

Oznaka poročila: ARRS-RPROG-ZP-2015/102



## ZAKLJUČNO POROČILO O REZULTATIH RAZISKOVALNEGA PROGRAMA

(za obdobje 1. 1. 2009 - 31. 12. 2014)

### A. PODATKI O RAZISKOVALNEM PROGRAMU

#### 1. Osnovni podatki o raziskovalnem programu

<b>Šifra programa</b>	P2-0152
<b>Naslov programa</b>	Kemijsko reakcijsko inženirstvo Chemical Reaction Engineering
<b>Vodja programa</b>	849 Janez Levec
<b>Obseg raziskovalnih ur (vključno s povečanjem financiranja v letu 2014)</b>	59461
<b>Cenovni razred</b>	C
<b>Trajanje programa</b>	01.2009 - 12.2014
<b>Izvajalci raziskovalnega programa (javne raziskovalne organizacije - JRO in/ali RO s koncesijo)</b>	104 Kemijski inštitut
<b>Raziskovalno področje po šifrantu ARRS</b>	2 TEHNIKA 2.02 Kemijsko inženirstvo
<b>Družbeno-ekonomski cilj</b>	06. Industrijska proizvodnja in tehnologija
<b>Raziskovalno področje po šifrantu FOS</b>	2 Tehniške in tehnološke vede 2.04 Kemijsko inženirstvo

### B. REZULTATI IN DOSEŽKI RAZISKOVALNEGA PROGRAMA

#### 2. Povzetek raziskovalnega programa<sup>1</sup>

SLO

Pri reverzibilnih katalitskih reakcijah je pogosto primer, ko so visoke konverzije termodinamsko omejene. V primerih, ko je mogoče vsaj enega od produktov odstranjevati iz reakcijske zmesi in tako ravnotežje pomakniti v smeri tvorbe produktov, je mogoče s primernim reaktorjem zagotoviti

konverzije nad ravnotežnimi. Za potrditev tega koncepta (*proof of concept*) je bila izbrana sinteza metanola, ki je potekala v reaktorju z visokim temperaturnim gradientom med katalitsko in hladilno površino.

Testiran je bil mikroreaktor s strnjenim slojem za proizvodnjo vodika. Uporabljena je bila reakcija dekompozicije metanola pri 300 – 380 °C, ki je aktualna za pridobivanje električne energije za prenosne elektronske naprave.

Potrjena je možnost kontinuirnega procesa integriranega reverzibilnega procesa parnega reforminga, v katerem se nastali ogljikov monoksid preko reakcije vodnega plina (WGSR) prevede v ogljikov dioksid, ta pa irreverzibilno veže na sorbent (CaO). V tem procesu se sorbent kontinuirno giblje skozi sloj katalizatorja, ki sestoji iz strukturiranega katalizatorja.

Ligno-celulozno biomasa (celulozo, hemi-celulozo in lignin) je bila de-polimerizirana do tekočega vmesnega produkta (hidroksimetilfurfural, levulinska kislina, gvajakol), ki predstavlja izhodno surovino za proizvodnjo tekočih goriv ali kemikalij. Solvolizi je sledil proces visokotlačne katalitske nadgradnje, s katerim se je vmesni produkt pretvoril v produkt višje energetske vrednosti. To je bilo doseženo z odstranitvijo kemijsko vezanega kisika (hidrodeoksigenacija) ter cepitvijo makromolekul v krajše enote (»krekning«).

Raziskave na področju razvoja novih elektrokatalizatorjev za gorivne celice so potekale v na področju proučevanja aktivnosti in stabilnosti katalizatorjev za reakcijo redukcije kisika (oxygen reduction reaction – ORR). Z ustreznim sinteznim postopkom je uspelo pripraviti nanodelce platinskih zlitin na nosilcu - aktivnem oglju pri čemer so nanodelci strukturirani tako, da je površina nanodelca pokrita z enim do dvema monoslojema platine pod katero se nahaja sloj strukturirane zlitine (t.i. intermetallics).

ANG

Methanol synthesis was carried out at 25 bar in slit formed by two parallel plates 5 mm apart. Upper plate was covered by catalyst layer and heated up to 250C, whereas lower one was kept at about 30C. Reaction stream in laminar flow consisted of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and CO in concentration range usually encountered in industrial processes. Catalyst layer was prepared by spraying CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slurry on SS-plate. Continuous removal of methanol and water by condensation on the cool surface shifted equilibrium toward products formation.

Methanol decomposition on Pt/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst is studied inside a packed bed microreactor in the temperature range of 300 -380 deg. C. The microreactor is fabricated using low-temperature co-fired ceramic (LTCC) technology, which is well suited for the production of relatively complex threedimensional structures. It is packed with 2 wt% PtCeO<sub>2</sub> catalyst, which is deposited onto ZrO<sub>2</sub> spherical particles. A 1D mathematical model, which incorporates diffusion, convection and mass transfer through the boundary layer to the catalyst particles, as well as a 3D computational fluid dynamics model, are developed to describe the methanol decomposition process inside the packed bed.

The sorption reaction CaO–CO<sub>2</sub> was examined in a countercurrent gas–solid trickle flow reactor with regularly stacked packing at T = 500–600 oC, pCO<sub>2</sub> = 40–50 kPa, solid phase fluxes, S = 0.3–0.5 kg m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>, and CaO particles of 500–710 μm in size. Sorption kinetics was evaluated by thermogravimetric (TG) technique. The random pore model was used for the description of the carbonization reaction. Hydrodynamic characteristics of gas–solid trickle flow were estimated at room temperature and ambient pressure. Plug flow model of both gas and solid phase, with the parameters obtained from TG and hydrodynamics experiments, satisfactorily described the sorption process in countercurrent gas–solid trickle flow reactor.

Raw residual wood biomass, containing cellulose, hemicellulose and lignin, was liquefied at low temperature by ultrasound-assisted solvolysis and acidolysis by glycerol, diethylene glycol and p-toluenesulfonic acid. Liquefied biomass was consequently upgraded by hydrotreatment utilizing heterogeneous catalysis over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalyst. Effects of temperature (200–350 °C), heating rate (2.5–10.0 K min<sup>-1</sup>), hydrogen/nitrogen pressure (2–8 MPa), mixing (250–1000 min<sup>-1</sup>), hydrogen donor solvent (tetralin) and catalyst contents on deoxygenation were established.

A series of Pt-skin type catalysts has been synthesized in order to substantially enhance their specific and mass activity in MOR and ORR. Two reactions known to have high activation polarization. Due to strain and ligand effects the Pt-skin catalysts shift the ORR potential to higher values by 50 mV. Adding Ru to the most active PtCu/C ORR catalyst creates a wider potential window in which MOR has a five-fold current density with respect to commercial PtRu (1:1)/C catalyst.

### 3. Poročilo o realizaciji predloženega programa dela na raziskovalnem programu, (vključno s predloženim dopolnjenim programom dela v primeru povečanja financiranja raziskovalnega programa v letu 2014)<sup>2</sup>

SLO

V raziskovalni aktivnosti programa v preteklem petletnem obdobju je potrebno izpostaviti sledeče usmeritve:

**Intenzifikacija kemijskega procesa v reaktorju z velikim temperaturnim gradientom:** Pri reverzibilnih katalitskih reakcijah je pogosto primer, ko so visoke konverzije termodinamsko omejene. V primerih, ko je mogoče vsaj enega od produktov odstranjevati iz reakcijske zmesi in tako ravnotežje pomakniti v smeri tvorbe produktov, lahko s primernim reaktorjem zagotovimo konverzije nad ravnotežnimi. Za potrditev tega koncepta (*proof of concept*) smo izbrali sintezo metanola in jo izvajali v reaktorju z visokim temperaturnim gradientom. Reaktor sestoji iz dveh plošč, ki sta oddaljeni 5 mm, spodnja je hlajena na 30 stopinj, zgornja pa na 250 stopinj in prekrita s tankim slojem katalizatorja. Veliki gradient v temperaturi povzroči tudi velik gradient v koncentraciji posameznih komponent, in predvsem, da specije z nizko hlapnostjo kondenzirajo na hladni plošči. Pri metanolu sej je pokazalo, da je v tako konstruiranem reaktorju mogoče doseči konverzije, ki so tudi do trikrat višje kot v primeru, ko sta obe plošči ogreti na 250 stopinj Celzija. Iz priprave posebnega nanosa katalizatorja in obratovanja gradientnega reaktorja sta bili objavljeni dve publikaciji.

**Mikroreaktor za dekompoziciji metanola za pridobivanje vodika:** Testiran je bil mikroreaktor s strnjanim slojem za proizvodnjo vodika. Uporabljena je bila reakcija dekompozicije metanola pri 300 – 380 °C, ki je aktualna za pridobivanje električne energije za prenosne elektronske naprave. Vodik je učinkovit nosilec energije za gorivne celice in metanol je privlačen vir vodika zaradi visokega razmerja med vodikom in ogljikom. Pripravljen je bil katalizator z 2 ut. % Pt–CeO<sub>2</sub> nanešenim na ZrO<sub>2</sub> sferične delce in testiran v mikroreaktorju, ki je bil izdelan iz keramike z nizko temperaturo žganja (LTCC - low temperature co-fired ceramic). Proces je ustrezno popisan z matematičnim modelom. Nadaljnje raziskave se bodo izvajale s komercialnim katalizatorjem za reforming metanola Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HiFuel R120, Alfa Aesar). Parni reforming metanola pri 250 °C je omogočil pripravo zadostne količine vodika za približno 30 W električne energije. Mikro-reformer bo predstavljal del integriranega sistema, kateri bo vključeval kontrolno enoto za nadzor delovanje reformerja, uparjalnika, gorilnika, enote za čiščenje CO ter potrebne senzorce in regulatorje. Rezultati so objavljeni v periodiki z visokim IF.

**Pridobivanje vodika s parnim reformingom metana in sočasno adsorpcijo nastalega ogljikovega dioksida na CaO:** Ideja novega integriranega reverzibilnega procesa parnega reforminga, ki poteka na trdnem katalizatorju je, da se nastali ogljikov monoksid preko reakcije vodnega plina (WGSR) prevede v ogljikov dioksid, tega pa irreverzibilno veže na sorbent, v našem primeru na kalcijev dioksid (CaO). Tak integriran proces je v literature že opisan, vendar je diskontinuirne narave. V našem laboratoriju razvijamo kontinuirni proces, kjer se sorbent kontinuirno giblje skozi sloj katalizatorja, ki pa mora tak tok sorbenta omogočiti. Tako imamo proces, v katerem se protitočno navzgor skozi elemente statičnih mešalnikov (SM) vodimo mešanico metana in vodne pare, navzdol pa teče trden CaO kot sorbent. SM so narejeni iz čistega niklja (Sulzer, Švica), površina pa je obdelana s pomočjo neparilne tehnike še s platino in aluminijevem oksidom. Optimirali smo SM elemente-katalizator, ne njem pa opravili tudi kinetične študije procesa in rezultate primerjali s klasičnim katalizatorjem. Uspešno smo kinetiko sorpcije CO<sub>2</sub> na CaO in jo opredelili z modelom poroznega jedra. Izvedli tudi že poskuse kontinuirne adsorpcije ogljikovega dioksida na CaO pri temperaturah med 500 in 600 stopinj Celzija v kovinskem reaktorju notranjega premera 42 mm in napolnjenega z desetimi SM elementi. Hidrodinamske študije protitočnega dvofaznega toka plin-trdno smo izvedli v koloni iz pleksi stekla, ki je bila napolnjena ze istimi SM elementi. Do konca leta bomo izvedli še eksperimente sočasnega parnega reforminga metana in sorpcije CO<sub>2</sub> na CaO pri temperaturah med 500 in 600 stopinj Celzija. Iz tega področja dela bodo pripravljene najmanj štiri publikacije, dve sta že objavljeni.

**Transformacija biomase v višje vrednostno gorivo:** Smernice trajnostnega razvoja vodijo v razvoj termo-kemijskih metod za pridobivanje transportnih goriv in kemikalij iz odpadnih surovin ali obnovljivih virov. Pri raztapljanju v toplih lahko ligno-celulozno biomaso (celulozo, hemi-celulozo in lignin) de-polimeriziramo do tekočega vmesnega produkta (npr. hidroksimetilfurfural, levulinska kislina, gvajakol), ki predstavlja izhodno surovino za proizvodnjo tekočih goriv ali kemikalij.

Solvolizi sledi proces visokotlačne katalitske nadgradnje s katerim vmesni produkt pretvorimo v produkt višje vrednosti ali pa z njim bistveno izboljšamo energijsko vrednost ter reološke lastnosti goriva. To dosežemo z odstranitvijo kemijsko vezanega kisika (hidrodeoksigenacija) ter cepitvijo makromolekul v krajše enote (»kreking«). Preučili smo tudi možnost integracije solvolize in nadgradnje v enostopenjski proces, kar bi pridobivanje produktov iz odpadne biomase poenostavilo in pocenilo. Za omenjene procese pa smo uporabili tudi modeliranje reakcijske kinetike in transportnih pojavov, zakaj slednje omogoča določiti vpliv obratovalnih parametrov na potek reakcije ter tehnično in ekonomsko optimizacijo procesa. Na tem področju smo že objavili pet prispevkov v vrhunski periodiki.

**Gorivne celice:** Raziskave na področju razvoja novih elektrokatalizatorjev za gorivne celice so potekale v na področju proučevanja aktivnosti in stabilnosti katalizatorjev za reakcijo redukcije kisika (oxygen reduction reaction – ORR). Z ustreznim sinteznim postopkom nam je uspelo pripraviti nanodelce platinskih zlitin na nosilcu - aktivnem oglju pri čemer so nanodelci strukturirani tako, da je površina nanodelca pokrita z enim do dvema monoslojema platine pod katero se nahaja sloj strukturirane zlitine (t.i. intermetallics). Slednji poveča aktivnost katalizatorja za okoli 40% glede na podoben katalizator, ki pod monosloji platine nima strukturirane zlitine. Prav tako se znatno poveča elektrokemijska stabilnost katalizatorja.

#### 4. Ocena stopnje realizacije programa dela na raziskovalnem programu in zastavljenih raziskovalnih ciljev<sup>3</sup>

SLO

V vseh usmeritvah je bilo opravljeno veliko eksperimentalnega dela, zato bo precej rezultatov publiciranih šele v prihodnjem polletnem obdobju. Ocenimo lahko, da so doseženi rezultati skladni s pričakovanimi, predvsem pa, da nam doseženi rezultati ponujajo dobro platformo za nadaljevanje raziskovalnega dela za prihodnje petletno obdobje in programski skupini odpirajo veliko možnosti pri nastopanju v projektih Horizon 2020. V tem času se lahko skupina že pohvali z dvema projektoma, za tretjega pa obstaja velika verjetnost.

#### 5. Utemeljitev morebitnih sprememb programa raziskovalnega programa oziroma sprememb, povečanja ali zmanjšanja sestave programske skupine v letu 2014<sup>4</sup>

SLO

**NI SPREMEMB !**

#### 6. Najpomembnejši znanstveni rezultati programske skupine<sup>5</sup>

Znanstveni dosežek	
1.	COBISS ID 5408538 Vir: COBISS.SI
Naslov	SLO Hidrogeniranje ogljikovega dioksida in monoksida v visokotemperaturnem gradientnem polju
	ANG Hydrogenation of CO [sub] 2 and CO in a high temperature gradient field between catalyst surface and opposite inert cool plate
	Sinteza metanola je bila izvedena v reaktorju z dvema paralelnima ploščama v razdalji 5 mm, od katerih je bila zgornja prekrita s tankim slojem katalizatorja in greta na 250, spodnja brez katalizatorja pa hlajena na 30 stopinj Celzija. Tok plinaste reakcijske zmesi med ploščama je bil

	Opis	SLO	laminaren. Kontinuirno odstranjevanje natalega metanola na spodnji plošči je potisnilo ravnotežje reakcije v smeri produktov, zato so bile dosežene znatno višje konverzije kot v primeru, ko je bila tudi spodnja plošča pri enaki temperaturi kot zgornja. Napoved konverzije s pomočjo dvodimenzionalnega modela reaktorja se je dobro ujela z experimentalno dobljenimi vrednostmi konverzije	
		ANG	Methanol synthesis was carried out at 25 bar in slit formed by two parallel plates 5 mm apart. Upper plate was covered by catalyst layer and heated up to 250C, whereas lower one was kept at about 30C. Reaction stream in laminar flow consisted of H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , and CO in concentration range usually encountered in industrial processes. Catalyst layer was prepared by spraying CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> slurry on SS-plate. Continuous removal of methanol and water by condensation on the cool surface shifted equilibrium toward products formation. At isothermal conditions with no temperature gradient in slit, total carbon conversion approached the thermodynamic equilibrium when residence time was long enough. Experiments with high temperature difference showed total carbon conversion much larger compared to the thermodynamic one calculated at plate-catalyst temperature. Three-dimensional model predicted total carbon conversion for both isothermal and high temperature gradient operation reasonably well.	
	Objavljeno v	Wiley; AIChE journal; 2014; Vol. 60, iss. 2; str. 613-622; Impact Factor: 2.581; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 1.798; A': 1; WoS: II; Avtorji / Authors: Perko David, Pohar Andrej, Levec Janez		
	Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek		
2.	COBISS ID	5432602	Vir: COBISS.SI	
	Naslov	SLO	Modeliranje procesa dekompozicije metanola na Pt/CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> katalizatorju v mikroreaktorju s strnjnim slojem	
		ANG	Modeling of methanol decomposition on Pt/CeO [sub] 2/ZrO [sub] 2 catalyst in a packed bed microreactor	
	Opis	SLO	Obravnavali smo proces dekompozicije metanola na Pt/CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> katalizatorju v mikroreaktorju s strnjnim slojem v temperaturnem območju 300–380 °C. Mikroreaktor je bil izdelan s LTCC tehnologijo (»low temperature co-fired ceramic«; keramika, žgana pri nizkih temperaturah), s katero je mogoče izdelati razmeroma komplicirane tridimenzionalne strukture. Mikroreaktor smo napolnili z 2 ut.% Pt–CeO <sub>2</sub> katalizatorjem, ki je bil nanosen na ZrO <sub>2</sub> sferične delce. Izdelali smo 1D matematični model, ki je upošteval difuzijo, konvekcijo in prenos snovi skozi mejni sloj do katalizatorja, ter 3D model računske dinamike tekočin, s katerima smo opisali proces dekompozicije metanola. Mikroreaktor je deloval zanesljivo in v treh mesecih vršenja poskusov ni prišlo do deaktivacije katalizatorja. Rezultate 1D in 3D modela smo primerjali ter izpostavili in obravnavali njune razlike.	
		ANG	Methanol decomposition on Pt/CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> catalyst is studied inside a packed bed microreactor in the temperature range of 300 -380 deg. C. The microreactor is fabricated using low-temperature co-fired ceramic (LTCC) technology, which is well suited for the production of relatively complex threedimensional structures. It is packed with 2 wt% PteCeO <sub>2</sub> catalyst, which is deposited onto ZrO <sub>2</sub> spherical particles. A 1D mathematical model, which incorporates diffusion, convection and mass transfer through the boundary layer to the catalyst particles, as well as a 3D computational fluid dynamics model, are developed to describe the methanol decomposition process inside the packed bed. The microreactor exhibits reliable operation and no catalyst deactivation was observed during three months of experimentation. A comparison between the 1D mathematical model and the 3D model, considering the full 3D geometry of the microreactor is made	

		and the differences between the models are identified and evaluated.				
	Objavljeno v	Elsevier Sequoia; Journal of power sources; 2014; Vol. 256; str. 80-87; Impact Factor: 5.211; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 2.367; A <sup>''</sup> : 1; A <sup>'</sup> : 1; WoS: HQ, ID; Avtorji / Authors: Pohar Andrej, Belavič Darko, Dolanc Gregor, Hočevnar Stanko				
	Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek				
3.	COBISS ID	4899866 Vir: COBISS.SI				
	Naslov	<table border="1"> <tr> <td>SLO</td> <td>Študij kinetike sinteze metanola na katalizatorju CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V nanešenem na površino nerjavnega jekla</td> </tr> <tr> <td>ANG</td> <td>Kinetic study of methanol synthesis over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V catalyst deposited on a stainless steel surface</td> </tr> </table>	SLO	Študij kinetike sinteze metanola na katalizatorju CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V nanešenem na površino nerjavnega jekla	ANG	Kinetic study of methanol synthesis over CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V catalyst deposited on a stainless steel surface
SLO	Študij kinetike sinteze metanola na katalizatorju CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V nanešenem na površino nerjavnega jekla					
ANG	Kinetic study of methanol synthesis over CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V catalyst deposited on a stainless steel surface					
	Opis	<table border="1"> <tr> <td>SLO</td> <td>Za nanos katalizatorja za sintezo metanola na površino nerjavnega jekla je bila uporabljena pršilna tehnika. Tanek film katalizatorja, ki je bil pripravljen s pršenjem suspenzije CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v 2-propanolu se je pokazal za zelo stabilnega pri obratovalnih pogojih, njegova pa je narasla za faktor 11000 glede na geometrijsko površino, na katero je bil nanešen. Ključni parametri stabilnosti tankega sloja so premer delcev v suspenziji in debelina nanosa. Na sloju katalizatorja je bila opravljena študija hitrosti hidrogenacije C<sub>2</sub> in CO ter WGS reakcije, rezultati pa primerjani z literaturnimi. Reakcija reforminga je bila izvajana v reaktorju z mešalnim tokom (CSTR), kjer je bil snovni in toplotni upor med glavno maso plina in površino katalitskega sloja kontroliran s hitrostjo vrtenja v reaktor montiranega mešala.</td> </tr> <tr> <td>ANG</td> <td>A spraying method for coating stainless steel surfaces with a commercial methanol synthesis catalyst was studied for the purpose of making a thin, active, and durable plate catalyst. The catalyst slurry was composed of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder dispersed in 2-propanol and was sprayed on a curved stainless steel surface. The coating was found to exhibit good adhesion to the metal surface and to provide a considerable increase in surface area relative to the geometrical area of the metal support surface (up to a factor of 11000). The effects of key method parameters, namely, the size of the catalyst particles in the suspension and the coating thickness, on the efficiency of coating and the morphology and durability of the coating were briefly investigated. The intrinsic kinetics of carbon dioxide and carbon monoxide hydrogenation, as well as the WGS reaction, on the prepared plate catalyst were evaluated and compared to literature data. The reactions were carried out in a continuous stirred-tank reactor (CSTR) system appropriately assembled with a curved plate catalyst in the absence of mass-transfer limitations.</td> </tr> </table>	SLO	Za nanos katalizatorja za sintezo metanola na površino nerjavnega jekla je bila uporabljena pršilna tehnika. Tanek film katalizatorja, ki je bil pripravljen s pršenjem suspenzije CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> v 2-propanolu se je pokazal za zelo stabilnega pri obratovalnih pogojih, njegova pa je narasla za faktor 11000 glede na geometrijsko površino, na katero je bil nanešen. Ključni parametri stabilnosti tankega sloja so premer delcev v suspenziji in debelina nanosa. Na sloju katalizatorja je bila opravljena študija hitrosti hidrogenacije C <sub>2</sub> in CO ter WGS reakcije, rezultati pa primerjani z literaturnimi. Reakcija reforminga je bila izvajana v reaktorju z mešalnim tokom (CSTR), kjer je bil snovni in toplotni upor med glavno maso plina in površino katalitskega sloja kontroliran s hitrostjo vrtenja v reaktor montiranega mešala.	ANG	A spraying method for coating stainless steel surfaces with a commercial methanol synthesis catalyst was studied for the purpose of making a thin, active, and durable plate catalyst. The catalyst slurry was composed of CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder dispersed in 2-propanol and was sprayed on a curved stainless steel surface. The coating was found to exhibit good adhesion to the metal surface and to provide a considerable increase in surface area relative to the geometrical area of the metal support surface (up to a factor of 11000). The effects of key method parameters, namely, the size of the catalyst particles in the suspension and the coating thickness, on the efficiency of coating and the morphology and durability of the coating were briefly investigated. The intrinsic kinetics of carbon dioxide and carbon monoxide hydrogenation, as well as the WGS reaction, on the prepared plate catalyst were evaluated and compared to literature data. The reactions were carried out in a continuous stirred-tank reactor (CSTR) system appropriately assembled with a curved plate catalyst in the absence of mass-transfer limitations.
SLO	Za nanos katalizatorja za sintezo metanola na površino nerjavnega jekla je bila uporabljena pršilna tehnika. Tanek film katalizatorja, ki je bil pripravljen s pršenjem suspenzije CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> v 2-propanolu se je pokazal za zelo stabilnega pri obratovalnih pogojih, njegova pa je narasla za faktor 11000 glede na geometrijsko površino, na katero je bil nanešen. Ključni parametri stabilnosti tankega sloja so premer delcev v suspenziji in debelina nanosa. Na sloju katalizatorja je bila opravljena študija hitrosti hidrogenacije C <sub>2</sub> in CO ter WGS reakcije, rezultati pa primerjani z literaturnimi. Reakcija reforminga je bila izvajana v reaktorju z mešalnim tokom (CSTR), kjer je bil snovni in toplotni upor med glavno maso plina in površino katalitskega sloja kontroliran s hitrostjo vrtenja v reaktor montiranega mešala.					
ANG	A spraying method for coating stainless steel surfaces with a commercial methanol synthesis catalyst was studied for the purpose of making a thin, active, and durable plate catalyst. The catalyst slurry was composed of CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder dispersed in 2-propanol and was sprayed on a curved stainless steel surface. The coating was found to exhibit good adhesion to the metal surface and to provide a considerable increase in surface area relative to the geometrical area of the metal support surface (up to a factor of 11000). The effects of key method parameters, namely, the size of the catalyst particles in the suspension and the coating thickness, on the efficiency of coating and the morphology and durability of the coating were briefly investigated. The intrinsic kinetics of carbon dioxide and carbon monoxide hydrogenation, as well as the WGS reaction, on the prepared plate catalyst were evaluated and compared to literature data. The reactions were carried out in a continuous stirred-tank reactor (CSTR) system appropriately assembled with a curved plate catalyst in the absence of mass-transfer limitations.					
	Objavljeno v	American Chemical Society; Industrial & engineering chemistry research; 2012; Vol. 51, iss. 2; str. 710-718; Impact Factor: 2.206; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 1.598; A <sup>'</sup> : 1; WoS: II; Avtorji / Authors: Perko David, Levec Janez				
	Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek				
4.	COBISS ID	5299482 Vir: COBISS.SI				
	Naslov	<table border="1"> <tr> <td>SLO</td> <td>Primerjava kinetike parnega reforminga metana na konvencionalnem Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorju in na Ni površini pripravljeni z aniliranjem nanosa Pt in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></td> </tr> <tr> <td>ANG</td> <td>Steam methane reforming over Ni-based pellet-type and Pt/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structured plate-type catalyst</td> </tr> </table>	SLO	Primerjava kinetike parnega reforminga metana na konvencionalnem Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizatorju in na Ni površini pripravljeni z aniliranjem nanosa Pt in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ANG	Steam methane reforming over Ni-based pellet-type and Pt/Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> structured plate-type catalyst
SLO	Primerjava kinetike parnega reforminga metana na konvencionalnem Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizatorju in na Ni površini pripravljeni z aniliranjem nanosa Pt in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
ANG	Steam methane reforming over Ni-based pellet-type and Pt/Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> structured plate-type catalyst					
		Kinetika parnega reforminga metana je bila študirana na klasičnem in strukturiranem katalizatorjumv območju obratovalnihpogojev: 500-575 st. C, 2,5-7,5 bar tlaka in razmerju reaktantov H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> od 3 do 5				

	Opis	SLO	mol/mol. Reaktor je v obeh primerih obratoval integralno in pokazalo se je, da je eksperimentalne rezultate mogoče dobro popisati s kinetično enačbo Langmuir-Hinshelwoodovega tipa. V primeru uporabe strukturiranega katalizatorja regeneracija katalitske površine vodi do redisperzije platine, kar ima za posledico dvig hitrosti reakcije reforminga, medtem ko ostane aktivacijska energija nespremenjena. Primerjava katalitskih sistemov je podana na osnovi vsebnosti metala in pokazalo se je, da je aktivnost Pt/Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizatorja po drugi regeneraciji osemkrat višja od klasičnega Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizatorja.
		ANG	Intrinsic kinetics study of steam methane reforming (SMR) was performed on two different systems commercial Ni-based pellet catalyst and Pt/Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> structured plate catalyst. Experiments were carried out in the absence of external mass transfer resistance, and temperature 500–575 °C, pressure 2.5–7.5 bar, and H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> reactant ratio range of 3–5 mol/mol. Reactors operated in the integral mode, and it was shown that both systems could be described by the same kinetics, based on Langmuir–Hinshelwood mechanism. In the case of plate catalyst, the regeneration treatment after deactivation led to platinum particle redispersion, which further influenced the values of the pre-exponential factors, whereas the activation energy values remained unchanged. Comparison of the two catalyst systems was made based on the active metal content, and it was shown that the catalytic activity of the Pt/Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> plate catalyst after the second regeneration treatment was 8 times of that observed for the Ni-based pellet catalyst.
	Objavljeno v	American Chemical Society; Industrial & engineering chemistry research; 2013; Vol. 52, iss. 38; str. 13597-13606; Impact Factor: 2.235; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 1.798; WoS: II; Avtorji / Authors: Obradović Ana, Likožar Blaž, Levec Janez	
	Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek	
5.	COBISS ID	5660186	Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Protitok plinaste in trdne faze v reaktorju s strukturiranimi elementi
		ANG	Countercurrent gas-solid trickle flow reactor with structured packing
	Opis	SLO	Protitočna sorpcija CO <sub>2</sub> na CaO je bila študirana v reaktorju s strukturiranimi elementi pri temperaturi 500–600 st. C, tlakih med 40 in 50 kPa, pretokih trdne faze med 2 in 1 kg/m <sup>2</sup> s in delci CaO velikosti od 500 do 710 μm. Sorpcijska kinetika je bila študirana s TG tehniko, medtem ko je bila sama reakcija karbonizacije opredeljena s modelom poljubnih por sorbenta. Hidrodinamske karakteristike nasprotnega roka plinaste in trdne faze so bile dobljene pri sobni temperaturi in ambientnem tlaku. Proces sorpcije je bil matematično popisan s čepastim tokom obeh faz, s parametri dobljenimi s TG tehniko in hidrodinamskimi parametri je postavljeni model dobro popisal eksperimentalne rezultate iz reaktorju.
		ANG	The sorption reaction CaO–CO <sub>2</sub> was examined in a countercurrent gas–solid trickle flow reactor with regularly stacked packing at T = 500–600 °C, pCO <sub>2</sub> = 40–50 kPa, solid phase fluxes, S = 0.3–0.5 kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> , and CaO particles of 500–710 μm in size. Sorption kinetics was evaluated by thermogravimetric (TG) technique. The random pore model was used for the description of the carbonization reaction. Hydrodynamic characteristics of gas–solid trickle flow were estimated at room temperature and ambient pressure. Plug flow model of both gas and solid phase, with the parameters obtained from TG and hydrodynamics experiments, satisfactorily described the sorption process in countercurrent gas–solid trickle flow reactor.
	Objavljeno v	Wiley; AIChE journal; 2015; Str. 1-12; Impact Factor: 2.581; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 1.798; A <sup>1</sup> : 1; WoS: II;	

	Avtorji / Authors: Obradović Ana, Levec Janez
Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek

## 7. Najpomembnejši družbeno-ekonomski rezultati programske skupine<sup>6</sup>

		Družbeno-ekonomski dosežek	
1.	COBISS ID	5034266	Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Novi elektrokatalizatorji tipa Pt-povrhnjica za reakciji redukcije kisika in oksidacije metanola
		ANG	New Pt-skin electrocatalysts for oxygen reduction and methanol oxidation reactions
	Opis	SLO	Pripravljena je bila vrsta elektrokatalizatorjev tipa Pt-povrhnjica z namenom, da poveča njihova pecifična in masna aktivnost pri MOR in ORR, torej pri dveh reakcijah z visoko aktivacijo polarizacije. Zaradi poznanih učinkov katalizatorji Pt-povrhnjica pomikajo ORR potencial na višjo vrednost za 50 mV. Dodatek Ru najbolj aktivnemu PtCu/C ORR katalizatorju izkazuje širše okno v potencialu, v katerem ima MOR tudi do petkrat višje vrednosti v tokovni gostoti kot komercialni PtRu(1:1) katalizatorji.
		ANG	A series of Pt-skin type catalysts has been synthesized in order to substantially enhance their specific and mass activity in MOR and ORR. Two reactions known to have high activation polarization. Due to strain and ligand effects the Pt-skin catalysts shift the ORR potential to higher values by 50 mV. Adding Ru to the most active PtCu/C ORR catalyst creates a wider potential window in which MOR has a five-fold current density with respect to commercial PtRu (1:1)/C catalyst
	Šifra	F.02 Pridobitev novih znanstvenih spoznanj	
	Objavljeno v	Elsevier; Electrochemistry communications; 2012; Vol. 23; str. 125-128; Impact Factor: 4.425; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 2.368; A': 1; WoS: HQ; Avtorji / Authors: Hodnik Nejc, Bele Marjan, Hočevar Stanko	
Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek		
COBISS ID	5447450	Vir: COBISS.SI	
Naslov	SLO	Preestrenje repičnega, palmovega, kikirikijevega, sojinega in sončničnega olja z metanolom, etanolom, izopropanolom, butanolom in t-butanolom do biodizla: Modeliranje kemijskega ravnotežja, reakcijske kinetike in prenosa snovi na osnovi sestave maščobnih kislin	
	ANG	Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel	
Opis	SLO	Uporabili smo mehanizem reakcije z alkoholom (npr. z metanolom) med različnimi olji, alkoholi in homogenimi bazičnimi katalizatorji za določitev kemijske kinetike in termodinamike na osnovi sestave maščobnih kislin, pri čemer smo razlikovali med trigliceridi, digliceridi, monogliceridi ter alkilnimi estri maščobnih kislin (npr. metilnimi estri maščobnih kislin, FAME) z vezanimi skupinami, izvirajočimi iz gadoleinske, linolejske, linolenske, oleinske, palmitinske in stearinskimi kisline. Njihovo koncentracijo smo merili z uporabo izboljššanega postopka za tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC). Omejitve zaradi toka tekočin in difuzije v emulziji smo upoštevali v celokupnem modelu z določitvijo difuzijskih koeficientov, porazdelitvenih koeficientov, molskih prostornin, vrelišč in viskoznosti posamičnih zvrsti. Pred-eksponentne faktorje in aktivacijske energije smo povezali z zgradbo reaktantov, vmesnih in končnih produktov, pri čemer	



		<p>smo upoštevali število ogljikovih atomov, dvojnih vezi in alkilnih verig po postopku premih in mešanih modelov odzivne površine. Razviti model se lahko uporabi za šaržne in pretočne reaktorje, npr. za izboljševanje novih mikro-strukturiranih postopkov in tistih v industrijskem merilu, ter za različna rastlinska in neužitna olja (odpadna olja od kuhanja in maščobe Jatrophe in mikro-alg).</p>
	ANG	<p>Mechanism of alcoholysis (e.g. methanolysis) using different oils, alcohols and homogeneous base catalysts was utilized to devise chemical kinetics and thermodynamics based on fatty acid composition, differentiating among triglycerides, diglycerides, monoglycerides and fatty acid alkyl esters (e.g. fatty acid alkyl esters, FAME) with bonded gadoleic, linoleic, linolenic, oleic, palmitic and stearic acid-originating substituents. Their concentrations were measured using an optimized high-performance liquid chromatography (HPLC) method. Hydrodynamics and diffusion limitations in emulsion were considered in overall model by determining diffusivities, distribution coefficients, molar volumes, boiling points and viscosities of individual components. Pre-exponential factors and activation energies were related with structure of reactants, intermediates and products acknowledging number of carbons, double bonds and alkyl branches by linear and mixed response surface methodology. Developed model may be used with batch and continuous flow reactors, e.g. for novel micro-structured or industrial-scale process intensification, different vegetable or non-edible oils.</p>
	Šifra	F.02 Pridobitev novih znanstvenih spoznanj
	Objavljeno v	Applied Science Publishers; Applied energy; 2014; Vol. 123; str. 108-120; Impact Factor: 5.261; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 1.798; A': 1; WoS: ID, II; Avtorji / Authors: Likožar Blaž, Levec Janez
	Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek
3.	COBISS ID	5502746 Vir: COBISS.SI
	Naslov	<p>SLO Raztapljanje, nukleacija, rast kristalov, aglomeracija in razpad kristalov soli amlodipina: modeliranje kristalizacijske kinetike in termodinamskega ravnotežja, povečevalni kriteriji in optimizacija</p> <p>ANG Dissolution, nucleation, crystal growth, crystal aggregation and particle breakage of amlodipine salts</p>
	Opis	<p>SLO V farmacevtski industriji in farmakologiji imajo procesi kristalizacije in raztapljanja pomembno vlogo pri proizvodnji in fiziološkem delovanju aktivnih farmacevtskih učinkovin. Za farmacevtsko industrijo je predvsem pomembna prekrystalizacija in ostale fazne spremembe v zaključnih procesih, medtem ko je za farmakologijo pomembna topnost prenašalcev zdravil, kot so npr. tablete. V opravljenem raziskovalnem delu smo raziskovali brezvodno obliko amlodipina iz njenih osnovnih strukturnih in konformacijskih karakteristik s pomočjo molekularnega modeliranja. Proučevali smo proces nastanka trdne snovi iz raztopine na laboratorijskem nivoju ter industrijsko delovanje z uporabo modelov, ki temeljijo na hidrodinamskih karakteristikah v kristalizatorju pod vplivom mešanja (s pomočjo računske dinamika tekočin (CFD)), transportnih pojavih (prenos toplote) in modeliranja populacijskih bilanc. Simulacije so razkrile, da je proces mogoče učinkoviteje voditi s sejanjem in s širjenjem metastabilnega območja (izognitev nukleacije v območju prenasičenja), s čemer lahko dobimo enakomerno velikostno porazdelitev delcev.</p> <p>Both in the pharmaceutical industry and in pharmacology, crystallization and dissolution processes play an important role in the production and physiological action of active pharmaceutical ingredients. For the first, recrystallization or other phase transformations present an indispensable</p>

		step in downstream separation and purification processing, while for the second, solubility is of vital importance for drug delivery systems such as tablets. In the present study, the anhydrous form of amlodipine was investigated from its basic structural and conformational characteristics using molecular modeling, to the laboratory-scale formation of its solid phase from solution, and finally, to industrial-size operation by applying models, based on the hydrodynamic characteristics in the crystallizer due to mixing (computational fluid dynamics (CFD)), transport phenomena (specifically heat transfer), and population balance modeling. Simulations revealed that an efficient process intensification and control may be realized through the seeding and widening of the metastable zone (nucleus absence albeit supersaturation), providing a uniform and monodisperse size distribution.
	ANG	
	Šifra	F.02 Pridobitev novih znanstvenih spoznanj
	Objavljeno v	American Chemical Society; Industrial & engineering chemistry research; 2014; Vol. 53, iss. 26; str. 10762-10774; Impact Factor: 2.235; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 1.798; WoS: II; Avtorji / Authors: Pohar Andrej, Likozar Blaž
	Tipologija	1.01 Izvirni znanstveni članek
4.	COBISS ID	5432346 Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO Obdelava utekočinjene lignocelulozne biomase z vodikom in uporabo NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizatorja: Reakcijski mehanizem, model kinetike hidroleoksidacije in prenosa snovi na osnovi FTIR
		ANG Hydrotreatment of solvolytically liquefied lignocellulosic biomass over NiMo/Al [sub] 2O [sub] 3 catalyst
	Opis	SLO Odpadna lesna biomasa, ki vsebuje celulozo, hemicelulozo in lignin je bila utekočinjena pri nizkotemperaturni solvolizi ob pomoči ultrazvoka v glicerolu, dietilglikolu in p-toluensulfonski kislini. Sledila je nadgradnja utekočinjene biomase z uporabo bi-funkcionalnega katalizatorja NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Izvedena je bila študija vpliva temperature (200–350 °C), hitrosti segrevanja (2,5–10,0 K min <sup>-1</sup> ), tlaka vodika ali dušika (2–8 MPa), hitrosti mešanja (250–1000 min <sup>-1</sup> ) in vpliv količine dodanega donorskega topila (tetralin) ter katalizatorja na hitrost deoksidacije. Reakcije hidroleoksidacije produktov utekočinjanja, kot je npr. levulinska kislina, so bile spremljane na osnovi analize funkcionalnih skupin z uporabo infrardeče spektroskopije, med tem ko je bil katalizator karakteriziran z uporabo metod vrstične elektronske mikroskopije (SEM), energijske disperzijske spektroskopije (EDX) ter rentgenske praškovne difrakcije (XRD). Kemijska kinetika hidroleoksidacije (HDO), dekarbonilacije in dekarboksilacije je bila spremljana na osnovi novo razvitega modela združkov, ki temelji na znanih reakcijskih mehanizmih in reakcijskih poteh, med tem ko se je zunanji upor proti prenosu snovi izkazal kot nepomemben faktor pri testiranih hidrodinamskih pogojih. Prisotnost reakcij hidrokrekinga je bila potrjena z znižano viskoznostjo tekočega produkta, med tem ko so nadgradnjo gorivnih lastnosti potrdile meritve zgornje kalorične vrednosti.
		Raw residual wood biomass, containing cellulose, hemicellulose and lignin, was liquefied at low temperature by ultrasound-assisted solvolysis and acidolysis by glycerol, diethylene glycol and p-toluenesulfonic acid. Liquefied biomass was consequently upgraded by hydrotreatment utilizing heterogeneous catalysis over NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bifunctional catalyst. Effects of temperature (200–350 °C), heating rate (2.5–10.0 K min <sup>-1</sup> ), hydrogen/nitrogen pressure (2–8 MPa), mixing (250–1000 min <sup>-1</sup> ), hydrogen donor solvent (tetralin) and catalyst contents on deoxygenation were established. Reactions of liquefaction products, such as levulinic acid, were quantified based on their functional groups by Fourier transform

		ANG	infrared spectroscopy, whereas catalyst was examined by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray diffraction analysis (XRD). Chemical kinetics of hydrodeoxygenation (HDO), decarbonylation and decarboxylation were determined by originally developed lumped model, based on reaction mechanisms and pathways, while the external mass transfer resistance proved to be negligible under the applied hydrodynamic conditions. The presence of hydrocracking reactions was confirmed by a decrease in product viscosity, and the upgrade for energetic or fuel applications by measurements of calorific value
	Šifra	F.02	Pridobitev novih znanstvenih spoznanj
	Objavljeno v	Elsevier; Biomass & bioenergy; 2014; Vol. 63; str. 300-312; Impact Factor: 3.411; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 1.573; A'': 1; A': 1; WoS: AE, DB, ID; Avtorji / Authors: Grilc Miha, Likozar Blaž, Levec Janez	
	Tipologija	1.01	Izvorni znanstveni članek
5.	COBISS ID	5395994	Vir: COBISS.SI
	Naslov	SLO	Hidrodeoksigenacija in hidrokreking utekočinjene lignocelulozne biomase z oksidiranimi, reduciranimi in sulfidiranimi NiMo, Ni, Mo in Pd katalizatorji
		ANG	Hydrodeoxygenation and hydrocracking of solvolysed lignocellulosic biomass by oxide, reduced and sulphide form of NiMo, Ni, Mo and Pd catalysts
	Opis	SLO	Inovativno gorivo druge generacije je bilo pridobljeno z metodo nizkotemperaturnega ultrazvočnega utekočinjanja odpadne lesne biomase v glicerolu, dietilen glikolu in p-toluensulfonski kislini in nadaljnje hidrodeoksigenacije ob prisotnosti različnih heterogenih katalizatorjev in donorskih topil. Depolimerizacija in raztapljanje celuloze, hemiceluloze in lignina z uporabo odpadnega glicerola iz proizvodnje biodizla predstavlja izjemno trajnostno pot termokemijske pretvorbe biomase v tekočo obliko. Gorivne lastnosti solvoliznega olja, ki vsebuje 25-33 ut% utekočinjene smrekove in jelkove žagovine, so bile izboljšane z metodo hidrodeoksigenacije z uporabo heterogenega katalizatorja pri 300 °C in 8 MPa tlaka vodika. Kinetična študija je potekala v največji možni odsotnosti upora proti toplotnemu in snovnemu toku, med tem ko je bila aktivnost katalitskega hidrokrekinga in hidrodeoksigenacije preskušana na štirih NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bi-funkcionalnih katalizatorjih v oksidni, reducirani in sulfidni obliki, med drugim pa tudi na Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Pd/C. Efekt dodatka topil, ki lahko nastopajo kot donorji vodika v obliki prostih radikalov, je bil preskušen z uporabo tetralina, fenola, 2-propanola, piridina, m-krezola, antracena, cikloheksanola in ksilena. Razvit je bil reakcijski model kinetike združkov (Lumped kinetic model) za določitev kinetike hidrogenolize, dekarboksilacije, dekarbonilacije in hidrokrekinga produktov utekočinjanja, kot je levulinska kislina, gvajakol in hidroksimetilfurfural (HMF), glede na prisotne funkcionalne skupine in iz njih izhajajočih plinskih produktov, kvantificiranih z uporabo infrardeče spektroskopije. Za ovrednotenje gorivnih lastnosti so bile določene tudi reološke lastnosti in zgornje kalorične vrednosti tekočega produkta.
			Innovative second-generation biofuel was obtained by a low-temperature ultrasonic liquefaction of waste wood biomass in glycerol, diethylene glycol and p-toluenesulfonic acid, and its hydrotreatment in the presence of various heterogeneous catalysts and hydrogen donor solvents. Depolymerization and solubilization of cellulose, hemicellulose and lignin by using residual glycerin from biodiesel production make solvolysis process highly sustainable thermochemical biomass to liquid (BtL) route. Solvolytic oil containing 25–33 wt% of liquefied spruce and fir sawdust was upgraded by hydrotreatment utilizing heterogeneous catalysis at 300 °C and 8 MPa of

	ANG	hydrogen pressure. Prior to kinetic experiments, mass transfer and heat transfer resistances were reduced, and activity of catalytic hydrocracking and hydrodeoxygenation (HDO) was investigated for four NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bifunctional catalysts in oxide, reduced and sulphide form, Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> , Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Pd/C. Promoting effects of hydrogen donor solvents were investigated for tetralin, phenol, 2-propanol, pyridine, m-cresol, anthracene, cyclohexanol and xylene. Lumped reaction kinetic model was developed to determine kinetics of hydrogenolysis, decarboxylation, decarbonylation and hydrocracking of products of liquefaction, such as levulinic acid, guaiacol and hydroxymethyl furfural (HMF), according to their functional groups and related gaseous products, quantified by Fourier transform infrared spectroscopy. Upgraded liquid product was also characterized for energetic and fuel applications by following its rheological properties and measurements of gross calorific value.
Šifra	F.02	Pridobitev novih znanstvenih spoznanj
Objavljeno v	Elsevier; Applied catalysis. B, Environmental; 2014; Vol. 150/151; str. 275-287; Impact Factor: 6.007; Srednja vrednost revije / Medium Category Impact Factor: 1.798; A'': 1; A': 1; WoS: EI, IH, II; Avtorji / Authors: Grilc Miha, Likozar Blaž, Levec Janez	
Tipologija	1.01	Izvirni znanstveni članek

## 8. Drugi pomembni rezultati programske skupine<sup>2</sup>

V letu 2014 je skupina nadaljevala sodelovanje v projektu PUP (Podzemno uplinjanje premoga), katerega izvajalec je Razvojni center energija d.o.o., nosilec pa Premogovnik Velenje. Čas trajanja projekta 2011-2014. Projekt PUP je 49.9% sofinanciran s strani EU (sklad za regionalni razvoj), njegova vrednost je 838.355,00 €. V okviru tega projekta je bila izdelana studija Opredelitev obratovalnih parametrov pilotnega poskusa uplinjanja lignita na lokaciji Tičnica in analiza nastalih plinskih produktov [COBISS.SI-ID 5620506]. Sodelovanje pri načrtovanju in izvedbi laboratorijskega poizkusa vžiga v velikem laboratorijskem reaktorju je bila dodatna aktivnost skupine. Poskus je bil izveden v prostorih firme Pulko Ventili Ruše d.o.o. v sodelovanju s firmo Nukleon kibernetiki sistemi d.o.o. in gostiteljem Pulko Ventili Ruše d.o.o. Rezultati so zbrani v internem poročilu, ki ga je izdelala firma Nukleon 15.12.2014 za RCE, ki zaenkrat niso javno dostopni.

## 9. Pomen raziskovalnih rezultatov programske skupine<sup>8</sup>

### 9.1. Pomen za razvoj znanosti<sup>9</sup>

SLO

Programska skupina je v preteklem obdobju dosegla pomembne rezultate pri uvedbi novih reaktorjev za procesiranje reverzibilnih katalitskih reakcij, kjer konverzije dosežejo višjo vrednost kot jo napoveduje termodinamika. To je mogoče doseči bodisi z interno kondenzacijo enega od produktov, bodisi s selektivno sorpcijo enega od produktov. Za »proof of concept« prvega procesa je bil zgrajen reaktor z veliko temperaturno razliko med ploščo s katalizatorjem in hladilno ploščo, medtem ko je bila razdalja med njima le nekaj milimetrov. V drugem primeru je bil pripravljen poseben tip strukturiranega katalizatorja iz zvite Ni pločevine, ki dopušča protitok plinaste reakcijske zmesi in trdnega sorbenta. V prvem primeru je bila izbrana kot modelna reakcija sinteza metanola, v drugem pa parni reforming metana in hkratna sorpcija nastajajočega ogljikovega dioksida. Potrjeni koncept je dobra osnova tudi za druge vrste katalitičnih procesov, ki so termodinamsko omejeni z nizkimi konverzijami pri enkratnem prehodu reakcijske zmesi skozi sloj katalizatorja.

ANG

Program research group has achieved a significant success in the area of reaction engineering by introducing novel reactors for processing reversible catalytic reactions in which conversions exceed thermodynamic one. This was attained either by internal condensation one of the

products or by selective sorption one of the products. For the first approach the proof of concept was demonstrated by a reactor with high temperature gradient between catalytic surface and condensation plate, which was only a few millimeters apart. The model reaction used therein was methanol synthesis. The second approach was demonstrated with the sorption enhanced steam methane reforming reaction, where the key element was a structured type catalyst that enabled countercurrent flow of the two phases, namely downward of solid and upward of gaseous reaction mixture. Formed carbon dioxide by water-gas-shift reaction was simultaneously removed by the sorption on solid phase. The described proof of concept is positively very stimulating for other reversible catalytic reactions that are thermodynamically limited with a single pass of reaction mixture through catalyst bed.

## 9.2. Pomen za razvoj Slovenije<sup>10</sup>

SLO

Odlični raziskovalni rezultati programske skupine na področju kemijskega reakcijskega inženirstva nedvomno dokazujejo visoko profesionalnost njenih članov. Z znanjem, ki ga posedujejo, lahko še naprej prispevajo k nadaljnjemu razvoju slovenske industrije, posebno farmacevtske. Izraba biomase oziroma obnovljivi viri energije so prihodnje usmeritve, v katerih so kemijsko inženirska znanja nepogrešljiva. Prav zato bo v prihodnje zelo poudarjena usmeritev v predelavo biomase bodisi v energetske namene (npr. proizvodnja sinteznega plina) ali v pridobivanje kemikalij z visoko dodano vrednostjo (npr. iz lesne biomase).

ANG

The excellent research outcomes of the group have undoubtedly demonstrated a high level of proficiency in the field of chemical reaction engineering. With the knowledge equipped the group can further contribute in upgrading the Slovenian industrial potential, such as pharmaceutical industry in particular. Other topics, e.g. biomass transformation into a fuel or higher added value chemicals are going to be the group activity in the next period. Pyrolysis of wood chips into a gas-fuel, which via internal combustion motors generate electricity, is an important issue in the country and therefore orientation of the group in nearby future.

## 10. Zaključena mentorstva članov programske skupine pri vzgoji kadrov v obdobju 1.1.2009-31.12.2014<sup>11</sup>

### 10.1. Diplome<sup>12</sup>

vrsta usposabljanja	število diplom
bolonjski program - I. stopnja	0
bolonjski program - II. stopnja	2
univerzitetni (stari) program	14

### 10.2. Magisterij znanosti in doktorat znanosti<sup>13</sup>

Šifra raziskovalca	Ime in priimek	Mag.	Dr.	MR	
28557	Petar Djinović	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
29614	David Perko	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
30470	Nejc Hodnik	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
32100	Ana Obradović	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	

Legenda:

**Mag.** - Znanstveni magisterij  
**Dr.** - Doktorat znanosti  
**MR** - mladi raziskovalec

**11.Pretok mladih raziskovalcev – zaposlitev po zaključenem usposabljanju<sup>14</sup>**

Šifra raziskovalca	Ime in priimek	Mag.	Dr.	Zaposlitev	
28557	Petar Djinović	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	A - raziskovalni zavodi	
29614	David Perko	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	E - Tujina	
30470	Nejc Hodnik	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	E - Tujina	
32100	Ana Obradović	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	E - Tujina	

Legenda zaposlitev:

- A** - visokošolski in javni raziskovalni zavodi
- B** - gospodarstvo
- C** - javna uprava
- D** - družbene dejavnosti
- E** - tujina
- F** - drugo

**12.Vključenost raziskovalcev iz podjetij in gostovanje raziskovalcev, podoktorandov ter študentov iz tujine, daljše od enega meseca, v obdobju 1.1.2009-31.12.2014**

Šifra raziskovalca	Ime in priimek	Sodelovanje v programski skupini	Število mesecev	
35256	Branko Lah	A - raziskovalec/strokovnjak	6	

Legenda sodelovanja v programski skupini:

- A** - raziskovalec/strokovnjak iz podjetja
- B** - uveljavljeni raziskovalec iz tujine
- C** - študent – doktorand iz tujine
- D** - podoktorand iz tujine

**13.Vključevanje v raziskovalne programe Evropske unije in v druge mednarodne raziskovalne in razvojne programe ter drugo mednarodno sodelovanje v obdobju 1.1.2009-31.12.2014<sup>15</sup>**

SLO

Raziskovalna skupina je bila vključena v projekt APPOLON-B (6. FP); Polimerni elektroliti in elektrokatalizatorji iz skupine plemenitih kovin za visokotemperaturne PEM gorivne celice, 1.10.06 - 30.9.10 (179.760 €).

Raziskovalna skupina je bila vključena v projekt CERACON Evropske vesoljske agencije ESA s pogodbo PECS Pogodba 4000103742/11/NL/KML. Projekt predvideva izgradnjo mikroprocesorja metanola za proizvodnjo vodika z močjo 100 We, 30.6.2011 - 30.6.2013 (66.000 €).

Raziskovalna skupina je sodelovala v evropskem projektu BIOCOUP (6.FP): Koprocesiranje biotekočih produktov v standardnih rafinerijskih obratih, 1. 5. 2006 - 30. 4. 2011 (200.400 €)

Koncem I. 2014 je programska skupina pridobila štiriletni projekt iz programa Horizon 2020 (**MefCO2** - methanol fuel from CO2) v višini 1.200.000 €.

**14.Vključenost v projekte za uporabnike, ki so v obdobju trajanja raziskovalnega programa (1.1.2009–31.12.2014) potekali izven financiranja ARRS<sup>16</sup>**

SLO

Od konca leta 2011 sodelavci programske skupine sodelujejo v projektu PUP (Podzemno uplinjanje premoga), katerega izvajalec je Razvojni center energija d.o.o., nosilec pa Premogovnik Velenje. Projekt PUP je 49.9% sofinanciran s strani EU (sklad za regionalni razvoj), njegova vrednost je 838.355,00 €. V letu 2012 so sodelavci programske skupine v okviru tega projekta

izdelali pregledno študijo Podzemno uplinjanje premoga – pregled dosedanjih raziskav PUP v Sloveniji [COBISS.SI-ID 5159962] v vrednosti 26.124,00 €.

Programska skupina je uspešno dokončala triletni projekt - posebno naročilo MORS »Sklad visokotemperaturnih PEM gorivnih celic, ki ga je izvajal Kemijski inštitut in pri katerem je sodelovalo kot podizvajalec tudi spin-out podjetje Mebius d.o.o. Skupna vrednost projekta je znašala 824.313,64 €.

Sklad visokotemperaturnih PEM gorivnih celic (MORS); Za Ministrstvo za obrambo RS (MORS) smo izvedli posebno naročilo s področja vodikovih tehnologij in gorivnih celic (štev. pog. 631-48/2007-77; -78; -), 27.9.2010 - 27.9.2013, 443.932 €.

Slovenija – nizkoogljična družba, SINODA; V2-0501 v okviru Ciljnega raziskovalnega programa (CRP) »KONKURENČNOST SLOVENIJE 2006-2013« (ARRS, MOP, MG, Služba vlade RS za podnebne spremembe), 1.9.2008 -30.8.2011, 103.000 €.

Keramični procesor za razklop goriva in čiščenje izhodnih plinov (MORS), KeraPro, Okt. 2007 - 15.10.2010 , 104.633 €.

Mikroprocesor goriva na silicijevi osnovi (MORS); MikroPro, 15.10.2007-15.10.2010, 89.412 €

#### 15. Ocena tehnološke zrelosti rezultatov raziskovalnega programa in možnosti za njihovo implementacijo v praksi (točka ni namenjena raziskovalnim programom s področij humanističnih ved)<sup>17</sup>

SLO

Sodelovanje z domačo in tujo industrijo pri izvedbi zaupnih naročil in projektov v okviru Republike Slovenije in Evropske Unije, ki zahtevajo delovanje na višjih tehnoloških ravneh, je močno okrepila usposobljenost raziskovalcev programske skupine za sokreiranje metod, materialov, sklopov in integriranih sklopov, ki so prenosljivi v tehnološke procese domače in tuje industrije. Tako pridobljene izkušnje bo raziskovalna skupina uporabila tudi pri iskanju novih priložnosti v projektih Horizon 2020.

Član programske skupine dr. Stanko Hočevar je ustanovil majhno podjetje Mebius d.o.o., ki na podlagi sporazuma o medsebojnem sodelovanju s Kemijskim inštitutom sodeluje v skupnih raziskovalno-razvojnih projektih. Mebius d.o.o. je tudi soustanovitelj Razvojnega centra za vodikove tehnologije (RCVT) in Centra odličnosti Nizkoogljične tehnologije.

#### 16. Ocenite, ali bi doseženi rezultati v okviru programa lahko vodili do ustanovitve spin-off podjetja, kolikšen finančni vložek bi zahteval ta korak ter kakšno infrastrukturo in opremo bi potrebovali

možnost ustanovitve spin-off podjetja	<input type="radio"/> DA <input checked="" type="radio"/> NE
potrebni finančni vložek	EUR
ocena potrebne infrastrukture in opreme <sup>18</sup>	

#### 17. Izjemni dosežek v letu 2014<sup>19</sup>

##### 17.1. Izjemni znanstveni dosežek

Težko je na inženirskem področju govoriti o izjemnem znanstvenem dosežku. Na inženirskem področju je demonstracija (proof of concept) pomika konverzije čez termodinamsko mejo zagotovo izjemni dosežek (glej 6.1 in 6.2).

##### 17.2. Izjemni družbeno-ekonomski dosežek

Na osnovo pridobljenega znanja v preteklosti lahko programska skupina sodeluje v Horizon

2020 s projektom MefCO<sub>2</sub> - methanol fuel from CO<sub>2</sub>, katerega skupna vrednost znaša 11.000.000 Euro (za štiriletno obdobje), za KI oziroma programsko skupino P2-0152 je namenjena vrednost 1.200.000 €.

BELE, Marjan, GABERŠČEK, Miran, KAPUN, Gregor, HODNIK, Nejc, HOČEVAR, Stanko.  
Electrocatalytic composite(s), associated composition(s) and associated process(es) : patentna prijava : US Appln No 61/510,452, 2011-07-21. Arlington: United States Patent and Trademark Office, 2011. 68 str., ilustr. [COBISS.SI-ID 4902938]

HOČEVAR, Stanko, KRŽAN, Andrej. Ion-conducting composite membranes : patent: EP 1685618 (B1), 2009-09-03. Munich: European Patent Office, 2009. 16 str., ilustr. [COBISS.SI-ID 3559194]

## C. IZJAVE

Podpisani izjavljam/o, da:

- so vsi podatki, ki jih navajamo v poročilu, resnični in točni;
- se strinjamo z obdelavo podatkov v skladu z zakonodajo o varstvu osebnih podatkov za potrebe ocenjevanja in obdelavo teh podatkov za evidence ARRS;
- so vsi podatki v obrazcu v elektronski obliki identični podatkom v obrazcu v papirnati obliki;
- so z vsebino poročila seznanjeni in se strinjajo vsi izvajalci raziskovalnega programa.

### Podpisi:

*zastopnik oz. pooblaščen oseba  
matične RO (JRO in/ali RO s  
koncesijo):*

in

*vodja raziskovalnega programa:*

Kemijski inštitut

Janez Levec

### ŽIG

Kraj in datum:

Ljubljana

12.3.2015

### Oznaka poročila: ARRS-RPROG-ZP-2015/102

<sup>1</sup> Napišite povzetek raziskovalnega programa v slovenskem jeziku (največ 3.000 znakov vključno s presledki – približno pol strani, velikost pisave 11) in angleškem jeziku (največ 3.000 znakov vključno s presledki – približno pol strani, velikost pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>2</sup> Napišite kratko vsebinsko poročilo, v katerem predstavite raziskovalno hipotezo in opis raziskovanja. Navedite ključne ugotovitve, znanstvena spoznanja, rezultate in učinke raziskovalnega programa in njihovo uporabo ter sodelovanje s tujimi partnerji. V primeru odobrenega povečanja obsega financiranja raziskovalnega programa v letu 2014 mora poročilo o realizaciji programa dela zajemati predložen program dela ob prijavi in predložen dopolnjen program dela v letu 2014. Največ 12.000 znakov vključno s presledki (približno dve strani, velikosti pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>3</sup> Realizacija raziskovalne hipoteze. Največ 3.000 znakov vključno s presledki (približno pol strani, velikosti pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>4</sup> V primeru bistvenih odstopanj in sprememb od predvidenega programa dela raziskovalnega programa, kot je bil zapisan v predlogu raziskovalnega programa oziroma v primeru sprememb, povečanja ali zmanjšanja sestave programske skupine v zadnjem letu izvajanja raziskovalnega programa, napišite obrazložitev. V primeru, da sprememb ni bilo, navedite: "Ni bilo sprememb.". Največ 6.000 znakov vključno s presledki (približno ena stran, velikosti pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>5</sup> Navedite znanstvene dosežke (največ pet), ki so nastali v okviru izvajanja raziskovalnega programa. Raziskovalni dosežek iz obdobja izvajanja programa vpišete tako, da izpolnite COBISS kodo dosežka – sistem nato sam izpolni naslov objave, naziv, IF in srednjo vrednost revije, naziv FOS področja ter podatek, ali je dosežek uvrščen v A'' ali A'. [Nazaj](#)

<sup>6</sup> Navedite družbeno-ekonomske dosežke (največ pet), ki so nastali v okviru izvajanja raziskovalnega programa. Družbeno-ekonomski dosežek iz obdobja izvajanja programa vpišete tako, da izpolnite COBISS kodo dosežka – sistem nato sam izpolni naslov objave, naziv, IF in srednjo vrednost revije, naziv FOS področja ter podatek, ali je dosežek



uvrščen v A'' ali A'.

Družbeno-ekonomski dosežek je po svoji strukturi drugačen kot znanstveni dosežek. Povzetek znanstvenega dosežka je praviloma povzetek bibliografske enote (članka, knjige), v kateri je dosežek objavljen.

Povzetek družbeno-ekonomskega dosežka praviloma ni povzetek bibliografske enote, ki ta dosežek dokumentira, ker je dosežek sklop več rezultatov raziskovanja, ki je lahko dokumentiran v različnih bibliografskih enotah. COBISS ID zato ni enoznačen, izjemoma pa ga lahko tudi ni (npr. prehod mlajših sodelavcev v gospodarstvo na pomembnih raziskovalnih nalogah, ali ustanovitev podjetja kot rezultat programa ... - v obeh primerih ni COBISS ID). [Nazaj](#)

<sup>7</sup> Navedite rezultate raziskovalnega programa iz obdobja izvajanja programa v primeru, da katerega od rezultatov ni mogoče navesti v točkah 6 in 7 (npr. ker se ga v sistemu COBISS ne vodi). Največ 2.000 znakov vključno s presledki (približno 1/3 strani, velikost pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>8</sup> Pomen raziskovalnih rezultatov za razvoj znanosti in za razvoj Slovenije bo objavljen na spletni strani: <http://www.sicris.si/> za posamezen program, ki je predmet poročanja. [Nazaj](#)

<sup>9</sup> Največ 4.000 znakov vključno s presledki (približno 2/3 strani, velikost pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>10</sup> Največ 4.000 znakov vključno s presledki (približno 2/3 strani, velikost pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>11</sup> Upoštevajo se le tiste diplome, magisteriji znanosti in doktorati znanosti (zaključene/i v obdobju 1.1.2009–31.12.2014), pri katerih so kot mentorji sodelovali člani programske skupine. [Nazaj](#)

<sup>12</sup> Vpišite število opravljenih diplom v času izvajanja raziskovalnega programa glede na vrsto usposabljanja. [Nazaj](#)

<sup>13</sup> Vpišite šifro raziskovalca in/ali ime in priimek osebe, ki je v času izvajanja raziskovalnega programa pridobila naziv magister znanosti in/ali doktor znanosti ter označite doseženo izobrazbo. V primeru, da se je oseba usposabljala po programu Mladi raziskovalci, označite "MR". [Nazaj](#)

<sup>14</sup> Za mlade raziskovalce, ki ste jih navedli v tabeli 11.2. točke (usposabljanje so uspešno zaključili v obdobju od 1.1.2009 do 31.12.2014), izberite oz. označite, kje so se zaposlili po zaključenem usposabljanju. [Nazaj](#)

<sup>15</sup> Navedite naslove projektov in ime člana programske skupine, ki je bil vodja/koordinator navedenega projekta. Največ 6.000 znakov vključno s presledki (približno ena stran, velikosti pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>16</sup> Navedite naslove projektov, ki ne sodijo v okvir financiranja ARRS (npr: industrijski projekti, projekti za druge naročnike, državno upravo, občine idr.) in ime člana programske skupine, ki je bil vodja/koordinator navedenega projekta. Največ 6.000 znakov vključno s presledki (približno ena stran, velikosti pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>17</sup> Opišite možnosti za uporabo rezultatov v praksi. Opišite izdelke oziroma tehnologijo in potencialne trge oziroma tržne niše, v katere sodijo. Ocenite dodano vrednost izdelkov, katerih osnova je znanje, razvito v okviru programa oziroma dodano vrednost na zaposlenega, če jo je mogoče oceniti (npr. v primerih, ko je rezultat izboljšava obstoječih tehnologij oziroma izdelkov). Največ 3.000 znakov vključno s presledki (približno pol strani, velikosti pisave 11). [Nazaj](#)

<sup>18</sup> Največ 1.000 znakov vključno s presledki (približno 1/6 strani, velikost pisave 11) [Nazaj](#)

<sup>19</sup> Navedite en izjemni znanstveni dosežek in/ali en izjemni družbeno-ekonomski dosežek raziskovalnega programa v letu 2014 (največ 1000 znakov, vključno s presledki, velikost pisave 11). Za dosežek pripravite diapozitiv, ki vsebuje sliko ali drugo slikovno gradivo v zvezi z izjemnim dosežkom (velikost pisave najmanj 16, približno pol strani) in opis izjemnega dosežka (velikost pisave 12, približno pol strani). Diapozitiv/-a priložite kot priponko/-i k temu poročilu. Vzorec diapozitiva je objavljen na spletni strani ARRS <http://www.arrs.gov.si/sl/gradivo/>, predstavitev dosežkov za pretekla leta pa so objavljena na spletni strani <http://www.arrs.gov.si/sl/analize/dosez/>. [Nazaj](#)

Obrazec: ARRS-RPROG-ZP/2015 v1.00b

C2-0B-7E-06-7F-94-CD-2A-83-9D-1E-2F-11-86-BF-D6-6A-CE-88-7F