

UNIVERZITET U NOVOM SADU
RO TEHNOLOŠKI FAKULTET

SAVETU TEHNOLOŠKOG FAKULTETA U NOVOM SADU

Odlukom Saveta Tehnološkog fakulteta od 11.11.1980.godine, određena je Komisija za ocenu izradjene doktorske disertacije mr Ernea Kiša pod naslovom "ISPITIVANJE USLOVA STVARANJA SPINELA NIKLA NA RAZLIČITIM OBLICIMA ALUMINIJUMTRIOKSIDA" u sledećem sastavu: Dr Paula Putanov, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Dr Aleksandar Despić, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, Dr Branislav Živanović, viši naučni saradnik Instituta za ispitivanje materijala SR Srbije u Beogradu.

Komisija je pregledala doktorsku disertaciju, te podnosi sledeći

I Z V E Š T A J

Doktorska disertacija mr Ernea Kiša izložena je na 171 strani, sadrži 31 tablicu, od toga 15 u prilogu, 88 slika i spisak literature sa 166 literaturnih navoda.

Disertacija je pregledno izložena u osam delova i to: Uvod; Teorijski osnovi problema; Eksperimentalno ispitivanje uslova stvaranja spinela NiAl_2O_4 ; Kinetika stvaranja spinela na različitim oblicima nosača; Uticaj porekla nosača na kinetiku stvaranja spinela NiAl_2O_4 ; Zaključak, Literatura i Prilog.

U uvodnom delu disertacije (strana 1 - 6) ukazano je na

značaj izučavanja hemijskih interakcija i faznih transformacija koje se odigravaju u heterogenim katalizatorima tokom njihove pripreme, aktivacije i rada katalizatora u industrijskim i laboratorijskim uslovima. Navedeni su najvažniji industrijski procesi u kojima se primenjuju katalizatori tipa $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$. Posebno je istaknut značaj interakcije pomenutih oksida metala u procesu deaktivacije katalizatora ovog tipa. Ukazano je na nedostatak istraživanja reakcije stvaranja spinela NiAl_2O_4 na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, s obzirom da su u industrijskim katalizatorima otkriveni i drugi oblici aluminijumtrioksida, kao i oksihidroksidi i hidroksidi aluminijuma. Definisani su teorijski i praktični ciljevi istraživanja.

U teorijskom delu (strana 7-58) dat je pregled raspoloživih podataka o različitim oblicima aluminijumtrioksida, oksihidroksida i hidroksida aluminijuma, nikloksida, kao i o osobenostima jedinjenja koja pripadaju spinelima, sa posebnim osvrtom na spinel NiAl_2O_4 ; istaknut je negativan uticaj ovog jedinjenja na aktivnost katalizatora na bazi oksida nikla i aluminijuma. Ukazano je na značaj eksperimentalnog izučavanja reakcija u čvrstoj fazi u oblasti heterogene katalize, i dat je sistematski prikaz kinetičkih jednačina za reakcije čvrsto-čvrsto, koje su izvedene na osnovu teorije difuzije, teorije rasta kristala i teorije graničnih površina.

U eksperimentalnom delu (59 - 98) dat je postupak sinteze nosača katalizatora za četiri reprezentativna sistema katalizatora tipa $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. U jednom sistemu kao polazna komponenta korišćen je hidroksid aluminijuma, gibsit; u drugom oksihidroksid, bemit; u trećem aktivni oblik aluminijumtrioksida, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; a u četvrtom sistemu za sintezu korišćen je inertni oblik aluminijumtrioksida, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Difrakcijom x-zraka, ir-spektroskopskom i raznim termijskim metodama izvršena je identifikacija i definisanje svojstava sintetizovanih uzoraka nakon pojedinih faza pripremanja sistema: tj. nakon impregnacije nosača, kalcinisanja i termijskog tretmana. Posvećena je velika pažnja raspodeli aktivne komponente na nosaču, i ona je izučavana skenirajućim elektronskim mikroskopom i Auger-elektron-spektroskopskom metodom. Radi što potpunijeg definisanja uzoraka izučavane su i teksturalne osobine pojedinih sistema, kao što su specifična površina, ukupna poroznost i najzastupljeniji prečnici pora. Kinetika nastajanja spinela NiAl_2O_4 u sintetizovanim uzorcima praćena je kvantitativnom rentgenskom analizom.

U daljem delu disertacije (strana 99 - 141) pomoću različitih kinetičkih jednačina izvedenih na osnovu teorije difuzije jona, rasta kristala i graničnih površina ispitani su brzina i mehanizam reakcije u sintetizovanim sistemima. U zavisnosti od vrste nosača u polaznom uzorku utvrđen je redosled brzina stvaranja spinela NiAl_2O_4 .



Najveću brzinu stvaranja spinela NiAl_2O_4 u sistemu pripremljenom na bazi gibsita kandidat objašnjava bogatstvom prelaznih oblika aluminijumtriosida koji se javljaju pri polimorfnim transformacijama nosača u toku termijskog tretmana. Pri tome poseban značaj je pripisan $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, s obzirom da ovaj oblik aluminijumtriosida ima naizmenično gusto pakovanu kristalnu 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 topotaktičnog efekta na brzinu stvaranja spinela NiAl_2O_4 jer kristališe u kubnom sistemu sa osnovnim parametrima kristalne rešetke kao i sam proizvod hemijske interakcije.

Brzina stvaranja spinela u sistemu pripremljenom na bazi bemitu takodje je velika, što se takodje može pripisati velikom broju prelaznih oblika aluminijumtrioksida. Da je brzina stvaranja spinela NiAl_2O_4 u sistemu na bazi bemitu nešto manja nego u sistemu pripremljenom na gibsite objašnjava se većom brzinom odigravanja polimorfne transformacije prelaznih oblika aluminijumtrioksida u bemitu nego u gibsite 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 je jednaka, u poredjenju sa sistemom pripremljenim na bemitu. Iako je broj polimorfne transformacije u ovom sistemu manji nego u bemitu, brzine stvaranja spinela nikla praktično su iste, što se verovatno može objasniti nezavršenim transformacijama prelaznih oblika u $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, tj. izostankom pojave $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Zbog nemogućnosti odigravanja faznih transformacija kompaktne i izuzetno stabilne strukture $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, brzina stvaranja spinela na stabilnom obliku aluminijumtrioksida je za dva reda manja nego u ostalim ispitivanim sistemima. Energija aktivacije stvaranja spinela nikla na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je tri do četiri puta veća nego u sistemima pripremljenim na gibsite, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Kinetika stvaranja spinela NiAl_2O_4 u sistemima pripremljenim na gibsite, bemitu i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ najbolje je opisana jednačinom predloženom u ovom radu. Ova jednačina je izvedena kombinacijom jednačine Takeo-Uememure i Tamanna za ekvimolekulske smeše, shodno Wagnerovoj teoriji o odnosu zapremina produkata formirane spolja i iznutra na čestici nosača. Kinetika stvaranja spinela nikla na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ najuspešnije je opisana jednačinom Dünwald-Wagnera.

U kompleksnom izučavanju činilaca relevantnih za brzinu stvaranja spinela NiAl_2O_4 izučavana je i tekstura uzoraka, sa posebnim osvrtom na specifičnu površinu. Stepent 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, međjutim pri analizi mehanizma reakcije nije zabeležen merljiv uticaj pada specifične površine na način obrazovanja spinela NiAl_2O_4 na različitim oblicima nosača. Znatno brže sinterovanje sistema na bazi gibsita, bemita i $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ u odnosu na sistem na bazi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ objašnjava se polimorfnim transformacijama, kao i povećanjem broja defekata i neravnotežnih čestica u sistemima pripremljenim na bazi gibsita, bemita i $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ u odnosu na sistem na bazi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Drugi faktor je termodinamičkog karaktera koji vodi ka povećanju entropije sistema, i time ubrzava uspostavljanje ravnoteže u sistemima na bazi gibsita, bemita i $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na osnovu svega napred izloženog Komisija zaključuje, da rezultati do kojih je kandidat mr Erne Kiš u svojoj doktorskoj disertaciji došao, predstavljaju originalan doprinos nauci u pogledu upoznavanja kinetike hemijskih reakcija tipa čvrsto-čvrsto i posebno u pogledu starenja i termičke degradacije katalizatora tipa $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$. Praktična primena ovih saznanja može doprineti pravilnom izboru nosača za sintezu industrijskih katalizatora pomenutog tipa, što bi omogućilo aktivaciju katalizatora na nižim temperaturama i brže izvodjenje samog procesa aktivacije; poboljšanje termičkih i mehaničkih svojstava katalizatora zasnovano na usporavanju procesa njegovog starenja, produžilo bi vek trajanja katalizatora.

Tokom rada kandidat je pokazao potreban stepen samostalnosti kao i solidno poznavanje teorijskih osnova i eksperimentalne tehnike primenjene u ovoj doktorskoj disertaciji.


Komisija, stoga, predlaže Savetu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu da rad mr Ernea Kiša pod naslovom


"ISPITIVANJE USLOVA STVARANJA SPINELA NIKLA
NA RAZLIČITIM OBLICIMA ALUMINIJUMTRIOKSIDA"


prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora tehničkih nauka, zakaže dan odbrane i pozove kandidata za usmenu odbranu ove disertacije.

N.Sad, 11. 12. 1980.god.

Članovi Komisije:


Dr P.Putanov, red prof., Tehnološkog fakulteta u N.Sadu


Dr A.Despić, red.prof., Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu


Dr B.Živanović, viši naučni stručni saradnik Instituta za ispitivanje materijala SR Srbije u Beogradu