadjanja vode iz hidroksilnih grupa vezanih na površini $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stvaraju se reakcioni centri na kojima započinje razvoj nove faze. U ovom procesu kako sa površine tako i iz unutrašnjosti nosača oslobadjaju se molekuli vode, odnosno oksidi azota iz niklnitrata. U toku prenošenja mase joni nikla nadiru ka novo nastalim centrima kristalizacije na putevima stvorenih u toku migracije, što omogućuje znatno bržu interakciju komponenata. Zapaženo je da u impregnisanim uzorcima gipsit, bemit i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nakon termičkog tretmana (350°C , 6 h zatim na 400°C 1 h) prelaze u amorfan oblik (poglavlje 3.5). Pri istim uslovima termičkog tretmana čist gipsit i bemit prelaze u $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dok $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zadržava svoj oblik. U zavisnosti od visine i dužine termičkog tretmana u čistom gipsitu, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dolazi do stvaranja različitih oblika aluminijumtrioksida (poglavlje 3.3.1).

Zapaženo je da uzorci pripremljeni na gipsitu, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u toku termijskog tretmana trpe znatne promene i ukazuju da je mehanizam interakcije komponenata drugačiji nego u sistemu koji je pripremljen na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Brzina stvaranja spinela NiAl_2O_4 takodje je znatno veća u sistemima pripremljenim na gipsitu, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nego na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Razlike u ponašanju, bez sumnje su prouzrokovane razgradnjom strukture, praćenog oslobadjanjem vode i odgovarajućim faznim transformacijama. Rezultat razgradnje kristalne rešetke i polimorfni transformacija su stvaranje novih jedinjenja odgovarajuće strukture i teksture bogatih defektima. U ovom procesu posebno prelazni oblici mogu da igraju značajnu ulogu (80). Suština ovakvih razmatranja nije u tome da li su posmatrane reakcije topotaktične ili nisu već je u efektu na dalji tok mehanizma reakcije (81).

U narednom poglavlju razmatrani su oni oblici aluminijumtrioksida koji su zapaženi tokom termičkog tretmana gibsita, bemita i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mada treba biti svestan toga da broj prelaznih oblika alumine nastalih u toku razgradnje impregnisanih uzoraka može biti veći, a varijacije u strukturi i teksturi znatno složenije nego u čistim komponentama.

Pre nego što se razmatraju opšti oblici aluminijumtrioksida relevantni u procesu obrazovanja spinela NiAl_2O_4 neophodno je ukazati na to da pojedini oblici unošeni spolja nikada nisu u tako dobroj energetskoj i prostornoj saglasnosti sa učesnicima reakcije kao što su proizvodi i medjuproizvodi obrazovani u toku reakcije (80). S obzirom da su u ovim ispitivanjima pojedini oblici alumine zapaženi kao produkti termijskog tretmana gibsita, bemita i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a ne kao reaktanti posebno uneti u sistem, njihova uloga u pogledu mehanizma reakcije može da bude značajnija, a u pogledu ubrzavanja reakcije veća, nego da su ispitivanja izvedena na posebno sintetizovanim oblicima alumine.

U ovakvim reakcijama pored topotaktičkog efekta može da se pojavi još jedan faktor koji je termodinamičkog karaktera. Zbog povećanja broja neravnotežnih vrsta, raste entropija sistema, i time se skraćuje potrebno vreme za postizanje ravnoteže u sistemu, što u krajnjoj liniji izaziva povećanje brzine reakcije.

5.2. UTICAJ STRUKTURE NOSAČA NA KINETIKU STVARANJA SPINELA NiAl_2O_4

Struktura gibsita je veoma pogodna za dobru raspodelu nikla. Naime ravni 001 gibsita su povezane slabim vodoničnim vezama (25), izmedju kojih joni nikla verovatno lako difunduju. Najbolja raspodela jona nikla na ovom nosaču je potvrđena Auger-spektroskopskom analizom. Pored toga u toku termijskog tretmana gibsita nastaju veoma pogodni oblici aluminijumtrioksida za stvaranje spinela, NiAl_2O_4 u topotaktičkom smislu.

U toku termijskog tretmana gibsita u intervalu temperatura 350-1000°C zapaženi su sledeći oblici aluminijumtrioksida: γ , χ , (δ) i θ . γ - i $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ se javljaju na samom početku termijskog tretmana. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima gusto pakovanu kubnu strukturu, šematski prikazano ABC-ABC. Osnovni parametar kristalne

rešetke $a = 0,79$ nm. Pri daljem zagrevanju γ - Al_2O_3 prelazi u χ - Al_2O_3 (zapaženo u uzorku zagrevanom na 900°C , 4 h). Ovaj aluminijumoksid takodje kristališe u kubnom sistemu i ima naizmenično gusto pakovanu rešetku tipa ABAC-ABAC. Osnovni parametar ksitalne rešetke χ - Al_2O_3 je $a = 0,795$ nm. S obzirom da γ - Al_2O_3 ima sličnu rešetku spinelu NiAl_2O_4 , koji kristališe takodje u kubnom sistemu, sa $a = 0,8048$ nm, bliskost parametara rešetki γ - Al_2O_3 od $a = 0,79$ nm znatno može da ubrza reakciju stvaranja spinela. Pojava novog oblika aluminijumtrioksida, χ - Al_2O_3 , sa naizmenično gusto pakovanom kubnom rešetkom sigurno još više ubrzava interakciju NiO i Al_2O_3 , s obzirom da je gustina χ - Al_2O_3 manja od γ - Al_2O_3 , a i parametar rešetke od $a = 0,795$ nm više odgovara parametru rešetke spinela NiAl_2O_4 . Pri daljem zagrevanju gibsita nastaju novi oblici aluminijumtrioksida δ - i θ - Al_2O_3 . Ovi aluminijumtrioksidi imaju gusto pakovanu kubnu rešetku. δ - Al_2O_3 kristališe u tetragonalnom sistemu, sa parametrima kristalne rešetke od $a = 0,7943$ nm i $c = 2,35$ nm. θ - Al_2O_3 kristališe u monokliničnom obliku sa sledećim parametrima kristalne rešetke $a = 0,57$ nm, $b = 0,29$ nm i $c = 1,18$ nm. U pogledu uslova stvaranja spinela NiAl_2O_4 , ovi oblici Al_2O_3 su nepovoljniji od γ - i χ - oblika, s obzirom na sistem u kojem kristališu, parametre kristalne rešetke i načina pakovanja konstituenata. Tokom formiranja mogućih struktura dobijenih iz gibsita, posebno period obrazovanja χ - Al_2O_3 može da doprinosi ubrzavanju reakcije $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$.

Prema rezultatima Auger-spektroskopske analize raspodela jona nikla i aluminijuma je nepovoljnija na bemitu nego na gibsitu, što je verovatno posledica nedovoljne uredjenosti kristalne strukture bemita u odnosu na gibsit. Zbog toga već u fazi impregnacije u uzorku pripremljenom na bemitu ne postoje tako povoljni uslovi za stvaranje spinela nikla kao u sistemu na bazi gibsita. U toku termijskog tretmana bemita formiraju se aluminijumtrioksidi koji ni u toptotaktičkom pogledu nisu tako povoljni za interakciju sa nikloksidom. U intervalu temperature 350 - 1000°C zapaženi su sledeći oblici aluminijumtrioksida: γ , (χ), δ , θ i α . γ i χ - Al_2O_3 se javljaju na samom početku termijskog tretmana bemita, zatim se javljaju δ - i θ - Al_2O_3 . U uzorku tretiranom na 1000°C u toku 192 časa, aluminijumtrioksid nalazi u α -obliku. Na osnovu dobijenih podataka o nastalim oblicima aluminijumtrioksida može se zaključiti da je brzina polimorfne transformacije raznih oblika aluminijumtrioksida poreklom iz bemita, veća nego kod aluminijumtrioksida poreklom iz gibsita, što može svakako bitno da utiče na brzinu stvara-

nja spinela. Pored toga nastali $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ koji kristališe u tetragonalnom sistemu ima gusto pakovanu heksagonalnu rešetku tipa ABAB sa osnovnim parametrima $a = 0,4758$ nm i $c = 1,2991$ nm. Ovakva struktura je nepogodna kako u pogledu mogućnosti difuzije jona nikla, tako i u topotaktičkom smislu. Ovo objašnjava zašto je konstanta brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 , manja u sistemu pripremljenom na bazi bemita nego u sistemu pripremljenom na bazi gibsite.

Raspodela jona nikla u strukturi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je relativno dobra, što je verovatno posledica relativno dobro uredjene kristalne strukture $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

U toku termijskog tretmana $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u intervalu temperatura $350\text{-}1000^\circ\text{C}$ zapažena je njegoa polimorfna transformacija u θ -oblik.

Treba zapaziti da je u ovom uzorku γ -oblik prisutan i nakon četvoročasovnog zagrevanja na 1000°C , što znači da je ovaj oblik aluminijumtriosida relativno postojan. Poznato je da u toku termijskog tretmana impregnisanog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dolazi do narušavanja strukture što verovatno vodi stvaranju energetski i geometrijski povoljnijih oblika, s obzirom da je brzina stvaranja spinela NiAl_2O_4 u ovom sistemu visoka. Manja vrednost konstante brzine stvaranja spinela u odnosu na sisteme pripremljene na gibsite i bemitu verovatno se može protumačiti topotaktičkim efektima, koji su izraženiji u sistemima gde se aktivni oblik, to jest $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formira in situ nego u sistemu koji je dobijen neposrednom impregnacijom $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Raspodela jona nikla na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je izrazito slabija nego na ostalim nosačima. U ovom sistemu ne postoji mogućnost ni za polimorfne transformacije, s obzirom da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ predstavlja najstabilniju modifikaciju. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristališe u tetragonalnom sistemu sa gustopakovanom heksagonalnom strukturom. Osnovni parametri kristalne rešetke $a = 0,4758$ nm i $c = 1,2991$ nm. Ovakva struktura je manje povoljna za obrazovanje spinela NiAl_2O_4 , a izostanak polimorfne transformacije verovatno je uzrok drugačijeg mehanizma stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ u odnosu na sisteme pripremljenih na gibsite, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.3. UTICAJ TEKSTURE NOSAČA NA KINETIKU STVARANJA SPINELA NiAl_2O_4

(UTICAJ SINTEROVANJA)

U toku termijskog tretmana tekstura ispitivanih uzoraka znatno se menja. Za praćenje promene teksture izabrana je specifična površina. Promena specifične površine najviše je izražena u sistemu pripremljenom na gibsitu, ove promene nešto manje se zapažaju u uzorcima pripremljenim na bazi bemita i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a najmanje su izražene u uzorku pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Gibsit ima malu specifičnu površinu od $15.920 \text{ m}^2/\text{kg}$. Pri izučavanju impregnisanog uzorka nakon kalcinacije, zapaženo je da se teksturalne osobine uzorka znatno se poboljšavaju, što najbolje pokazuje velika vrednost specifične površine od $171.200 \text{ m}^2/\text{kg}$. U toku termijskog tretmana uzorka na 900°C vrednost specifične površine opala je 7,4 puta, to jest na $23.100 \text{ m}^2/\text{kg}$, a pri termijskom tretmanu na 1000°C opala je 10,9 puta, to jest na $15.700 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Bemit i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i sami imaju veliku specifičnu površinu, $234.600 \text{ m}^2/\text{kg}$, odnosno $227.600 \text{ m}^2/\text{kg}$. Specifične površine impregnisanih uzoraka nakon kalcinacije imaju takodje slične vrednosti $178.900 \text{ m}^2/\text{kg}$ i $215.800 \text{ m}^2/\text{kg}$. Tokom termijskog tretmana na 900°C specifična površina uzorka poreklom iz bemita opala je 4,8 puta, to jest na $37.200 \text{ m}^2/\text{kg}$, a u uzorku pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 9,3 puta, to jest na $23.200 \text{ m}^2/\text{kg}$. Kod uzorka žarenih na 1000°C smanjenje specifične površine još je znatnije. Specifična površina uzorka pripremljenom na bemitu opala je 13,5 puta, to jest na $13.200 \text{ m}^2/\text{kg}$, a u uzorku poreklom iz $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 11,6 puta, to jest na $18.500 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Specifična površina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ od $58.000 \text{ m}^2/\text{kg}$ relativno je mala. Nakon kalcinacije impregnisanog uzorka ova vrednost je smanjena na $42.700 \text{ m}^2/\text{kg}$. U toku termijskog tretmana zbog izostanka polimorfni transformacija i nepovoljnih uslova difuzije reaktanata promena specifične površine znatno je manje izražena nego u prethodnim sistemima. U toku žarenja uzorka na 900°C vrednost specifične površine opala je 2,4 puta, to jest na $17.800 \text{ m}^2/\text{kg}$, a pri žarenju na 1000°C specifična površina smanjila se 3,4 puta i njena vrednost iznosi $12.500 \text{ m}^2/\text{kg}$.

U ovom radu je analogno hemijskim reakcijama stepen sinterovanja definisan izrazom $\alpha_s = \frac{S_0 - S_t}{S_0 - S_\infty}$. U izrazu S_0 predstavlja specifičnu površinu uzoraka nakon kalcinacije, S_t predstavlja vrednost specifične površine za vreme termijskog tretmana u vremenu t , a S_∞ je vrednost specifične površine nakon beskonačno dugog termijskog tretmana. Mada ni teorijske kao ni praktične vrednosti veličine S_∞ ne mogu da postignu nulu pri obradi podataka radi uporedjivanja uzoraka ova vrednost bila je izjednačena sa nulom. Vrednosti ovako izračunatih stepena sinterovanja u zavisnosti od porekla uzoraka i vremena žarenja na 900 i 1000°C su prikazani u tabeli 16 i na slici 88.

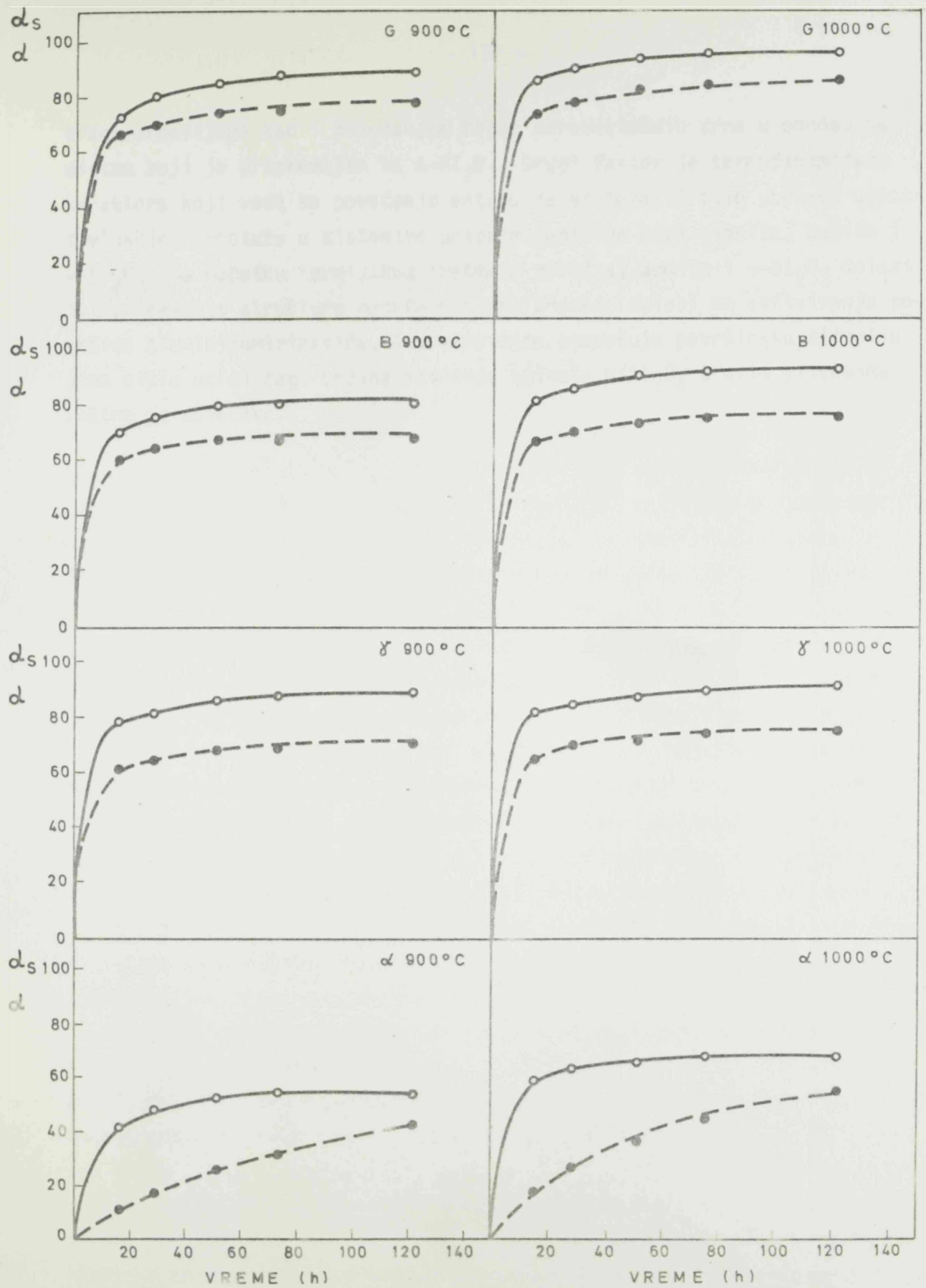
TABELA 16.

Vrednosti stepena sinterovanja α_s u %/ ($\alpha_s = \frac{S_0 - S_t}{S_0 - S_\infty}$ kada $S_\infty \rightarrow 0$) u zavisnosti od vremena žarenja na 900 i 1000°C. Uzorci su pripremljeni impregnacijom gibsita, bemita, γ - i α -Al₂O₃

Vreme, h		12	24	48	72	120	192
α_{sG}	900	69	79	83	83	86	86
	1000	84	88	91	92	91	92
α_{sB}	900	66	75	80	78	80	80
	1000	83	85	92	93	94	93
$\alpha_{s\gamma}$	900	77	81	86	86	88	89
	1000	82	84	88	88	90	91
$\alpha_{s\alpha}$	900	40	47	53	51	48	58
	1000	60	60	62	67	65	69

Na slici 88 pored stepena sinterovanja α_s %/ prikazane su paralelno i vrednosti o količinama nastalog spinela NiAl₂O₄ α %/. Na osnovu oblika krivih može se zaključiti da sinterovanje utiče samo na brzinu stvaranja spinela NiAl₂O₄, a da se ovom metodom ne može zapaziti merljiv uticaj sinterovanja na mehanizam ove reakcije.

Sinterovanje sistema na bazi gibsita, bemita i γ -Al₂O₃ odvija se mnogo brže nego u sistemu na bazi α -Al₂O₃, što se može objasniti polimorfnim



Slika 88. Stepen sinterovanja α_s (o) i količina nastalog spinela α (●) u %/, na 900 i 1000°C u zavisnosti od porekla uzorka.

transformacijama kao i povećanjem broja neravnotežnih zrna u odnosu na sistem koji je pripremljen na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Drugi faktor je termodinamičkog karaktera koji vodi ka povećanju entropije sistema, i time ubrzava uspostavljanje ravnoteže u sistemima pripremljenih na bazi gibsita, bemita i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na početku termijskog tretmana gibsita, bemita i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dolazi do narušavanja strukture nosača u kojem procesu dolazi do aktiviranja površine aluminijumtrioksida, što verovatno pospešuje površinsku difuziju jona nikla usled čega brzina stvaranja spinela NiAl_2O_4 u ovim sistemima znatno se povećava.

6. ZAKLJUČAK

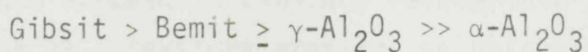
U ovom radu ispitivani su uslovi stvaranja spinela na različitim oblicima aluminijumtriosida. Impregnacijom nikl je nanešen na gipsit, bemit, γ - i α - Al_2O_3 u obliku nitrata. Radi pretvaranja nitrata i hidroksida u okside impregnisani uzorci su žareni na 350°C 6 časova, zatim na 400°C 1 čas. Metodom kvantitativne rentgenske analize ispitivana je kinetika stvaranja spinela NiAl_2O_4 . U ovu svrhu uzorci su tretirani u laboratorijskoj peći na 900° i 1000°C , 3, 6, 12, 24, 36, 48, 72, 120 i 192 časa.

Konstatovano je da se u sistemima pripremljenim na bazi gipsita, bemita i γ - Al_2O_3 mehanizam stvaranja spinela nikla razlikuje od načina stvaranja spinela nikla na α - Al_2O_3 . Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da polimorfne transformacije predstavljaju najvažniji faktor u određivanju mehanizma stvaranja spinela. U sistemima pripremljenim na gipsitu, bemitu i γ - Al_2O_3 zbog oslobadjanja vode i polimorfni transformacija nastaje znatan broj defekata u kristalnoj rešetci, a u topotaktičkom pogledu formiraju se prelazni oblici aluminijumtriosida koji energetski i geometrijski imaju veoma pogodne strukture za difuziju jona nikla u kristalnu rešetku nosača. Rezultat pojave prelaznih oblika aluminijumtriosida sa defektnom strukturom je odvijanje reakcije sa znatnim brzinama i na relativno niskim temperaturama, po Tamannovom mehanizmu. U sistemu pripremljenom na α - Al_2O_3 broj defekata u odnosu na pomenute sisteme je mali, a i polimorfne transformacije izostaju, te se interakcija mnogo sporije odvija, i to po Janderovom mehanizmu.

Kinetika stvaranja spinela nikla u sistemima pripremljenim impregnacijom gipsita, bemita i γ - Al_2O_3 najbolje je opisana jednačinom Komatsu-Uememure (izvedena na promenljivu graničnu površinu), koja je u ovom radu modifikovana za reakcije Tamannovog tipa. Za opisivanje kinetike stvaranja spinela na α - Al_2O_3 usvojena je Dünwald-Wagnerova jednačina.

Za opisivanje kinetike stvaranja spinela pored jenačina izvedenih na bazi difuzionog modela uspešno je primenjen i model rasta kristala, dok jednačine bazirane na modelu graničnih površina nisu dale odgovarajuće rezultate.

U zavisnosti od vrste nosača u polaznom uzorku utvrđen je redosled brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4



Najveća brzina stvaranja spinela u sistemu pripremljenom na gibsitu objašnjava se bogatstvom prelaznih oblika aluminijumtriosida dokazanih pri izučavanju polimorfni transformacija, koje se odvijaju pri termijskom tretmanu gibsita. Pri tome poseban značaj je pripisan $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, s obzirom da ovaj oblik aluminijumtriosida ima naizmenično gusto pakovanu kubnu strukturu što znatno olakšava difuziju jona nikla. Pored toga $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, zahvaljujući svojoj strukturi može da ima i neku vrstu topotaktičkog efekta na brzinu stvaranja spinela.

Brzina stvaranja spinela u sistemu kada se polazi od bemitu takodje je velika, što se može pripisati takodje velikom broju prelaznih oblika aluminijumtriosida dokazanih pri izučavanju polimorfne transformacije bemitu. Da je brzina stvaranja spinela u sistemu pripremljenom na bemitu nešto manja nego u sistemu pripremljenom na gibsitu objašnjava se: većom brzinom odigravanja polimorfni transformacija prelazni oblika u bemitu nego u gibsitu; i pojavom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

U sistemu pripremljenom na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ brzina stvaranja spinela je nešto manja (praktično jednaka) nego u sistemu pripremljenom na bemitu. U ovom sistemu iako je broj polimorfni transformacija manji nego u bemitu brzine stvaranja spinela praktično su iste, što se verovatno može objasniti nezavršenim transformacijama prelazni oblika u $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ to jest izostankom pojave $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Brzina stvaranja spinela na stabilnom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je za dva reda manja nego u ostalim ispitivanim sistemima, zbog nemogućnosti odigravanja fazni transformacija kompaktnog i izuzetno čvrstog polimorfni oblika. Energija akti-

vacije stvaranja spinela na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je, 3-4 puta veća nego u sistemima pripremljenim na gipsitu, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na značajnu ulogu polimorfni transformacija, hemijske i površinski vezane vode na brzinu stvaranja spinela ukazali su i podaci dobijeni termijskom analizom i ir-spektroskopijom.

U kompleksnom izučavanju činilaca relevantnih za brzinu stvaranja spinela izučavana je i tekstura uzoraka, sa posebnim osvrtom na specifičnu površinu. Dobijeni rezultati o promeni specifične površine u toku termijskog tretmana ukazuju takodje na to da se u sistemima pripremljenim na gipsitu, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ odvijaju značajne promene, koje mogu da ubrzaju i hemijsku interakciju komponenata. U ovim sistemima specifična površina tokom termijskog tretmana (identičnih pri odredjivanju konstante brzine stvaranja spinela) opada približno 10 puta, dok u sistemu pripremljenom na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ specifična površina opada svega 2-3 puta.

Stepen sinterovanja u ovom radu definisan je preko smanjenja specifične površine uzoraka u toku termijskog tretmana. Zaključeno je da sinterovanje može znatno da utiče na brzinu hemijske interakcije nikloksida i aluminijumtrioksida, medjutim u pogledu mehanizma reakcije nije zabeležen merljivi efekat. U sistemima pripremljenim na bazi gipsita, bemita i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u procesu sinterovanja verovatno se obrazuje veća količina neravnotežnih zrna nego u sistemu na bazi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Stvaranje većeg broja neravnotežnih zrna može da izazove ranije uspostavljanje ravnoteže, zbog povećanja entropije u pomenutim sistemima. Zbog ovog termodinamičkog efekta brzina hemijske interakcije nikloksida i aluminijumtrioksida može da se znatno povećava u sistemima pripremljenim na bazi gipsita, bemita i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u odnosu na sistem na bazi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na osnovu ispitivanja raspodele komponenata pomoću Auger-spektroskopa i skenirajućeg elektronskog mikroskopa zaključeno je da raspodela komponenata takodje igra značajnu ulogu u procesu stvaranja spinela nikla. Raspodela komponenata zavisi kako od teksture tako i od strukture nosača, i ona je odredjena već u stadijumu impregnacije nosača, to jest redosled brzine stvaranja spinela odgovara raspodeli komponenata u impregnisanim uzorcima.

Zaključci izvedeni na osnovu teorijskih ispitivanja ovih sistema mogu se neposredno primeniti u fizičko-hemijskim karakterizacijama industrijskih katalizatora, kao i za predviđanje aktivnosti i veka trajanja katalizatora. U katalizatorima prisustvo gibsita, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ u pogledu brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 ima značajnu ulogu. Brzina stvaranja spinela NiAl_2O_4 u uzorcima pripremljenim na gibsitu, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ za čitava dva reda je veća nego na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Prema tome prisustvo hidroksida, oksihidroksida i prelaznih oblika aluminijumtrioksida u polaznom materijalu za izradu katalizatora ili njihovo nastajanje pri hidrotermalnim uslovima rada katalizatora je nepoželjno. Neki prelazni oblici koji se stvaraju iz hidroksida i oksihidroksida pored povećanja brzine stvaranja spinela mogu da pospešuju i izdvajanje ugljenika u procesu proizvodnje vodonika iz nižih i viših ugljovodonika. Njihovu pozitivnu ulogu u pogledu povećanja disperznosti aktivne komponente na nosaču treba zameniti odgovarajućim promotorima.

Vodjenjem računa o ovim efektima može se uštedeti značajna količina energije, jer se aktivacija katalizatora može izvesti na nižim temperaturama i potpunije; može se smanjiti broj zastoja prouzrokovanih degradacijom katalizatora; dobiti čistiji proizvod usled povećanja stepena konverzije.

U daljim ispitivanjima korisno bi bilo proveriti i dopuniti postojeće podatke o kinetici stvaranja spinela NiAl_2O_4 na različitim oblicima monokristala aluminijumtrioksida; odrediti posebno konstantu brzine stvaranja spinela u zavisnosti od površinske i zapreminske difuzije; izvršiti dublje koreliranje kinetike nastajanja intermedijernih oblika nosača sa kinetikom nastajanja spinela; kao i dopuniti podatke o uticaju sinterovanja na brzinu obrazovanja spinela u zavisnosti od različitih teksturalnih veličina sa posebnim osvrtom na entropijski faktor.

7. LITERATURA

1. E. J. Макарова, Н. J. Буряк
Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты
Госхимиздат, Москва, 1963
2. В. В. Илларионов, Д. Ф. Терентьев, Н. J. Буряк
Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты
Госхимиздат, Москва, 1963
3. E. Blasiak
Zaklady azotowe im. Paula Findera
Pol. 52, 472, (Cl. B. Olj), 5 Jun., 1967,
Appl. 17. Nov. 1967
4. Catalysts and Chemicals Inc.,
Ger. Offen., 1, 965,007, (Cl. B Olj, c. 07c), 15. Oct. 1970
Us Appl. 26. Dec. 1968
5. P. S. Putanov, D. Dj. Smiljanić, B. Lj. Djukanović,
N. N. Jovanović and R. R. Herak
Proceedings V Intern. Congr. Catal., Palm Beach, 1061, (1972)
6. M. Lojaco, J. L. Verbeek, G. C. A. Schuit
J. Catal., 29, 463, (1973)
7. P. Ratnasamy, A. V. Ramaswamy, K. Banerjee, D. K. Charma, N. Ray
J. Catal., 38, 19 (1975)
8. B. Boudart, A. Delbouille, J. A. Dumesic, S. Khammouma and H. Topsøe
J. Catal., 37, 486, (1975)
9. G. K. Boreskov and V. I. Savchenko
The Seventh Intern. Congr. Catal., Tokyo, A 46, (1980)
10. P. S. Putanov, E. E. Kiš, R. P. Nedučin, G. A. Lomić,
M. S. Genova and Lj. M. Radonjić
The Seventh Intern. Congr. Catal., Tokyo, D 2, (1980)
11. A. Balogh, Gy. Fekete
M A' F K I, 12, 157, (1971)
12. A. Balogh, Gy. Fekete., J. Báthory
M A' F K I., 11, 75, (1970)
13. D. Dollimore and J. Pearce
J. Therm. Anal., 6, 321, (1974)
14. D. K. Mukherjee, J. Misra, R. L. Chowdhury and S. P. Sen
Indian National Science Academy, V. 41, PAL, 74, (1975)

15. B.Aleksić, B.Aleksić
Hemijska industrija, 5, 205, (1975)
16. G.W.Bridger
3rd National Symposium of Catalysis
of the Catalysis Society of India at Dehra Dun,
24-26 March 1977
17. В.М.Акимов, А.А.Слиннин, Л.Д.Креталова и А.М.Рубинштейн
ИАН СССР Отд.хим.наук, Но.4, 624 (1960)
18. S.Hoste, D.Van De Vondel and G.P.Van Der Kelen
J.Elec.Spec.Rel.Phen., 16, 407, (1979)
19. P.Putanov i E.Kiš
"Savremeni materijali '78", str. 123
V jugoslovensko savetovanje o savremenim neorganskim materijalima,
Zadar, 12-16 juna 1978
20. P.Putanov i E.Kiš
Zbornik radova, 9, 85, (1978)
Tehnološki fakultet u Novom Sadu
21. J.R.Rostrup-Nielsen
Steam Reforming Catalysts
Teknisk Forlag A/S, Copenhagen, 1975
22. Б.Вуевич и П.Аранджелович
Сборник Докладов, стр. 53
в Заседание Совета уполномоченных стран-членов
СЗВ и СФРЮ по проблеме "Разработка новых промышленных катализатор
и улучшение качества катализаторов, применяемых в промышленности",
Дуборниц, 1978
23. P.Putanov, E.Kiš, M.Stančul i R.Radovanović
Zbornik radova, 10, 203, (1979)
Tehnološki fakultet u Novom Sadu
24. B.G.Linsen
Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts
Academic Press, London and New York, 1970
25. J.Rouquerol., F.Rouquerol., M.Ganteaume
J.Catal., 36, 99, (1975)
26. S.F.Hulbert
J.Brit.Ceram. Soc., 6, 11, (1969)
27. J.Schmalzried
Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 84, 120, (1980)
28. H.Römpf
Vegyészeti Lexikon
MK, Budapest, 1960

29. U.S.Bureau of Mines, Bulletin, str.584, (1960)
30. R.B.Fahim and Abu-Shady
J.Catal., 17, 10, (1970)
31. P.W.Selwood
Magnetochemistry
Interscience, New York, 1956
32. M.L.Volpe and J.Reddy
J.Chem.Phys., 53, 3, 1117, (1970)
33. J.C.Bailar, H.H.Emeléus, Sir R.Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson
Comprehensive Inorganic Chemistry, 1
Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sidney,
Braunschweig, 1973
34. A.R. Das and R.M.Fulrath
5th International Symposium on the Reactivity of Solids
Munich, August, 2nd-8th, 1964, str. 31, Edited by G.M.Schwab
Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1965
35. B.C.Lippens
Structure and Texture of Aluminas
Thesis, University of Technology, Delft, The Netherlands, 1961
36. B.C.Lippens
La Chimie e l'Industria, V.54, N° 12, 1107, (1972)
37. B.C.Lippens and J.H. de Boer
Acta Cryst., 17, 1312, (1964)
38. B.C.Lippens and J.H. de Boer
J.Catal., 4, 319, (1965)
39. G.Brown
The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals
Mineralogical Society, London, 1961
40. A.Terlecki-Baričević
Magistarska teza
Beograd, PMF, 1968
41. J.B.Peri
J.Phys.Chem., Ithaca, 69, 211, (1965)
42. J.B.Peri
J.Phys.Chem., Ithaca, 69, 220, (1965)
43. J.B.Peri
J.Phys.Chem., Ithaca, 69, 231, (1965)
44. J.B.Peri and R.B.Hannan
J.Phys. Chem., Ithaca, 64, 1526, (1960)

45. Z.G.Szabó and B.Jóvér
Proceedings of the International Congress on Catalysis
Miami Beach, Fla., 20-26 August, 1972
Catalysis, Volume 1, 57, 833
Edited by J.W.Hightower
North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London
American Elsevier Company, Inc., New York, 1973
46. M.P.Rosynek and J.W.Hightower
Proceedings of the Fifth International Congress on Catalysis
Miami Beach, Fla., 20-26 August 1972
Catalysis, Volume 2, 58, 851
Edited by J.W.Hightower
North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London
American Elsevier Company, Inc., New York, 1973
47. K.Sasvári and A.Zalai
Acta geol.hung., 4, 415, (1957)
48. J.H. de Boer, J.M.H.Fortuin, B.C.Lippens and W.H.Meys
J.Catal, 4, 649, (1963)
49. H.Knözinger and P.Ratnasamy
Proceedings of the Fifth North American Meeting
of the Catalysis Society, Pittsburgh, 1977, str. 31
by H.Knözinger
Marcel Dekker, Inc., New York, 1978
50. G.V.Samsonov
The Oxide Handbook
IFI/Plenum, New York-Washington-London, 1973
51. H.Schmalzried
Werkstoffe und Korrosion, XXII, 5, 371, (1971)
52. A.Bieljan'ski
Chemie ogolna i niorganiczna
Wydanie II, Warszawa, 1973
53. N.N.Greenwood
Ionic Crystals Lattice Defects and Nonstoichiometry
Butterworths, London, 1968
54. G.M.Clark
The Structures of Non-Molecular Solids
Applied Science Publishers Ltd, London, 1972
55. A.M.Рубинштейн и А.А.Слиннин
ИАН СССР Отд. хим.наук, Но. 3, 1054 (1958)
56. W.Jander und K.Grob
Z.anorg.Chem., 245, 67, (1940)
57. R.Lindner und A. Åkerström
Z.Physic. Chem., Neue Folge, 6, 162, (1956)

58. R.Lindner und Å. Åkerström
Z.Physic. Chem., Neue Folge, 18, 303 (1958)
59. H.Schmalzried
Z.Physic. Chem., Neue Folge, 33, 111, (1962)
60. F.S.Stone and R.J.D.Tilley
5th International Symposium on the Reactivity of Solids Munich,
August 2nd-8th, 1964, str. 583
Edited by G.M.Schwab
Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York, 1965
61. F.S.Pettit and E.J.H.Randklev
J.Amer.Ceram. Soc., 49, 119, (1966)
62. Sei Ki Moon
Hwahak Konghak, 12, 1, 33, (1974)
63. D.Donnert
Thesis, Technische Hochschule, Graz, 1968
64. M.Lo Jacomo, A.Cimino and M.Schiavello
J.Phys. Chem., V.75, No 8, 1044, (1971)
65. J.Macák and B.Koutský
Coll.Czech. Chem.Comm., V 38, 2561, (1973)
66. Sei Ki Moon
Hwahak Konghak, 11, 3, 157 (1973)
67. Sei Ki Moon and Wazo Komatsu
Z.Phys.Chem., Neue Folge, 89, 47, (1974)
68. W.J.Minford and V.S.Stubičan
J.Amer.Ceram.Soc., 57, 8, 363, (1974)
69. Kohn Kay
Waseda Daigaku Rikogaku Kenkyusho Hokoku
(izvod), 65, 49, (1974)
70. J.Macák a B.Koutský
Sbornik Vysoké školy chemicko-technologické v Praze
D 31, 175, (1974)
71. J.Macák and B.Koutský
Coll.Czech. Chem.Comm., 44, 2480, (1979)
72. P.Putanov i E.Kiš
Zbornik radova, 5, 157, (1974)
Tehnološki fakultet u Novom Sadu
73. P.Putanov i E.Kiš
Hemijska industrija, 10, 557, (1977)
74. P.Putanov i E.Kiš
Hemijska industrija, 11, 624, (1977)

75. W.Komatsu and T.Uememura
Z.phys.Chem., (Neue Folge), 72, 59, (1970)
76. P.C.Kapur
J.Amer.Ceram.Soc., 56, (2), 79, (1973)
77. D.K.Bowen, C.R.Hall
Microscopy of materials
The Mac Millan Press Ltd., London and Basingstoke, 1975
78. G.Schimmel
Elektronenmikroskopische Methodik
Springer Verlag, 1969
79. Н.Г.Рихтер
Методи исследования каталитических систем.
I Рентгенография катализаторов, 5-40, Москва, 1977
80. P.P.Budnikov, A.M.Ginsztling
Szilárd fázisú reakciók
MK, Budapest, 1968
81. L.E.J. Roberts
Inorganic Chemistry Series One
Solid State Chemistry, Volume 10
Consultant Editor H.J.Emeléus
Butterworths, London, University Press, Baltimore, 1972
82. F.Paulik, J.Paulik
Termoanalízis
MK, Budapest, 1963
83. D.Schultze
Differentialthermoanalyse
Verlag Chemie, Weinheim, 1969
84. R.A.Nyquist, R.O.Kagel
Infrared Spectra of Inorganic Compounds
Academic Press, New York and London, 1971
85. J.Pritchard, T.Catterick
Infrared Spectroscopy in Experimental Methods in Catalytic
Research, Vol.III, Ed.R.B.Anderson, P.T.Dawson
Academic Press, New York, 1976
86. S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller
J.Am. Chem.Soc., 60, 309, (1938)
87. A.L.Klyachko-Gurvich
IAN SSSR, Otd. khim. nauk, No 10, 1884, (1964)
(engleski prevod, str. 1756-1758)
88. J.A.Swift
Electron Microscopes
Kogan Page London, Barnes and Noble, New York, 1970

89. G.E.Riach and W.M.Riggs
Multiple-Technique Surface Analysis- What can it do?
Physical Electronics Industries, Inc., 1977
90. P.Putanov i sar.
Ispitivanje teksturalnih osobina katalizatora
IHTM Odelenje za katalizu, Beograd, 1965
91. P.Putanov
Hemijska industrija, 1, 142, (1969)
92. P.Putanov, N.Jovanović
Odredjivanje porozne strukture katalizatora
IHTM Odelenje za katalizu, 1970
93. P.C.Flynn and S.E.Wanke
J.Catal., 34, 390, (1974)
94. J.Lazović, Lj.Nikolić, S.Radić, M.Gašić
Hemijska industrija, 7, 263, (1971)
95. R.Marinković-Nedućin, A.Terlecki-Baričević
Hemijska industrija, 4, 93, (1980)
96. T.A.Carlson
Photoelectron and Auger Spectroscopy
Plenum Press, New York and London, 1978
97. A.W.Czanderna
Methods of Surface Analysis
Elsevier Scientific Publishing Company
Amsterdam, Oxford, New York, 1975
98. D.Chattarji
The Theory of Auger Transitions
Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976
99. F.Vodopivec
Železarski zbornik, 2, 115, (1972)
100. F.Vodopivec, B.Ralić
Rudarstvo i metalurgija, 3, 471, (1971)
101. L.M.Hair
Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry
Marcel Decer Inc., New York, 1967
102. L.May
An Introduction to Mössbauer Spectroscopy
Plenum Press, New York, London, 1971
103. Y.A.Dumesic
J.Phys., - (Paris) Colloq., 6, 233, (1976)
104. A.Jones, G.Firth, F.A.Jones
J.Phys., E, 8, 37, (1975)

105. A.K.Banerjee, S.R.Naidu, N.C.Ganguli and S.P.Sen
Technology (India), V. 11, No 2&3, 162, (1974)
106. Y.Y.Mc.Carroel
Surface Sci., 53, 297, (1975)
107. A.Guinier, D.L.Dexter
X-Ray Studies of Materials
Interscience Publishers,
John Wiley & Sons, New York, London, 1963
108. H.S.Peiser, H.P.Rooksby, A.J.C.Willson
X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials
Chapman & Hall Ltd., London,
Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960
109. H.Brumberger
Small Angl X-Ray Scattering
Girdon and Breach, Sci. pub., London, 1965
110. D.A.Wright
Semi-Conductors
London: Methuen & Co Ltd
New York: John Wiley & Sons Inc, 1966
111. E.Péter and A.Kálmán
Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae, T.41, F.4,411,(1964)
112. K.I.Sztrókay, Gy.Grasselly, E.Nemecz, J.Kiss
Ásványtani praktikum II.
TK, Budapest, 1970
113. G.Hüttig
Z.Elektrochem., 41, 429, 527, (1935)
114. G.Hüttig
Z.anorg.allg.Chem., 224, 225, (1935)
115. G.Hüttig
Z.angew.Chem., 49, 882, (1936)
116. C.Herring
J.Appl.Phys., 21, 301, (1950)
117. W.W.Mullins
J.Appl.Phys., 30, 77, (1959)
118. R.E.Treybal
Diffúziós vegyipari műveletek
MK, Budapest, 1961
119. H.Schmalzried
Progress in Solid State Chemistry V.2, 265
Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh,
New York, Paris, Frankfurt, 1965

120. A.J. de Boer
Reactivity of Solids
Elsevier Publishing Company, London, 1961
121. G.V.Tamann
Z.anorg.allg.Chem., 124, 25, (1922)
122. C.Kröger und G.Ziegler
Glastech. Ber., 26, (11), 346, (1953)
123. C.Kröger und G.Ziegler
Glastech.Ber., 27, (6), 199, (1954)
124. V.F.Zhuravlev., I.G.Iesokhin., R.G.Tempel'man
J.Appl.Chem., USSR, 21, (9), 887, (1948)
(engleski prevod sa ruskog)
125. A.M.Ginstling and B.L.Brounshtein
J.Appl.Chem., USSR, 23, 1327, (1950)
(engleski prevod sa ruskog)
126. R.M.Barrer
Phil.Mag., 35, (12), 802, (1944)
127. R.E.Carter
J.Chem. Phys., 34, (6), 2010, (1961)
128. F.A.Giess
J.Amer.Ceram.Soc., 46, (8), 374, (1963)
129. C.Cohn
Chem.Revs., 42, 527, (1948)
130. H.Dünwald und C.Wagner
Z.Physik. Chem., (Leipzig), B24, (1), 53, (1934)
131. B.Serin and R.T.Ellickson
J.Chem.Phys., 9, 742, (1941)
132. W.D.Kingeri
Introduction to ceramics
John Wiley and Sons, New York, 1964
133. S.Miyagi
J.Japan Ceram.Soc., 59, 132, (1951)
134. H.Sasaki
J.Amer.Ceram.Soc., 47, (10), 512, (1961)
135. K.J.Gallagher
5th International Symposium on the Reactivity of Solids
Munich, August 2nd-8th, 1964, str. 192
Edited by G.M.Schwab
Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1965

136. A.F.E.Welch
Solid State Chemistry (Solid-Solid Reactions)
Edited by W.E.Garner
Butterworths Scientific Publikations, 1953
137. M.Avrami
J.Chem.Phys., 7, 1103, (1939)
138. M.Avrami
J.Chem.Phys., 8, 212, (1940)
139. M.Avrami
J.Chem.Phys., 9, 177, (1941)
140. B.V.Erofe'ev
Compt.Rend.Acad.Sci., USSR., 52, 511, (1946)
141. P.W.M.Jacobs and F.C.Tompkins
Solid State Chemistry
(Classifications and Theory of Solid Reactions)
Edited by W.E.Garner
Butterworths, London, Scientific Publications, 1953
142. M.E.Fine
Phase Transformations in Condensed Systems
McMillan Co., 1964
143. J.W.Christian
The Theory of Transformations in Metals and Alloys
Pergamon Press, New York, 1965
144. J.W.Christian
Phase Transformations in Physical Metalrgy
Edited by R.W.Cahn
North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965
145. S.F.Hulbert and J.J.Klawitter
J.Amer.Ceram.Soc., 50, (9), 484, (1967)
146. S.F.Hulbert
Material Science and Engineering, 2, (5), 262, (1968)
147. K.J.Laidler
Chemical Kinetics
Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd, New Delhi, 1976
148. J.H.Sharp., G.W.Brindley and B.N.Narahari Achar
J.Amer.Ceram.Soc., 49, (7), 379, (1966)
149. A.Bieljan'ski, J.Nedoma and W.Turowa
5th International Symposium on the Reactivity of Solids
Munich, August 2nd-8th, 1964, str.90
Edited by G.M.Schwab
Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1965

150. P.Putanov i E.Kiš
Zbornik radova, 7-8, 171, (1976-77)
Tehnološki fakultet u Novom Sadu
151. I.M.Kolthoff, E.B.Sandel
Anorganska kvantitativna analiza
NK, Beograd, 1968
152. T.Tsuchida, R.Furuichi and T.Ishii
Z.anorg.allg.Chem., 415, 175 (1975)
153. Л.И.Мирнин
Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристалов
Государственное издательство физико-математической
литературы, Москва, 1961
154. Л.И.Лафер, Б.И.Якерсон, Н.И.Романова,
В.Я. Данышевский и А.М.Рубинштейн
ИАН СССР, Сер. хим., 7, 1448, (1971)
155. N.Kazuo
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds
J.Wiley and Sons, New York, 1970
156. A.J.Leonard, F.Van Cauwelaert, J.J.Fripiat
J.Phys.Chem., 71, 695, (1967)
157. A.Blažek
Thermal Analysis
Van Nostrand Reinhold Company London,
New York Cincinnati Toronto, Melbourne, 1973
158. N.Radošević
Priručnik za hemičare i tehnologe
Tehnička knjiga, Beograd, 1968
159. А.Г.Власалов, В.А.Флорианская, А.А.Венедиктов, Н.А.Дутова,
В.Н.Морозов, Е.В.Смирнова
Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов
Химия, Ленинград, 1972
160. K.Nikolics
Szerves vegyületek krisztalográfiai vizsgálata
AK, Budapest, 1973
161. I.Náray-Szabó and E.Péter
Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae, 11(4), 347, (1967)
162. I.Náray-Szabó und E.Péter
Tschemaks mineralogische und petrographische
Mitteilungen, B 10, H1-4, 120, (1965)
163. P.Putanov i B.Aleksić
Katalizatori za konverziju metana vodenom parom
ИНТМ-Оделенје за катализу, Beograd, 1970

164. А.М.Рубинштейн, В.М.Акимов и Л.Д.Креталова
ИАН СССР, Отд.хим.наук, Но.9, 929, (1958)
165. W.Komatsu
5th International Symposium on the Reactivity of Solids
Munich, August 2nd-8th, 1964, str. 182
Edited by G.M.Schwab
Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1965
166. C.Wagner
Z.physik.Chem., Abt.B 34, 309, (1936)

PRILOG

- Vrednosti konstante brzine odredjene na osnovu teorije difuzije i graničnih površina
- Elementi za odredjivanje konstante brzine na osnovu modela rasta kristala
- Spisak objavljenih radova u oblasti iz kojeg kandidat brani disertaciju

TABELA I

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 , $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema jednačinama Jandera, Ginstling-Brunshsteina i Zguravlev-Lesokhin-Tempel'mana na 900 i 1000°C u uzorku na bazi gipsita

t, min	$k_J 900$	$k_J 1000$	$k_{GB} 900$	$k_{GB} 1000$	$k_{ZLT} 900$	$k_{ZLT} 1000$
180	35,44	48,44	29,16	38,88	62,46	97,52
360	22,11	30,28	17,94	23,67	42,89	67,73
720	12,11	16,67	9,72	12,78	24,38	38,80
1.440	6,62	9,51	5,26	7,15	13,88	23,96
2.880	4,17	5,69	3,19	4,17	9,70	16,17
4.320	2,89	4,19	2,21	2,99	6,93	12,65
7.200	1,90	2,76	1,43	1,94	4,79	9,00
11.520	1,24	1,81	0,93	1,26	3,22	6,15

TABELA II

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema jednačinama Jandera, Ginstling-Brounshteina i Zhuravlev-Lesokhin-Tempel, mana na 900 i 1000°C u uzorku na bazi bemitita

t, min	k_J 900	k_J 1000	k_{GB} 900	k_{GB} 1000	k_{ZLT} 900	k_{ZLT} 1000
180	31,83	42,22	26,78	34,44	55,04	80,48
360	17,50	23,14	14,58	18,69	31,23	45,72
720	9,63	13,25	7,93	10,53	17,72	27,76
1.440	5,52	7,22	4,48	5,69	10,72	15,84
2.160	4,04	5,28	3,24	4,09	8,12	12,08
2.880	3,17	4,17	2,53	3,19	6,50	9,70
4.320	2,21	2,89	1,75	2,21	4,63	6,93
7.200	1,44	1,90	1,14	1,43	3,17	4,79
11.520	0,95	1,24	0,74	0,93	2,12	3,22

TABELA III

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema jednačinama Jandera, Ginstling-Brounshteina i Zhuravlev-Lesokhin-Tempel'mana na 900 i 1000°C u uzorku na bazi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

t, min	k_J 900	k_J 1000	k_{GB} 900	k_{GB} 1000	k_{ZLT} 900	k_{ZLT} 1000
180	27,50	36,72	23,44	30,44	45,49	66,54
360	16,69	22,11	13,97	17,94	29,32	42,88
720	9,62	12,67	7,93	10,12	17,72	26,01
1.440	5,28	6,93	4,31	5,47	10,06	14,82
2.880	3,03	3,96	2,43	3,07	6,09	9,06
4.320	2,31	3,03	1,82	2,29	4,94	7,43
7.200	1,51	2,08	1,18	1,54	3,39	5,55
11.520	0,98	1,36	0,76	1,01	2,26	3,74

TABELA IV

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema jednačinama Jandera, Ginstling-Brounshteina i Zhuravlev-Lesokhin-Tempel'mana na 900 i 1000°C u uzorku na bazi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

t, min	k_J 900	k_J 1000	k_{GB} 900	k_{GB} 1000	k_{ZLT} 900	k_{ZLT} 1000
360	0,266	0,572	0,261	0,556	0,283	0,627
720	0,286	0,639	0,277	0,609	0,314	0,735
1.440	0,284	0,633	0,272	0,593	0,325	0,774
2.160	0,292	0,625	0,276	0,579	0,345	0,803
2.880	0,290	0,622	0,273	0,566	0,352	0,828
4.320	0,292	0,639	0,269	0,567	0,369	0,918
7.200	0,301	0,654	0,272	0,559	0,414	1,067
11.520	0,333	0,691	0,289	0,561	0,515	1,340

TABELA V

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 , $k \cdot 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema jednačinama Komatsu-Uememure (prema modelu stalne k_{A+B} i modelu promenljive $k_{A,B}$ granične površine) i Dünwald-Wagnera na 900 i 1000°C u uzorku na bazi gibsita

t, min	k_{A+B} 900	k_{A+B} 1000	$k_{A,B}$ 900	$k_{A,B}$ 1000	$k_{A,B}$ 900	$k_{A,B}$ 1000	k_{DW} 900	k_{DW} 1000
180	26,75	35,06	18,41	23,78	243,33	330,00		
360	16,26	20,15	11,08	14,08	151,39	203,88		
720	8,76	11,26	5,94	7,51	82,50	110,83		
1.440	4,89	6,24	3,29	4,13	44,93	62,84		
2.880	2,79	3,56	1,88	2,33	27,71	37,25		
4.320	1,94	2,53	1,29	1,65	19,26	27,08		
7.200	1,25	1,61	0,83	1,05	12,57	17,78		
11.520	0,81	1,04	0,05	0,67	8,19	11,62		

TABELA VI

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 , $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema jednačinama Komatsu-Uememure (prema modelu stalne k_{A+B} i modelu promenljive $k_{A.B}$ granične površine) i Dünwald-Wagnera na 900 i 1000°C u uzorku na bazi bemitita

t, min	k_{A+B} 900	k_{A+B} 1000	$k_{A.B}$ 900	$k_{A.B}$ 1000	$k_{D.W}$ 900	$k_{D.W}$ 1000
180	24,66	31,31	17,04	21,37	222,22	290,00
360	13,38	15,09	9,21	11,48	121,67	158,06
720	7,24	8,53	4,96	6,37	66,52	89,86
1.440	4,06	5,07	2,77	3,41	37,85	48,82
2.160	2,92	3,63	1,98	2,43	27,50	35,46
2.880	2,27	2,82	1,54	1,88	21,53	27,71
4.320	1,57	1,94	1,06	1,29	14,97	19,26
7.200	1,01	1,25	0,68	0,83	9,76	12,57
11.520	0,65	0,81	0,44	0,53	6,37	8,19

TABELA VII

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema jednačinama Komatsu-Uememure (prema modelu stalne k_{A+B} i modelu promenljive $k_{A,B}$ granične površine) i Dünwald-Wagnera na 900 i 1000°C; u uzorku na bazi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

t, min	k_{A+B} 900	k_{A+B} 1000	$k_{A,B}$ 900	$k_{A,B}$ 1000	$k_{A,B}$ 1000	k_{DW} 900	k_{DW} 1000
180	21,73	27,85	15,09	19,13	19,13	193,33	254,44
360	12,85	16,26	8,86	11,08	11,08	116,38	151,39
720	7,24	9,94	4,96	6,15	6,15	66,52	86,11
1.440	3,91	4,89	2,67	3,29	3,29	36,25	46,87
2.880	2,19	2,72	1,49	1,82	1,82	20,62	26,59
4.320	1,63	1,68	1,09	1,34	1,34	15,62	20,09
7.200	1,05	1,33	0,70	0,88	0,88	10,19	13,68
11.520	0,68	0,86	0,46	0,57	0,57	6,65	8,92

TABELA VIII

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 $k_A \cdot 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema jednačinama Komatsu-Uememure (prema modelu stalne k_{A+B} i modelu promenljive $k_{A,B}$ granične površine) i Dünwald-Wagnera na 900 i 1000°C u uzorku na bazi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

t, min	k_{A+B} 900	k_{A+B} 1000	$k_{A,B}$ 900	$k_{A,B}$ 1000	$k_{A,B}$ 900	$k_{A,B}$ 1000	k_{DW} 900	k_{DW} 1000
360	0,258	0,546	0,217	0,403	2,042	4,306		
720	0,273	0,596	0,202	0,438	2,153	4,806		
1.440	0,267	0,575	0,196	0,417	2,145	4,708		
2.160	0,269	0,556	0,197	0,401	2,189	4,616		
2.880	0,264	0,541	0,192	0,388	2,163	4,548		
4.320	0,259	0,537	0,187	0,381	2,148	4,606		
7.200	0,259	0,520	0,186	0,362	2,194	4,611		
11.520	0,271	0,508	0,190	0,346	2,369	4,730		

TABELA IX

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema modifikovanim jednačinama Komatsu-Uememure (za stalnu k_{A+B}^2 i promenljivu $k_{A,B}^2$ graničnu površinu) i Kröger-Zieglera na 900 i 1000°C u uzorku na bazi gibsita

t, min	k_{A+B}^2 900	k_{A+B}^2 1000	$k_{A,B}^2$ 900	$k_{A,B}^2$ 1000	k_{KZ} 900	k_{KZ} 1000
180	927,52	1.215,26	638,44	824,28	1.214,30	1.678,91
360	994,72	1.286,65	677,64	861,44	1.351,97	1.856,51
720	959,22	1.232,68	650,61	822,60	1.325,19	1.817,42
1.440	968,27	1.236,04	652,33	818,66	1.373,24	1.882,96
2.880	1.018,18	1.289,94	679,46	845,31	1.501,17	2.065,50
4.320	1.002,87	1.310,58	667,59	854,02	1.494,23	2.158,86
7.200	1.011,99	1.306,66	670,26	853,86	1.541,64	2.239,88
11.520	994,15	1.292,69	656,73	834,98	1.532,32	2.234,34

TABELA X

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema modifikovanim jednačinama Komatsu-Uememure (za stalnu k_{A+B}^* i promenljivu $k_{A,B}^*$ graničnu površinu) i Kröger-Zieglera na 900 i 1000°C u uzorku na bazi bemitita

k, min	k_{A+B}^* 900	k_{A+B}^* 1000	$k_{A,B}^*$ 900	$k_{A,B}^*$ 1000	k_{KZ} 900	k_{KZ} 1000
180	854,82	1.085,31	590,73	740,93	1.103,75	1.463,57
360	818,30	924,12	563,26	702,14	1.071,31	1.415,26
720	792,70	933,90	543,43	697,03	1.052,90	1.450,90
1.440	805,13	1.003,57	548,48	674,54	1.094,29	1.436,53
2.160	822,03	1.020,19	557,56	682,46	1.135,65	1.488,92
2.880	822,08	1.018,18	556,35	679,46	1.145,41	1.501,17
4.320	811,29	1.002,87	547,82	667,59	1.140,30	1.494,23
7.200	821,66	1.011,99	552,27	670,26	1.176,00	1.541,64
11.520	808,54	994,15	542,17	656,73	1.168,46	1.532,32

TABELA XI

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema modifikovanim jednačinama Komatsu-Uememure (za stalnu $k_{\text{A+B}}^*$ i promenljivu $k_{\text{A.B}}^*$ graničnu površinu) i Kröger-Zieglera na 900 i 1000°C u uzorku na bazi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

t, min	$k_{\text{A+B}}^*$ 900	$k_{\text{A+B}}^*$ 1000	$k_{\text{A.B}}^*$ 900	$k_{\text{A.B}}^*$ 1000	k_{KZ}^* 900	k_{KZ}^* 1000
180	753,01	965,39	523,38	663,17	953,36	1.272,94
360	785,79	994,72	541,96	677,64	1.021,58	1.351,97
720	792,70	995,26	543,43	673,56	1.052,90	1.386,71
1.440	775,02	968,28	529,09	652,33	1.045,13	1.373,24
2.880	792,31	983,31	537,40	657,78	1.094,59	1.435,08
4.320	841,15	1.037,84	566,68	689,14	1.192,95	1.563,28
7.200	851,33	1.082,45	570,86	713,18	1.230,29	1.688,88
11.520	837,47	1.062,86	560,23	698,40	1.222,24	1.679,51

TABELA XII

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema modifikovanim jednačinama Komatsu-Uememure (za stalnu k_{A+B}^2 i promenljivu $k_{A.B}^2$ graničnu površinu) i Kröger-Zieglera na 900 i 1000°C u uzorku na bazi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

t, min	k_{A+B}^2 900	k_{A+B}^2 1000	$k_{A.B}^2$ 900	$k_{A.B}^2$ 1000	$k_{A.B}^2$ 900	$k_{A.B}^2$ 1000	k_{KZ} 900	k_{KZ} 1000
360	15,77	33,39	13,27	24,66	16,27	34,95	16,27	34,95
720	29,87	65,29	22,06	47,91	31,27	69,93	31,27	69,93
1.440	52,81	113,79	38,76	82,62	56,34	125,40	56,34	125,40
2.160	75,92	156,53	55,43	112,84	82,29	176,32	82,29	176,32
2.880	95,65	195,76	69,55	140,28	104,97	224,63	104,97	224,63
4.320	133,86	277,18	96,64	196,42	150,11	329,36	150,11	329,36
7.200	209,81	421,49	149,64	293,51	244,28	530,29	244,28	530,29
11.520	333,96	626,06	234,24	426,49	410,17	850,91	410,17	850,91

TABELA XIII

Elementi za određivanje konstante brzine stvaranja spinela $NiAl_2O_4$ prema modelu rasta kristala $(\ln t; \ln \frac{1}{1-\alpha})$ u uzorcima na bazi gibsita, bemita, γ - i α - Al_2O_3

t, min	ln t	G 900	G 1000	B 900	B 1000	γ 900	γ 1000	α 900	α 1000
180	5,190	-0,142	+0,049	-0,197	-0,033	-0,281	-0,115	-	-
360	5,886	-0,006	0,186	-0,142	+0,021	-0,169	-0,006	-2,361	-1,971
720	6,579	+0,049	0,241	0,087	0,103	-0,087	+0,076	-1,971	-1,557
1.440	7,272	0,103	0,327	-0,006	0,158	-0,033	0,131	-1,617	-1,200
2.160	7,677	-	-	+0,049	0,213	-	-	-1,329	-0,991
2.880	7,965	0,241	0,445	0,076	0,241	+0,049	0,213	-1,246	-0,842
4.320	8,371	0,269	0,507	0,103	0,269	0,131	0,298	-1,031	-0,607
7.200	8,882	0,327	0,572	0,158	0,327	0,186	0,385	-0,738	-0,309
11.520	9,352	0,356	0,606	0,186	0,356	0,213	0,415	0,425	-0,006

TABELA XIV

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema modelu graničnih površina za čestice oblika sfere k_s i za čestice oblika diska k_d na 900 i 1000°C, za uzorke na bazi gipsita i bemita

t, min	$k_{sG} 900$	$k_{sG} 1000$	$k_{dG} 900$	$k_{dG} 1000$	$k_{sB} 900$	$k_{sB} 1000$	$k_{dB} 900$	$k_{dB} 1000$
180	139,50	164,03	195,51	226,88	133,00	153,15	187,04	213,08
360	78,36	91,82	108,81	125,63	69,75	80,17	97,76	111,11
720	41,01	48,03	56,72	65,39	36,55	42,91	51,05	59,10
1.440	21,46	25,69	29,55	34,72	19,59	22,44	27,20	30,78
2.160	-	-	-	-	13,67	15,65	18,91	21,36
2.880	12,01	14,08	16,36	18,81	10,49	12,01	14,47	16,35
4.320	8,19	9,84	11,12	13,06	7,15	8,19	9,85	11,12
7.200	5,14	6,19	6,94	8,16	4,49	5,14	6,16	6,94
11.520	3,29	3,97	4,43	5,21	2,87	3,28	3,93	4,43

TABELA XV

Vrednosti konstante brzine stvaranja spinela NiAl_2O_4 , $k, \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$ prema modelu graničnih površina za čestice oblika sfere k_s i za čestice oblika diska k_d na 900 i 1000°C, za uzorke na bazi γ - i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

t, min	$k_{s\gamma}$ 900	$k_{s\gamma}$ 1000	$k_{d\gamma}$ 900	$k_{d\gamma}$ 1000	$k_{s\alpha}$ 900	$k_{s\alpha}$ 1000	$k_{d\alpha}$ 900	$k_{d\alpha}$ 1000
180	123,61	179,56	174,68	199,82	-	-	-	-
360	68,13	78,36	95,63	108,81	8,59	12,59	12,79	18,68
720	36,55	41,95	51,05	57,90	6,29	9,42	9,34	13,88
1.440	19,14	21,94	26,63	30,16	4,45	6,63	6,56	9,71
2.160	-	-	-	-	3,68	5,39	5,41	7,84
2.880	10,25	11,74	14,18	16,02	3,17	4,64	4,65	6,73
4.320	7,32	8,37	10,05	11,34	2,59	3,84	3,78	5,52
7.200	4,59	5,38	6,28	7,23	2,05	3,01	2,95	4,27
11.520	2,93	3,44	4,01	4,61	1,70	2,45	2,42	3,40

SPISAK OBJAVLJENIH RADOVA U OBLASTI IZ KOJE KANDIDAT BRANI DISERTACIJU

1. P.Putanov i E.Kiš

Teksturalne osobine modelnog sistema katalizatora za konverziju metala vodenom parom pod uslovima visokih temperatura
Zbornik radova, 5, 157, (1974)
Tehnološki fakultet u Novom Sadu

2. P.Putanov i E.Kiš

Prilog ispitivanju faznih promena katalizatora za konverziju metana vodenom parom
Zbornik radova, 7-8, 171, (1976-1977)
Tehnološki fakultet u Novom Sadu

3. P.Putanov, E.Kiš, G.Lomić, R.Marinković-Nedučin i M.Genova

Derivatografska i ir-spektroskopska analiza spinelnih jedinjenja u industrijskim katalizatorima
Zbornik radova, 7-8, 179, (1976-1977)
Tehnološki fakultet u Novom Sadu

4. P.Putanov i E.Kiš

Ispitivanje modelnih sistema niklovog katalizatora za konverziju metana
Hemijska industrija, 10, 557, (1977)

5. P.Putanov i E.Kiš

Ispitivanje modelnih sistema niklovog katalizatora za konverziju metana
Sistem II. NiO-Al₂O₃-MgO-CaO dobijen zajedničkim taloženjem
Hemijska industrija, 11, 624, (1977)

6. P.Putanov i E.Kiš

Uticao načina pripremanja na reduktibilnost sistema NiO-Al₂O₃
"Savremeni materijali '78", 123, 1978
V jugoslovensko savetovanje o savremenim neorganskim materijalima
Zadar, 12-16 juna 1978.godine

7. P.Putanov i E.Kiš

Uticao načina pripremanja na teksturu i strukturu sistema NiO-Al₂O₃
Zbornik radova, 9, 85, (1978)
Tehnološki fakultet u Novom Sadu

8. P.Putanov, E.Kiš, G.Lomić, R.Marinković-Nedučin i M.Genova
Ispitivanje teksturalnih osobina jedinjenja tipa spinela i aluminata koja se javljaju u industrijskim katalizatorima
Zbornik radova, 9, 91, (1978)
Tehnološki fakultet u Novom Sadu
9. P.Putanov, E.Kiš, M.Stančul i R.Radovanović
Ispitivanje promena koje nastaju u katalizatorima za konverziju zemnog gasa tokom industrijske eksploatacije
Zbornik radova, 10, 203, (1979)
Tehnološki fakultet u Novom Sadu
10. P.Putanov, E.Kiš, M.Stančul i R.Djordan
Kinetika sinterovanja $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ kao modelnog sistema katalizatora ovog tipa
Zbornik radova, 10, 195, (1979)
Tehnološki fakultet u Novom Sadu
11. S.Hočevar, N.Jovanović, E.Kiš i B.Zrnić
Osnovni problemi proizvodnje domaćih katalizatora
Hemijska industrija, 4, 88, (1980)
12. P.S.Putanov, E.E.Kiš, R.P.Nedučin, G.A.Lomić, M.S.Genova and Lj.M.Radonjić
Effects of Catalysts Components on Silica Phase Transformations
The Seventh International Congress on Catalysis
Preprints of Communications, D2
Tokyo, June 30, 1980

