

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Весне Д. Николић, магист. инж. заштите животне средине и заштите на раду

Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета бр. 35/70 од 26.02.2015. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Весне Д. Николић, магист. инж. заштите животне средине и заштите на раду, под насловом

„Каталитички материјали на бази система Ni-Pd/Al₂O₃“

После прегледа достављене Дисертације и других пратећих материјала и разговора са Кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

18.09.2008. – Кандидат Весна Д. Николић, магист. инж. заштите животне средине и заштите на раду, уписана је у први семестар докторских академских студија на Технолошко-металуршком факултету у Београду, смер Металуршко инжењерство, под менторством др Жељка Камберовића, редовног професора.

19.03.2013. – Кандидат Весна Д. Николић је пријавила тему докторске дисертације под називом: „Каталитички материјали на бази система Ni-Pd/Al₂O₃“.

12.09.2014. – Наставно-научно веће Технолошко-металуршког факултета у Београду одобрило је продужење рока за завршетак докторских студија Весне Д. Николић, магист. инж. заштите животне средине и заштите на раду, бр. индекса 4001/2008, за још два семестра – до 30.09.2015.

06.10.2014. – На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета у Београду донета је Одлука о именовању Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације.

18.12.2014. – На седници Наставно-научног већа Факултета донета је Одлука о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације и одобрена је израда докторске дисертације. За ментора је одређен др Жељко Камберовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета у Београду.

13.02.2015. – На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је сагласност на предлог теме докторске дисертације кандидата Весне Д. Николић, магист. инж. заштите животне средине и заштите на раду, под називом: „Каталитички материјали на бази система Ni-Pd/Al₂O₃“.

26.02.2015. – На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета у Београду донета је Одлука о именовању Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Весне Д. Николић, магист. инж. заштите животне средине и заштите на раду.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове дисертације припадају научној области Металуршко инжењерство, за коју је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа. Ментор др Жељко Камберовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета у Београду, је на основу објављених публикација и искуства компетентан да руководи израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Весна Д. Николић, магист. инж. заштите животне средине и заштите на раду, рођена је 23. 06. 1984. године у Ужицу. Основну школу је завршила у Ужицу, а средњу у Београду. Школске 2003/2004 године уписала је основне студије на Факултету техничких наука Универзитета у Новом Саду. Студије је завршила 2008. године на смеру Инжењерство заштите животне средине, са просечном оценом 9,06. Дипломски - мастер рад под називом: „Методе управљања отпадом из процеса ливења обојених метала“ одбранила је са оценом 10,00.

Школске 2008/09 године уписала је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, смер Металуршко инжењерство. Положила је све испите предвиђене планом и програмом на докторским студијама са просечном оценом 9,92. Одбранила је Завршни испит под називом „Рециклажа бакра и племенитих метала из отпадних штампаних плоча“ 2010. године, са оценом 10,00. У току основних студија била је стипендиста Фондације за развој научног и уметничког подмлатка, а од 2009. године стипендиста Министарства за науку и технолошки развој Републике Србије, за докторске студије. Запослена је у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета у Београду од 2010. године.

Звање истраживач приправник стакла је 2011. године, а звање истраживач сарадник 2013. године. У досадашњем раду учествовала је у реализацији три пројекта Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (ТР 19032 од 2008. до 2010. године, ТР 34033 од 2011. до 2015. године и 451-03-2372-ИП, тип 1/142 од 2012. до 2013. године). Завршила је Обуку за израду енергетских аудита у индустрији 2011. године, у организацији Иновационог центра Машинског факултета у Београду и Мреже за енергетску ефикасност у индустрији Србије. Стечена знања применила је током учешћа у изради техничког елабората под називом „Утврђивање топлотних губитака инфрацрвеном термографијом при термичкој обради алуминијума“ у оквиру међународног пројекта Е! 6735-ЕСПАЛ. Учествовала је у интерном мапирању иновационог потенцијала за потребе пројекта „Технолошко брокерство и мапирање иновационог потенцијала ТМФ-а и ИЦ ТМФ-а“.

Област научноистраживачког рада Весне Д. Николић је Металуршко инжењерство. Актуелне активности Весне Д. Николић везане су за развој процеса и технологије синтезе монолитних Ni/Al₂O₃ катализатора.

Весна Д. Николић је аутор и коаутор 14 радова који су публиковани у научним часописима и саопштени на научним скуповима. Од тога, 1 је публикован у врхунском научном часопису међународног значаја (M21), 1 у истакнутом научном часопису

међународног значаја (M22) и 3 у научним часописима међународног значаја (M23). Поред тога, Весна Д. Николић је коаутор 3 техничка решења. Из области истраживања из које је предложена тема докторске дисертације до сада је објављено следеће: 1 рад у врхунском научном часопису међународног значаја (M21), 1 у истакнутом научном часопису међународног значаја (M22), 3 рада у научним часописима међународног значаја (M23), 3 саопштења на скуповима међународног значаја (M33), 1 техничко решење – битно побољшан постојећи производ (M84) и 1 техничко решење – ново лабораторијско постројење (M83).

Говори течно енглески, а служи се и руским језиком.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација Весне Д. Николић, магист. инж. заштите животне средине и заштите на раду, под називом „Каталитички материјали на бази система $\text{Ni-Pd/Al}_2\text{O}_3$ “ написана је на укупно 108 страна и садржи 7 поглавља, 40 слика (графичких приказа), 9 табела и 116 литературних навода. Састоји се од следећих поглавља: Увод, Теоријски део, Преглед литературних резултата, Експериментални део, Анализа резултата и дискусија, Закључак и Литература. Дисертација садржи и изводе на српском и енглеском језику, изјаву захвалности и 3 обавезна прилога, тј. изјаве.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У Уводу дисертације дата су основна разматрања значаја употребе композитних каталитичких материјала на бази система метал/керамика, који налазе широку примену у областима хемијске индустрије и заштите животне средине. Један од најзаступљенијих система је $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Приказане су фазе конвенционалних поступака синтезе катализатора. Представљене су предности неконвенционалних метода синтезе катализатора, које подразумевају коришћење ултразвучно распршених раствора соли метала. Такође су представљене предности $\text{Ni-Pd/Al}_2\text{O}_3$ катализатора подржаних на монолитним керамичким пенама, код којих је Ni , као основна каталитички активна материја, модификован додатком Pd . На крају поглавља дати су предмет и основни научни циљеви докторске дисертације. Основни циљ истраживања био је развој иновативне методе синтезе катализатора импрегнацијом распршеним растворима хлорида метала, која се базира на ултразвучном генерисању аеросола раствора соли метала, његовом транспорту и депоновању на загрејан носач каталитички активних компонената. Такође, циљеви су били оптимизација релевантних параметара процеса и поједностављења поступка синтезе катализатора, што обезбеђује како енергетске, тако и економске предности предложеног процеса. Дефинисаним технолошким процесом добијају се катализатори са захтеваним, побољшаним својствима.

У Теоријском делу дато је разјашњење терминологије која се користи за описивање катализатора, као и разлози за примену ових материјала, са нагласком на област хетерогене катализе. Катализатори су материје које утичу на брзину одређених хемијских реакција, при чему се они у реакцији не мењају. Процеси прераде гасне фазе у којима се користе катализатори у чврстом стању су у домену хетерогене катализе, а карактеристични примери су добијање синтезног гаса или водоника реформирањем угљоводоника. Представљене су теорије које описују механизам одвијања каталитичких реакција, основне фазе каталитичких реакција, као и врсте отпора који утичу на брзину ових реакција и јављају се у различитим стадијумима процеса. Такође, дат је осврт на брзину каталитичких процеса у зависности од најспоријег стадијума.

У поглављу Преглед литературних резултата, приказана је доступна научна литература везана за каталитичке материјале који се користе у области хетерогене катализе гас-чврсто. Међу најзаступљенијим каталитичким материјалима су системи метал/керамика, где су метали каталитички активне компоненте, а керамички материјали (оксида метала)

представљају носаче активних компонената. У овом поглављу је истакнут значај употребе монолитних керамичких пена, а посебно пена на бази корунда (α - Al_2O_3), као носача каталитички активних материја. Затим је направљен осврт на значај каталитичког реформирања угљоводоника ради добијања синтезног гаса. Синтезни гас, односно мешавина H_2 и CO , представља високоефикасан извор енергије, а може се добити процесом сувог реформирања метана. Овај процес омогућава добијање корисног продукта истовременом потрошњом два гаса која највише доприносе ефекту стаклене баште – CH_4 и CO_2 . За процесе прераде угљоводоника користили су се катализатори на бази племенитих метала. Велику пажњу у научним истраживањима новијег датума привукла је замена племенитих метала никлом, који је погодан за индустријску употребу због доброг односа каталитичких својстава и повољне цене. У истраживањима везаним за прераду угљоводоника, нарочито су заступљени $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатори. Ипак, катализатори на бази Ni су склони брзој деактивацији услед таложења наслага на честицама метала. Овај проблем се превазилази модификовањем Ni малом количином племенитог метала, као што је Pd или Pt . Такође, каталитичка својства $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора побољшавају се модификацијом носача другим оксидима или коришћењем α - Al_2O_3 носача уместо γ - Al_2O_3 , што минимизује могућност настајања непожељне NiAl_2O_4 фазе током синтезе катализатора. У овом поглављу су описани и механизми деактивације катализатора. Такође, приказан је преглед доступне научне литературе везан за технологије синтезе $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Они могу бити синтетисани конвенционалним и неконвенционалним поступцима. Конвенционални, широко заступљени термохемијски поступци производње катализатора су: импрегнација, коталожење, таложење, сол гел и др. Из соли одговарајућег метала добијају се прекурсори за активне материје нанети на носаче или мешавина прекурсора за носаче и активне материје. Затим се прекурсори преводе у оксиде метала оксидационим жарењем на температурама од 773 до 923 K. Оксиди активних материја преводе се у активан метални облик редукцијом у атмосфери водоника на температурама од 873 до 1073 K. Једна од конвенционалних метода синтезе катализатора је и механичко легирање. За разлику од термохемијских метода, фаза жарења се изоставља. Конвенционални поступци производње катализатора су дуготрајни и састоје се из више процесних корака. Изостављање жарења, које захтева повећану потрошњу енергије и узрокује формирање непожељне NiAl_2O_4 фазе, било је предмет малог броја истраживања везаних за катализаторе добијене конвенционалним поступцима. Жарење се може изоставити у методи импрегнације, а метални облик Ni подржан на Al_2O_3 основи се може добити редукцијом соли никла на овој основи. $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатори синтетисани без жарења имају добра својства за примену у процесу сувог реформирања CH_4 . Са друге стране, катализатори се могу синтетисати неконвенционалним методама. Посебну пажњу у научним истраживањима привлаче методе у којима се користе ултразвучно генерисани аеросоли раствора соли метала. Њима се добијају fine честице каталитичких материјала, метала или легура метала. Аеросоли се пропуштају кроз цевни реактор на повишеним температурама. У оксидационој атмосфери, на температурама од 673 до 1373 K, добијају се оксидни прекурсори за катализаторе, који се накнадно редукују у темепратурном опсегу од 573 до 973 K за 1 h. Честице метала или њихових легура могу се добити из одговарајућих хлорида, уз изостављање фазе жарења. У цевном реактору се врши пиролиза аеросола растворених хлорида и директна редукција водоником на температурама од 1173 до 1273 K. При синтези праха Ni овим методама, додатак мале количине Pd , Cu или Fe убрзава процес редукције NiCl_2 , при чему се најбољи резултати постижу додатком Pd . Ови поступци су поуздани, једноставни и економски повољнији од конвенционалних термохемијских поступака, а омогућавају добијање чистих производа и прецизну контролу састава. У овом поглављу укратко је представљен механизам формирања честица из капљица аеросола. Поред тога, приказан је преглед литературе која се односи на особине и употребна својства катализатора синтетисаних конвенционалним и неконвенционалним поступцима. Направљен је и кратак осврт на услове синтезе монолитних керамичких пена методом репликације полимерне мреже/модела и особине ових пена. Метода репликације полимера је у великој мери

заступљена у савременим научним истраживањима. У оквиру ове дисертације, развијена је иновативна метода синтезе каталитичких материјала на бази система Ni-Pd/Al₂O₃. Иновативност методе састоји се у депоновању хлорида на монолитне пене на бази α-Al₂O₃ при повишеној температури коришћењем ултразвучног распршивача, као и у добијању каталитички активног слоја редукцијом хлорида на пенама, при чему је успешно елиминисана фаза жарења. Елиминација фазе жарења представља један од важних научних доприноса дисертације због смањења могућности формирања NiAl₂O₄ фазе и постизања како енергетских, тако и економских предности предложеног процеса. Поред тога, развијен је унапређени каталитички активан Ni-Pd слој, који се редукује водоником на веома ниским температурама, што омогућава додатни допринос енергетској ефикасности производње Ni-Pd/Al₂O₃ катализатора.

У поглављу Експериментални део наведене су све фазе обухваћене експерименталним истраживањима, као и основни циљеви истраживања. Истраживања су обухватила: анализу кинетике редукције NiO и NiCl₂ водоником током индукционог периода, испитивање утицаја додатака Pd, Cu и Fe на степен редукције NiCl₂, испитивање утицаја параметара процеса синтезе на својства монолитних керамичких пена на бази α-Al₂O₃, испитивање утицаја параметара процеса синтезе на особине монолитних Ni/Al₂O₃ и Ni-M/Al₂O₃ катализатора (M = Pd, Cu и Fe) и додатну фазу - испитивање могућности примене Ni-Pd/Al₂O₃ катализатора. Након излагања циљева експерименталних истраживања, наведени су материјали који су коришћени у свакој фази рада. Затим су детаљно описане методе карактеризације почетних материјала, међупроизвода и производа у свакој фази експерименталног рада. Дат је и детаљан опис коришћене апаратуре. Никл се може добити редукцијом оксидних и сонних прекурсора. Упоредна анализа кинетике редукције NiO и NiCl₂ извршена је у циљу испитивања могућности елиминације фазе жарења у поступку производње катализатора коришћењем хлоридног прекурсора за Ni. Да би се омогућиле додатне уштеде енергије, испитан је утицај додатака Pd, Cu и Fe на степен редукције хлоридног прекурсора за Ni. Додаци коришћени у овом делу истраживања су уједно и модификатори каталитичке активности. Наведен је и начин превазилажења проблема високе температуре потребне за синтеровање пена на бази α-Al₂O₃. Приказане су фазе истраживања у развоју иновативног поступка синтезе катализатора, при чему је активан слој на бази Ni добијен коришћењем оксидних и хлоридних прекурсора, без додатака и са додацима M = Pd, Cu и Fe. Кинетика редукције NiO и NiCl₂ испитивана је током индукционог периода у циљу одређивања режима одвијања процеса. Експериментални резултати су обрађени применом кинетичких модела који се најчешће користе за реакције у чврстом стању. За синтезу пена на бази α-Al₂O₃, коришћене су полиестерске мреже/модел, односно пене порозности 10 и 20 пора по линеарном инчу PPI, а полазни материјали за припрему керамике били су прах α-Al₂O₃ и ватростална глина произвођача „Копови УБ ЈСЦ“. Глина је имала следећи минерални састав: 35 % α-Al₂O₃, 60 % SiO₂, 3 % Na₂O+K₂O и 2 % CaO+MgO+Fe₂O₃ (мас. %). Прах α-Al₂O₃ без додатака и мешавина праха α-Al₂O₃ и ватросталне глине су два репрезентативна керамичка материјала која се синтерују на високим и на ниским температурама. Полиестерске пене су потапане у водене суспензије керамике, а затим је оцеђен вишак материјала. Зелени узорци су осушени и синтеровани на температурама од 1573 до 1773 K. Након синтеровања, добијене су позитивне керамичке реплике пена полиестра. Затим је извршена оптимизација релевантних параметара и дефинисан технолошки процес синтезе, који је обезбедио добијање носача каталитички активних компонената побољшаних механичких својстава. Пене припремљене дефинисаним технолошким процесом су коришћене у даљем раду као носачи катализатора. Катализатори су синтетисани иновативном методом импрегнације монолитних пена на бази α-Al₂O₃, у којој су коришћени ултразвучно распршени раствори хлорида метала. Пене су предгрејане и импрегниране аеросолима хлорида. Оксидни прекурсори за активан слој на бази Ni формиран су жарењем пена импрегнираних хлоридима, а хлоридни прекурсори добијени су сушењем импрегнираних пена. Активација катализатора је извршена у струји водоника на

веома ниским температурама (533 и 633 K). Након тога, извршена је оптимизација релевантних параметара процеса и дефинисан је технолошки процес производње, којим се добијају катализатори захтеваних, побољшаних својстава. Иновативност методе синтезе катализатора састоји се у следећем: хлориди су депоновани на пене коришћењем ултразвучног распршивача и осушени ради дехидратације, при чему је фаза жарења изостављена. Елиминација фазе жарења смањује могућност формирања непожељне NiAl_2O_4 фазе, при чему се постижу: скраћење поступка синтезе катализатора, уштеда енергије и економске предности предложеног процеса. Каталитички активан Ni-Pd слој је унапређен и редукује се водоником 533 K, што додатно доприноси енергетској ефикасности производње Ni-Pd/ Al_2O_3 катализатора. Катализатор добијен дефинисаним технолошким процесом примењен је у додатном испитивању експлоатационих особина у процесу сувог реформирања CH_4 помоћу CO_2 .

У поглављу Анализа резултата и дискусија приказана је детаљна анализа и дискусија резултата добијених у експерименталном раду у овој докторској дисертацији. У испитивању кинетике редукције NiO и NiCl_2 водоником прво је одређен степен редукције ових једињења у зависности од температуре и времена испитивања. При истим условима постигнут је виши степен редукције NiCl_2 , уз мање изражен индукциони период у односу на NiO. Такође, за процес редукције NiCl_2 је добијена нижа вредност енергије активације, што указује на то да се редукција NiO одвија спорије. На основу добијених резултата је закључено да се каталитички активан слој на бази Ni може добити редукцијом хлорида, чиме би се елиминисала фаза жарења. Додаци Pd, Cu и Fe су испољили позитиван утицај на степен редукције NiCl_2 водоником на ниским температурама (533-653 K). Додацима се формирају вештачки центри кристализације који убрзавају редукцију. Најизраженији утицај је постигнут додатком Pd због ефекта раздвајања водоника (енг. hydrogen spillover), тако да је на 653 K за 24 минута постигнут степен редукције NiCl_2 од 58,2 мас. %. Током експерименталног рада, утврђено је да је систем којим се добијају керамичке пене оптималних својстава следећи: пена полиестра порозности 10 PPI, суспензија мешавине праха $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ватросталне глине, сушење 24 часа на собној температури и синтеровање на 1673 K 1 час. Додатак глине је успешно снизио температуру синтеровања за 200 K, пошто има улогу везивног средства и топитеља. Пене добијене претходно оптимизованим технолошким процесом имале су побољшана својства у односу на постојеће: добијена је притисна чврстоћа од 6,2 МПа, док у доступној научној литератури вредности притисне чврстоће варирају од 0,1 до 3 МПа. На овако добијене пене нанети су оксидни и хлоридни прекурсори за каталитички активан слој. Прво су припремљени катализатори са 20 мас. % Ni, без додатака и са додатком од 0,1 % Pd, 1,0 % Cu и 1,0 % Fe (мас. %). Оксидни прекурсори, добијени жарењем на 773 K, нису у потпуности прекрили површину пене и формирали су агрегате сунђерастог облика. Са друге стране, утврђено је да се површина пене у потпуности прекрива хлоридним прекурсорима, који се добијају сушењем на 473 K након импрегнације. Када су оксиди, депоновани на пени, редуковани на 633 K, утврђено је да у слоју Ni заостају крупни агрегати. Редукијом хлорида у истим условима, на целој површини пене се добија релативно гладак слој Ni. Рендгенска дифракција редукованих Ni/ Al_2O_3 катализатора, добијених коришћењем обе врсте прекурсора, показала је присуство металног облика Ni, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и мулита. Присуство нередукованих фаза и непожељне NiAl_2O_4 фазе није детектовано. Испитивања степена редукције прекурсора на површини пена на 533 и 633 K за 1,5 час показала су следеће: степен редукције оксидних прекурсора је у свим случајевима био знатно нижи у односу на хлоридне, а сви додаци су повећали ефикасност редукције прекурсора. Најизраженији ефекат је постигнут додатком Pd, при чему је степен редукције хлорида износио 98,2 мас. % на 533 K и 99,6 мас. % на 633 K. Закључено је да се нижа температура редукције успешно може користити током синтезе Ni-Pd/ Al_2O_3 катализатора и да се фаза жарења може елиминисати. Ради додатног повећања степена редукције, синтетисани су катализатори са 5 мас. % Ni, а коришћени су само хлоридни прекурсори за метале. Уз додатак Pd, постигну је степен редукције од 99,4 мас. % на 533 K и

99,7 мас. % на 633 К. Након редукције, на површини пене се формирају изоловане субмикроноске честице метала. Пошто се хлоридни прекурсори за Ni и Pd скоро у потпуности редукују на 533 К, за испитивање експлоатационих особина је коришћен Ni-Pd/Al₂O₃ катализатор са 20 мас. % Ni, код кога је цела површина пене прекривена слојем метала. Процес каталитичког реформирања CH₄ помоћу CO₂ вршен је током 3 часа на различитим температурама, без замене катализатора у реактору. У излазној струји гасова је мерена концентрација CO и H₂, као главних продуката реакције. Катализатор је показао добру селективност за ове продукте, а највиша активност је постигнута на 1023 К. Степени формирања CO и H₂ били су блиски теоријским вредностима и добијен је повољан молски однос H₂/CO, приближно 1. Катализатор је показао добру стабилност након 3 часа употребе.

У поглављу Закључак сумирани су најзначајнији закључци проистекли из рада на овој дисертацији.

У седмом поглављу приказана је Литература, која садржи све референце цитиране у дисертацији.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Истраживања везана за синтезу каталитичких материјала на бази система Ni/Al₂O₃ су веома актуелна због широке примене у индустријским процесима хетерогене катализе и заштите животне средине. Поред тога, Ni као каталитички активна материја представља ефикасну алтернативу за племените метале у индустријским условима због добрих каталитичких својстава и повољне цене.

У доступној научној литератури, најзаступљеније методе синтезе Ni/Al₂O₃ катализатора су конвенционалне термохемијске методе у којима се врши оксидационо жарење прекурсора за активне материје и носаче, најчешће на температурама од 873 до 923 К. Добијени оксидни прекурсори се редукују водоником да би се добио активан облик катализатора. Температуре редукције су високе и обично износе од 873 до 1073 К. Током фазе жарења, формира се непожељна NiAl₂O₄ фаза. Ова фаза се тешко редукује, што може бити узрок деактивације катализатора због смањене количине активних честица Ni. Коришћењем α-Al₂O₃ носача минимизује се могућност њеног настанка. Елиминација фазе жарења у производњи катализатора је тема врло малог броја научних истраживања. У доступној научној литератури нема података о утицају додатака M = Pd, Cu и Fe на степен редукције хлоридног прекурсора за добијање каталитички активног слоја на бази Ni. Коришћењем хлоридних прекурсора за формирање каталитички активних компонената уместо оксидних, у производњи катализатора се елиминише фаза жарења и значајно умањује могућност формирања NiAl₂O₄ фазе. Додаци M имају двојаку функцију: омогућавају повећање степена редукције хлорида на изузетно ниским температурама и представљају модификаторе каталитичке активности. У оквиру ове дисертације, каталитички активан слој на бази Ni добијен је иновативном методом импрегнације распршеним растворима хлорида метала, која се базира на ултразвучном генерисању аеросола раствора соли метала, његовом транспорту и депоновању на носач каталитички активних материја. Као носачи активног слоја, коришћене су пене на бази α-Al₂O₃. Керамичке пене, посебно пене на бази α-Al₂O₃, погодне су као носачи активних материја, услед високе хемијске отпорности и добрих механичких својстава. Најчешће се производе методом репликације полимера, а синтерују се на високим температурама (1873 К и више). У експерименталном раду у оквиру ове дисертације, такође су синтетисане пене на бази α-Al₂O₃. Додатком ватросталне глине, која има функцију везивног средства и топитеља, постигнуто је значајно снижење температуре синтеровања и побољшање механичких особина у односу на постојеће производе исте намене.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У докторској дисертацији цитирано је укупно 116 референци. Велики број цитираних референци представљају научни радови публиковани у последњих неколико година, што указује на актуелност теме ове докторске дисертације. Највећи број цитираних радова чине радови међународног значаја са тематиком релевантном за израду докторске дисертације. Међу цитираним референцама, најзаступљенија је тема синтезе и својстава каталитичких материјала на бази $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Конвенционалним методама синтезе најчешће се производе катализатори у облику праха, а елиминација фазе жарења била је тема малог броја научних истраживања. Поред конвенционалних метода, разматране су и неконвенционалне методе у којима се примењују ултразвучно распршени раствори соли метала. Коришћењем ултразвучно распршених раствора и даљим термичким третманом добијају се fine честице прахова катализатора, метала или легура метала. Производња прахова катализатора укључује фазу жарења, док се прахови метала или њихових легура добијају пиролизом и директном редукцијом аеросола раствора соли, без фазе жарења. Надаље, разматрани су и научни радови о синтези керамичких пена методом репликације полимера и њиховим својствима.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Степен редукције NiO и NiCl_2 водоником одређен је на основу разлике масе узорака пре и после редукције. Испитивање степена редукције ових једињења уобичајено се врши прорачуном, на основу губитка масе кисеоника или хлора. Утицај влаге се елиминише пропуштањем струје азота кроз реактор за редукцију и одлагањем редуктованих узорака у ексикатор пре мерења масе. За упоредну анализу кинетике редукције NiO и NiCl_2 , експериментални резултати су обрађени применом кинетичких модела за кинетички и дифузионо контролисане процесе који се најчешће користе за реакције у чврстом стању. Степен редукције NiCl_2 без додатака и са додаком Pd , Cu или Fe такође је израчунат на основу разлике масе узорака пре и после редукције.

Током оптимизације поступка производње пена на бази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, прво је испитана микроструктура полазних прахова за припрему водених суспензија керамике сканирајућом електронском микроскопијом (SEM). Вискозност суспензија керамике испитивана је Оствалдовим вискозиметром. Узорци добијени наношењем суспензија на полиестерске пене, пре синтеровања, представљају зелена тела. Карактеризација полимерних пена (димензије пора и грана) и зелених тела (димензије пора и грана, удео видљиве порозности) извршена је коришћењем стерео микроскопије и квантификације визуелних информација. Стерео микроскопија и софтверска квантификација визуелних информација су стандардне методе за испитивање својстава порозних материјала. Карактеризација синтерованих пена је обухватила: степен линеарног скупљања на основу промене димензија узорака пре и после синтеровања, удео запреминске порозности на основу табеларних вредности специфичне тежине керамичког материјала и специфичне тежине узорака, механичка својства и морфологију пресека грана пена. Приликом синтеровања долази до смањења димензија синтерованог узорка у односу на зелено тело. Мерењем димензија узорака пре и после синтеровања добија се степен линеарног скупљања. Притисна чврстоћа узорака је функција како промене запреминског удела порозности, тако и линеарног скупљања. Притисна чврстоћа синтерованих пена испитана је коришћењем серво хидрауличке кидалице. Пресеци грана синтерованих пена испитани су SEM методом. SEM је погодна метода за испитивање морфологије полазних материјала као што су прахови и површине производа и међупроизвода. Развој микроструктуре представља значајан параметар кроз који се огледа веза између технологије производње и особина производа.

У фази синтезе катализатора коришћењем оксидних и хлоридних прекурсора за метале подржаних на површини пена, извршена је SEM анализа површине међупроизвода и редуктованих $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Фазни састав $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора после редукције утврђен је методом рендгенско-дифракцијске анализе (XRD). SEM и XRD методе су широко заступљене у карактеризацији каталитичких материјала и неопходне су у циљу добијања

података о структури и саставу материјала. Испитивање морфологије површине прекурсора за метале на површини пена и површине редукованих катализатора омогућава увид у зависност својстава катализатора од методе припреме односно коришћеног прекурсора за активне материје. XRD анализом се може утврдити да ли је дошло до појаве нових фаза у систему. Степени редукције прекурсора за каталитички активан слој на бази Ni, без додатака и са додацима, одређени су на основу промене масе узорака пре и после редукције. Након оптимизације поступка синтезе катализатора, испитане су експлоатационе особине одабраног катализатора. Током процеса сувог реформирања CH_4 , у излазној струји гасова мерена је концентрација главних продуката реакције, CO и H_2 , при чему је коришћен уређај за анализу састава и концентрације гасовитих једињења. Степен формирања CO и H_2 израчунат је коришћењем израза који повезују концентрацију реактанта и производа реакције. На основу степена формирања ових гасова, изведени су закључци о селективности испитиваног катализатора за жељене продукте реакције, његовој каталитичкој активности и стабилности.

3.4. Применљивост остварених резултата

Резултати остварени у оквиру ове докторске дисертације имају одређени значај са следећих аспеката: развијена је иновативна метода синтезе катализатора импрегнацијом распршеним растворима хлорида метала, која се базира на ултразвучном генерисању аеросола раствора соли метала, његовом транспорту и депоновању на носач каталитички активне материје, постигнуте су уштеде енергије и поједностављења у свим фазама технолошког поступка синтезе каталитичких материјала и добијен је побољшан каталитички активан Ni-Pd слој, који се синтетише редукцијом хлоридних прекурсора на изузетно ниској температури. Катализатори на бази Ni налазе широку примену у областима хемијске индустрије и заштите животне средине. Примењују се у индустријским процесима хетерогене катализе, као што су: каталитичко реформирање угљоводоника ради добијања водоника или синтезног гаса, синтеза угљеничних наноцевчица из струје метана итд. Синтезни гас (мешавина H_2 и CO) је високоефикасан извор енергије који се може добити процесом сувог реформирања метана. У овом процесу се врши истовремена потрошња два гаса која највише доприносе ефекту стаклене баште – CH_4 и CO_2 . Истраживања извршена у оквиру ове дисертације показала су да се у поступку синтезе катализатора на бази Ni може елиминисати фаза жарења, што се постиже коришћењем хлоридних уместо оксидних прекурсора. Код ових катализатора је активан слој метала подржан на монолитним пенама на бази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Коришћењем одговарајућих додатака (Pd, Cu и Fe), постиже се повећање степена редукције оксидних и хлоридних прекурсора за активан слој. Такође, коришћењем хлоридних прекурсора се добијају боља својства катализатора: за разлику од оксида, редукцијом хлорида се формира релативно гладак слој метала без агрегата на површини пене, а степен редукције је знатно виши у односу на оксиде. Код синтезе Ni-Pd/ Al_2O_3 катализатора, модификација Ni додатком 0,1 мас. % Pd омогућава скоро потпуну редукцију хлорида на 533 K. Поред тога, уштеде енергије се постижу и у поступку синтезе пена на бази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Температура синтеровања $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ значајно се снижава додатком ватросталне глине као топитеља и везивног средства, тако да се синтеровањем ових пена на 1673 K добија вредност притисне чврстоће од 6,2 МПа.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Кандидат Весна Д. Николић, маг. инж. заштите животне средине и заштите на раду, је током израде докторске дисертације показала способност планирања и реализације експеримената. Изразите истраживачке квалитете исказала је коришћењем различитих инструменталних метода, а при анализи резултата показала је самосталност, систематичност и креативност. На основу досадашњег рада и постигнутих резултата кандидата, Комисија сматра да кандидат поседује квалитете неопходне за самосталан научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

У оквиру ове докторске дисертације остварен је значајан научни допринос у поступку синтезе катализатора на бази система $\text{Ni-Pd/Al}_2\text{O}_3$, који су синтетисани иновативном методом. Најзначајнији научни доприноси ове дисертације су:

- развијена је иновативна метода синтезе катализатора импрегнацијом ултразвучно распршеним растворима хлорида метала; иновативност методе састоји се у депоновању хлорида на монолитне пене на бази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при повишеној температури коришћењем ултразвучног распршивача, као и у добијању каталитички активног слоја редукцијом хлорида на пенама, при чему је успешно елиминисана фаза жарења;
- развијен је унапређени каталитички активан Ni-Pd слој, који се редукује водоником на веома ниским температурама;
- технолошки поступак синтезе монолитних пена на бази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ репликацијом полимера је битно побољшан; синтетисане пене се користе као носачи каталитички активних компонената, а своју примену могу наћи и као филтери за истопљени алуминијум; побољшање технолошког поступка огледа се у снижењу температуре синтеровања пена и скраћењу времена синтеровања; применом дефинисаног технолошког поступка добијају се пене побољшаних механичких својстава у односу на постојеће;
- у почетној фази истраживања, испитивањем кинетике редукције NiO и NiCl_2 , утврђено је да се NiCl_2 лакше редукује; закључено је да се за синтезу катализатора на бази Ni може користити хлоридни прекурсор за Ni уместо оксидног, што директно омогућава елиминацију фазе жарења током поступка синтезе катализатора;
- сви додаци (Pd , Cu и Fe) позитивно утичу на смањење температуре и времена нискотемпературне редукције NiCl_2 , при чему се најизраженији ефекат постиже додатком Pd ; модификација никла додатком племенитих или других метала побољшава каталитичка својства катализатора;
- коришћењем пена на бази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ као носача каталитички активних компонената и елиминацијом фазе жарења у поступку синтезе каталитички активног слоја, смањује се могућност настанка непожељне NiAl_2O_4 фазе; снижење температуре и скраћено време синтеровања пена, као и елиминација фазе жарења прекурсора за активне компоненте, доприносе поједностављењу поступка синтезе катализатора и омогућавају уштеде енергије, а самим тим се током поступка синтезе катализатора остварују економски бенефити; додатне уштеде енергије постижу се редукцијом каталитички активног слоја на изузетно ниским температурама; комплетан поступак синтезе катализатора је битно побољшан, што је обезбедило добијање катализатора захтеваних, побољшаних својстава.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације су конципирана након детаљне анализе литературних података из области синтезе каталитичких материјала на бази система $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$.

Велики број истраживања у литератури посвећен је анализи синтезе, структуре и својстава катализатора на бази система $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, али постоји веома мали број истраживања у којима се испитује могућност елиминације фазе жарења. Такође, у доступној научној литератури не постоје подаци о испитивању утицаја додатака $\text{M} = \text{Pd}$, Cu и Fe на степен нискотемпературне редукције хлоридног прекурсора за Ni ради добијања каталитички активног слоја. У оквиру ове докторске дисертације, најпре је испитана кинетика редукције NiO и NiCl_2 током индукционог периода и утврђено да се хлоридни прекурсор лакше редукује од оксидног. Коришћењем хлоридног прекурсора се елиминише фаза жарења, а предност коришћења хлорида је и хомогеност нанетог каталитички активног слоја након редукције. Затим је утврђено да сви додаци тј. модификатори (M) имају позитиван утицај на степен редукције NiCl_2 на ниским температурама, при чему се најизраженији ефекат постиже

додатком Pd. Закључено је да се коришћењем модификатора могу постићи додатне уштеде током синтезе катализатора, применом изузетно ниских температура редукције. У даљем току истраживања испитан је утицај порозности полиестерске пене и додатка ватросталне глине на својства синтерованих пена на бази α -Al₂O₃. Након оптимизације поступка синтезе ових пена репликацијом полиестерске пене, приступљено је развоју иновативне методе синтезе каталитички активног слоја на бази Ni, подржаног на површини пена. Ова метода је подразумевала импрегнацију ултразвучно распршеним растворима хлорида метала. Упоређена су својства Ni/Al₂O₃ и Ni-M/Al₂O₃ катализатора. Каталитички активан слој је добијен коришћењем оксидних и хлоридних прекурсора за метале. Оксидни прекурсори су добијени поступком жарења, а хлоридни сушењем.

У доступној литератури постоје подаци о синтези керамичких пена методом репликације полимера и својствима ових пена. Керамичке пене као носачи каталитички активних материја имају низ предности у односу на друге носаче, тако да спречавају прегревање катализатора на појединим местима и доприносе ефикасности индустријских каталитичких процеса. Пене на бази α -Al₂O₃ имају високу хемијску отпорност, добра механичка својства и значајно смањују могућност формирања NiAl₂O₄ фазе, али се синтерују на веома високим температурама, као што је 1873 K и више. У оквиру ове дисертације, утврђено је да се додатком ватросталне глине температура синтеровања успешно може снизити на 1673 K, чиме се постиже и побољшање механичких својстава, односно постиже се притисна чврстоћа од 6,2 МПа. На основу СЕМ анализе микроструктуре полазних прахова, као и вредности запреминске порозности, интензитета линеарног скупљања и микроструктуре пресека грана синтерованих пена изнети су закључци о позитивном утицају додатка глине на механичка својства синтерованих пена. Током даљих испитивања, СЕМ методом су праћене разлике у микроструктури оксидних и хлоридних прекурсора за активан слој на површини пена, као и разлике у микроструктури редукованих катализатора добијених из ових прекурсора. Откривено је да оксиди формирају агломерате који не покривају површину пене у потпуности, док хлориди формирају кору по целој површини пене. Након редукције оксида на 633 K, у слоју метала заостају крупни агломерати. Редукцијом хлорида на 633 K добија се релативно гладак слој метала, без присуства агломерата и пукотина, на основу чега је закључено да је за каталитички активан слој боље користити хлориде. Коришћење хлоридних прекурсора представља посебан допринос, пошто је утврђено да се фаза жарења успешно може елиминисати. У дисертацији је објашњен механизам стварања оваквих микроструктура. Резултати редукције Ni/Al₂O₃ и Ni-M/Al₂O₃ катализатора, добијених коришћењем обе врсте прекурсора, у складу су са резултатима како анализе кинетике редукције NiO и NiCl₂, тако и испитивања утицаја додатака на степен редукције NiCl₂. На обе температуре (533 и 633 K) добијен је знатно виши степен редукције хлоридних прекурсора у односу на оксидне. Додаци су повећали степен редукције оксидних и хлоридних прекурсора према редоследу Pd > Cu > Fe. Допринос овог дела истраживања је што се, уз додатак Pd, катализатори добијени коришћењем хлорида могу успешно редуковати на изузетно ниској температури – 533 K. Прегледом доступне научне литературе утврђено је да се редукција прекурсора за каталитички активне материје најчешће врши у температурном опсегу од 873 до 1073 K. Ni-Pd/Al₂O₃ катализатор са 20 мас. % Ni и 0,1 мас. % Pd, синтетисан у оквиру истраживања обухваћених овом дисертацијом, може се користити за добијање синтезног гаса сувим реформирањем метана. Постигнути резултати су допринели проширивању знања о могућностима поједностављења и уштеда енергије у целокупном поступку синтезе катализатора.

4.3. Верификација научних доприноса

Кандидат Весна Д. Николић је резултате истраживања током израде ове дисертације потврдила објављивањем радова у часописима међународног значаја и саопштавањем резултата на међународним скуповима.

Kategorija M21:

1. Sokić, M., Kamberović, Ž., **Nikolić, V.**, Marković, B., Korać, M., Anđić, Z., Gavrilovski, M.: Kinetics of NiO and NiCl₂ hydrogen reduction as precursors and properties of produced Ni/Al₂O₃ and Ni-Pd/Al₂O₃ catalysts, - *The Scientific World Journal*, vol. 2015, ID 601970, 9 pages, 2015 (**IF 2013 = 1.219**) (DOI:10.1155/2015/601970) (ISSN 1537-744X)

Kategorija M22:

1. **Nikolić, V.**, Kamberović, Ž., Anđić, Z., Korać, M., Sokić, M., Maksimović, V.: Influences of synthesis methods and modifier addition on the properties of Ni-based catalysts supported on reticulated ceramic foams, - *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 21, no. 8, pp. 806-812, 2014 (**IF 2012 = 0.483**) (ISSN 1674-4799)

Kategorija M23:

1. **Nikolić, V.**, Kamberović, Ž., Korać, M., Anđić, Z., Mihajlović, A., Uljarević, J.: Nickel-based catalysts: Dependence of properties on nickel loading and modification with palladium, - *Hemijska industrija*, 2015 (**IF 2013 = 0.562**) (DOI:10.2298/HEMIND140928090N) (ISSN 0367-598X)
2. **Nikolić, V.**, Kamberović, Ž., Anđić, Z., Korać, M., Sokić, M.: Synthesis of α -Al₂O₃ based foams with improved properties as catalyst carriers, - *Materials and Technology*, vol. 48, no. 1, pp. 45-50, 2014 (**IF 2012 = 0.571**) (ISSN 1580-2949)

Kategorija M33:

1. **Nikolić, V.**, Kamberović, Ž., Anđić, Z., Korać, M., Uljarević, J.: "Ni and Ni-Pd catalysts supported on reticulated α -Al₂O₃ based foam", - *Proceedings of the 46th International October Conference on Mining and Metallurgy 2014*, Bor, Serbia, 2014., pp.128-131. ISBN 978-86-6305-026-6
2. **Nikolić, V.**, Kamberović, Ž., Anđić, Z., Korać, M., Sokić, M., Stojanović, J.: "Synthesis of catalytic materials based on system Ni/ α -Al₂O₃ supported on monolith ceramic foams", - *Proceedings of the 1st Metallurgical and Materials Engineering Congress of South-east Europe 2013*, Belgrade, Serbia, 2013., pp. 414-420. ISBN 987-86-87183-24-7
3. **Nikolić V.**, Kamberović Ž., Anđić Z., Korać M., Vujović A., Sokić M.: "Alumina based catalytically active components carriers with improved properties", - *Proceedings of the 44th International October Conference on Mining and Metallurgy 2012*, Bor, Serbia, 2012., pp. 395-400. ISBN 978-86-7827-042-0
4. Kamberović Ž., Korać M., Ivšić D., **Nikolić V.**, Ranitović M.: "Process selection for hydrometallurgical WPCBs recycling", - *Proceedings of the 4th International Conference – Processing and Structure of Materials 2010*, Palić, Serbia, 2010., pp. 67-72. ISBN 978-86-87183-17-9

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу досадашњег рада и постигнутих резултата кандидата Весне Д. Николић, маг. инж. заштите животне средине и заштите на раду, Комисија сматра да кандидат поседује квалитете неопходне за самосталан научно-истраживачки рад.

Резултати истраживања у оквиру докторске дисертације Весне Д. Николић доприносе повећању нивоа знања о каталитичким материјалима на бази система $\text{Ni-Pd/Al}_2\text{O}_3$ уз већу еколошку и економску прихватљивост.

На основу свега изложеног, Комисија сматра да докторска дисертација Весне Д. Николић, маг. инж. заштите животне средине и заштите на раду, под називом: „Каталитички материјали на бази система $\text{Ni-Pd/Al}_2\text{O}_3$ “, представља значајан и оригиналан научни допринос у области Металуршког инжењерства, што је потврђено објављивањем радова у научним часописима међународног значаја и саопштавањем резултата на међународним скуповима.

Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета да се докторска дисертација под називом: „Каталитички материјали на бази система $\text{Ni-Pd/Al}_2\text{O}_3$ “ кандидата Весне Д. Николић, маг. инж. заштите животне средине и заштите на раду, прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду, и да се након завршетка ове процедуре кандидат позове на усмену одбрану дисертације пред Комисијом у истом саставу.

У Београду, 02.04.2015.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
др Жељко Камберовић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....
др Мирјана Филиповић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....
др Мирослав Сокић,
Виши научни сарадник Института за технологију нуклеарних
и других минералних сировина у Београду

.....
др Зоран Анђић,
Виши научни сарадник Универзитета у Београду,
Иновациони центар Хемијског факултета

.....
др Марија Кораћ,
Виши научни сарадник Универзитета у Београду,
Технолошко-металуршки факултет