

**ZACHODNIOPOMORSKI
UNIwersYTET TECHNOLOGICZNY
W SZCZECINIE**

**INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ NIEORGANICZNEJ
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA**



**Badania kinetyki procesu otrzymywania
nanokrystalicznych związków żelaza
 Fe_xO , Fe_xN**

mgr inż. Rafał Pelka

**Praca doktorska wykonana pod kierunkiem:
prof. dr. hab. inż. Waleriana Arabczyka**

Szczecin, 2009

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować:

Panu prof. dr. hab. inż. Walerianowi Arabczykowi za wieloletnią opiekę naukową, nieocenioną pomoc oraz owocne dyskusje podczas prowadzenia prac.

Pani dr. hab. inż. Agnieszce Pattek-Janczyk z Uniwersytetu Jagiellońskiego za wykonanie badań techniką Mössbauera.

oraz wszystkim pozostałym życzliwym osobom, które w jakikolwiek sposób przyczyniły się do powstania tej pracy.

SPIS TREŚCI

<i>SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRACY.....</i>	<i>5</i>
--	----------

STUDIA LITERATUROWE

1. WSTĘP.....	11
2. PROCES AZOTOWANIA ŻELAZA AMONIAKIEM.....	13
3. REAKCJA KATALITYCZNEGO ROZKŁADU AMONIAKU.....	17
4. PROCES UTLENIANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA.....	22
5. REAKCJE CHEMICZNE W UKŁADZIE CIAŁO STAŁE-GAZ.....	24
5.1. Modele reakcji pomiędzy ciałem stałym a płynami.....	26
5.1.1. Model kurczącego się rdzenia (ang. Shrinking Core Model – SCM).....	26
5.1.2. Model kurczącego się ziarna (ang. Shrinking Particle Model – SPM).....	31
5.1.3. Model homogeniczny (ang. Homogeneous Model – HM).....	33
5.1.4. Model epitaksjalnego wzrostu (ang. Epitaxial Growth Model – EGM).....	34
5.1.5. Model pękającego rdzenia (ang. Crackling Core Model – CCM).....	34
5.1.6. Model ziarnowy (ang. Grain Model – GM).....	34
5.1.7. Model reakcji w obszarze adsorpcyjnym (ang. Adsorption Range Model – ARM).....	36
5.2. Metoda wyznaczania rozkładu wielkości krystalitów – na podstawie ARM.....	39
5.3. Metoda wyodrębniania z substancji nanokrystalicznych frakcji o pożądanym rozmiarach krystalitów.....	40
6. ŻELAZOWY KATALIZATOR SYNTEZY AMONIAKU.....	42
7. CEL PRACY.....	45

PRACA WŁASNA

8. EKSPERYMENT.....	47
8.1. Nanokrystaliczne żelazo.....	47
8.2. Metody badawcze.....	47
8.2.1. Termogravimetria (TG).....	47
8.2.1.1. Instalacja badawcza.....	48
8.2.1.2. Opis eksperymentów.....	49

8.2.2.	Spektroskopia Mössbauera (MS).....	51
8.2.3.	Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM).....	52
8.2.4.	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	52
8.2.5.	Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES)...	53
8.2.6.	Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD).....	54
8.2.7.	Pomiar powierzchni właściwej metodą desorpcji cieplnej gazów.....	56
8.2.8.	Określenie ilości żelaza metodą manganometryczną.....	57
9.	WYNIKI BADAŃ.....	58
9.1.	Charakterystyka badanych próbek.....	58
9.2.	Rodzaj przepływu strumienia fazy gazowej w reaktorze.....	58
9.3.	Kinetyka procesu azotowania promowanego nanokrystalicznego żelaza.....	60
9.4.	Wpływ efektów dyfuzyjnych na szybkość prowadzonych reakcji chemicznych.....	63
10.	OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA.....	65
10.1.	Reakcja azotowania.....	65
10.2.	Reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku.....	83
10.2.1.	Rozkład amoniaku na fazie α -Fe(N).....	83
10.2.2.	Rozkład amoniaku na mieszaninie faz α -Fe(N)- γ' -Fe ₄ N.....	88
10.3.	Reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku i azotowania jako reakcje równoległe.....	95
10.4.	Badanie procesu utleniania nanokrystalicznego żelaza tlenem.....	108
10.4.1.	Badania termogravimetryczne (TG).....	108
10.4.2.	Badania metodą XRD.....	111
10.4.3.	Badania metodą spektroskopii Mössbauera (MS).....	111
10.4.4.	Porównanie wyników badań uzyskanych metodą TG, XRD i MS.....	116
10.4.5.	Dyskusja wyników dotyczących utleniania nanokrystalicznego żelaza promowanego tlenkami glinu, potasu i wapnia.....	116
11.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	118
12.	LITERATURA.....	121
13.	LISTA PUBLIKACJI.....	131
	ANEKS A.....	I
	ANEKS B.....	VIII

SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRACY

C	– stężenie [mol/m^3];
d	– średnica rdzenia ziaren, krystalitów [m], [nm];
D	– średnica zewnętrzna ziaren, krystalitów [m], [nm];
E_{ap}	– pozorna energia aktywacji;
f	– współczynnik f (ang. recoilless fraction f, f-factor) wykorzystywany w analizie widm Mössbauerowskich;
f(X)	– funkcja stężeniowa;
F	– molowe natężenie przepływu [mol/s];
ΔG	– entalpia swobodna segregacji;
ΔH	– entalpia reakcji;
GSD	– rozkład wielkości ziaren/krystalitów (ang. Grain Size Distribution);
GMD	– rozkład mas ziaren/krystalitów (ang. Grain Mass Distribution);
IS	– przesunięcie izomeryczne (ang. isomer shift) [mm/s];
k	– stała Boltzmanna;
k	– stała szybkości reakcji chemicznej odniesiona do jednostki objętości ciała stałego (wówczas jej wymiar jest [$\text{kmol}^{(1-n)}/((\text{m}^3)^{-n} \text{m}^3 \text{s})$]) lub do jednostki powierzchni ciała stałego (wymiar [$\text{kmol}^{(1-n)}/((\text{m}^3)^{-n} \text{m}^2 \text{s})$]);
k_0	– współczynnik przedeksponencjalny (w równaniu opisującym szybkość reakcji chemicznej);
K	– stała równowagi reakcji chemicznej;
K_{ap}	– stała równowagi reakcji syntezy amoniaku wyrażona za pomocą aktywności;

K_p	– ciśnieniowa stała równowagi reakcji syntezy amoniaku;
m	– masa cząsteczki uderzającej o powierzchnię fazy stałej;
m_N	– stopień zaazotowania [g N/g Fe];
N	– liczba Avogadro;
p	– prężność substancji w mieszaninie gazowej [bar], [Pa];
P	– potencjał azotujący ($P = p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2}$) [$Pa^{-1/2}$];
P_{0Fe}	– minimalny potencjał azotujący powstawania fazy γ' [$Pa^{-1/2}$];
P_{0FeN}	– minimalny potencjał azotujący powstawania fazy ϵ [$Pa^{-1/2}$];
Q	– prawdopodobieństwo wystąpienia danej frakcji krystalitów;
QS	– rozszczepienie kwadrupolowe (ang. quadrupole splitting) [mm/s];
r	– szybkość reakcji chemicznej [mol/s], [g/(g s)];
R	– stała gazowa [J/(mol K)];
Re	– liczba Reynoldsa;
s_0	– współczynnik przylegania (dla $\theta = 0$);
S	– pole powierzchni;
Sc	– liczba Schmidta;
Sh	– liczba Sherwooda;
t	– czas [s];
t'	– czas znormalizowany;
T	– temperatura;
U	– całkowita liczba moli w układzie;

V	– objętość;
w	– prędkość przepływu płynu;
x	– liczba moli [mol];
X	– stężenie [mol/mol];
z	– liczba zderzeń cząsteczek gazu z powierzchnią fazy stałej;

Litery greckie i łacińskie:

α	– stopień przemiany;
ϵ	– porowatość ziarna;
η	– liczba miejsc adsorpcyjnych zajętych przez jedną zaadsorbowaną cząsteczkę;
λ	– długość fali promieniowania rentgenowskiego;
ν	– współczynnik stechiometryczny;
θ	– stopień pokrycia powierzchni ciała stałego;
Θ_D	– temperatury Debye’a [K];
ρ	– gęstość [g/cm ³];
σ	– odchylenie standardowe;

Indeksy dolne:

0	– stan początkowy, warunki standardowe, wartość minimalna;
a	– reakcja azotowania;
A	– ciekły lub gazowy substrat;
akt	– aktywny;

AS	– substancja rozpuszczona w fazie stałej;
(α -Fe)	– substancja rozpuszczona w α -żelazie;
ads	– proces adsorpcji;
(ads)	– substancja zaadsorbowana;
des	– proces desorpcji;
Fe	– żelazo;
Fe ₃ O ₄	– magnetyt;
FexNy	– azotek żelaza;
FexOy	– tlenek żelaza;
(gaz)	– substancja w fazie gazowej;
H ₂	– wodór;
i	– wlot do reaktora, strumień zasilający;
(KR)	– wartości krytyczne;
m	– wartość średnia;
max	– wartość maksymalna;
n	– n-ty element;
N ₂	– azot;
NH ₃	– amoniak;
O ₂	– tlen;
P	– produkt (faza stała);
r	– reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku;

s – reakcja katalitycznej syntezy amoniaku;

S – substrat (faza stała);

sul – siarka;

T – temperatura;

u – reakcja utleniania;

ϵ – azotkowa faza ϵ ;

γ – azotkowa faza γ' ;

Indeksy górne:

a – reakcja azotowania;

a+r – dotyczą całego procesu azotowania (reakcja azotowania + katalityczny rozkład amoniaku);

c – wartości obliczone dla układu z idealnym mieszaniem bez reakcji chemicznej;

m, n – rząd reakcji;

r – reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku;

T – temperatura;

STUDIA LITERATUROWE

1. WSTĘP

Azotki metali, w szczególności żelaza, znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach współczesnego przemysłu ze względu na swoje właściwości. Azot wprowadzony do warstwy powierzchniowej stalowych elementów maszyn wiąże się z żelazem oraz dodatkami stopowymi, tworząc warstwę azotków. Utworzona warstwa zapewnia zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, twardości oraz odporności na ścieranie i korozję azotowanych elementów [Ull02, Gon83, Lak76, Koi92]. Ze względu na właściwości magnetyczne, azotki żelaza są stosowane jako głowice magnetyczne w urządzeniach służących do magnetycznego zapisu danych [Suz84, Woh85] oraz jako nośniki danych [Woh85, Xia94]. Szczególnym zainteresowaniem w tym względzie cieszą się nanokrystaliczne azotki żelaza [Ber01]. Cienkie filmy azotkowe wykorzystuje się do budowy przyrządów pracujących w obszarach wysokich i średnich częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego [Shi94, Nao93]. Azotki żelaza katalizują także wiele reakcji chemicznych [And83].

Mechanizm tworzenia azotków ciągle nie jest jednoznacznie określony, mimo opracowania wielu metod praktycznego stosowania azotowania w celu uszlachetnienia powierzchni stalowych. Stosowane procesy azotowania metali były dotychczas badane głównie w sposób empiryczny, bez poznania podstaw obserwowanych zjawisk. Poszukiwane były przede wszystkim optymalne warunki procesu, przy których warstwy azotkowe charakteryzują się żądanymi właściwościami.

Prowadzenie procesu utleniania metali w sposób kontrolowany jest ważne w niektórych dziedzinach przemysłu. Pasywowanie zredukowanej formy katalizatora żelazowego syntezy amoniaku jest przykładem reakcji metalu z tlenem. W instalacjach przemysłowych mogą być stosowane różne odmiany sposobu pasywacji [Bur53] opartego na metodzie zaproponowanej przez Temkina i Pyzheva [Tem45]. Podczas poszukiwań nowych metod pasywacji katalizatora żelazowego podjęto próby wyjaśnienia mechanizmu tego procesu. Wyniki badań wykazały, że przyrosty masy w funkcji temperatury tworzą tzw. krzywą dzwonową [Kry82, Kry86a, Kry86b, Kry88, Kry89]. Nie wyjaśniono obserwowanego zachowania katalizatora w obecności tlenu. Wpływ promotorów na proces pasywacji również nie został wyjaśniony. Podjęto próby przeprowadzenia pasywacji wysokotemperaturowej [Lub05]. Nie wyjaśniono przyczyn powstawania struktury warstewki stabilnej w wysokiej temperaturze, lecz stwierdzono, że uzyskane warstwy tlenkowe nie powodują pasywacji katalizatora żelazowego.

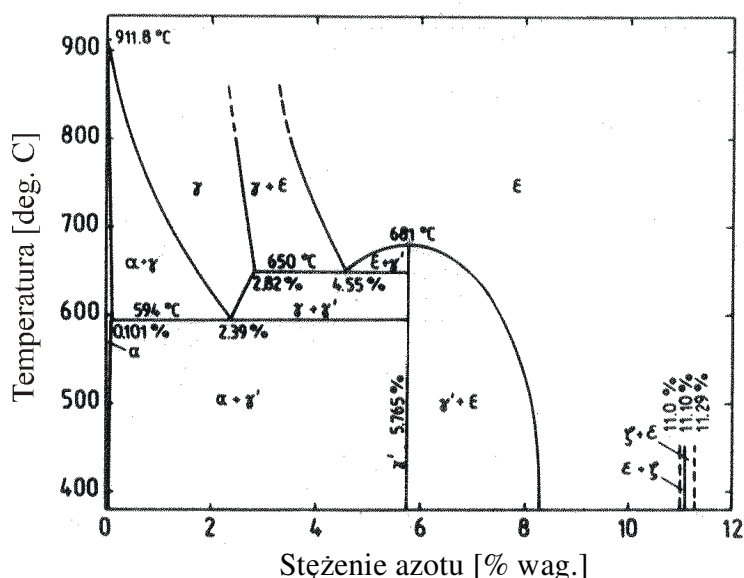
Niepełna wiedza na temat istoty realizowanych procesów w układzie gaz-metal utrudnia otrzymywanie niektórych specyficznych związków azotu z metalami w żądanych ilościach albo o odpowiednio wysokiej czystości. Dlatego poznanie mechanizmu zjawisk zachodzących podczas procesu azotowania żelaza może pomóc opracować technologie otrzymywania nowych materiałów zawierających azotki metali, które do tej pory były trudne do otrzymania.

Sposób prowadzenia pasywacji katalizatora wpływa na ponowną jego redukcję. Zatem poznanie zjawisk zachodzących podczas procesu pasywacji może być użyteczne ze względów poznawczych jak również przy opracowywaniu metod regeneracji zużytych katalizatorów.

2. PROCES AZOTOWANIA ŻELAZA AMONIAKIEM

W wyniku reakcji pomiędzy żelazem a amoniakiem powstają różne azotki żelaza (γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃N, ζ -Fe₂N). Zawartość azotu w utworzonych azotkach zależy od temperatury i zawartości amoniaku w fazie gazowej (potencjału azotującego, $P = p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}$) [Ara99a, Wró66]. Skład fazowy układu żelazo-azot-wodór jest dobrze znany [Koo96, Kun90, Leh30]. Oddziaływania amoniaku, wodoru i azotu z powierzchnią żelaza badano dokładnie w celu poznania elementarnych etapów katalitycznej syntezy amoniaku [Aik95, Jen91].

Diagram fazowy dla układu żelazo-azot po raz pierwszy został przedstawiony przez Jacka [Jack50, Jack52] (rys. 2.1).

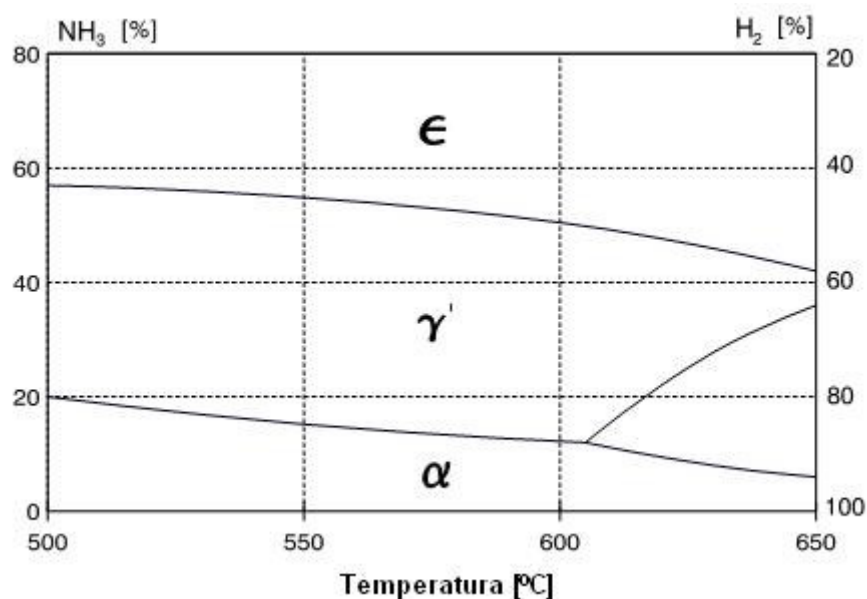


Rysunek 2.1 Wykres fazowy układu żelazo-azot [Kun90].

Badania nad równowagą termodynamiczną w układzie żelazo-azot-wodór jako jeden z pierwszych prowadził Lehrer. Na podstawie uzyskanych wyników określił granice występowania poszczególnych faz azotków żelaza w zależności od temperatury i składu gazowych mieszanin amoniakalno wodorowych – tzw. diagram Lehrera [Leh30] (rys. 2.2).

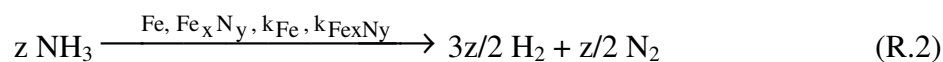
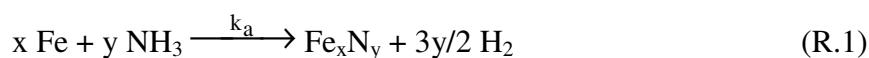
Zarówno w procesie azotowania żelaza jak i syntezy amoniaku, oprócz, odpowiednio, reakcji azotowania żelaza lub syntezy amoniaku, zachodzi także reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku na powierzchni fazy stałej [Aik95, Jen91].

Proces azotowania nanokrystalicznego żelaza można zatem traktować jako przykład układu reakcji równoległych, w którym oprócz reakcji azotowania żelaza zachodzi także m.in. reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku. Podczas reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza amoniakiem powstają azotki jako produkty stałe oraz produkt gazowy (wodór). W tym samym czasie zachodzi katalityczny rozkład amoniaku, w wyniku



Rysunek 2.2 Wykres Lehrera [Leh30].

którego powstają produkty gazowe (azot i wodór). Nanokrystaliczne żelazo i azotki żelaza są katalizatorami tej reakcji. Wspomniane wyżej reakcje równoległe można zapisać zgodnie ze schematem:



Równania opisujące szybkości reakcji mogą mieć wówczas następujące formy:

$$-\frac{dX_{\text{NH}_3}}{dt} = k_a(T)f(X_{\text{NH}_3})f(X_{\text{Fe}}) + k_{r\text{Fe}}(T)f(X_{\text{NH}_3}) + k_{r\text{Fe}_x\text{N}_y}(T)f(X_{\text{NH}_3}) \quad (2.1)$$

$$\frac{dX_{\text{Fe}_x\text{N}_y}}{dt} = k_a(T)f(X_{\text{NH}_3})f(X_{\text{Fe}}) \quad (2.2)$$

$$\frac{dX_{\text{H}_2}}{dt} = k_a(T)f(X_{\text{NH}_3})f(X_{\text{Fe}}) + k_{r\text{Fe}}(T)f(X_{\text{NH}_3}) + k_{r\text{Fe}_x\text{N}_y}(T)f(X_{\text{NH}_3}) \quad (2.3)$$

$$\frac{dX_{\text{N}_2}}{dt} = k_{r\text{Fe}}(T)f(X_{\text{NH}_3}) + k_{r\text{Fe}_x\text{N}_y}(T)f(X_{\text{NH}_3}) \quad (2.4)$$

Proces chemiczny, w wyniku którego następuje dysocjatywna adsorpcja amoniaku i wnikanie chemisorbowanego atomowego azotu do przestrzeni międzywęzłowych siatki krystalograficznej żelaza, jest sekwencją następujących reakcji:



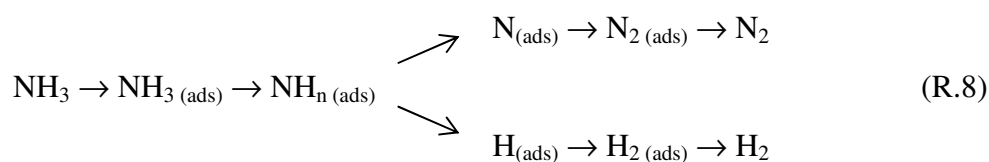
Badano proces azotowania i katalitycznego rozkładu amoniaku w obecności litego żelaza [Ino75], katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku [LoEm41] oraz cienkich warstw żelaza [Log58]. Podczas badań procesu azotowania cienkich folii żelaznych Grabke [Gra68, Gra73] zaobserwował, że powierzchniowa reakcja chemiczna jest etapem limitującym szybkość jedynie w początkowej fazie procesu.

W przypadku azotowania nanokrystalicznego żelaza wpływ dyfuzji substancji przez warstewkę produktu na szybkość procesu można zaniedbać [Gra68, Wró66] ze względu na małe rozmiary cząstek i przez to krótkie (w porównaniu do materiałów litych) drogi transportu masy. Wówczas etapem limitującym szybkość podczas całego procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza jest dysocjatywna adsorpcja amoniaku na powierzchni fazy stałej. Wewnątrz nanokrystalitów żelaza nie ma gradientu stężeń azotu.

Przemiana fazowa α -żelaza do azotków Fe_xN_y zachodzi zgodnie z modelem reakcji w obszarze adsorpcyjnym [Ara03b] (rozdział 5.1.7.), jeśli szybkość procesu jest limitowana szybkością powierzchniowej reakcji rozkładu amoniaku. Transport masy pomiędzy krystalitami można zaniedbać. Wówczas krystality reagują z utworzeniem produktu w kolejności wg swoich wielkości od najmniejszych do największych.

Model reakcji w obszarze adsorpcyjnym [Ara03b] może być użyty do interpretacji wyników badań dotyczących tego typu reakcji. Do tej pory stosowany model ujmował jedynie reakcję w fazie stałej bez uwzględnienia reakcji powierzchniowej [Wró66].

Po ustaleniu się stanu równowagi pomiędzy gazem a ciałem stałym (gdy osiągnięty jest stan stacjonarny ze względu na reakcję powierzchniową) można mierzyć jedynie szybkość katalitycznego rozkładu amoniaku na żelazie nasyconym azotem i/lub azotkach żelaza [Ara99b]:



Reakcję katalitycznego rozkładu amoniaku na nanokrystalicznym żelazie i azotkach zaobserwowano eksperymentalnie w temperaturach wyższych od 400 °C [Ertl91]. Rozkład amoniaku występuje również w początkowym etapie procesu azotowania litego żelaza w atmosferze amoniaku [Cah83, VDI90], mimo że tworzenie azotków jest faworyzowane pod względem termodynamicznym. Przebieg katalitycznego rozkładu amoniaku na żelazie zależy od wielu czynników takich jak np. skład chemiczny fazy gazowej lub powierzchni, na której przebiega reakcja. Badano wpływ obecności wody [Ara05a] pochodzącej z fazy gazowej lub siarki [Ara06a, Ara07] oraz potasu [Ara05c] na powierzchni żelaza na szybkość rozkładu amoniaku na żelazie. Stwierdzono również, że siarka silnie wiąże się z metalami (adsorpcja) [Ben79] i utrudnia albo nawet uniemożliwia dalszą adsorpcję substancji z fazy gazowej [Bar82]. Z tego względu siarka zaadsorbowana na powierzchni metali generalnie powoduje zmniejszenie się aktywności katalizatorów wielu reakcji. Ilość siarki, która powoduje całkowitą dezaktywację katalizatora zależy od jego składu. Katalizator promowany jedynie tlenkiem glinu traci całkowicie aktywność przy pokryciu powierzchni siarką wynoszącym ok. 3%. Katalizator zawierający tlenek glinu i potasu zachował 20% aktywności przy pokryciu powierzchni siarką większym niż 30% [Kra63]. Wykazano, że katalizatory zawierające tlenek potasu odznaczały się większą odpornością na zatrucie siarką [Bul58, Zub74]. Przypisywano to tworzeniu się K_2S lub KHS . Tworzenie się FeS obserwowano przy stężeniu siarki w zakresie 0,4-0,5 mg/m² powierzchni żelaza [Bri68]. Niekorzystny wpływ siarki na aktywność katalizatorów zwykle wiązany jest z blokowaniem miejsc aktywnych [Bar82, Gra00, Gra02].

Stężenia reagentów obecnych w fazie gazowej zmieniają się w wyniku prowadzonych ww. reakcji chemicznych. Dlatego w celu przeprowadzenia analizy kinetyki badanego układu, oprócz określenia zmian masy ciała stałego, konieczne jest również oszacowanie składu reagujących gazów. Taka analiza może być przeprowadzona przy użyciu różniczkowego reaktora z pomiarem termogravimetrycznym (TG) połączonym z ciągłym pomiarem składu fazy gazowej. Przez zastosowanie odpowiednich warunków eksperymentalnych (brak gradientu temperatury w złożu ciała stałego, mieszanie reagentów w strumieniu gazu, brak gradientu stężeń na granicy między fazami jak również w objętości fazy stałej [Bar97, Per99], aby proces był prowadzony w kinetycznym obszarze reakcji) można bezpośrednio z wyników pomiarowych określać wartości szybkości reakcji.

3. REAKCJA KATALITYCZNEGO ROZKŁADU AMONIAKU

Winter [Win31] prowadził pionierskie badania rozkładu amoniaku na żelaznej folii przy nadmiarze wodoru w temperaturach od 500 °C do 700 °C. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponował równanie kinetyczne:

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k_r \frac{p_{\text{NH}_3}^{0,9}}{p_{\text{H}_2}^{1,5}} \quad (3.1)$$

Temkin i Pyzhev [TemPyz35, TemPyz39, Tem40] uwzględnili w swoich rozważaniach zarówno szybkość syntezy jak i rozkładu amoniaku:

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k_s p_{\text{N}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_r \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^\beta \quad (3.2)$$

gdzie α i β są stałymi wyznaczonymi eksperymentalnie (ich suma równa się jedności; najczęściej przyjmuje się wartość $\alpha = 0,5$).

Powyższe równanie zostało wyprowadzone przy wykorzystaniu równowagowej izotermi adsorpcji azotu Frumkina i Slygina, zakładając, że [Nie68]:

- etapem decydującym o szybkości reakcji jest dysocjatywna chemisorpcja azotu,
- powierzchnia katalizatora pokryta jest wyłącznie chemisorbowanym azotem,
- ciepło adsorpcji linowo zależy od stopnia pokrycia powierzchni,
- proces przebiega w obszarze średnich stopni pokrycia powierzchni (miejsca najsłabiej adsorbujące są wolne, a najsilniej adsorbujące – zajęte).

Założenia te są uproszczeniami przyjętymi w celu łatwiejszego opracowania modelu. Stwierdzono, że równanie (3.2) dobrze aproksymuje wyniki doświadczeń prowadzonych w obszarze kinetycznym i dyfuzyjnym reakcji, a zatem może być z powodzeniem wykorzystywane w pracach związanych z syntezą amoniaku.

Na podstawie wyników Wintera i równania (3.2) Temkin i Pyzhev obliczyli energię aktywacji rozkładu amoniaku wynoszącą 405 kJ/mol [TemPyz39]. Przy wykorzystaniu własnych danych eksperymentalnych obliczyli pozorną energię aktywacji tej reakcji równą

215 kJ/mol [Tem40]. Dla wyników otrzymanych przez Chrismana [Chr36] pozorna energia aktywacji wyniosła 165 kJ/mol.

Równanie opisujące szybkość katalitycznego rozkładu amoniaku zaproponowane przez Love'a i Emmetta [LoEm41] ma postać podobną do równania Wintera:

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k_r \frac{p_{\text{NH}_3}^{0,6}}{p_{\text{H}_2}^{0,85}} \quad (3.3)$$

Jednak okazało się ono poprawne tylko dla katalizatora podwójnie promowanego. Wyznaczona energia aktywacji wyniosła 190 ± 8 kJ/mol.

Proces rozkładu amoniaku na trójpromowanym katalizatorze badali Takezawa i Toyoshima [TaTo66a, TaTo66b]. Potwierdzili oni poprawność równania Temkina-Pyzheva. Takezawa opisał szybkość katalitycznego rozkładu amoniaku w zakresie temperatur 420-480 °C za pomocą równania:

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k_r \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{0,5}} \right)^{0,75} \quad (3.4)$$

Takezawa stwierdził również, że szybkość reakcji rozkładu amoniaku zależy od zawartości potasu w katalizatorze.

Ozaki [Oza60] uwzględnił stopień pokrycia powierzchni żelaza azotem i zaproponował następujące równanie opisujące szybkość rozkładu amoniaku:

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k_s p_{\text{N}_2} (1-\theta)^2 - k_r \theta \quad (3.5)$$

Schwab i Krabetz [Sch56] badali rozkład amoniaku na czystym żelazie przy ciśnieniach 0,013-0,016 bar i w temperaturach 380-500 °C. Zaproponowali następujące równanie opisujące szybkość procesu katalitycznego rozkładu amoniaku:

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k_r \frac{p_{\text{NH}_3}^{0,9 \div 1,0}}{p_{\text{H}_2}^{1,4 \div 1,5}} \quad (3.6)$$

Na podstawie wyników badań prowadzonych przy ciśnieniu 0,01-0,05 bar i w temperaturach 335-470 °C Logan [Log58] zaproponował równanie:

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k_r \frac{p_{\text{NH}_3}^{0,5}}{p_{\text{H}_2}^{0,7}} \quad (3.7)$$

Pozorna energia aktywacji procesu rozkładu amoniaku wyniosła 160 kJ/mol.

Kowalczyk et al. [Kow97] podali następujące równanie opisujące szybkość procesu katalitycznego rozkładu lub syntezy amoniaku:

$$-\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = \pm k_{\text{rek}} \theta^2 \left(K_p \frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} - 1 \right) \quad (3.8)$$

gdzie: k_{rek} – stała szybkości rekombinacji $\text{N}_{(\text{ads})}$ do N_2 ;

K_p – stała równowagi reakcji syntezy amoniaku (ciśnienie atmosferyczne);

(+) – dotyczy syntezy amoniaku;

(-) – dotyczy rozkładu amoniaku.

Wartość ciśnieniowej stałej równowagi reakcji syntezy amoniaku, K_p :

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p} \right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p} \right) \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p} \right)^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} p^2 \quad (3.9)$$

zależy nie tylko od temperatury, ale także od ciśnienia – wzrasta wraz ze zmniejszeniem temperatury, natomiast równowagowe stężenie amoniaku wzrasta ze wzrostem ciśnienia [Kęp84].

Stała równowagi syntezy amoniaku wyrażona za pomocą aktywności, K_{ap} :

$$K_{\text{ap}} = \frac{a_{\text{pNH}_3}^2}{a_{\text{pN}_2} a_{\text{pH}_2}^3} \quad (3.10)$$

gdzie: a_{px} – aktywności ciśnieniowe ($x = \text{NH}_3, \text{N}_2$ lub H_2),

nie zależy od ciśnienia [Kep84].

Obszerne badania sorpcji i desorpcji gazowych reagentów na modelowych powierzchniach monokryształu w warunkach wysokiej próżni, które stanowiły podstawę poznania mechanizmu reakcji syntezy amoniaku, przeprowadzono w zespole Ertla [Boz77a, Boz77b, Ertl80, Ertl81a, Ertl81b, Ertl82, Ertl83a, Ertl83b]. Zaproponowano schemat mechanizmu reakcji syntezy amoniaku przebiegającej na katalizatorze żelazowym [Ertl91]:



gdzie: * – zespół atomów tworzących miejsce aktywne.

Wszystkie etapy za wyjątkiem (R.11) są w równowadze. Etap (R.11) limituje szybkość procesu, co wynika raczej z niekorzystnej wartości współczynnika przedwykładniczego w równaniu na szybkość reakcji niż z wysokiej energii aktywacji. Ertl postulował dwuetapowy przebieg chemisorpcji azotu, (R.10) i (R.11), prowadzącej do dysocjacji cząsteczki i utworzenia silnego wiązania Fe-N.

Podczas adsorpcji substratów na katalizatorze tworzą się wiązania typu atom-powierzchnia. Wydzielona energia nie tylko kompensuje energię dysocjacji zaadsorbowanych cząsteczek azotu i wodoru, lecz powoduje, że etapy te są egzotermiczne (rys. 3.1). Etapy uwodorniania wymagają jednak dostarczenia energii z zewnątrz. W najczęściej spotykanych warunkach prowadzenia procesu syntezy amoniaku (temperatura około 450 °C) nie stanowi to problemu. Może się jednak okazać, że z obniżeniem temperatury prowadzenia reakcji uwodornienie stanie się etapem ograniczającym jej szybkość.

4. PROCES UTLENIANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA

Katalizator żelazowy do syntezy amoniaku jest przykładem substancji zawierającej nanokrystaliczne żelazo z dodatkiem promotorów. Katalizator ten w formie zredukowanej jest silnie piroforyczny. Dlatego, aby w bezpieczny sposób wyjąć z reaktora zużyty katalizator należy uprzednio przeprowadzić jego pasywację. Temkin i Pyzhev [Tem45] zaproponowali metodę polegającą na dodawaniu powietrza (0,5-1,0% obj.) do strumienia azotu przepływającego przez złożę katalizatora. Wykorzystując ten pomysł, opracowano sposób pasywacji katalizatora żelazowego [Bur53]. Obecnie na skalę przemysłową powszechnie stosuje się różne warianty pasywacji metodą Temkina i Pyzheva. Metoda ta jest jednak energo- i czasochłonna oraz wymaga użycia dużych ilości azotu.

Przy poszukiwaniach nowych metod pasywacji katalizatora żelazowego podjęto próby wyjaśnienia mechanizmu tego procesu [Kry76, Kry78, Kry82, Kry86a, Kry86b, Kry88, Kry89, Lub07, Mak82, Tsa80, Vas88]. Przeprowadzono eksperymenty [Kry76] w celu zbadania oddziaływania tlenu, azotu i wodoru z katalizatorem do syntezy amoniaku. Początkowo przypuszczano [Kry76], że warstewka pasywna składa się z zaadsorbowanych cząsteczek tlenu i wody ułożonych w formie pojedynczej warstwy jako wynik reakcji pomiędzy tlenem dodawanym do gazowej mieszaniny pasywacyjnej a wodorem pozostałym w złożu katalizatora po jego redukcji podczas procesu aktywacji. Później stwierdzono [Kry78, Tsa80, Vas88], że struktura powstała w wyniku pasywacji jest wielowarstwowa. Wyniki dalszych badań [Kry82, Kry86a, Kry86b, Kry88, Kry89] sugerowały, że w reakcji pomiędzy zredukowanym katalizatorem żelazowym a tlenem o różnym ciśnieniu cząstkowym w zakresach temperatur od -195 do -85 °C oraz od 450 do 550 °C uzyskuje się poziomy utlenienia charakterystyczne dla procesu pasywacji i utleniany katalizator staje się odporny na działanie czynnika utleniającego. Linia na wykresie przedstawiającym obserwowane maksymalne przyrosty masy w funkcji temperatury ma kształt „krzywej dzwonowej”. Przy temperaturach w zakresie 450-550 °C, im wyższa temperatura, tym obserwowano niższy przyrost masy.

Nie podjęto badań w celu wyjaśnienia tego zjawiska. Nie wyjaśniono także wpływu promotorów na proces pasywacji [Vas88]. Sugerowano, że zawartość promotorów wpływa na piroforyczność katalizatora [Kry82]. Skład katalizatora wpływał na strukturę warstewki pasywnej [Kry76]. Wykluczono jednak tworzenie się klasterów ferrytowych z glinem, wapniem lub potasem [Mak82].

Podjęto próby przeprowadzenia wysokotemperaturowej pasywacji [Lub07]. Stwierdzono jednak, że otrzymane warstewki tlenkowe nie pasywują katalizatora

żelazowego, lecz są stabilne tylko w danej temperaturze. Nie podano przyczyn występowania tego zjawiska i nie zaproponowano struktury warstewki stabilnej w wysokiej temperaturze.

5. REAKCJE CHEMICZNE W UKŁADZIE CIAŁO STAŁE-GAZ

Reakcje chemiczne pomiędzy ciałem stałym a płynami (fazą ciekłą lub gazową) realizowane są w wielu dziedzinach przemysłu. Stosowane są między innymi w metalurgii, przy ograniczaniu emisji zanieczyszczeń gazowych, spalaniu paliw stałych, regeneracji katalizatorów oraz w procesach katalitycznych [Gbor04, Wen68]. Przykładami procesów z wykorzystaniem tego typu reakcji heterogenicznych mogą być: utlenianie siarczków metali do tlenków, redukcja tlenków metali gazami redukującymi, wytwarzanie gazu syntezowego z węgla i pary wodnej, produkcja tiosiarczuanu sodu z siarki i siarczku sodu, a także ekstrakcja metali z rud za pomocą kwasów [Lev99], azotowanie lub nawęglanie metali [Gra68, Gra73]. Procesy te można ująć w następujące grupy układów reakcyjnych [Bur01]:

- a) reagenty stałe $\rightarrow$ płynne i stałe produkty,
- b) reagenty płynne i stałe $\rightarrow$ produkty płynne,
- c) reagenty płynne i stałe $\rightarrow$ produkty stałe,
- d) reagenty płynne i stałe $\rightarrow$ płynne i stałe produkty.

Do grupy (a) można zaliczyć reakcje pirolizy substancji węglowych oraz reakcje termicznego rozkładu organicznych i nieorganicznych związków występujących w fazie stałej (np. produkcja wapna palonego lub karbidu). Grupa (b) zawiera liczne reakcje o dużym znaczeniu przemysłowym, a wśród nich m. in. spalanie i zgazowywanie substancji węglowych o małej zawartości popiołu (np. produkcja gazu syntezowego), utlenianie substancji stałych (np. utlenianie siarki) oraz produkcja substancji płynnych (np. produkcja dwusiarczku węgla z pierwiastków, cyjanku sodu z amidku sodu albo tiosiarczuanu sodu z siarki i siarczynu sodu). Przykładem reakcji z grupy (c) jest otrzymywanie cyjanamidku wapnia z azotu i karbidu. W grupie (d) znajdują się takie reakcje heterogeniczne, w których zarówno substraty jak i produkty występują w obu fazach – prażenie rud siarczkowych (utlenianie siarczków metali do ich tlenków), redukcja tlenków metali.

Proces, w którym przebiega reakcja w układzie ciało stałe-gaz składa się zwykle z kilku etapów cząstkowych [Bur01]:

- a) dyfuzji płynnych reagentów do zewnętrznej powierzchni cząstki przez film, który ją otacza,

- b) dyfuzja tych reagentów w porach cząstki,
- c) zjawiska powierzchniowe: adsorpcja płynnych reagentów, ich reakcja z reagentem stałym i desorpcja płynnych produktów reakcji,
- d) dyfuzja wytworzonych płynnych produktów przez system porów, a następnie przez film wokół cząstki aż do rdzenia płynu.

Podstawową, wewnętrzną szybkość reakcji ilościowo opisać można wieloparametrowymi zależnościami wyprowadzonymi na podstawie teorii Langmuira-Hinshelwooda [Fra55, Hou50, Wal59, Wen68]. Oszacowanie wartości stałych, występujących w równaniach, na podstawie danych doświadczalnych jest jednak trudne do zrealizowania. Z tego powodu do opisu szybkości reakcji pomiędzy ciałem stałym a płynem stosuje się często empiryczne wyrażenia potęgowe, w których rzędy reakcji zmieniają się w granicach 0-2 [Bur01]. Wyrażenia te obowiązują w ściśle określonym zakresie parametrów procesu – skład chemiczny mieszaniny reagującej, temperatura, ciśnienie – przy braku możliwości ekstrapolacji poza ten obszar.

Szybkość reakcji typu $v_A A(\text{płyn}) + S(\text{ciało stałe}) \rightarrow \text{płynne i stałe produkty reakcji}$ można przedstawić jako:

$$r_A = v_A r_S = -v_A k C_S^m C_{AS}^n \quad (5.1)$$

Szybkość reakcji odniesiona do jednostki objętości ciała stałego ma wymiar $[\text{kmol}/(\text{m}^3 \text{s})]$, natomiast odniesiona do jednostki powierzchni ciała stałego, na której zachodzi reakcja, może mieć wymiar $[\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{s})]$.

W odniesieniu do reakcji w układzie ciało stałe-płyn zwykle nie można mówić o odwracalności w rozumieniu czysto termodynamicznym, ponieważ w reakcji odwrótnej nie otrzymuje się produktu o strukturze, jaką posiadał stały substrat przed reakcją. Proponowane [Wen65a, Wen65b, Wen67] są jednak dodatkowe człony równań, które uwzględniają spowolnienie reakcji „do przodu” wynikające ze zbliżaniem się do stanu równowagi.

Matematyczne modelowanie układów ciało stałe-płyn jest stosowane w celu zinterpretowania wyników doświadczalnych i poznania mechanizmu badanych procesów. Modelowanie umożliwia również oszacowanie parametrów niezbędnych przy projektowaniu reaktorów dla układów reakcyjnych ciało stałe-płyn. Rozpatrywane układy

reakcyjne charakteryzują się dużą złożonością, co utrudnia ich dokładny opis ilościowy (modelowanie) [Bur01]. Poważną trudność podczas modelowania stanowi zmienność wymiarów i kształtu cząstek ciała stałego, która jest wynikiem przebiegu procesu. Jeśli w czasie reakcji wytwarzana jest spójna warstwa produktu stałego lub gdy stałe inerty obecne w cząstce występują w znacznym nadmiarze w stosunku do stałego reagenta, wówczas wymiary stałych cząstek pozostają praktycznie niezmienione (reakcje z grupy (d), wytwarzanie cyjanamidku wapnia z azotu i karbidu, regeneracja katalizatorów przez wypalenie osadów koksowych). Jeśli jednak stały reagent ulegnie całkowitej lub prawie całkowitej przemianie w produkty płynne albo produkty stałe wytwarzane są w formie np. płatków, to wymiary cząstek ulegają znacznemu zmniejszeniu (pozostałe grupy reakcji).

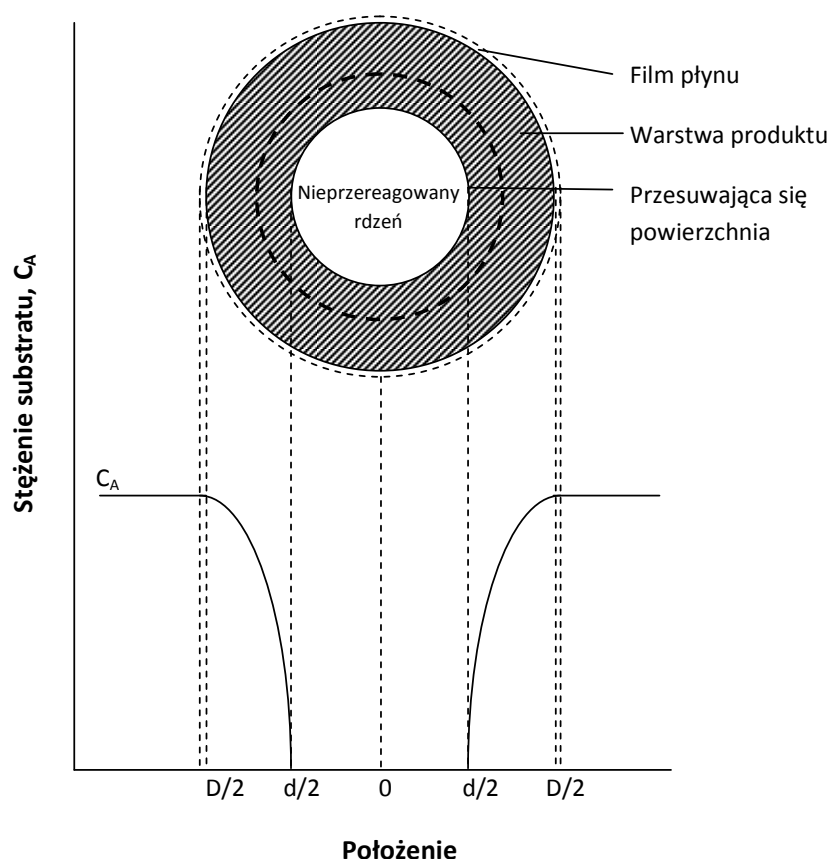
Opracowano kilka modeli dla reakcji w układzie ciało stałe-płyn. Niektóre z nich są przedstawione poniżej. Opisują one jednak badane układy w sposób uproszczony i są czasami ograniczone do ściśle określonych obszarów parametrów oraz specyficznych rodzajów mechanizmów procesów.

5.1. Modele reakcji pomiędzy ciałem stałym a płynami

5.1.1. Model kurczącego się rdzenia (ang. *Shrinking Core Model – SCM*)

Model kurczącego się rdzenia (rys. 5.1) został opracowany dla materiałów nieporowatych i po raz pierwszy zaproponowany przez Yagi i Kunii [Yagi55]. Początkowo ziarna stałego nieporowatego reagenta są otoczone przez film płynu, przez który odbywa się transport masy pomiędzy ciałem stałym a rdzeniem płynu. W trakcie reakcji chemicznej tworzy się warstewka stałego produktu wokół nieprzereagowanego rdzenia ziarna ciała stałego [Set65]. Jeśli szybkość reakcji znacznie przewyższa szybkość transportu reagenta płynnego wewnątrz cząstki ciała stałego, wówczas tworzy się wyraźna powierzchnia reakcji oddzielająca nieprzereagowany rdzeń od produktu reakcji. Zakłada się, że ziarna są kuliste i reagują izotermicznie, a stężenie reagenta w strumieniu płynu jest stałe lub jest on w dużym nadmiarze. Jakkolwiek, Wen [Wen68] oraz Wen i Wang [Wen70] wykonali badania przy założeniu nieizotermiczności cząstki ciała stałego, natomiast Levenspiel [Lev99] zestawiał rozwiązania uzyskane dla cząstek o kształcie płytki lub walca.

Szczegółowy opis SCM podali Szekely i in. [Sze76] oraz Levenspiel [Lev99]. Po przebadaniu różnych układów stwierdzono [Wen68, Ish71], że SCM może być wykorzystany do ilościowego opisu wielu reakcji pomiędzy ciałem stałym i płynami, a prostota tego modelu powoduje, że jest on preferowany nawet w przypadkach, gdy uzyskiwane rozwiązania są jedynie przybliżeniem [Bur01].



Rysunek 5.1 Model kurczącego się rdzenia [Nat75].

Postać równań opisujących szybkość procesu zależy od etapu limitującego szybkość reakcji. Można wyróżnić przypadki, gdy etapem limitującym jest:

- 1) dyfuzja przez film płynu otaczający ziarno ciała stałego

$$X_S = k_m t \quad (5.2)$$

gdzie: X_S – ilość (udział) fazy stałej, która uległa przemianie; $k_m = 3 b k_g C_A / \rho_m (D/2)$; b – liczba moli stałego reagenta, który przereagował w odniesieniu do jednego mola przereagowanego reagenta płynnego; k_g – współczynnik przenikania masy substancji A w filmie płynu [m/s]; ρ_m – molowa gęstość reagenta w fazie stałej [mol/m³];

- 2) dyfuzja przez warstewkę produktu wytworzonego na nieprzereagowanym rdzeniu fazy stałej

$$1 - 3 (1 - X_S)^{2/3} + 2 (1 - X_S) = k_d t \quad (5.3)$$

gdzie: $k_d = 6 b D_e C_A / \rho_m (D/2)^2$; δ_e – zastępczy współczynnik dyfuzji substancji A przez warstwę produktu [m^2/s];

3) chemiczna reakcja powierzchniowa

$$1 - (1 - X_S)^{1/3} = k_r t \quad (5.4)$$

gdzie: $k_r = b k C_A^n / \rho_m (D/2)$, k_r – stała szybkości reakcji chemicznej [$\text{mol}^{(1-n)} m^{(3n-2)} s^{-1}$];
 n – rząd reakcji w odniesieniu do reagenta A.

Wykazano [Bis63, Wen68], że równanie (5.4) nie powinno być stosowane w przypadku układów, w których fazą płynną jest ciecz (np. przy ługowaniu). Zależność ta została wyprowadzona przy założeniu występowania w układzie stanu pseudo-ustalonego (ang. pseudo-steady state approximation – PSSA). Oznacza to, że szybkość przesuwania się powierzchni rozdzielającej nieprzereagowany rdzeń od warstwy produktu jest dużo wolniejsza od szybkości dyfuzji. Stwierdzono, że, przy założeniu obowiązywania PSSA w układzie, stosunek stężenia płynu do molowej gęstości ciała stałego musi być mniejszy niż 10^{-3} [Bis63, Luss68, Wen68]. Ten warunek jest spełniony dla układów ciało stałe-gaz. Jednak dla niektórych układów, w których fazą płynną jest ciecz ten stosunek jest większy.

Lindman i Simonsson [Lin79] wykazali jednak, że założenie występowania PSSA w układzie ciało stałe-ciecz jest uzasadnione również dla dużych wartości stosunku stężenia ciekłego reagenta do molowej gęstości reagenta w fazie stałej (~ 1). Wyniki te uzyskano uwzględniając udział konwekcji przy transporcie masy czego nie brali pod uwagę inni badacze.

Herbst [Her79] wykazał, że dla układów reakcyjnych płyn-ciało stałe o szerokim rozkładzie wielkości ziaren (rozkład Gaudina-Schuhmanna, Tabela 5.1.; parametr rozkładu $m = 0,7$, rozmiar największej cząstki w układzie $D_{\max} = 121 \mu m$) wykres $1 - (1 - X_S)^{1/3} = f(t)$ opracowany dla obszaru, w którym szybkość procesu jest limitowana przez szybkość reakcji chemicznej, nie jest linią prostą. Jednak nie uwzględniono błędów wynikających z występowania szerokiego rozkładu wielkości ziaren. Nie brano też pod uwagę innych obszarów.

Rozkład wielkości ziaren do modelowania procesów przebiegających wg SCM wprowadził Murhammer [Mur86]. Zastosowano dwa hipotetyczne rozkłady wielkości ziaren (prostokątny i trójkątny) przy modelowaniu procesu limitowanego szybkością reakcji

chemicznej. Wykazano, że przy stosunku średnicy największej cząstki do najmniejszej wynoszącym poniżej 5 błąd wynikający z przyjęcia jednej wielkości ziaren równej wartości średniej pomiędzy minimalną a maksymalną wyniósł mniej niż 5%. Leblanc i Fogler [Leb87] wykazali jakościowo, że dla układów o szerokich rozkładach wielkości ziaren stopień przemiany stałego reagenta zależy od wartości odchylenia standardowego rozkładu wielkości ziaren. Badano rozkłady logarytmiczno-normalny i Rosina-Rammlera (Tabela 5.1.) dla układów, w których szybkość procesu limitowana była szybkością reakcji chemicznej lub dyfuzją przez warstwę cieczy. Podobne badania przeprowadzili Lakatos i Blickle [Lak90], lecz z wykorzystaniem rozkładu Gamma. Obie grupy badaczy nie analizowały wpływu rozkładu wielkości ziaren na postać równań dla poszczególnych obszarów reakcji, w przypadku gdy założy się występowanie w układzie ziaren o jednej średnicy. Gbor i Jia [Gbor04] uzupełnili badania modelu kurczącego się rdzenia z rozkładem wielkości ziaren o analizę błędów przez porównanie uzyskanych wyników obliczeń z uwzględnieniem i bez uwzględnienia rozkładu dla trzech w/w obszarów reakcji. Przyjęto dla układu ziaren o jednej średnicy, ulegających rozpuszczaniu wg SCM, że ułamek substancji stałej nieprzereagowanej można opisać jako $1 - X_D = f(D, t)$, gdzie: X_D – ułamek substancji, która przereagowała. Wówczas:

1) dla procesów, w których etapem limitującym ich szybkość jest powierzchniowa reakcja chemiczna, funkcja $f(D, t)$ może mieć następującą postać:

$$f(D, t) = 1 - X_D = \left(1 - \frac{k_m t}{D}\right)^3 \quad (5.5)$$

gdzie: $k_m = k_r D$. Wielkość ta nie zależy od średnicy ziarna, ponieważ stała k_r jest odwrotnie proporcjonalna do D .

Tabela 5.1. Przykładowe rozkłady wielkości cząstek [Her79].

Gaudin-Schuhmann	Rosin-Rammler	Logarytmiczno-normalny
$m \frac{D^{m-1}}{D_{\max}^m}$	$\frac{m}{L^m} D^{m-1} \exp \left[-\left(\frac{D}{L}\right)^m \right]$	$\frac{1}{(2\pi)^{1/2} D Z} \exp \left[-\frac{\log^2 \left(\frac{D}{L}\right)}{2 Z^2} \right]$

m, L, Z – parametry rozkładów.

2) dla procesów limitowanych szybkością dyfuzji przez warstwę produktu wartości $f(D, t)$ można wyliczyć dla każdej średnicy, D , korzystając z równania (5.3) przekształconego do postaci:

$$1 - 3(1 - X_D)^{2/3} + 2(1 - X_D) = \frac{k_{dn} t}{D^2} \quad (5.6)$$

gdzie: $k_{dn} = k_d D^2$. Wielkość ta nie zależy od średnicy ziarna.

3) dla procesów limitowanych szybkością dyfuzji przez warstwę płynu:

$$f(D, t) = 1 - X_D = \left(1 - \frac{k_{mn} t}{D}\right) \quad (5.7)$$

gdzie: $k_{mn} = k_m D$. Jest to wielkość niezależna od średnicy ziarna.

Dla zbiorów cząstek o różnych rozmiarach zawartych w pewnych dyskretnych zakresach wielkości można napisać [Gbor04]:

$$1 - X_{DC} = \sum_D f(D, t) m_D \quad (5.8)$$

gdzie: X_{DC} – ułamek substancji, która przereagowała (suma ze wszystkich średnic); m_D – ułamek masowy cząstek o średnicy D .

Ilość substancji, która nie przereagowała, w przypadku zbioru cząstek scharakteryzowanego ciągłym rozkładem ich wielkości, można opisać jako [Gbor04]:

$$1 - X_{DC} = \int_0^{\infty} (f(D, t)) (p(D)) dD \quad (5.9)$$

$$f(D, t) = 1 - X_D = 0 \text{ dla } 0 < D < D_t \quad (5.9a)$$

$$f(D, t) = 1 - X_D = g(D, t) \text{ dla } D_t < D < D_{\max} \quad (5.9b)$$

gdzie: $p(D)$ – funkcja rozkładu wielkości cząstek odniesiona do masy cząstek; $g(D, t)$ reprezentuje wartości funkcji $f(D, t)$ dane wyrażeniami (5.5)-(5.7) dla trzech obszarów

reakcji; $D_t = k_m t$ (obszar limitowany szybkością reakcji chemicznej), $D_t = (k_{dn} t)^{0.5}$ (obszar limitowany szybkością dyfuzji przez warstwę produktu), $D_t = k_{mn} t$ (obszar limitowany szybkością dyfuzji przez warstwę płynu otaczającego ziarno).

Układy cząstek o różnych wielkościach mogą być scharakteryzowane przy użyciu różnych rozkładów wielkości cząstek (rozkład Gaudina-Schuhmanna, Rosina-Rammlera, logarytmiczno-normalny, Gamma [Her79] lub modyfikacje rozkładu normalnego [Leb87, Pel86]). Gbor i Jia [Gbor04] zastosowali do przeprowadzenia symulacji rozkład Gamma, ponieważ najlepiej opisywał materiał użyty podczas eksperymentów, lecz uzyskane wyniki porównali z wynikami obliczeń dla innych rozkładów wielkości ziaren (rozkład Gaudina-Schuhmanna, Rosina-Rammlera i logarytmiczno normalny). Otrzymano wówczas zależność opisującą stopień przemiany, α , wszystkich ziaren:

$$\alpha = 1 - \int_{D_t}^{D_{\max}} f(D, t) \frac{1}{\beta^z \Gamma(z)} D^{z-1} \exp\left(-\frac{D}{\beta}\right) dD \quad (5.10)$$

gdzie: z – parametr funkcji gamma uwzględniający rozmiar ziarna, β – parametr funkcji gamma uwzględniający rozmiar ziarna [m], $\Gamma(z)$ – funkcja gamma rozkładu wielkości ziaren.

Powyższe równanie może być zastosowane do przypadków, gdy szybkość badanego procesu jest limitowana szybkością chemicznej reakcji powierzchniowej lub dyfuzją przez warstwę płynu.

Inne sposoby badania układu ciało stałe-płyn z uwzględnieniem rozkładu wielkości ziaren przedstawiono w literaturze [Cru95, Dix96, Pap92].

5.1.2. Model kurczącego się ziarna (ang. *Shrinking Particle Model – SPM*)

Model kurczącego się ziarna jest podobny do SCM. Jednak w tym przypadku podczas reakcji pomiędzy płynem a ciałem stałym nie tworzy się produkt stały, a powstający produkt płynny jest usuwany z powierzchni ziarna. W związku z tym nie tworzy się warstewka produktu wokół rdzenia, a zatem średnica ziarna zmniejsza się. W konsekwencji wyeliminowany zostaje opór dyfuzyjny przez warstwę produktu. Jedynymi etapami limitującymi szybkość procesu mogą być szybkość reakcji powierzchniowej lub szybkość wnikania masy przez film płynu otaczającego ziarno [Bur01].

W celu uzyskania ilościowego opisu tego rodzaju procesu zastosować można zależności obowiązujące dla modelu kurczącego się rdzenia przy uwzględnieniu, że zewnętrzny promień cząstki, $(D/2)$, jest równy promieniowi kurczącego się rdzenia, $(d/2)$. Wówczas szybkość zużywania się substratu płynnego w czasie reakcji chemicznej, przyjmując, że stała szybkości reakcji, k , odniesiona jest do jednostki powierzchni ciała stałego, opisuje wyrażenie:

$$-\frac{dx_A}{dt} = \frac{4\pi C_A}{\frac{1}{(d/2)^2 \zeta_A} + \frac{1}{(d/2)^2 v_A k C_{s0}}} \quad (5.11)$$

gdzie: ζ_A – współczynnik wnikania masy substancji A.

Współczynnik wnikania masy, ζ_A , jest funkcją promienia cząstki, $(d/2)$, ponieważ w trakcie reakcji promień ten zmniejsza się.

Równanie (5.11) można przyrównać do wyrażenia opisującego szybkość zużywania się stałego reagenta:

$$\frac{4\pi (d/2)^2 C_A}{\frac{1}{\zeta_A (d/2)} + \frac{1}{v_A k C_{s0}}} = -4\pi (d/2)^2 v_A C_{s0} \frac{d(d/2)}{dt} \quad (5.12)$$

Po uwzględnieniu korelacji ujmującej współczynnik wnikania masy przy opływie płynu wokół pojedynczej cząstki:

$$Sh = \frac{\zeta D}{\delta_A} = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (5.13)$$

gdzie: δ_A – współczynnik dyfuzji,

rozważa się dwa charakterystyczne zakresy zależności ζ od D , zależnie od prędkości przepływu płynu, w , i średnicy cząstki, D . Po scałkowaniu równania (5.12) w granicach od $t = 0$ do t i od promienia początkowego, $(D/2)$, do $(d/2)$ oraz po wprowadzeniu stopnia przemiany reagenta stałego, α_s , uzyskuje się zależność wiążącą czas reakcji ze stopniem przemiany tego reagenta dla pierwszego zakresu (małe wartości D i w) [Bur01]:

$$t = \frac{v_A C_{S0} (D/2)}{C_A} \left\{ \frac{(D/2)}{2 \delta_A} \left[1 - (1 - \alpha_s)^{2/3} \right] + \frac{1}{v_A k C_{S0}} \left[1 - (1 - \alpha_s)^{1/3} \right] \right\} \quad (5.14)$$

oraz dla drugiego zakresu (duże wartości D i w) [Bur01]:

$$t = \frac{2 v_A C_{S0} (D/2)^{3/2}}{3 C_A A} \left\{ \left[1 - (1 - \alpha_s)^{1/2} \right] + \frac{(D/2)}{k C_A} \left[1 - (1 - \alpha_s)^{1/3} \right] \right\} \quad (5.15)$$

5.1.3. Model homogeniczny (ang. *Homogeneous Model – HM*)

Model ten stosuje się do opisu reakcji ciała stałego o homogenicznym rozmieszczeniu porów. Zakłada się, że stężenia substancji A zawartej w płynie, zaadsorbowanej na powierzchni ciała stałego, czyli znajdującej się na granicy faz, a także rozpuszczonej w ciele stałym są sobie równe:

$$C_A \cong C_{A(ads)} \cong C_{AS} \quad (5.16)$$

a bilans masowy stałego reagenta przyjmuje postać:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -k C_A^n f(C_s) \quad (5.17)$$

Przy czym stała szybkości reakcji, k, jest odniesiona do jednostki objętości ciała stałego.

W ziarnie ciała stałego nie występuje gradient stężeń i składnik stały jest zużywany równomiernie w całej objętości ziarna. Etapem limitującym szybkość procesu jest reakcja chemiczna wewnątrz ziarna. Taki przebieg procesu obserwuje się zazwyczaj w niskich temperaturach. Po scałkowaniu równania (5.17) otrzymuje się:

$$t = \frac{1}{k C_A^n} \int_{C_{S0}}^{C_s} \frac{dC_s}{[-f(C_s)]} \quad (5.18)$$

Jest to zależność identyczna z wyrażeniem obowiązującym dla izotermicznego reaktora periodycznego. Zależności określające czas reakcji w reaktorze periodycznym mogą być wykorzystane do rozwiązania równania (5.18), jeśli znana jest funkcja $f(C_S)$ [Bur01].

5.1.4. Model epitaksjalnego wzrostu (ang. *Epitaxial Growth Model – EGM*)

Model ten może być zastosowany, gdy produkt narasta i pokrywa powierzchnię ciała stałego tworząc ciągłą warstwę lub wyspy, w zależności od stopnia w jakim siatki krystaliczne substratu i produktu różnią się od siebie [Str38]. Szybkość reakcji może być w tym przypadku limitowana przez dyfuzję albo reakcję powierzchniową.

5.1.5. Model pękającego rdzenia (ang. *Crackling Core Model – CCM*)

W celu wyjaśnienia sigmoidalnego kształtu krzywych na wykresach stopnia przemiany w funkcji czasu dla niektórych reakcji ciało stałe-gaz, Park i Levenspiel zaproponowali model reakcji, będący rozszerzeniem SCM, nazwany *modelem pękającego rdzenia* [Par75]. Założono, że pierwszym etapem podczas reakcji ciała stałego z fazą gazową jest fizyczna przemiana nieporowatych dużych ziaren z utworzeniem mniejszych i bardziej reaktywnych – nieprzereagowany rdzeń większych ziaren pęka, w wyniku czego powstaje porowata struktura o mniejszych ziarnach. Następnie proces przebiega jak w przypadku SCM. Model ten może być zastosowany do opisu procesów, podczas których przebiegają następujące po sobie reakcje. Przykładem może być proces redukcji hematytu przez magnetyt i wustyt do żelaza [Lev89, Par75].

5.1.6. Model ziarnowy (ang. *Grain Model – GM*)

Zmiany wewnętrznej struktury porowatej w cząstce ciała stałego mają wpływ na zmianę parametrów decydujących o transporcie wewnątrz cząstki. Konieczność uwzględnienia zmian struktury wewnętrznej w miarę postępu reakcji stanowi poważną trudność w ilościowym opisie procesu reakcyjnego. W związku z tym próbowano opracować model struktury porowatej cząstki, w którym zmiany wynikające z przebiegu procesu symulowane byłyby w sposób bezpośredni.

Sohn i Szekely [Sohn72] jako jedni z pierwszych [Bur01] zaproponowali tzw. *model ziarnowy*. Opisuje on układ reakcyjny składający się ze zbioru gęstych, ułożonych razem, indywidualnych, mikroskopijnych ziaren zawierających stały reagent. Struktura porowata cząstki, czyli układ porów, w których transportowany jest płynny reagent, tworzona jest

poprzez odpowiednie ułożenie tych ziaren. Płynny reagent A dyfunduje porami do wnętrza cząstki i reaguje ze stałym reagentem S. Od tego momentu modelowanie tych reakcji może być przeprowadzone z wykorzystaniem innych modeli (np. modelu homogenicznego lub kurczącego się rdzenia), ponieważ każde ziarno traktowane jest jako oddzielna cząstka ciała stałego. Zmiany wielkości ziaren w czasie reakcji powodują zmiany porowatości cząstek, a zatem zmianie ulega współczynnik dyfuzji reagenta A w cząstce. Wobec powyższego, układ taki jest opisywany przez dwa układy równań różniczkowych bilansów masowych, z czego pierwszy dotyczy cząstki jako całości, natomiast drugi każdego ziarna występującego w cząstce. Transport składnika płynnego w cząstce opisuje układ równań:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon C_{Ai}) = \frac{1}{i^2} \frac{\partial}{\partial i} \left(\delta_{Aef} i^2 \frac{\partial C_{Ai}}{\partial i} \right) - \delta_{zr} \frac{\partial C_{Azr}}{\partial j} \bigg|_J a_{zr} (1 - \epsilon) \quad (5.19)$$

z warunkami brzegowymi dla

$$i = I \quad \delta_{Aef} \frac{\partial C_{Ai}}{\partial i} = \zeta_A (C_A - C_{A(ads)}) \quad (5.20)$$

$$i = 0 \quad \frac{\partial C_{Ai}}{\partial i} = 0 \quad (5.21)$$

gdzie: i – promień cząstki ciała stałego (zmienia się w granicach od 0 do I); C_{Ai} – stężenie składnika płynnego w dowolnym punkcie o współrzędnej i wewnątrz cząstki; j – współrzędna kulistego ziarna (zmienia się od 0 do J), C_{Azr} – stężenie płynnego składnika w ziarnie, a_{zr} – zewnętrzna powierzchnia ziaren odniesiona do ich objętości, δ_{zr} – efektywny współczynnik dyfuzji w ziarnie, δ_{Aef} – efektywny współczynnik dyfuzji płynnego reagenta.

Ostatni człon po prawej stronie równania (5.19) opisuje gęstość strumienia płynnego reagenta A wnikającego do ziarna.

Proces zachodzący już w samym ziarnie można opisać równaniami bilansowymi wyprowadzonymi przy wykorzystaniu założeń zastosowanych we wspomnianych wyżej modelach reakcji w układzie ciało stałe-gaz. Przykładowo, Sohn i Szekely [Sohn74] oraz Garza i Dudukovic [Gar82] proces ten opisali za pomocą modelu kurczącego się rdzenia.

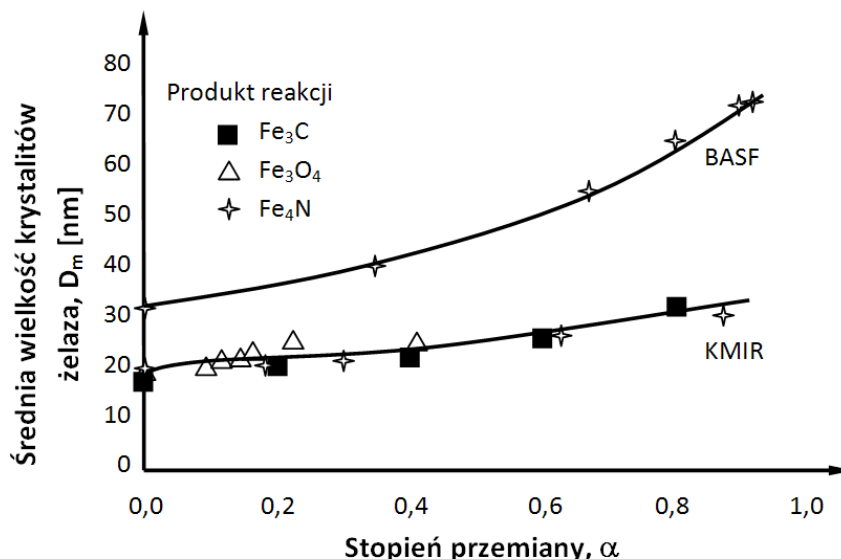
Rozwiązania układów różniczkowych równań bilansowych uzyskać można jedynie przy wykorzystaniu metod numerycznych.

Weryfikację doświadczalną tego modelu przeprowadzili m. in. Pigford i Sliger [Pig73] badając reakcję dwutlenku siarki z CaCO_3 .

5.1.7. Model reakcji w obszarze adsorpcyjnym (ang. *Adsorption Range Model – ARM*)

Opisane powyżej modele reakcji pomiędzy ciałem stałym a płynami zostały opracowane dla materiałów litych albo grubokrystalicznych. Materiały nanokrystaliczne charakteryzują się specyficznymi właściwościami, które są całkowicie różne od tych, jakie posiadają ich grubokrystaliczne lub lite odpowiedniki. Dlatego przy rozważaniach dotyczących substancji nanokrystalicznych należy zastosować model uwzględniający specyficzne właściwości badanego układu.

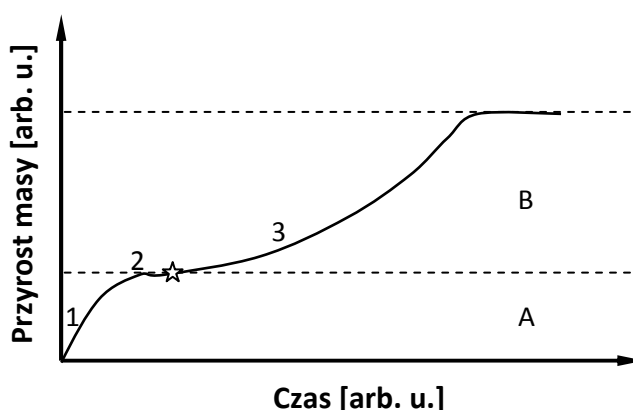
Podczas badań reakcji azotowania [Wró04, Ara03b], nawęglania [Kon04, Ara03a] i utleniania [Lub05, Lub07] nanokrystalicznego żelaza stwierdzono, że średnia wielkość krystalitów żelaza rośnie wraz ze wzrostem stopnia przemiany żelaza odpowiednio do azotków, węglików i tlenków (rys. 5.2). Małe krystality ulegają reakcji, podczas gdy duże pozostają niezmienione.



Rysunek 5.2 Średnia średnica nanokrystalitów żelaza w funkcji stopnia przemiany dla reakcji azotowania, utleniania i nawęglania [Ara03a, Ara03b, Lub07].

Ponadto, próbowano zinterpretować i wyjaśnić [Ara03b, Wró06, Ara03a, Ara03c, Lub07] charakterystyczny kształt krzywych na wykresach zmian masy próbek ciała stałego w funkcji czasu (rys. 5.3) otrzymanych dla ww. procesów. Punkt przegięcia świadczący o zajściu przemiany fazowej zaznaczono za pomocą $\star$. W trakcie procesu azotowania może

powstawać kilka różnych faz azotkowych. Dlatego możliwe jest zaobserwowanie dwóch punktów przegięcia.

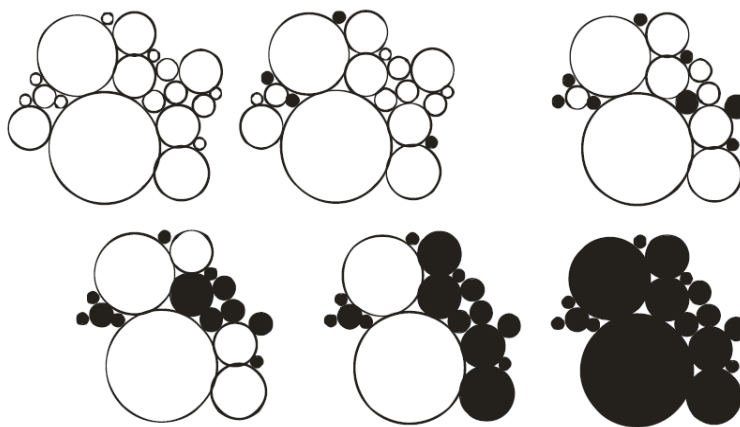


Rysunek 5.3 Zmiana masy próbki ciała stałego w funkcji czasu dla procesów przebiegających w obszarze adsorpcyjnym reakcji.

Etapy 1 i 2 związane są z procesem adsorpcji gazowego reagenta i rozpuszczania produktów reakcji powierzchniowej w objętości nanokrystalitów do momentu osiągnięcia roztworu nasyconego substancji pochodzącej z fazy gazowej w wyjściowej fazie stałej A. W miarę dalszego postępu powierzchniowej reakcji chemicznej przekroczone zostaje stężenie krytyczne w fazie stałej, w wyniku czego następuje przemiana fazowa całej objętości krystalitu (zmianie ulega układ krystalograficzny) z utworzeniem substancji B i rozpoczyna się etap 3 [Wró06]. Po przereagowaniu do substancji B wszystkich krystalitów obecnych w środowisku reakcji nie obserwuje się już przyrostu masy.

Obserwowanych zjawisk nie można było wyjaśnić przy wykorzystaniu opisanych wcześniej modeli reakcji w układzie ciało stałe-gaz opracowanych dla materiałów litych albo grubokrystalicznych. Doprowadziło to do wniosku, że krzywe tego typu nie powstają w wyniku przebiegu procesu w obszarze, w którym szybkość procesu limituje dyfuzja przez warstwę stałego produktu [Ara03b, Wró06]. Dysocjatywna adsorpcja amoniaku może być etapem limitującym szybkość azotowania żelaza nawet grubokrystalicznego (w początkowym etapie procesu) [Gra68, Gra73]. W związku z tym zaproponowano nowy model, w którym szybkość adsorpcji limituje szybkość procesu – *model reakcji w obszarze adsorpcyjnym* [Ara03b, Wró06] (rys. 5.4).

Opracowany model opisuje układ, w którym podczas reakcji ciała stałego z gazem powstaje produkt gazowy i stały. Etapem limitującym jest szybkość dysocjatywnej adsorpcji gazu na powierzchni ciała stałego (szybkość powierzchniowej reakcji chemicznej). Szybkość adsorpcji dla pojedynczego krystalitu można opisać za pomocą równania [Lan18]:



Rysunek 5.4. Model reakcji w obszarze adsorpcyjnym – krystality ulegają przemianie fazowej w całej swojej objętości w kolejności wg rozmiarów, od najmniejszych do największych [Ara03b].

$$r_{\text{ads}} = p k_{\text{ads}} S_{\text{akt}} (1 - \theta)^{\eta} - k_{\text{des}} S_{\text{akt}} \theta^{\eta} \quad (5.22)$$

Część produktów reakcji powierzchniowej ulega rozpuszczeniu w objętości, a część pozostaje na powierzchni fazy stałej. Pomiedzy substancją na powierzchni i w objętości krystalitu ustala się stan równowagi termodynamicznej, który można opisać równaniem McLeana-Langmuira [Lan18, Ben83]:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{X_{\text{AS}}}{1 - X_{\text{AS}}} e^{-\Delta G/R T} \quad (5.23)$$

W ogólnym przypadku można założyć, że entalpia swobodna segregacji zależy od stężenia substancji w krystalicie. Fowler i Guggenheim [Fow39] zaproponowali, że jest to zależność liniowa (obowiązuje w zakresie jednej fazy):

$$\Delta G(X_{\text{AS}}) = \Delta G_0 + \mu X_{\text{AS}} \quad (5.24)$$

gdzie: μ – współczynnik uwzględniający zmianę entalpii swobodnej segregacji ze stężeniem substancji w objętości krystalitu.

Pozostałe etapy procesu zachodzące zarówno w fazie stałej jak i gazowej również osiągają stan równowagi. W konsekwencji w objętości krystalitu nie ma gradientu stężeń substancji rozpuszczonej. Oznacza to, że po przekroczeniu stężenia krytycznego substancji w objętości krystalitu, $X_{\text{AS(KR)}}$, krystality w całości ulegają przemianie fazowej. Szybkość,

z jaką osiągane jest stężenie krytyczne, $X_{AS(KR)}$, zależy od wielkości stosunku powierzchni krystalitu, S , do jego objętości, V . Krystality ulegają przemianie fazowej w kolejności zmniejszania się stosunku S/V . Zatem na początku reagują krystality małe, potem większe, a na końcu największe. W rezultacie średnia średnica krystalitów zwiększa się wraz z postępem reakcji, co jest zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi [Ara03a, Ara03b, Kon04, Lub05, Lub07, Wró04]. Zmiana sieci krystalograficznej powoduje skokową zmianę wartości funkcji entalpii swobodnej segregacji, która w tym punkcie jest nieciągła.

Dokonano weryfikacji założeń modelowych przez porównanie wyników uzyskanych na drodze numerycznej z rezultatami otrzymanymi podczas eksperymentalnych badań procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza [Wró06]. Uzyskano dobrą zgodność pomiędzy wynikami modelowymi i doświadczalnymi. Na tej podstawie możliwe było określenie wartości niektórych parametrów lub oszacowanie ich wpływu na przebieg procesu, co może być trudne lub wręcz niemożliwe do zrealizowania doświadczalnie. Parametrami tymi mogą być m. in. stężenia substancji na powierzchni i w objętości krystalitów, stałe szybkości reakcji/adsorpcji, wartości funkcji termodynamicznych, wielkości krystalitów, rodzaj rozkładu wielkości krystalitów.

Zjawisko reagowania krystalitów w kolejności wg ich wielkości zostało wykorzystane przy opracowywaniu nowej metody wyznaczania rozkładu wielkości krystalitów [Wró04] (rozdział 5.2.) oraz metody wyodrębniania z substancji nanokrystalicznych frakcji o pożądanych rozmiarach krystalitów [Ara05b] (rozdział 5.3.).

5.2. Metoda wyznaczania rozkładu wielkości krystalitów – na podstawie ARM

W ITChNiIŚ Politechniki Szczecińskiej (obecnie ZUT w Szczecinie) opracowano nową metodę wyznaczania rozkładu wielkości krystalitów [Ara03d] z wykorzystaniem założeń modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym. Wykorzystuje ona wyniki pomiarów średnich wielkości krystalitów (substratu lub produktu) odpowiadających określonym stopniom przemiany. Z zależności średniej wielkości krystalitów substratu lub produktu od stopnia przemiany możliwe jest wyznaczenie rozkładu wielkości krystalitów. Jest to metoda prosta zarówno ze względu na matematyczny opis jak i wymagania sprzętowe.

Założenia metody są następujące:

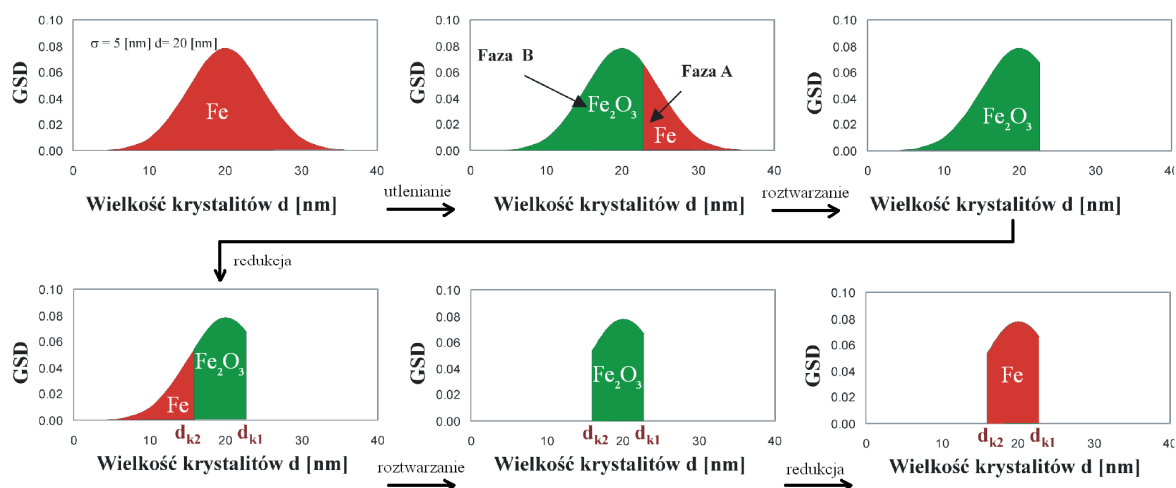
1. Badany materiał reaguje z fazą gazową. Szybkość reakcji limitowana jest przez szybkość adsorpcji gazowego reagenta na powierzchni ciała stałego.
2. Krystality są izolowane.

3. Skład chemiczny powierzchni jest stały dla całego materiału lub nie wpływa na szybkość reakcji powierzchniowej.
4. Badana substancja nie jest materiałem amorficznym. Maksymalny rozmiar krystalitów wynosi 100 nm. Pozwala to na oznaczenie średniej wielkości krystalitów metodami dyfrakcji promieni rentgenowskich.
5. Możliwe jest wyodrębnienie przynajmniej jednego piku dyfrakcyjnego (metoda XRD) substratu lub produktu reakcji chemicznej pozwalającego na określenie średnich wielkości krystalitów metodą Scherrer'a przy różnych stopniach przereagowania.

Dokładny opis fizycznych i matematycznych podstaw metody przedstawiono w pracy [Wró04].

5.3. Metoda wyodrębniania z substancji nanokrystalicznych frakcji o pożądanym rozmiarach krystalitów

Na podstawie wcześniej opisanego modelu reakcji chemicznej w obszarze adsorpcyjnym opracowano od strony teoretycznej metodę [Ara05b] pozwalającą z substancji o strukturze nanokrystalicznej zawierającej frakcje o różnych wielkościach krystalitów otrzymać materiał o określonych, pożądanym wielkościach krystalitów. Metoda ta obejmuje kilka etapów. Najpierw określa się rozkład wielkości krystalitów w nanomateriale znanymi metodami, na przykład metodą rentgenograficzną Warrena Averbacha, metodą mikroskopii elektronowej lub metodą opisaną w pracy [Ara03d]. Następnie nanokrystaliczny metal (np. żelazo) poddaje się procesowi chemicznemu (np. utlenianiu). Reakcję prowadzi się tak długo aż uzyska się żądany stopień przereagowania odpowiadający średnicy krystalitu d_{k1} (zależnej od wielkości krystalitów, jakie zamierza się wyodrębnić). Zatrzymując proces na odpowiednim stopniu przereagowania otrzymuje się mieszaninę dwóch faz, fazę tlenkową oraz fazę metalu. Po roztworzeniu metalu otrzymuje się nanomateriał w postaci tlenku metalu. Otrzymany materiał poddaje się ponownie procesowi redukcji aż do uzyskania stopnia przereagowania odpowiadającego średnicy nanokrystalitów d_{k2} , zawężając w ten sposób rozkład krystalitów do żądanej wielkości. Po kolejnym roztworzeniu fazy metalicznej i zredukowaniu uzyskanej fazy tlenkowej otrzymuje się materiał zawierający nanokrystalitaly metalu o średnicach z przedziału d_{k1} do d_{k2} (rys. 5.5).



Rysunek 5.5 Otrzymywanie nanokrystalicznych metali lub ich związków o określonych średnicach krystalitów [Ara05b, Wró04].

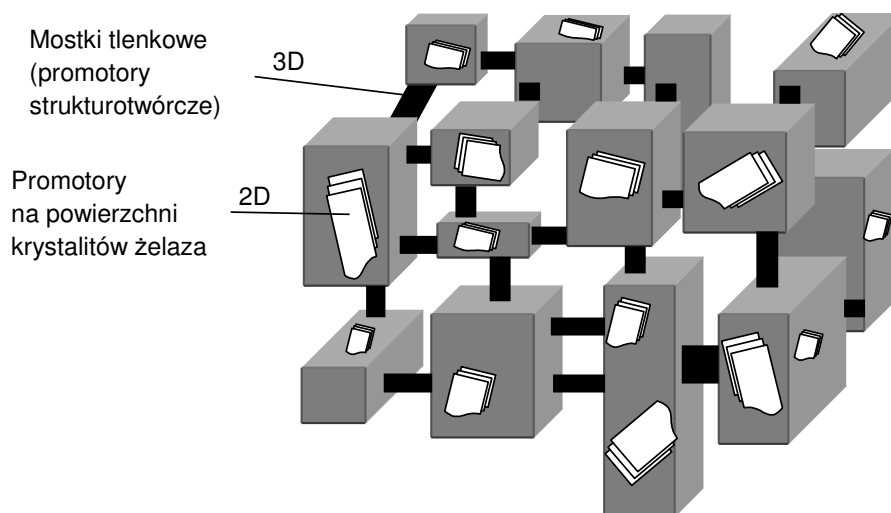
Poddając otrzymane tym sposobem nanokrystaliczne żelazo o określonym rozmiarze krystalitów reakcji nawęglania lub azotowania, uzyskuje się nanokrystaliczne azotki lub węgliki żelaza o żądanych wielkościach krystalitów.

Dokładny opis fizycznych i matematycznych podstaw metody przedstawiono w pracy [Wró04].

6. ŻELAZOWY KATALIZATOR SYNTEZY AMONIAKU

Stopowy żelazowy katalizator syntezy amoniaku otrzymuje się przez stapianie magnetytu z promotorami (głównie tlenkiem wapnia, glinu i potasu). Lawę po schłodzeniu i zestaleniu rozdrabnia się. Następnie wydziela się frakcje ziaren o odpowiedniej średnicy i poddaje redukcji np. wodorem. Podczas tego procesu powstaje nanokrystaliczne żelazo, stanowiące aktywny składnik katalizatora. Katalizator w takiej formie jest silnie piroforyczny, dlatego pasywuje się go w celu ochrony przed gwałtownym utlenieniem. Po pasywacji katalizator określa się jako preredukowany. Sposób otrzymywania katalizatora żelazowego szczegółowo opisano w pracy [Ara96a].

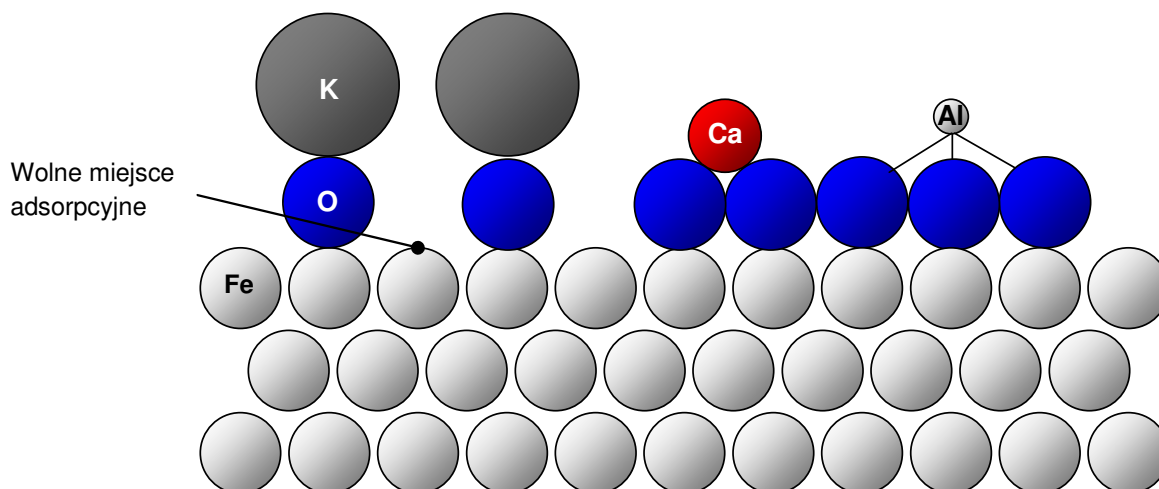
Nanokrystaliczna struktura katalizatora jest stabilna w wysokiej temperaturze ze względu na obecność promotorów strukturotwórczych [Ara88, Ara96b, Ara97, Ara00, Ertl82, Ertl91, Ertl98, Fig03, Fig04, Jas03a, Kal94, Kal00, KKa94, Len01, Len02], które tworzą mostki pomiędzy krystalitami żelaza (rys. 6.1). Struktura katalizatora zależy od temperatury, lecz po ustaleniu się struktury w danej temperaturze, jest ona stabilna do tej temperatury. Pole powierzchni aktywnej wynosi ok. 50% pola powierzchni właściwej katalizatora [Ara99b]. Tlenek potasu jest promotorem aktywującym, który jest dodawany do katalizatora w celu poprawienia jego aktywności w procesie syntezy amoniaku.



Rysunek 6.1 Struktura formy zredukowanej katalizatora żelazowego syntezy amoniaku [Schl91].

Zaproponowano [Ara93, Ara94, Ara99b, Ara05c, Ara06b] model powierzchni katalizatora żelazowego, w którym atomy promotorów połączone są z powierzchniowymi atomami żelaza poprzez atomy tlenu (rys. 6.2). Wewnątrz krystalitów żelaza nie występują atomy promotorów [Schl91]. W takim układzie energia powierzchniowa jest kompensowana przez energię wiązań między powierzchniowymi

atomami żelaza a atomami tlenu. W stanie równowagi, im większa jest liczba atomów tlenu na powierzchni żelaza, tym większa jest powierzchnia właściwa katalizatora.



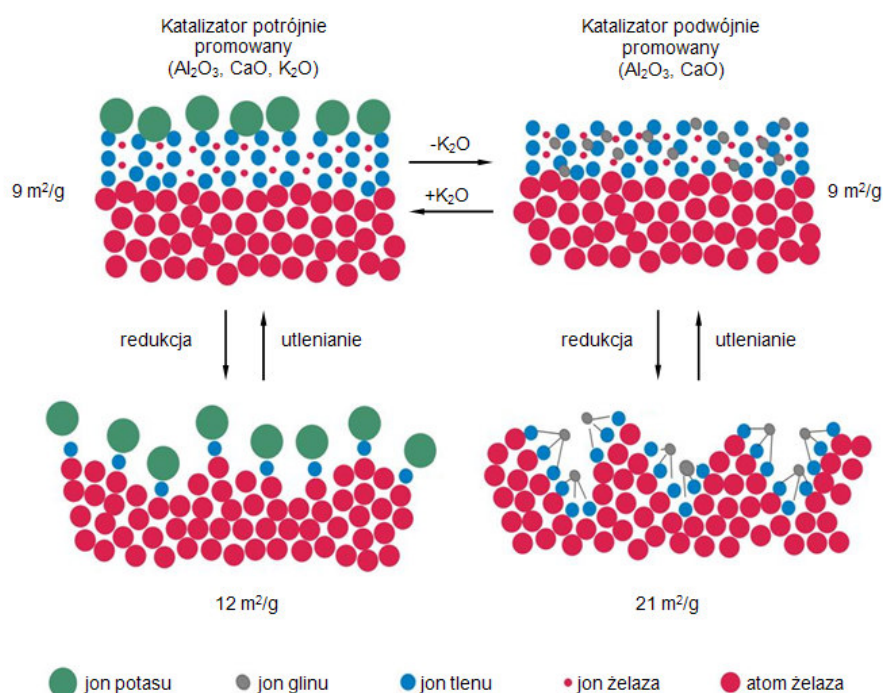
Rysunek 6.2 Model powierzchni katalizatora żelazowego syntezy amoniaku [Ara93, Ara94, Ara99b, Ara05b, Ara06b].

Wykazano [Jas03b, Ara04], że powierzchnie właściwe katalizatorów podwójnie (Al_2O_3 i CaO) i potrójnie promowanych (Al_2O_3 , CaO i K_2O) w formie spasywowanej są jednakowe ($9 \text{ m}^2/\text{g}$). Po redukcji natomiast powierzchnie właściwe wynoszą odpowiednio 21 i $12 \text{ m}^2/\text{g}$ przy zachowaniu tej samej struktury krystalitów żelaza – średnie rozmiary krystalitów żelaza nie zmieniają się i wynoszą 20 nm . Zjawisko to wyjaśniono przyjmując, że powierzchnia krystalitów żelaza ulega restrukturyzacji, czyli zachodzi proces tworzenia się faset (rys. 6.3). Dzięki utworzeniu się nowych ścian krystalograficznych o zwiększonej liczbie atomów tlenu na powierzchni następuje rozwinięcie powierzchni właściwej katalizatora. Można wówczas wyjaśnić wpływ składu chemicznego katalizatora na wielkość jego powierzchni właściwej.

Ze względu na nanokrystaliczną strukturę katalizatora i dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą (ok. $10 \text{ m}^2/\text{g}$) jest to bardzo reaktywny materiał i dlatego poszukiwane są różne możliwości wykorzystania nawet zużytego katalizatora żelazowego (obecnie jest on wykorzystywany głównie jako złom).

Zużyty katalizator można stosować do otrzymywania nanokrystalicznych azotków, nanomateriałów węglowych oraz proszków kserograficznych. Ze względu na formę uzyskiwanych drobnokrystalicznych azotków można rozróżnić:

- płyny magnetyczne [Hir94a, Isao93a],
- drobnokrystaliczne proszki i azotki spiekane [Hir94b, Kie51, Koi92, Koi93],
- cienkie filmy i folie [Isao93b, Leg72, Sho94].



Rysunek 6.3 Model restrukturyzacji powierzchni kryształu żelaza [Jas03b, Ara04].

Drobnokrystaliczne azotki żelaza są odporne na utlenianie i działanie czynników atmosferycznych [Mik94]. Wykazują one wysoką wytrzymałość mechaniczną i twardość oraz bardzo dobre właściwości magnetyczne.

W Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie) opracowano kilka zastosowań zużytego katalizatora żelazowego. Badano procesy otrzymywania nanokrystalicznych azotków i węglików żelaza, nanorurek i nanokapsulek węglowych itp.

7. CEL PRACY

Procesy chemiczne prowadzone w układach heterogenicznych charakteryzują się znaczną złożonością. W celu wyjaśnienia mechanizmu tych procesów opracowano szereg modeli reakcji przebiegających pomiędzy ciałem stałym a płynami. Modele te dotyczą jednak w znacznej mierze materiałów litych albo grubokrystalicznych.

Substancje o strukturze nanokrystalicznej posiadają odmienne właściwości niż ich grubokrystaliczne odpowiedniki, dlatego stosowane powszechnie modele nie opisują dobrze reakcji substancji nanokrystalicznych z płynami. Zjawiska obserwowane podczas reakcji, w których udział biorą substancje nanokrystaliczne wyjaśnia model reakcji w obszarze adsorpcyjnym.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie kinetyki procesu otrzymywania w warunkach laboratoryjnych z nanokrystalicznego żelaza jego nanokrystalicznych związków (w szczególności tlenków nanokrystalicznego żelaza lub jego azotków) przy wykorzystaniu założeń modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym. W trakcie otrzymywania wykonane będą pomiary szybkości procesów utleniania i reakcji zachodzących w procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza ze szczególnym uwzględnieniem takich parametrów jak temperatura, skład chemiczny fazy gazowej, skład chemiczny powierzchni nanokrystalitów żelaza oraz ich wielkość. Celem pracy jest również opracowanie bardziej szczegółowego modelu matematycznego reakcji w układzie nanokrystaliczne ciało stałe-faza gazowa, w którym szybkość reakcji jest limitowana szybkością dysocjatywnej adsorpcji cząsteczki gazu. Porównanie uzyskanych wyników eksperymentalnych z wynikami modelowymi umożliwi wyznaczenie wartości funkcji termodynamicznych i kinetycznych charakteryzujących badane procesy. Opracowane modele będą umożliwiały interpretację pojedynczych (utlenianie) i równolegle biegnących reakcji (azotowanie i katalityczny rozkład amoniaku).

Poznanie kinetyki tych procesów otworzy drogę do realizacji intensywnych badań nad właściwościami tych związków i możliwościami ich zastosowania w elektronice, medycynie i inżynierii materiałowej.

PRACA WŁASNA

8. EKSPERYMENT

8.1. Nanokrystaliczne żelazo

W badaniach jako źródło nanokrystalicznego żelaza wykorzystano różne substancje. Głównie był to przemysłowy stopowy preredukowany żelazowy katalizator syntezy amoniaku. Badano katalizator potrójnie promowany, który zawiera CaO, Al₂O₃ i K₂O [Schl91] – oznaczony w dalszej części pracy jako FeAl33Ca28K064. Katalizator ten, w którym zmniejszono zawartość potasu przez płukanie w wodzie dejonizowanej, to podwójnie promowany katalizator oznaczony jako FeAl33Ca28K016. Część tego katalizatora wygrzewano przez 5 godzin w temperaturze 800 °C w atmosferze obojętnej (FeAl33Ca28K016p).

Badaniom poddano także próbki katalizatora FeAl33Ca28K064, których skład zmodyfikowano przez wprowadzenie siarki metodą impregnacji wodnymi roztworami siarczynu (VI) amonu. Stosowano roztwory o różnym stężeniu (NH₄)SO₄. Woda była odparowywana przy obniżonym ciśnieniu w temperaturze 70 °C. Następnie próbki (oznaczone jako FeAl33Ca28K064S[stężenie siarki]) suszono przez 24 godziny w temperaturze 150 °C.

Wykorzystano do badań również próbki uzyskane przez stopienie magnetytu tylko z tlenkiem glinu (FeAl41) lub wapnia (FeCa24).

Do większości badań wykorzystano frakcję ziaren o średnicy 1,0-1,2 mm. Jedynie badania mające na celu wykazanie, że dyfuzja wewnętrzna nie wpływa na szybkość reakcji pomiędzy ciałem stałym a gazami zostały przeprowadzone na próbkach katalizatorów o średnicach ziaren z przedziałów 0,5-0,7; 0,7-1,0; 1,0-1,2; 1,2-1,6; 1,5-2,5 oraz 1,6-2,0 mm.

Ponadto badano próbki tlenku żelaza (III) otrzymane metodą strącaniową [Pod05] bez dodatku promotorów. Wówczas uzyskany materiał tabletkowano i kruszono do frakcji 1,0-1,2 mm. Próbkę oznaczono jako P(Fe).

8.2. Metody badawcze

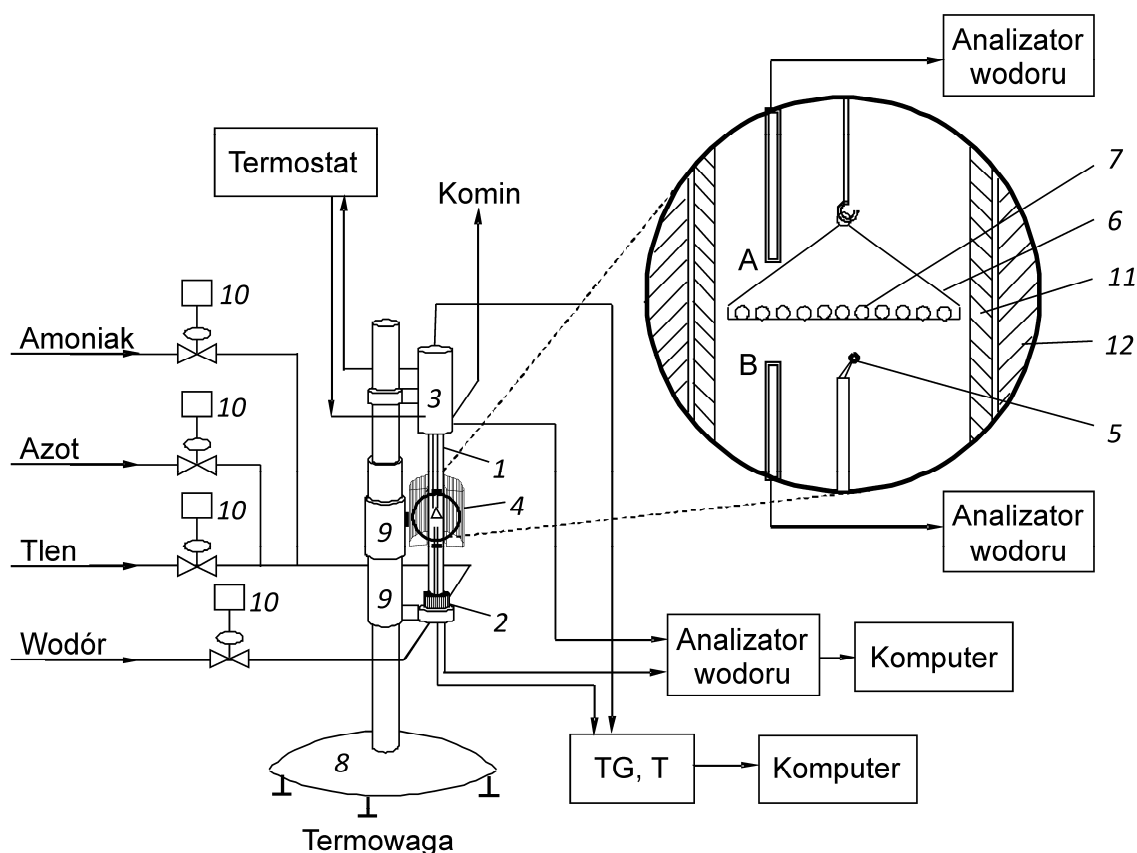
8.2.1. Termograwimetria (TG)

Podstawową eksperymentalną techniką badawczą zastosowaną w pracy jest termograwimetria. Jest to jedna z klasycznych metod analizy termicznej, polegająca na pomiarze zmian masy próbki w zależności od temperatury, czasu i zastosowanej atmosfery reakcyjnej podczas procesów fizycznych i/lub chemicznych. Szczegóły metody przedstawiono w literaturze [Gre94, Pro 81, Wie78].

8.2.1.1. Instalacja badawcza

Pomiary zmian masy wynikających z prowadzonych procesów redukcji, azotowania i utleniania próbek przeprowadzono w instalacji badawczej (rys. 8.1) wyposażonej w rurowy reaktor przepływowy (1) z pomiarem termograwimetrycznym oraz analizą składu fazy gazowej, skonstruowany dla potrzeb badawczych TChNiŚ Politechniki Szczecińskiej. Dokładność pomiaru zmian masy wynosiła 0,1 mg. Na wychylenie sprężyny wagi, poza masą próbki, wpływa także temperatura otoczenia sprężyny (dylatacje cieplne). Dlatego przed rozpoczęciem pomiarów przez ok. 45 minut stabilizowano temperaturę komory układu pomiarowego masy, w którym umieszczona była sprężyna wagi. Konstrukcja reaktora umożliwiła prowadzenie procesów fizyko-chemicznych w agresywnych warunkach dzięki zastosowaniu elementów konstrukcyjnych odpornych na działanie wysokiej temperatury i agresywnych gazów (H_2 , H_2O , NH_3 , O_2). Reaktor o średnicy wewnętrznej 45 mm i długości 750 mm był umocowany w gniazdach dolnego układu pomiaru temperatury (2) i górnego układu pomiaru masy (3). Na środkową część reaktora nasuwano piec oporowy (4) o wysokości 250 mm, za pomocą którego utrzymywano żądane temperatury w strefie reakcyjnej. Pomiaru temperatury dokonywano za pomocą termopary Pt-Pt/Rh (5), która znajdowała się pod koszyczkiem (6) wykonanym z siatki platynowej i umocowanym na ramieniu wagi sprężynowej. Badaną próbkę umieszczano w tym koszyczku w postaci pojedynczej warstwy ziaren (7). Konstrukcja reaktora (reaktor z konwekcyjnym wymieszaniem w fazie gazowej) jak i sposób ułożenia próbki pozwalały uważać zastosowany reaktor za różniczkowy [Bar98, Per99]. Reaktor z układami pomiarowymi i piec przymocowano do statywu (8), którego prowadnice (9) umożliwiały przemieszczanie pieca (4) i reaktora (1), co ułatwiało dokonywanie wymiany próbek (7). Stosowane gazy, tj. wodór, amoniak, tlen i azot dozowane były do reaktora z butli przez zawory redukcyjne. Natężenie przepływu gazów ustalano za pomocą automatycznych regulatorów elektronicznych (10). Próbkę gazów do analizy składu pobierano nad i pod platynowym koszyczkiem z próbką – punkty, odpowiednio, A i B na rysunku 8.1. Bezpośrednio dokonywano pomiarów zawartości wodoru w mieszaninie gazowej z zastosowaniem elektronicznego układu pomiarowego, wykorzystującego różnice w wartościach ciepła właściwego wodoru i pozostałych gazów obecnych w mieszaninie. Katarometr ten skonstruowano z materiałów odpornych na działanie agresywnych czynników chemicznych. Dobrano warunki eksperymentu (temperaturę pomiaru) w taki sposób, aby przewodnictwo cieplne azotu i amoniaku było sobie równe. Wówczas możliwe było określenie zawartości wodoru w mieszaninie azotu i amoniaku. Zarówno zmiany masy

i temperatury badanej próbki substancji stałej jak i dane dotyczące stężenia wodoru w mieszaninie reakcyjnej rejestrowano cyfrowo.



Rysunek 8.1 Instalacja badawcza: 1 – przepływowy różnicowy reaktor rurowy, 2 – dolne gniazdo mocowania reaktora przy statywie, 3 – układ pomiarowy masy wraz z górnym gniazdem mocowania reaktora, 4 – elektryczny piec oporowy, 5 – termopara, 6 – koszyczek platynowy, 7 – próbka umieszczona w postaci pojedynczej warstwy ziaren, 8 – statyw, 9 – prowadnice mocujące reaktor i piec do statywu, 10 – elektroniczne regulatory przepływu gazu, 11 – ściana reaktora, 12 – fragment pieca elektrycznego; A i B – punkty poboru próbek fazy gazowej.

8.2.1.2. Opis eksperymentów

□ Określenie obszaru reakcji chemicznej

W ramach badań wstępnych określono wpływ dyfuzji na kinetykę rozważanych reakcji. W tym celu szybkość procesu azotowania i utleniania mierzono w zależności od wielkości ziarna (0,5-0,7; 0,7-1,0; 1,0-1,2; 1,2-1,6; 1,5-2,5 oraz 1,6-2,0 mm) dla próbek o masie 1,0 g przy szybkości przepływu, odpowiednio, amoniaku 12 dm³/h lub tlenu 20 dm³/h.

Wykonano również pomiary zmian składu fazy gazowej w reaktorze w temperaturze 30 °C dla przypadku bez reakcji chemicznej. Włączano przepływ azotu (12 dm³/h) aż do usunięcia powietrza z instalacji. Po wyłączeniu przepływu azotu włączano przepływ

wodoru ($9 \text{ dm}^3/\text{h}$) i rejestrowano zmiany stężeń wodoru wynikające z wymiany gazów w reaktorze.

❑ **Proces redukcji**

Każdy realizowany proces (utlenianie, azotowanie, katalityczny rozkład amoniaku) poprzedzany był redukcją badanej próbki stałej.

Na platynowym koszyczku termowagi umieszczano pojedynczą warstwę ziaren badanej substancji w formie utlenionej lub preredukowanej o masie ok. 1,0 g. Po zamknięciu reaktora włączano przepływ azotu w celu usunięcia powietrza z instalacji.

Następnie, po wyłączeniu przepływu azotu, do reaktora wprowadzano wodór ($9 \text{ dm}^3/\text{h}$, czystość 99,999%) i próbkę ogrzewano podnosząc temperaturę od 30 do 500 °C (lub 550 °C) z szybkością 15 °C/min. W temperaturach od 350 do 500 °C (lub 550 °C) następowała politermiczna redukcja, którą prowadzono aż do ustabilizowania się masy próbek. Wyniki badań dotyczących kinetyki procesu redukcji katalizatora żelazowego podwójnie i potrójnie promowanego przedstawiono w pracy [Lub05].

❑ **Proces utleniania**

Po procesie redukcji usuwano z reaktora wodór przepuszczając przez instalację azot ($12 \text{ dm}^3/\text{h}$, czystość 99,999%). Jednocześnie ustalano żadaną temperaturę próbki.

Proces utleniania prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze tlenu (natężenie przepływu $20 \text{ dm}^3/\text{h}$, czystość 99,999%), izotermicznie w różnych temperaturach z zakresu 300-500 °C aż do ustabilizowania się masy próbki. Utleniano zredukowane próbki FeAl₃₃Ca₂₈K₀₁₆, FeAl₃₃Ca₂₈K₀₆₄, FeAl₄₁, FeCa₂₄ oraz P(Fe).

Po zakończeniu procesu utleniania reaktor schładzano przy przepływie azotu do temperatury poniżej 80 °C. Następnie próbki pasywowano ($t < 80 \text{ °C}$, mieszanina azotu i tlenu, $p_{\text{O}_2} \approx 1000 \text{ Pa}$).

❑ **Proces azotowania**

Przed procesem azotowania ustalano temperaturę próbki na wybranym poziomie, przy którym zamierzano prowadzić pomiary. Proces azotowania rozpoczynano, na dwa sposoby:

- 1) po procesie redukcji od razu wprowadzano do reaktora amoniak ($12 \text{ dm}^3/\text{h}$, czystość 99,98%) – w reaktorze jeszcze obecny był wodór,
- 2) wodór pozostały w reaktorze po procesie redukcji był usuwany za pomocą azotu ($12 \text{ dm}^3/\text{h}$, czystość 99,999%), a następnie wprowadzano do reaktora amoniak ($12 \text{ dm}^3/\text{h}$, czystość 99,98%).

Proces azotowania prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, izotermicznie w różnych temperaturach z zakresu od 300 do 500 °C lub do 550 °C aż do ustabilizowania się masy próbki. Do badań zastosowano zredukowane formy próbek FeAl₃₃Ca₂₈K₀₁₆, FeAl₃₃Ca₂₈K₀₁₆p, FeAl₃₃Ca₂₈K₀₆₄ i FeAl₃₃Ca₂₈K₀₆₄S[stężenie siarki].

Po zakończeniu procesu azotowania reaktor schładzano przy przepływie azotu do temperatury poniżej 80 °C. Następnie próbki pasywowano ($t < 80$ °C, $p_{O_2} \approx 1000$ Pa).

□ **Katalityczny rozkład amoniaku na powierzchni nanokrystalicznego żelaza**

Po procesie redukcji próbek i wygrzaniu w temperaturze 550 °C obniżano temperaturę do 400 °C przy przepływie wodoru 9 dm³/h. Po ustabilizowaniu się temperatury wprowadzano do reaktora mieszaniny gazowe o stężeniach od 3 do 30% amoniaku w wodorze, czyli stosowano mieszaniny o różnych potencjałach azotujących, $P = p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2} = \text{var}$. Całkowite natężenie przepływu gazów wynosiło 9 dm³/h. Temperaturę zmieniano skokowo co 15 lub 25 °C (proces quasi-izotermiczny) aż do osiągnięcia temperatury 550 °C. W każdej temperaturze wygrzewano próbkę aż do momentu ustabilizowania się składu fazy gazowej. Wykonano także pomiary w warunkach politermicznych – temperatura była podnoszona od 400 do 550 °C z szybkością 2°/min. Procesy katalitycznego rozkładu amoniaku prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym.

8.2.2. Spektroskopia Mössbauera (MS)

Spektroskopia Mössbauera jest techniką jądrową wykorzystującą efekt rezonansowej absorpcji promieniowania γ (zjawisko odkrył R. L. Mössbauer w roku 1957) oraz fakt, że energia wzbudzenia jądra atomowego po absorpcji promieni γ podlega zaburzeniu ze strony otoczenia chemicznego. W metodzie tej występują trzy efekty powiązane ze strukturą elektronową, tj. efekt izomeryczny, rozszczepienie kwadrupolowe i rozszczepienie magnetyczne. Przesunięcie izomeryczne, spotykane tylko w tym typie spektroskopii, wynika z niewielkiego przesunięcia energii przejścia jądrowego wywołanego zmianą gęstości elektronowej w obszarze jądra. Pomiar energii realizuje się przez zmierzenie przesunięcia dopplerowskiego koniecznego do spowodowania absorpcji rezonansowej pomiędzy próbką a odnośnikiem (odpowiednie wartości podaje się w [mm/s]). Spektroskopia Mössbauera opiera się na tzw. efekcie Mössbauera i dlatego technika ta może być zastosowana tylko do tych pierwiastków, które wykazują taki efekt m.in. żelaza.

Pomiary mössbauerowskie umożliwiają określenie stopnia utleniania atomu, składu fazowego ciał stałych (także amorficznych), wielkości pola magnetycznego działającego na nuklid mössbauerowski oraz rozmiaru i rozkładu wielkości ziaren w próbkach

polikrystalicznych. Możliwe jest także wyznaczenie zmian energii promieniowania γ emitowanego lub absorbowanego w przejściach jądrowych ze względu na rodzaj sieci krystalicznej i rodzaj wiązań chemicznych [Gre71].

Informacje dotyczące efektu Mössbauera i techniki pomiarowej zawarte są w pracach [Gre71, Naj00, Nie95].

Badania próbek FeAl41, FeCa24, FeAl33Ca28K016, FeAl33Ca28K064 po procesie utleniania tlenem w różnych temperaturach przeprowadziła Pani dr hab. Agnieszka Pattek-Janczyk z Zakładu Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Do rejestracji widm użyto spektrometru mössbauerowskiego, w którym źródłem promieniowania γ był izotop kobaltu ^{57}Co w matrycy rodowej. Detekcji promieniowania dokonywano w kryptonowym liczniku proporcjonalnym. Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej. Badane próbki ucierano w moździerzu agatowym, mieszano z Al_2O_3 i formowano w pastylki. Stężenie absorbenta (^{57}Fe) wynosiło ok. 10 mg Fe/cm^2 . Uzyskane widma analizowano numerycznie. Parametry mössbauerowskie próbek określono na podstawie analizy widm składowych.

8.2.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

W transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykorzystywana jest wiązka elektronów (zamiast wiązki świetlnej), która przechodząc przez preparat (o grubości mniejszej niż kilkaset nanometrów) tworzy obraz jego struktury (wykorzystywane jest zjawisko interferencji wiązki elektronów na badanym materiale). Uzyskany obraz jest wynikiem rejestracji elektronów nierozproszonych oraz elektronów rozproszonych sprężystości. Granica rozdzielczości wynosi ok. $0,1 \text{ nm}$ [Grz93].

Opis metody przedstawiono w literaturze [Dob87, Pro81, San86].

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEOL JEM 1200 EX. Próbki (w ilości ok. $0,1 \text{ g}$) ucierano w moździerzu i przeprowadzano w stan zawiesiny w alkoholu etylowym. Otrzymaną zawiesinę наносzono na siatkę miedzianą, którą umieszczano w mikroskopie. Preparat obserwowano w jasnym polu.

8.2.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

W skaningowej mikroskopii elektronowej badaną próbkę (w postaci błony zawierającej badane nanocząstki rozpiętej na siatce metalowej) skanuje się wiązką elektronową o średnicy kilku nanometrów. Źródłem elektronów może być katoda wolframowa. Przyspieszone elektrony przechodzą przez otwór w anodzie, a następnie przez

układ soczewek magnetycznych. W odróżnieniu od TEM, pierwsza soczewka nie tworzy powiększonego obrazu, lecz redukuje wymiary źródła elektronów. Elektrony wtórne przyspieszane i wzmocnione przez kolektor są wykorzystywane jako sygnał dający informacje o poszczególnych punktach preparatu, ponieważ natężenie emitowanych elektronów wtórnych zależy od topografii próbki. Przekładając natężenie elektronów na jasność punktu na ekranie uzyskuje się obraz próbki. SEM daje w porównaniu do TEM większą głębię ostrości, co pozwala na badanie preparatów o nierównej powierzchni. Jednak technika SEM charakteryzuje się mniejszą zdolnością rozdzielczą (ok. 10 nm) niż TEM. Możliwe jest także analizowanie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, emitowanego w wyniku oddziaływania badanej próbki z wiązką elektronową, w celu określenia składu pierwiastkowego powierzchni próbki.

Szczegóły metody podano w pracach [Dob87, Pro81].

W badaniach wykorzystano mikroskop DSM 962 firmy Zeiss.

8.2.5. Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES)

Spektralna analiza emisyjna wykorzystuje zjawisko polegające na wysyłaniu przez atomy pierwiastków zawartych w badanych substancjach promieniowania pod wpływem wzbudzenia. Emitowane promieniowanie po przejściu przez układ rozszczepiający tworzy charakterystyczne widma. Celem metody jest oznaczenie jakościowego i ilościowego składu substancji na podstawie badań wysyłanego promieniowania. Widma uzyskane dla poszczególnych pierwiastków różnią się między sobą. Źródłem wzbudzenia widm może być plazma. Gaz tworzący plazmę (najczęściej argon) wprowadzany jest do kwarcowej rurki, wokół wylotu której owiniętych jest kilka zwojów cewki połączonej z generatorem o częstotliwości kilkudziesięciu MHz. Pod wpływem zmiennego pola magnetycznego we wstępnie zjonizowanym (pojedyncze wyładowanie iskrowe) gazie tworzy się plazma o temperaturze do 10000 K. Próbka podawana jest w postaci aerozolu przez rurkę umieszczoną w centralnej części palnika i wzbudzona w plazmie. Strefa, której promieniowanie jest wykorzystywane (tzw. strefa analityczna), znajduje się 15-20 mm nad cewką i charakteryzuje się temperaturą ok. 6500 K. W tych warunkach emisja pochodzi głównie od jonów, a chemiczny skład próbki w szerokim zakresie nie wpływa na temperaturę plazmy, stąd intensywność linii spektralnych oznaczanych pierwiastków prawie nie zależy od ogólnego składu próbki, a jedynie od stężeń oznaczanych pierwiastków. Dla większości pierwiastków optymalne warunki wzbudzenia są zbliżone, co ułatwia analizę wielopierwiastkową. Próbkę analizuje się w postaci roztworów,

co w przypadku konieczności analizy próbek stałych wymaga ich uprzedniego rozтворzenia.

Szczegółowy opis metody można znaleźć w pozycjach literaturowych [Bou87, Ciba98, Gre94, Szcz97].

Badania wykonano przy zastosowaniu spektrometru emisyjnego JY 238 Ultrace firmy Jobin Yvon.

8.2.6. Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD)

Dyfrakcja promieni rentgenowskich jest metodą niedestrukcyjnej techniki analizy umożliwiającą badanie różnorodnych materiałów, takich jak metale, minerały, polimery, katalizatory, tworzywa sztuczne, lekarstwa, cienkie warstwy, ceramiki oraz półprzewodniki. W przemyśle i instytucjach naukowych metoda XRD może być wykorzystywana do badań materiałowych oraz do kontroli jakości. Umożliwia uzyskanie informacji dotyczących m. in. jakościowej i ilościowej analizy fazowej, struktury krystalograficznej, tekstury oraz pozostałości naprężeń w sieci krystalograficznej.

W metodzie tej wykorzystuje się zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na sieci krystalicznej badanych materiałów. Fale promieniowania odbite od kolejnych płaszczyzn atomowych w kryształach ulegają interferencji, jeśli spełnione jest równanie Bragga:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (8.1)$$

gdzie: n – rząd ugięcia (liczba całkowita), d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa, θ – kąt padania definiowany jako kąt między wiązką promieni pierwotnych, a płaszczyzną kryształu (kąt Bragga).

W wyniku interferencji następuje maksymalne wzmocnienie promieniowania odbitego przy określonych, charakterystycznych dla danej substancji, kątach padania wiązki promieniowania. Obserwuje się wówczas tzw. refleksy lub piki (na dyfraktogramach). Na podstawie położenia kątownego refleksów i ich intensywności można przeprowadzić analizę, odpowiednio, jakościową i ilościową oraz dokonać pomiaru stałych sieciowych fazy krystalicznej. Analiza profilu piku dyfrakcyjnego pozwala określić średnią wielkość kryształitów oraz rozkład wielkości kryształitów.

Opis metody można znaleźć w literaturze [Boj86, Boj95, Van84].

Badania przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert X-ray, w którym źródłem promieniowania była lampa miedziowa (długość fali $\lambda = 0,1540598$ nm, parametry pracy: napięcie przyspieszające 35 kV, natężenie 30 mA). Do usunięcia składowej K_{β} zastosowano filtr żelazny. Usuwanie składowej $K_{\alpha 2}$ metodą Rachingera [Boj95] oraz gładzenie dyfraktogramów wykonano w programie komputerowym Philips X'Pert HighScore.

Próbki katalizatora po utarciu w moździerzu agatowym wprasowywano w metalowe pierścienie, które następnie montowano w uchwycie dyfraktometru.

W celu określenia składu fazowego próbek zbierano dyfraktogramy w zakresie kątowym $10-110^{\circ}$ w skali 2θ , przy pomiarze krokowym o wartości $0,05^{\circ}$ i czasie zliczania 3 sekundy. Identyfikacji faz dokonywano przez porównanie danych uzyskanych na podstawie dyfraktogramów z kartami wzorcowymi JCPDC żelaza, azotków i tlenków żelaza.

Średnia wielkość krystalitów żelaza była określana na podstawie dyfraktogramów uzyskanych w zakresie kątowym $96-102^{\circ}$ w skali 2θ , przy pomiarze krokowym o wartości $0,02^{\circ}$ i czasie zliczania 8 sekund. Do obliczeń zastosowano równanie zaproponowane przez Scherrera [Boj95]:

$$D_{hkl} = K \lambda / (B_e \cos \theta) \quad (8.2)$$

gdzie: K – stała Scherrera (0,89-1,00), dla krystalitów o kształcie kulistym lub kubicznym równa w przybliżeniu jedności; D_{hkl} – średnia wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do rodziny płaszczyzn hkl ; B_e – poszerzenie linii spowodowane wielkością krystalitów i zniekształceniami sieciowymi; θ – kąt Bragga.

Parametr B_e jest związany z połowiczną szerokością refleksu próbki, B , i wzorca, B_o , zgodnie z następującą zależnością:

$$B_e = B - B_o \quad (8.3)$$

Poprawkę aparaturową, B_o , zwaną także poszerzeniem aparaturowym, wyznaczono na podstawie połowicznej szerokości refleksów uzyskanych dla krzemu jako substancji wzorcowej. Refleksy wzorca są wąskie, ich połowiczna szerokość, B_o , zależy tylko od czynników aparaturowych, a nie zależy od wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych.

Za pomocą metody XRD określono również względny udział metalicznego żelaza w próbkach FeAl₃₃Ca₂₈K₀₆₄ utlenianych tlenem o wysokiej prężności w wysokich temperaturach. Założono, że intensywność pików pochodzącego od danej fazy jest proporcjonalna do ilości tej fazy w próbce wg równania [Boj95]:

$$I_A = k m_A \quad (8.4)$$

gdzie: I_A – intensywność pików fazy A, m_A – udział masowy fazy A w mieszaninie, k – współczynnik proporcjonalności.

8.2.7. *Pomiar powierzchni właściwej metodą desorpcji cieplnej gazów*

Pomiar powierzchni właściwej oparty jest na pomiarze adsorpcji gazów obojętnych (azot, argon) w niskiej temperaturze (-196 °C) przy różnych ciśnieniach adsorbentu. Podstawę metody stanowi teoria sformułowana przez Brunauera, Emmetta i Tellera [Bru38], która model sorpcji proponowany przez Langmuira rozszerza do adsorpcji fizycznej wielowarstwowej. Założono, że adsorpcja pierwszej warstwy adsorbentu zachodzi na centrach o jednakowej energii. Cząsteczki substancji zaadsorbowanej w pierwszej warstwie stanowią z kolei centra adsorpcji kolejnych warstw. W krańcowym przypadku grubość tych warstw zmierza do nieskończoności, gdy ciśnienie dąży do prężności pary nasyconej adsorbentu. Wartości ciepła adsorpcji dla wszystkich, poza pierwszą, warstw adsorbentu są jednakowe i równe ciepłu skraplania substancji adsorbującej się.

Wielkość powierzchni właściwej w warunkach przepływowych można zmierzyć za pomocą metody desorpcji cieplnej (MDC). Polega ona na adsorpcji azotu lub argonu w temperaturze ciekłego azotu. Zaadsorbowane gazy desorbuje się następnie w temperaturze pokojowej. Przez porównanie wielkości sygnału desorpcji z sygnałem kalibracji wyznacza się ilość zaadsorbowanego gazu [Naj00].

Opisy metod wyznaczania powierzchni właściwej przedstawiono w pracach [Naj00, Ośc79, Par85].

Badania powierzchni właściwej próbek wykonano przy użyciu chromatografu gazowego HP 4890D wyposażonego w detektor przewodnictwa cieplnego i zewnętrzny reaktor kwarcowy w kształcie U-rurki o średnicy wewnętrznej 4,0 mm. Próbki (frakcja ziaren 1,0-1,2 mm, masa 1 g) umieszczano w reaktorze. Po przemywaniu ich w temperaturze pokojowej przez 30 minut mieszaniną zawierającą 5% azotu w wodorze (przepływ gazu 50 cm³/min, czystość gazów 99,999%) oznaczano powierzchnię właściwą

metodą MDC. Następnie reaktor ogrzewano do temperatury 500 °C z szybkością 30°C/min, przy stałym przepływie mieszaniny azotowo-wodorowej i redukowano katalizator przez 10 minut. Po redukcji próbkę schładzano do temperatury -196 °C i oznaczano powierzchnię właściwą.

8.2.8. *Określenie ilości żelaza metodą manganometryczną*

Opis metody manganometrycznej przedstawiony jest w pracy [Min04]. Za pomocą tej metody oznaczono zawartość żelaza w badanych próbkach.

9. WYNIKI BADAŃ

9.1. Charakterystyka badanych próbek

Skład badanych próbek stałych (bez dodatku siarki) przedstawiono w Tabeli 9.1. Zawartość żelaza oznaczono metodą manganometryczną, a pozostałych składników – metodą ICP-AES. Próbki FeAl33Ca28K016, FeAl33Ca28K016p i FeAl33Ca28K064 (katalizator preredukowany) zawierają ponadto 5,5% wag. tlenu w tlenkach żelaza. Tlenki promotorów stanowią łącznie (wraz tlenkami innych metali) ok. 8% wag. Próbki FeAl41 i FeCa24 zawierały ok. 20% wag. tlenu w tlenkach żelaza oraz ok. 5% wag. wszystkich tlenków promotorów. Suszenie każdej z próbek w atmosferze azotu powodowało ubytek masy w ilości ok. 1,5% wag.

Tabela 9.1. Skład chemiczny badanych próbek stałych (bez dodatku siarki).

Skład [% wag]	Fe*	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Tlenki innych metali (Mg, Ni, Cr, Ti, V)
Próbka						
FeAl41	70,2	4,1	0,2	0,03		
FeCa24	75,0	0,0**	2,4	0,03		
FeAl33Ca28K016/ FeAl33Ca28K016p	84,4	3,3	2,8	0,16	0,66	1,0
FeAl33Ca28K064	84,0	3,3	2,8	0,64		

*Zawartość żelaza oznaczono metodą manganometryczną.

**Sygnał na poziomie tła.

Cztery próbki FeAl33Ca28K064 impregnowane siarczanem (VI) amonu zawierały dodatkowo siarkę w ilości 350, 920, 1650 oraz 2500 ppm (określono metodą ICP-AES). Nazwy próbek, to odpowiednio FeAl33Ca28K064S350, FeAl33Ca28K064S920, FeAl33Ca28K064S1650 i FeAl33Ca28K064S2500.

Powierzchnia właściwa próbek FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064 wyznaczona metodą desorpcji cieplnej wynosiła odpowiednio 20 m²/g i 11 m²/g. Próbką FeAl33Ca28K016p ma powierzchnię 5,5 m²/g.

Średnia wielkość krystalitów żelaza próbek FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064 wyznaczona metodą XRD (metoda Scherrera) wynosi 20 nm. Średnia wielkość krystalitów w próbce FeAl33Ca28K016p wynosi 35 nm.

Współczynnik porowatości próbek wynosił 0,5.

9.2. Rodzaj przepływu strumienia fazy gazowej w reaktorze

Wyniki pomiarów zawartości wodoru w fazie gazowej przeprowadzonych nad i pod koszyczkiem z próbką stałą (punkty A i B na rys. 8.1) dla układu bez reakcji chemicznej

wykazały, że wartości stężeń w obu punktach były identyczne (sposób prowadzenia pomiarów opisano w punkcie 8.2.1.2., podpunkt Określenie obszaru reakcji chemicznej). Można zatem stwierdzić, że w reaktorze występuje wymieszanie składników gazowej mieszaniny reakcyjnej będące efektem intensywnej konwekcji i dyfuzji w fazie gazowej.

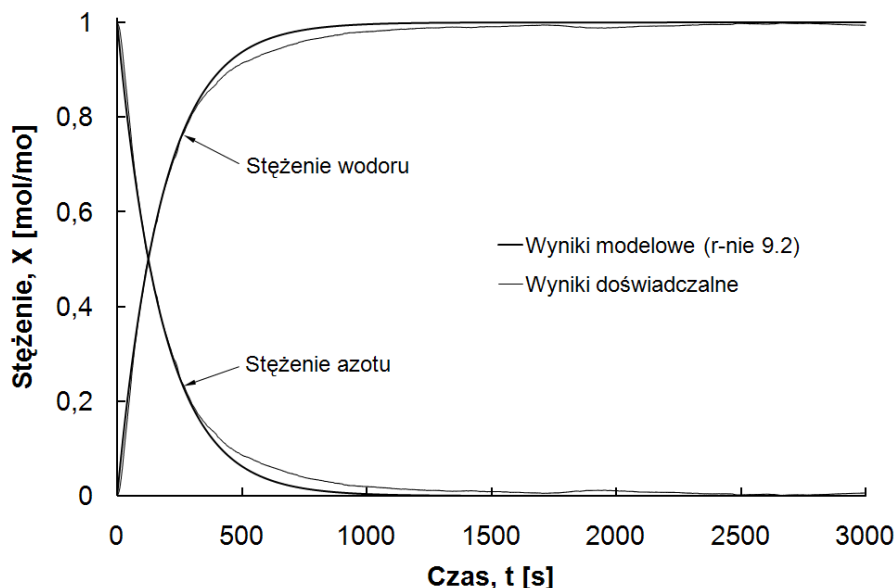
Przeprowadzone zostały modelowe obliczenia zmian składu fazy gazowej, jakie są obserwowane w dwuskładnikowym układzie bez reakcji chemicznej – podczas wymiany jednego gazu (obecnego w reaktorze) na inny. Wykorzystano równanie różniczkowe bilansu masowego reaktora z idealnym mieszaniem:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{F_0 (X_i - X)}{U} \quad (9.1)$$

i po scałkowaniu:

$$X = X_i \left[1 - \exp\left(-\frac{F_0}{U} t\right) \right] \quad (9.2)$$

Porównanie wyników obliczeń z doświadczalnymi danymi dotyczącymi zmian stężenia wodoru w układzie bez reakcji chemicznej (wodór wprowadzono do reaktora wypełnionego azotem) przedstawiono na rysunku 9.1.



Rysunek 9.1 Zmiany stężeń wodoru i azotu (wyniki doświadczalne dla układu bez reakcji chemicznej) oraz wyniki obliczeń bilansowych dla reaktora przepływowego z idealnym wymieszaniem.

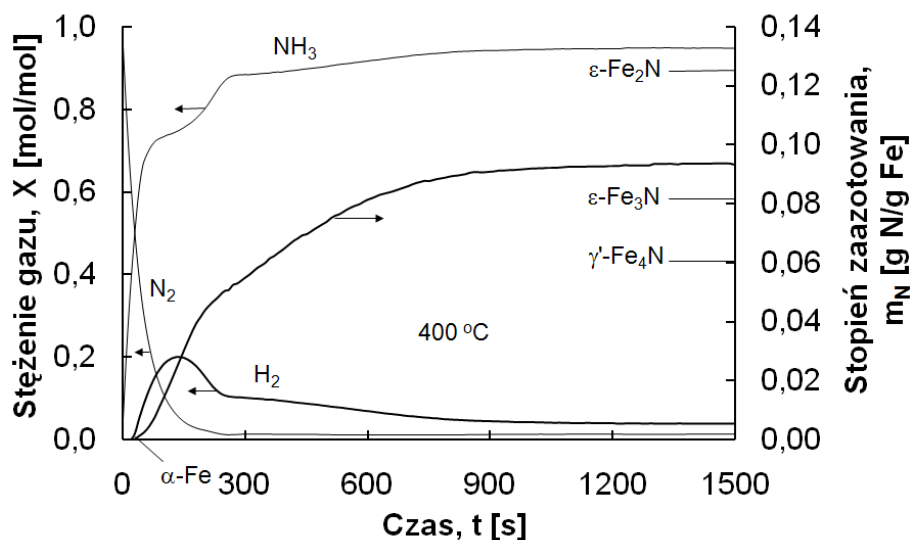
Na podstawie porównania modelowych i doświadczalnych wartości stężeń azotu (lub wodoru) określono zastępczą objętość reaktora. Zgodność pomiędzy modelowymi

a doświadczalnymi danymi pozwala założyć, że w warunkach eksperymentu występował stan bliski idealnemu wymieszaniu fazy gazowej w objętości zastępczej reaktora.

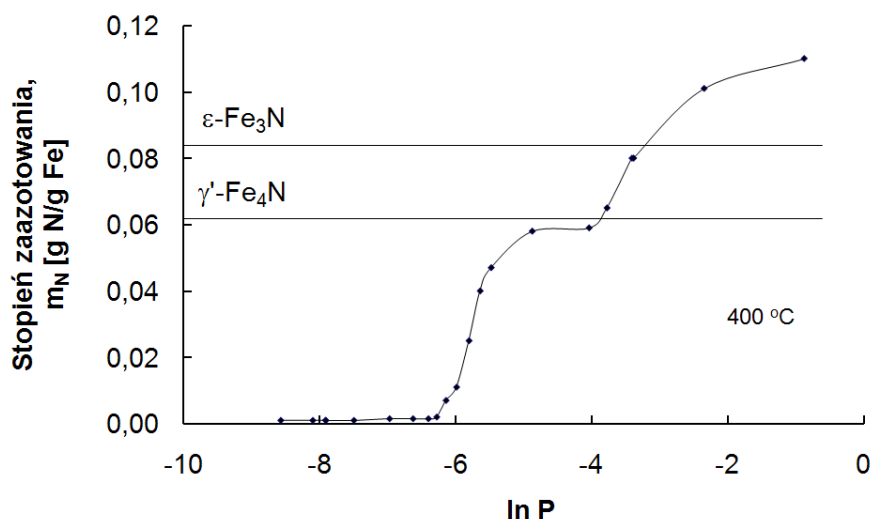
W pracy [Pel07] przeprowadzono dyskusję, w jakim przypadku można przyjąć, że w reaktorze występuje przepływ tłokowy, a kiedy należy uwzględnić zmiany stężenia składników mieszaniny gazów ze względu na wymieszanie w fazie gazowej (aneks A).

9.3. Kinetyka procesu azotowania promowanego nanokrystalicznego żelaza

Badany proces azotowania promowanego nanokrystalicznego żelaza amoniakiem składa się z kilku etapów. Powstaje przy tym roztwór azotu w α -żelazie, a następnie różne fazy azotków – γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₃₋₂N (rys. 9.2). Stopień zaazotowania, m_N , zdefiniowano jako stosunek masy azotu (przyłączonego do żelaza) do masy żelaza obecnego w badanej próbce. W pobliżu punktu przemiany fazowej widoczny jest również punkt przegięcia na krzywej TG. Na podstawie wyników pomiarów termogravimetrycznych oraz stężenia wodoru w fazie gazowej, uwzględniając bilans masowy reaktora z idealnym wymieszaniem, wyliczono stężenia amoniaku i azotu (sposób prowadzenia obliczeń przedstawiono w aneksie B). W trakcie procesu azotowania zmienia się skład fazy gazowej. Zmiany te są skutkiem mieszania gazów w objętości reaktora (proces fizyczny) oraz przebiegu reakcji azotowania i katalitycznego rozkładu amoniaku (procesy chemiczne), w wyniku których powstaje wodór i azot [Ara09]. Opis matematyczny zmian składu fazy gazowej podczas procesu azotowania przedstawiono w rozdziale 10.3. W warunkach eksperymentu praktycznie cała reakcja azotowania przebiega przy zmieniającym się składzie fazy gazowej (pierwsze 800 s procesu azotowania). W końcowym etapie azotowania masa próbki nie zmieniała się (szybkość reakcji azotowania była równa 0), mimo obecności wysokiego stężenia amoniaku (ok. 0,9 mol/mol) w reaktorze, i ustalił się stan stacjonarny przy określonym składzie fazy stałej i gazowej. W tym stanie stacjonarnym obserwowana jest jedynie reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku, a pomiędzy fazą gazową i stałą istnieje równowaga. W takim eksperymencie (100% amoniaku na wlocie do reaktora) trudno jest dokładnie mierzyć szybkość reakcji rozkład amoniaku (poza stanami stacjonarnymi) oraz badać nasycanie się próbek stałych azotem (reakcje bardzo szybkie). Dlatego przeprowadzone były serie pomiarów, podczas których do reaktora wprowadzane były mieszaniny amoniakowo-wodorowe o różnej zawartości amoniaku i badano ustalające się stany stacjonarne (rys. 9.3).

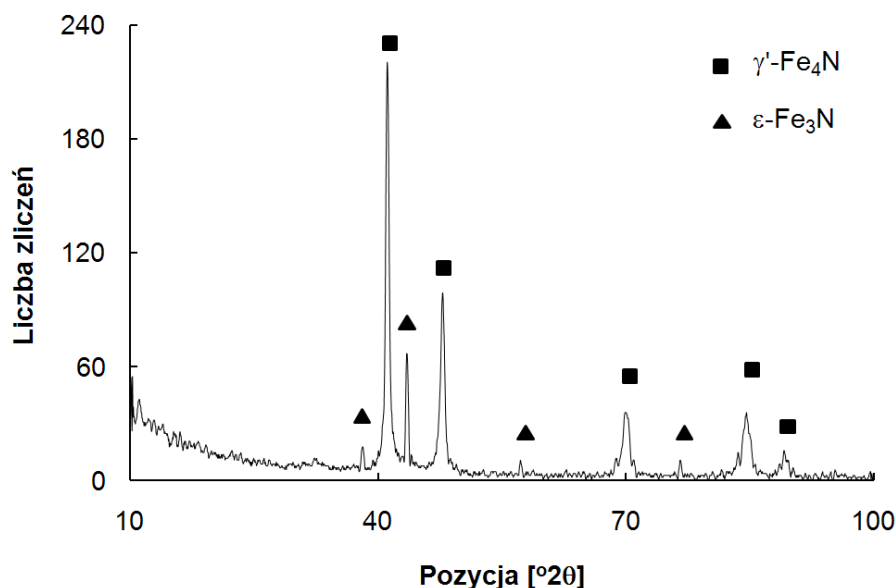


Rysunek 9.2 Przykładowa krzywa TG oraz skład fazy gazowej dla procesu azotowania próbki FeAl33Ca28K064 w temperaturze 400 °C (100% amoniaku na wlocie do reaktora). Linie pogrubione – wyniki doświadczalne; linie cieńsze – wyniki obliczeń bilansowych.



Rysunek 9.3 Stopnie zaazotowania próbki FeAl33Ca28K064 odpowiadające różnym potencjałom azotującym, P (temperatura 400 °C) – stany stacjonarne.

Na podstawie wyników badań termogravimetrycznych (rys. 9.2 i 9.3) oraz analizy rentgenograficznej (XRD, rys. 9.4) stwierdzono, że w stanach stacjonarnych występują obok siebie różne fazy krystalograficzne i w badanych próbkach stałych oprócz azotków żelaza obecne może być także żelazo metaliczne lub mogą być zaobserwowane występujące obok siebie dwie różne fazy azotkowe (γ' i ϵ). Zjawisko to może być uzasadnieniem jednego z założeń modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym, według którego krystality ulegają przemianie fazowej w kolejności zgodnie ze swoimi rozmiarami od najmniejszych do największych. Wówczas część krystalitów żelaza przereaguje, a część pozostanie niezmieniona. Zaobserwowano również, że w danej temperaturze skład fazowy



Rysunek 9.4 Wyniki analizy fazowej (metodą XRD) dla próbki FeAl₃₃Ca₂₈K₀₆₄ zaazotowanej w temperaturze 400 °C.

azotowanych próbek zależy od potencjału azotującego, $P = p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2}$, mieszaniny gazowej (rys. 9.3).

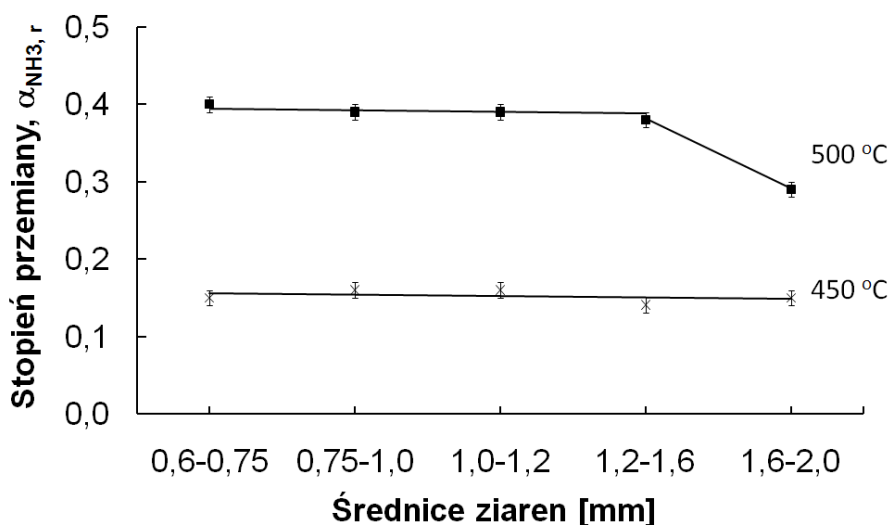
Stwierdzono, że istnieją takie przedziały wartości potencjału azotującego, przy których mimo znacznych zmian wartości potencjału obserwuje się znikome przyrosty zawartości azotu w próbkach stałych (rys. 9.3).

Oprócz reakcji azotowania, podczas procesu azotowania przebiega również reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku na azotowanych próbkach. Skład fazowy próbek stałych ulega zmianie w trakcie procesu azotowania. Rozkład amoniaku zachodzi zatem na mieszaninie różnych faz (np. $\alpha + \gamma'$, $\gamma' + \epsilon$). Skład fazowy tej mieszaniny jest uzależniony z kolei od składu chemicznego fazy gazowej (rys. 9.3), który zmienia się w wyniku przebiegu reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku (szybkość tej reakcji zależy od temperatury, a zatem i zawartość azotu w próbce stałej jest funkcją temperatury). Badanie reakcji rozkładu amoniaku na metalicznym żelazie (żelazo bez rozpuszczonego w nim azotu) jest bardzo trudne, ponieważ podczas azotowania żelazo szybko nasycy się azotem. W ramach niniejszej pracy badano reakcję katalitycznego rozkładu amoniaku w stanach stacjonarnych wyłącznie na roztworze α -Fe(N) lub mieszaninie faz α -Fe(N) i Fe_xN.

9.4. Wpływ efektów dyfuzyjnych na szybkość prowadzonych reakcji chemicznych

O szybkości procesu decyduje jego najwolniejszy etap. W celu zbadania czy dyfuzja wewnętrzna wpływa na szybkość prowadzonych procesów azotowania i utleniania wykonano szereg eksperymentów z zastosowaniem próbek o różnych średnicach ziaren.

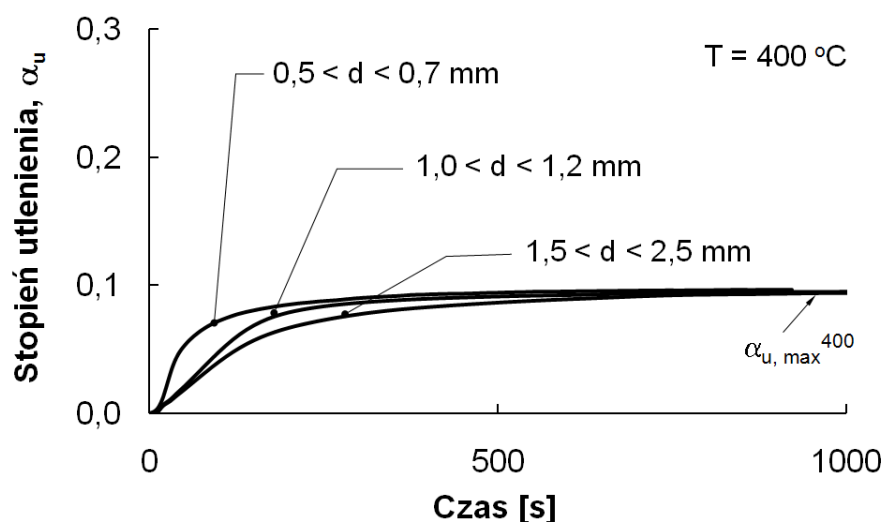
Podczas reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku w temperaturze 450 °C dla wszystkich badanych próbek nanokrystalicznego żelaza (o średnicach ziaren z zakresu 0,75-2,0 mm) uzyskiwano takie same wartości (ok. 0,15) stopnia przemiany amoniaku, $\alpha_{\text{NH}_3, r}$ (rys. 9.5). W wyższej temperaturze (500 °C) dla próbek o średnicach ziaren do 1,6 mm stopień przemiany utrzymywał się na stałym poziomie (ok. 0,4), natomiast w przypadku próbki o średnicy ziaren powyżej 1,6 mm stopień przemiany był wyraźnie niższy (ok. 0,3). Oznacza to, że w temperaturze 450 °C wpływ dyfuzji wewnętrznej na szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku można zaniedbać w przypadku wszystkich badanych próbek. W temperaturze 500 °C wpływ dyfuzji na szybkość reakcji obserwowany był przy ziarnach o średnicach większych od 1,6 mm. Do dalszych badań wybrano próbki o średnicach ziaren z przedziału 1,0-1,2 mm w celu wyeliminowania wpływu zjawiska dyfuzji wewnętrznej na szybkość badanych procesów [Wró04].



Rysunek 9.5 Wartości stopnia przemiany amoniaku, $\alpha_{\text{NH}_3, r}$, dla reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na próbkach FeAl₃₃Ca₂₈K064 o różnych średnicach ziaren (temperatury 450 i 500 °C) – stany stacjonarne [Wró04].

Reakcja utleniania nanokrystalicznego żelaza (promowanego tlenkami glinu, wapnia i potasu) w atmosferze tlenu jest bardzo szybka. W początkowym etapie szybkość tego procesu zależy od szybkości dostarczania tlenu, a nie od szybkości reakcji powierzchniowej. Dlatego badanie początkowego etapu jest nieuzasadnione. Badano jedynie stany stacjonarne występujące po ustaleniu się masy próbek stałych ($r_u = 0$, mimo wysokiego stężenia tlenu

w reaktorze, $X_{O_2} \approx 100\%$). Wpływ wielkości ziarna na szybkość procesu utleniania badano z wykorzystaniem ziaren o średnicach z zakresu 0,5-2,5 mm (trzy podzakresy: 0,5-0,7, 1,0-1,2, 1,5-2,5 mm). Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 9.6. Stopień utlenienia, α_u , zdefiniowano jako stosunek obserwowanego w danym momencie przyrostu masy próbek do maksymalnej ilości tlenu, jaka odpowiada całkowitej konwersji żelaza do tlenku żelaza Fe_3O_4 . Zaobserwowano, że wielkość ziaren badanych próbek nie wpływa na osiągnięte w danej temperaturze stany stacjonarne, a odpowiadające im maksymalne stopnie utlenienia, $\alpha_{u, \max}^T$ (rys. 9.6), są takie same dla wszystkich trzech podzakresów wielkości ziaren. Sugeruje to, że w zastosowanych warunkach utleniania w stanach stacjonarnych na krystalitach żelaza wytworzona jest warstewka tlenku żelaza o takiej samej grubości niezależnie od średnicy ziarna.

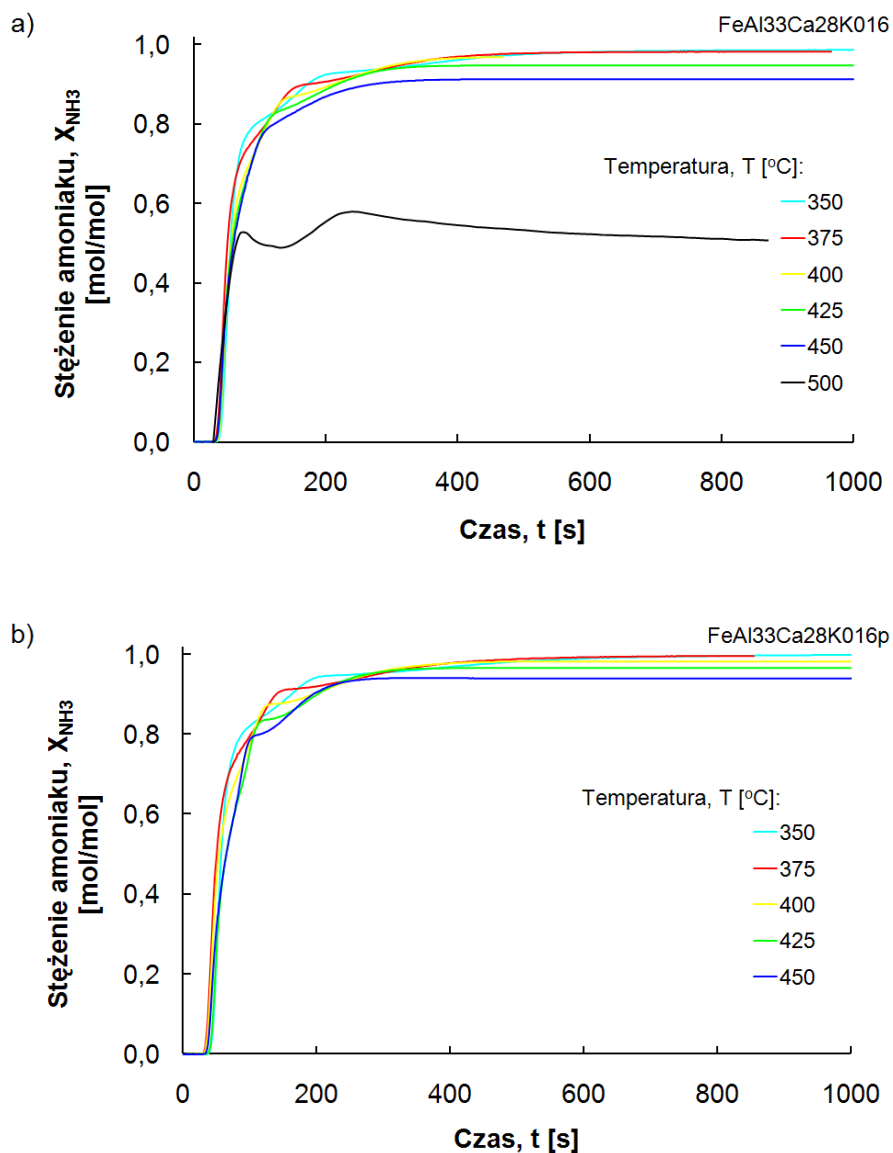


Rysunek 9.6 Krzywe termograwimetryczne dla procesu utleniania w atmosferze tlenu próbek FeAl33Ca28K064 o różnych wielkościach ziaren (ciśnienie atmosferyczne, temperatura 400 °C).

10. OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

10.1. Reakcja azotowania

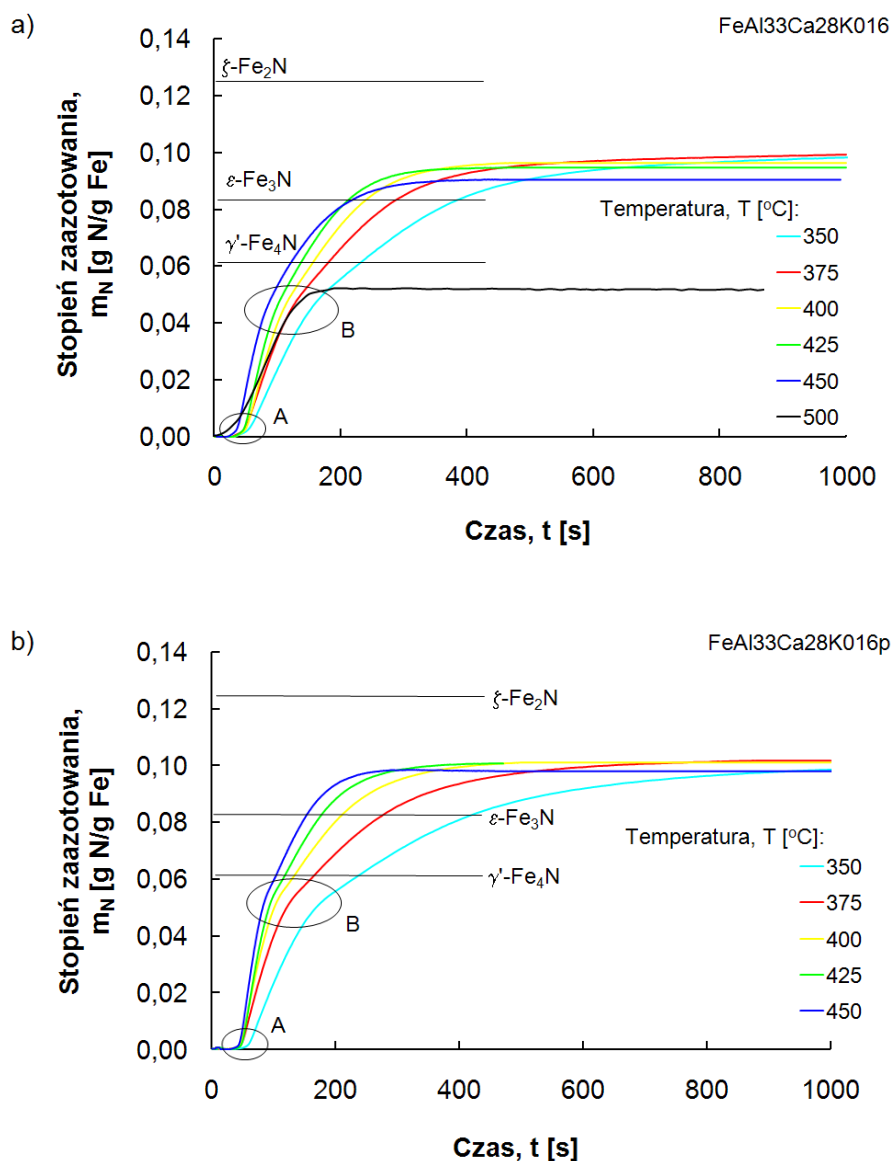
Na rysunku 10.1 przedstawiono zmiany stężenia amoniaku dla wybranych eksperymentów z azotowaniem próbek FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K016p. Stężenia amoniaku w stanach stacjonarnych są niższe im wyższa jest temperatura procesu.



Rysunek 10.1 Stężenia amoniaku dla procesu azotowania próbek a) FeAl33Ca28K016 oraz b) FeAl33Ca28K016p (obciążenie amoniakiem $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, 100% amoniaku na wlocie do reaktora).

Przykładowe krzywe TG uzyskane podczas procesu azotowania próbek FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K016p amoniakiem (100% amoniaku na wlocie do reaktora) przedstawiono na rysunku 10.2. Liniami poziomymi zaznaczono wartości stopni zaazotowania, m_N , odpowiadające stechiometrycznym składom azotków $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$,

ϵ -Fe₃N i ζ -Fe₂N. Skład chemiczny fazy ϵ nie jest stały. Stopnie zaazotowania za każdym razem osiągnęły swoje maksymalne wartości, które nie ulegały zmianom przez dwukrotnie dłuższy czas niż pokazano na rysunku 10.2 przy ustalonym stężeniu amoniaku.



Rysunek 10.2 Krzywe TG dla procesu azotowania próbki a) FeAl33Ca28K016 oraz b) FeAl33Ca28K016p (100% amoniaku na wlocie do reaktora; różne temperatury).

Zaobserwowano na uzyskanych krzywych TG punkty przebiegu (obszar A na rys. 10.2), w których rozpoczyna się tworzenie nowej fazy – γ' -Fe₄N z α -Fe(N) – po przekroczeniu stężenia krytycznego azotu w α -Fe(N). Świadczy to również o tym, że w fazie gazowej został przekroczony minimalny potencjał azotujący niezbędny do rozpoczęcia tworzenia się nowej fazy krystalograficznej próbek stałych. W tych punktach zachodzi przemiana fazowa najmniejszych krystalitów (z fazy α do γ'),

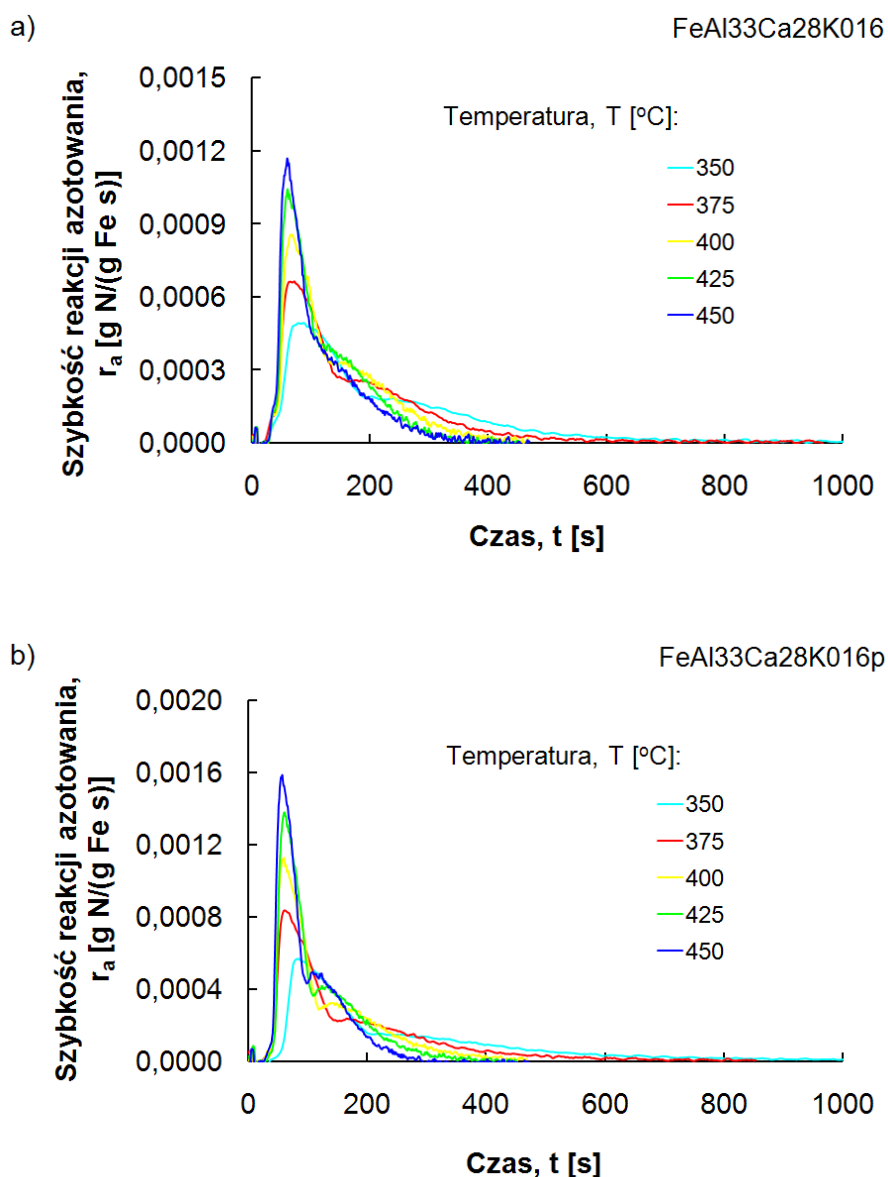
a następnie przemianie ulegają coraz większe krystality. Od tej chwili w próbce stałej występują jednocześnie dwie fazy przy określonym potencjale azotującym.

Podobna sytuacja występuje w przypadku przemiany fazowej fazy γ' do ε po przekroczeniu stężenia krytycznego azotu w fazie γ' . Punkty przegięcia odpowiadające tej przemianie fazowej (obszar B na rysunku 10.2) na każdej krzywej TG pojawiają się poniżej stechiometrycznego stężenia azotu w azotku γ' -Fe₄N. Im niższa jest temperatura, w której prowadzono proces, tym później i przy niższych stężeniach azotu w próbkach pojawiają się te punkty przegięcia. W niższych temperaturach szybkość reakcji azotowania jest niższa w porównaniu do szybkości w temperaturach wyższych, dlatego punkty przegięcia (przemieniana fazowa najmniejszych krystalitów fazy γ') pojawiają się po coraz dłuższym czasie przebiegu procesu w miarę obniżania temperatury (w niższych temperaturach osiągnięcie stężenia krytycznego azotu w krystalitach wymaga dłuższego czasu). Z kolei stężenie amoniaku w fazie gazowej, a zatem wartość potencjału azotującego niezbędna do rozpoczęcia tworzenia się nowej, bogatszej w azot, fazy jest osiągana przy mniejszej zawartości azotu w żelazie, czyli przy mniejszych stopniach zaazotowania, m_N (czyli punkt przegięcia pojawia się przy mniejszych masach próbki stałej).

Na rysunku 10.3 przedstawiono krzywe DTG przedstawiające szybkości reakcji azotowania, r_a , odpowiadające krzywym TG z rysunku 10.2.

W początkowym etapie procesu azotowania (pierwsze 30 sekund) obserwuje się małe przyrosty masy próbek nanokrystalicznego żelaza – 0,002-0,004 g N/g Fe (rys. 10.2). Są one efektem rozpuszczania się w α -żelazie azotu atomowego powstałego w wyniku dysocjatywnej adsorpcji amoniaku na powierzchni nanokrystalicznego żelaza. Tworzy się stały roztwór azotu w żelazie, α -Fe(N). W dalszych rozważaniach przyjęto, że w warunkach eksperymentu wodór desorbuje, a obserwowany przyrost masy jest powiązany jedynie z ilością azotu w próbce. Reakcja azotowania, czyli proces tworzenia się azotków żelaza, nie zachodzi w tym etapie, ponieważ w fazie gazowej jest jeszcze zbyt niskie stężenie amoniaku w stosunku do wodoru (zbyt niski potencjał azotujący fazy gazowej).

Następnie, gdy stężenie amoniaku w fazie gazowej wynosi ponad 30% i równocześnie osiągnięte zostało stężenie krytyczne azotu w krystalitach α -żelaza, rozpoczyna się reakcja azotowania. Pierwsze przereagowują i przechodzą przemianę fazową (w całej swojej objętości) do fazy γ' najmniejsze krystality żelaza, a potem coraz większe. Obserwuje się gwałtowny wzrost szybkości tej reakcji w jej początkowym etapie. Następnie



Rysunek 10.3 Krzywe DTG dla procesu azotowania próbki a) FeAl₃₃Ca₂₈K₀₁₆ oraz b) FeAl₃₃Ca₂₈K_{016p} (odpowiadające krzywym TG z rys 10.2).

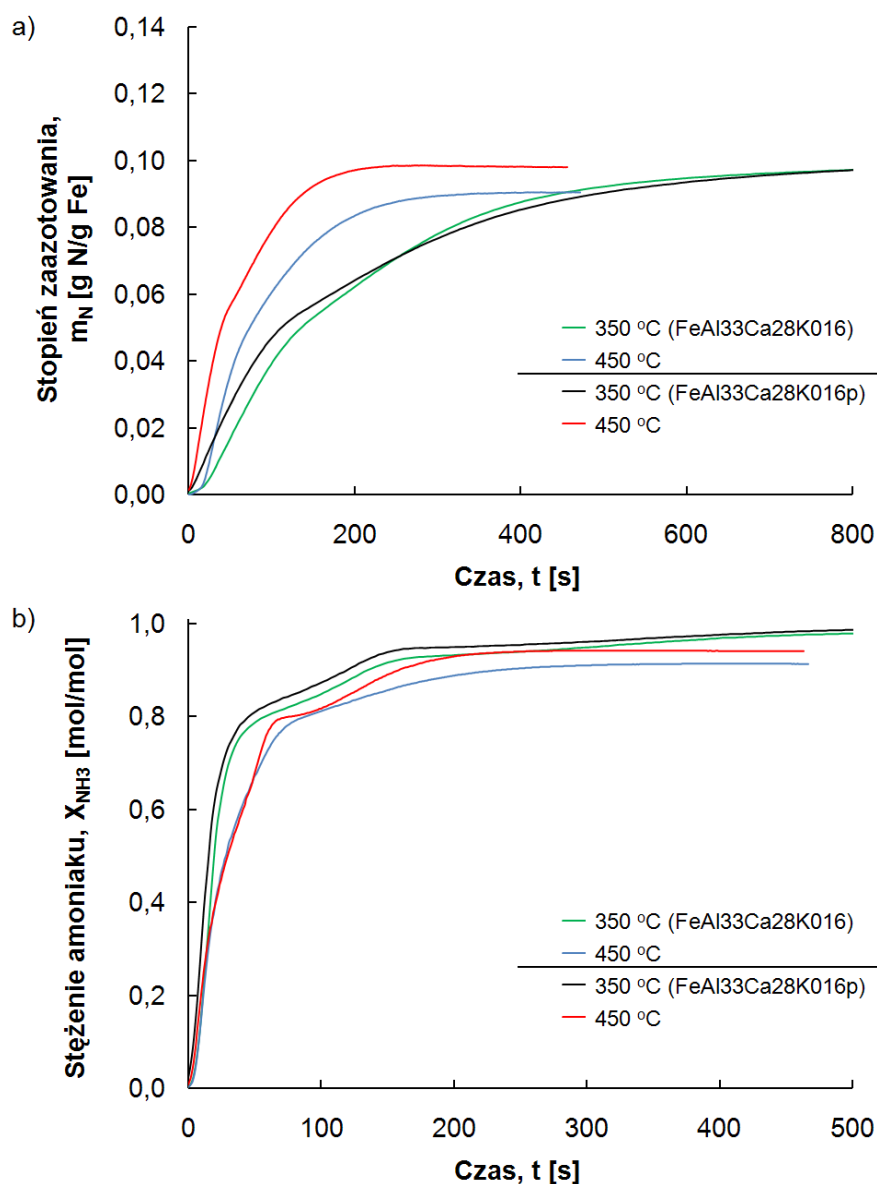
szybkość reakcji azotowania stopniowo maleje aż osiąga wartość zero – stan stacjonarny (rys. 10.3).

Na rysunku 10.4a) przedstawiono porównanie uzyskanych krzywych TG dla procesu azotowania próbek nanokrystalicznego żelaza o różnych średnich średnicach krystalitów (próbki FeAl₃₃Ca₂₈K₀₁₆ i FeAl₃₃Ca₂₈K_{016p}). Na rysunku 10.4b) przedstawiono porównanie uzyskanych wyników dotyczących składu fazy gazowej podczas tego procesu. Wybrano wyniki uzyskane w temperaturze 350 i 450 °C.

Na szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku wpływa zarówno temperatura procesu jak i wielkość powierzchni fazy stałej.

Powierzchniowa reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku jest eksperymentalnie mierzalna w temperaturach wyższych niż 400 °C. W niższych temperaturach (np. 350 °C)

wpływ tej reakcji na skład fazy gazowej, czyli m. in. na stężenie amoniaku, można zaniedbać. W związku z tym wielkość pola powierzchni właściwej próbek nanokrystalicznego żelaza nie wpływa w takim przypadku znacząco na skład fazy gazowej. Podczas procesów azotowania przeprowadzonych w temperaturze 350 °C zarejestrowano wyniki dotyczące składu fazy gazowej, które są praktycznie takie same dla obu próbek (FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K016p), mimo różnej wielkości ich pola powierzchni właściwej (rys. 10.4b)). Wyniki dotyczące stopnia zaazotowania żelaza z obu próbek również są do siebie podobne, a na etapie tworzenia się azotku γ -Fe₄N krzywe TG są równoległe do siebie (rys. 10.4a)). Oznacza to, że w tej temperaturze wielkości kryształitów, a zatem i wartości pola powierzchni próbki nie wpływają znacząco na szybkość procesu azotowania.



Rysunek 10.4 a) Krzywe TG i b) zmiany stężenia amoniaku dla procesu azotowania próbek nanokrystalicznego żelaza o różnych średnich średnicach kryształitów (FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K016p; wybrano wyniki uzyskane w temperaturze 350 i 450 °C).

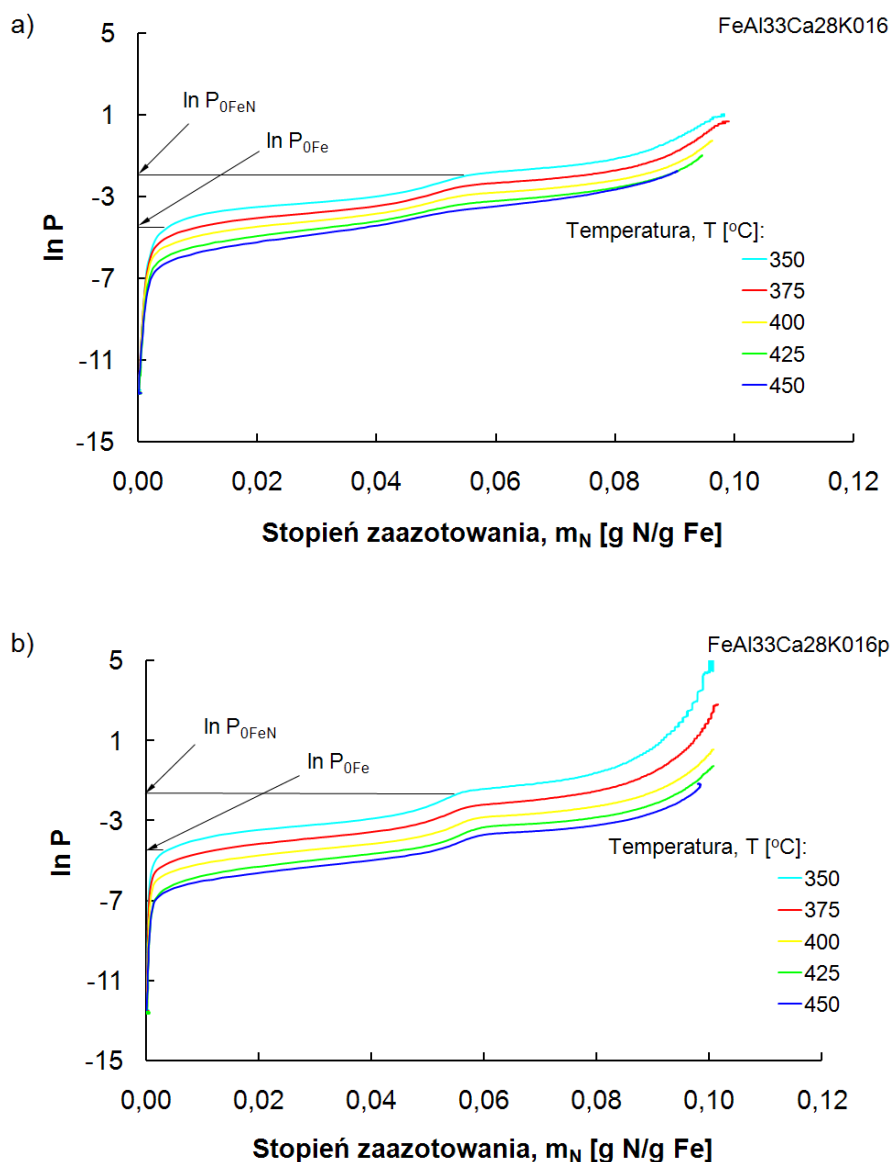
Pozorna energia aktywacji reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku jest większa od energii aktywacji reakcji azotowania [Zam01], dlatego wzrost temperatury procesu powoduje większą intensyfikację reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku niż reakcji azotowania. Wraz ze wzrostem temperatury, zwiększa się udział reakcji powierzchniowej – katalitycznego rozkładu amoniaku – w całym procesie azotowania i wielkość powierzchni fazy stałej wpływa na szybkość tego procesu. Badane próbki (FeAl₃₃Ca₂₈K016 i FeAl₃₃Ca₂₈K016p) różnią się między sobą wielkością pola powierzchni właściwej i mają różne wielkości średnich średnic krystalitów. Katalityczny rozkład amoniaku (jako reakcja powierzchniowa) może przebiegać szybciej na próbce FeAl₃₃Ca₂₈K016 niż na próbce FeAl₃₃Ca₂₈K016p, ponieważ powierzchnia właściwa pierwszej próbki jest większa niż powierzchnia drugiej próbki. Szybszy przebieg reakcji powoduje, że w fazie gazowej ustala się niższy potencjał azotujący w przypadku próbki FeAl₃₃Ca₂₈K016, mimo tej samej temperatury procesu dla obu próbek (rys. 10.4b)). Wówczas w badanym układzie uzyskiwane są także niższe stopnie zaazotowania, m_N (rys. 10.4a)), które są funkcją potencjału azotującego mieszaniny gazowej. W ciągu całego procesu powstawania azotków w wyższej temperaturze (450 °C) widoczne są różnice pomiędzy przebiegami krzywych TG dla próbek FeAl₃₃Ca₂₈K016 i FeAl₃₃Ca₂₈K016p. W tej temperaturze reakcja azotowania przebiega szybciej niż w przypadku procesu prowadzonego w temperaturze 350 °C, więc fazy γ -Fe₄N i ϵ -Fe₃₋₂N pojawiają się wcześniej niż w niższej temperaturze (350 °C).

Stężenie amoniaku w mieszaninie gazowej zmniejsza się ze wzrostem temperatury procesu azotowania (rys. 10.4b)).

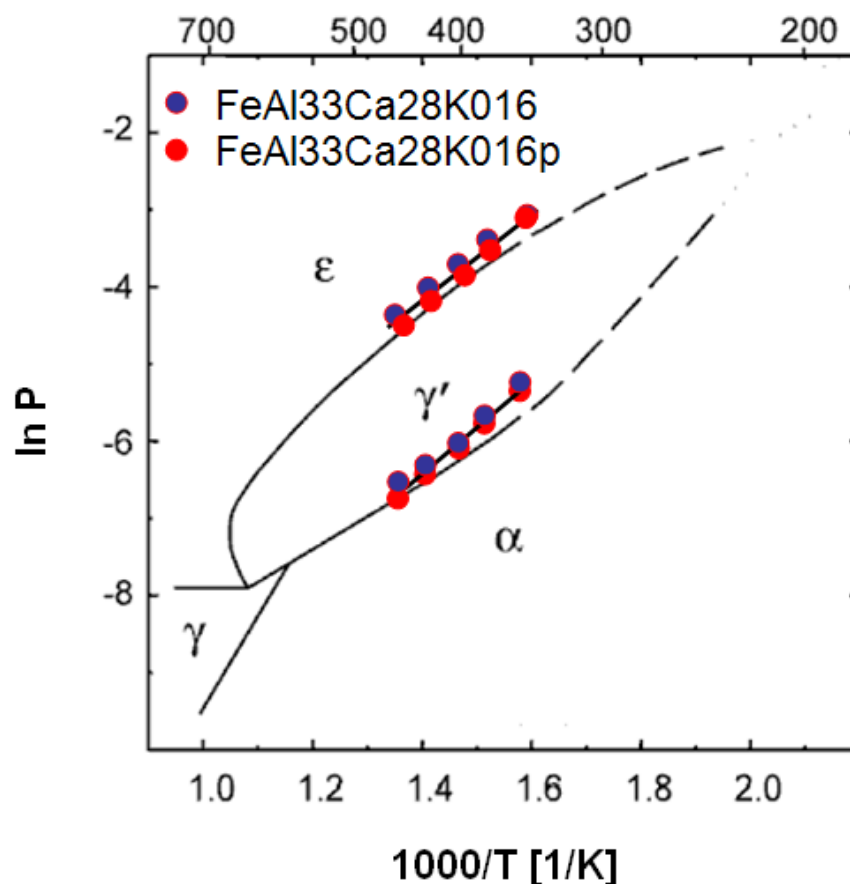
Wyniki pomiarów stężeń amoniaku i/lub wodoru uzyskane podczas procesu azotowania posłużyły do obliczenia potencjału azotującego mieszaniny gazowej w każdym momencie procesu. Na rysunku 10.5 przedstawiono wartości logarytmu naturalnego z potencjałów azotujących w funkcji stopnia zaazotowania, m_N (próbki FeAl₃₃Ca₂₈K016 i FeAl₃₃Ca₂₈K016p).

Powyższe wykresy umożliwiły wyznaczenie wartości minimalnych potencjałów azotujących mieszaniny gazowej, P_{0Fe} , tzn. takich potencjałów, przy których rozpoczyna się proces azotowania. Na początku najmniejsze krystality α -żelaza, po przekroczeniu stężenia krytycznego azotu w α -żelazie, ulegały przemianie fazowej i następowało tworzenie się fazy azotku γ '-Fe₄N. Większe krystality nasycali się dopiero azotem do osiągnięcia stężenia krytycznego. W związku z tym w przypadku nanomateriałów występują równocześnie dwie fazy – α i γ ' – przy określonym potencjale azotującym. W przypadku materiałów litych,

przy danym potencjale azotującym w stanach równowagi chemicznej obserwuje się wyłącznie jedną fazę. Wyznaczono również minimalny potencjał azotujący, $P_{0\text{FeN}}$, niezbędny do rozpoczęcia tworzenia się azotku $\varepsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$ z $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. Obserwuje się zależność minimalnych potencjałów azotujących od temperatury. Uzyskane wyniki dla temperatur z zakresu 350-450 °C porównano na diagramie Lehrera z danymi literaturowymi, które były wynikami eksperymentów przeprowadzonych różnymi metodami analitycznymi [Leh30, Mał89, Emm30, Bru31, Cor55, Bur59, Gra69, Wri90, Pod81] (rys. 10.6).



Rysunek 10.5 Wartości logarytmów naturalnych z potencjałów azotujących, P , w funkcji stopni zaazotowania, m_N , dla próbki a) $\text{FeAl}_{33}\text{Ca}_{28}\text{K}_{016}$ oraz b) $\text{FeAl}_{33}\text{Ca}_{28}\text{K}_{016p}$. Zaznaczono wartości logarytmów z minimalnych potencjałów azotujących, $P_{0\text{Fe}}$ i $P_{0\text{FeN}}$, przykładowo dla temperatury 350 °C. Procesy azotowania były prowadzone przy 100% amoniaku na wlocie do reaktora i przy różnych temperaturach.

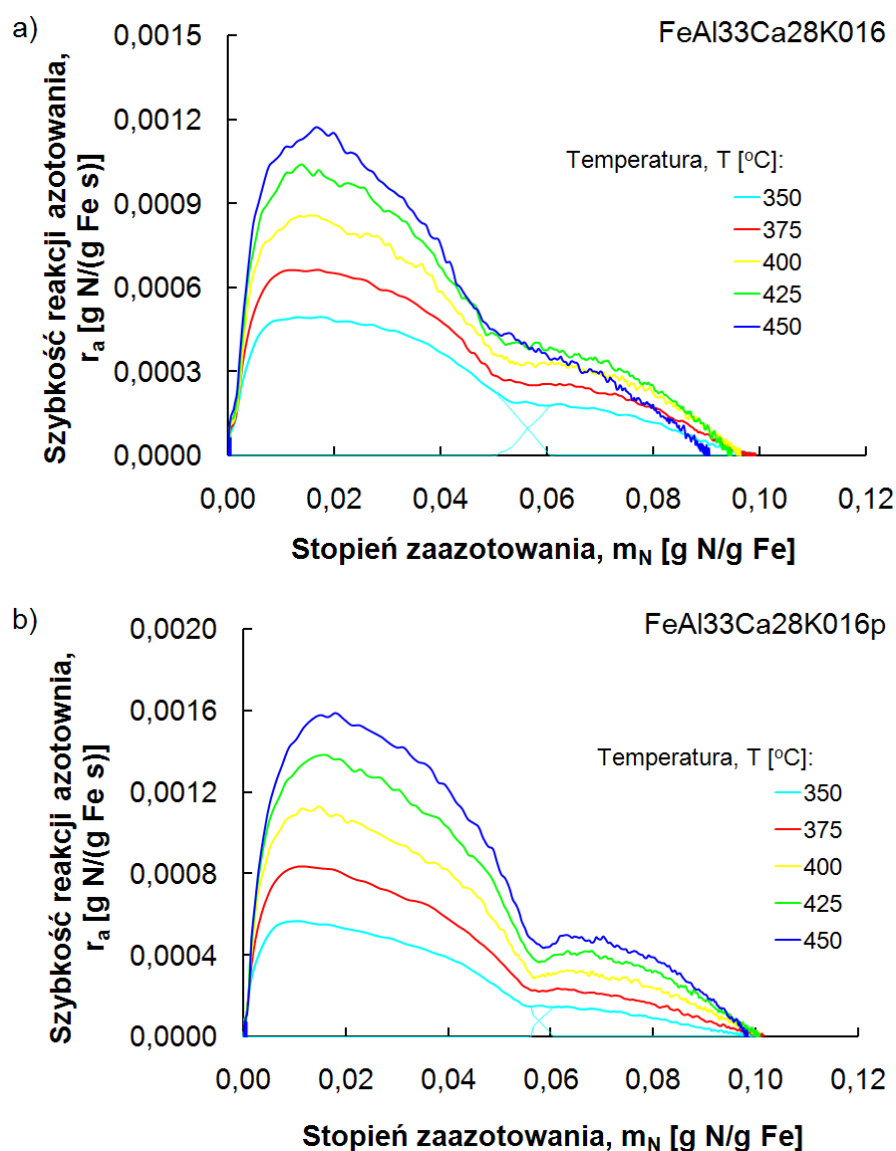


Rysunek 10.6 Porównanie wyników eksperymentów przeprowadzonych dla próbek FeAl₃₃Ca₂₈K016 i FeAl₃₃Ca₂₈K016p z danymi literaturowymi dotyczącymi badań procesu azotowania żelaza – na diagramie Lehrera [Leh30, Mał89, Emm30, Bru31, Cor55, Bur59, Gra69, Wri90, Pod81].

Na wykresie typu $r_a = f(m_N)$ przedstawiono szybkości tworzenia się fazy γ' -Fe₄N i ϵ -Fe₃₋₂N (rys. 10.7). Szybkość reakcji azotowania, r_a , może być rozdzielona na szybkość tworzenia się fazy γ' , $r_{\gamma'}$, oraz fazy ϵ , r_{ϵ} , gdy znany jest minimalny potencjał azotujący, P_{0FeN} , przy którym rozpoczyna się tworzenie azotku ϵ -Fe₃₋₂N. Krzywe DTG z rysunku 10.3 stanowią sumy tych dwóch szybkości reakcji. Dla uproszczenia wykresu na rysunku 10.7 przedstawiono jedynie rozdzielone szybkości reakcji prowadzonych w temperaturze 350 °C.

Biorąc pod uwagę fakt, że szybkość reakcji azotowania zależy nie tylko od potencjału azotującego i temperatury, lecz również od stopnia zaazotowania, szybkość tę można zapisać jako:

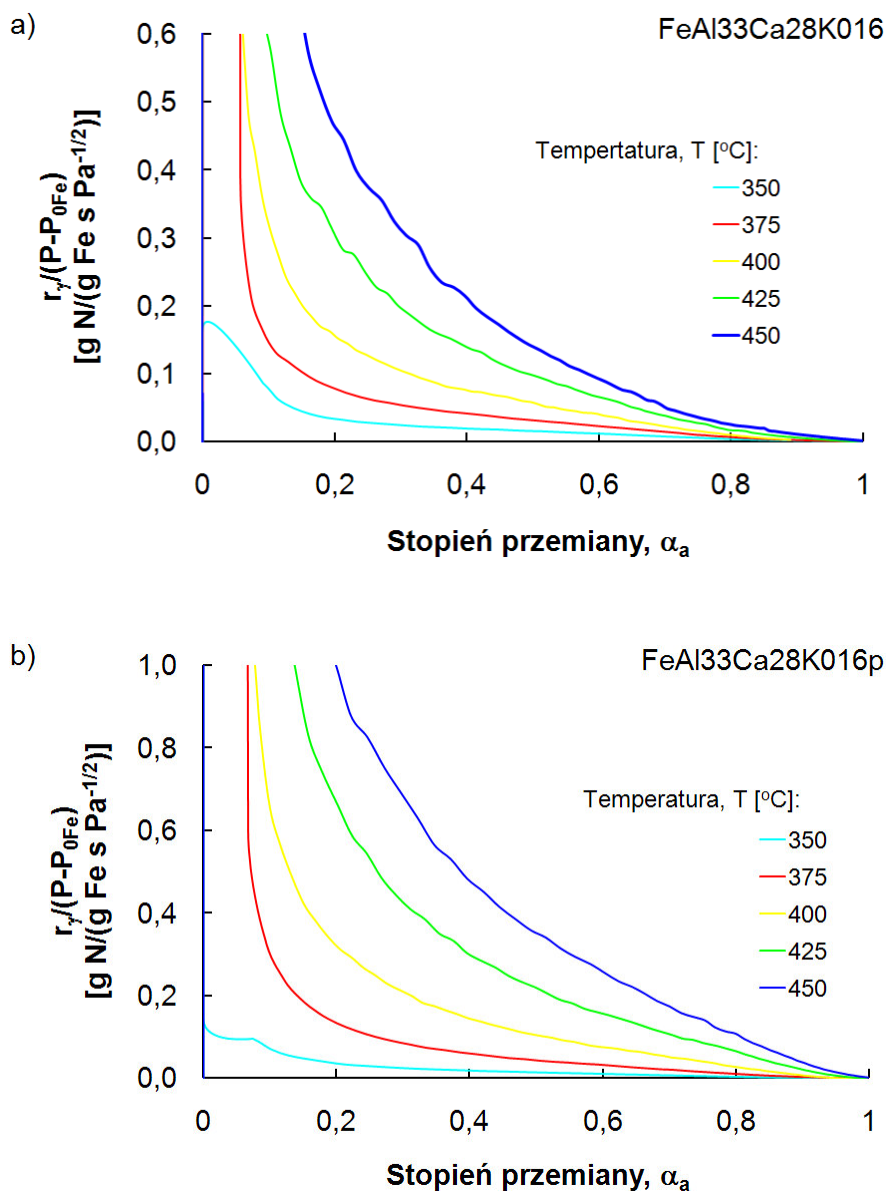
$$r_a = r_{\gamma'} + r_{\epsilon} = [k_0 \exp(-E_{ap}/(RT)) f(P) f(m_N)]_{\gamma'} + [k_0 \exp(-E_{ap}/(RT)) f(P) f(m_N)]_{\epsilon} \quad (10.1)$$



Rysunek 10.7 Szybkość reakcji azotowania, r_a , w funkcji stopnia zaazotowania, m_N , dla faz γ' i ϵ . Próbką a) FeAl33Ca28K016 i b) FeAl33Ca28K016p.

Z kinetycznego punktu widzenia, szybkość r_a zależy od stosunku S do V krystalitu.

Do dalszych rozważań wykorzystano jedynie wartości dotyczące szybkości tworzenia się fazy γ' z α -żelaza. Grabke [Gra76] w równaniu opisującym szybkość procesu nasycania się α -żelaza azotem zastosował funkcję stężeniową w postaci potencjału azotującego, otrzymując postać równania Temkina-Pyzheva [Tem63]. W niniejszej pracy do równania (10.1) wprowadzono funkcję $f(P) = P - P_{0Fe}$, czyli różnicę pomiędzy potencjałem, P , obserwowanym w danym momencie a minimalnym potencjałem, P_{0Fe} . Na rysunku 10.8 przedstawiono zależność $r_\gamma/(P - P_{0Fe})$ od stopnia przemiany, α_a , dla temperatur w zakresie 350-450 °C. W tym przypadku stopień przemiany jest zdefiniowany jako stosunek stopnia zaazotowania obserwowanego w danym momencie reakcji do stopnia

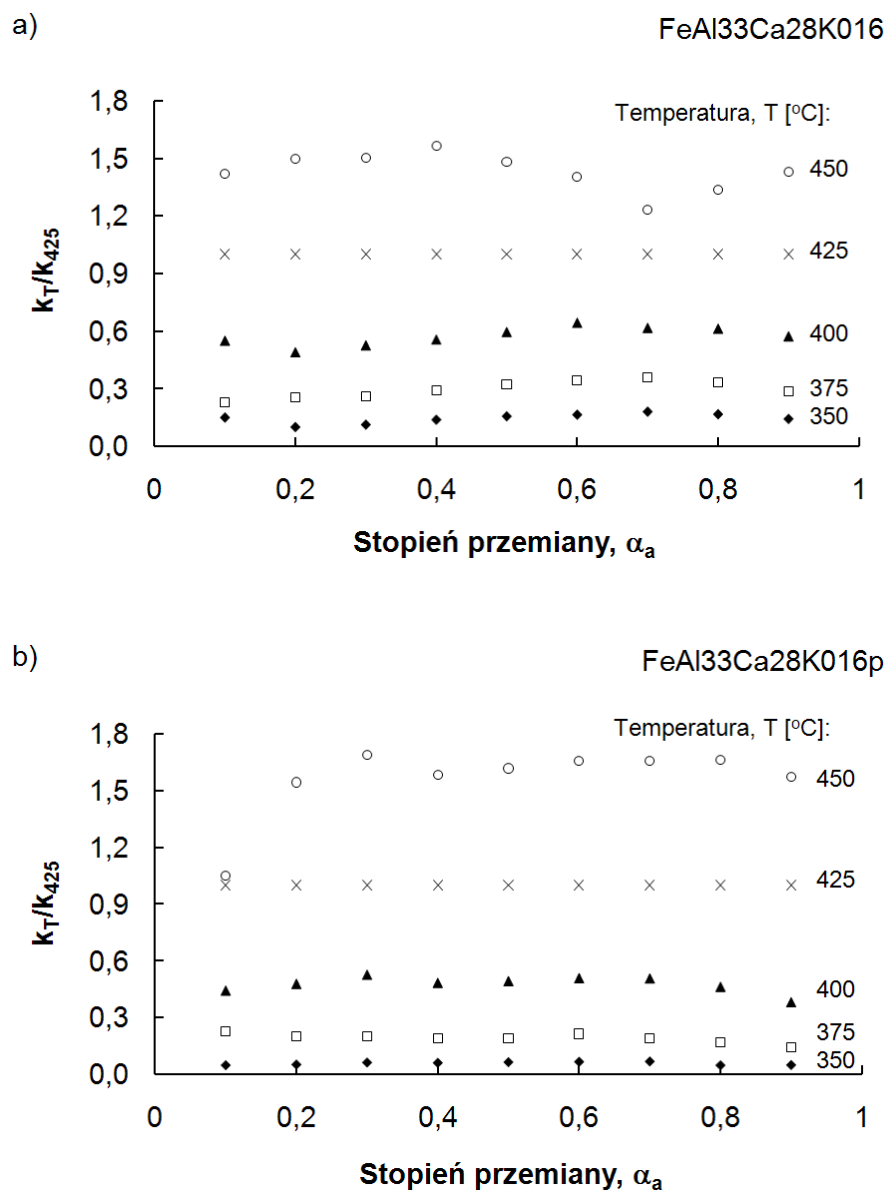


Rysunek 10.8 Zależność wyrażenia $r_{\gamma}/(P-P_{0\text{Fe}})$ od stopnia przemiany, α_a , dla fazy γ' -Fe₄N. Próbką a) FeAl₃₃Ca₂₈K₀₁₆ i b) FeAl₃₃Ca₂₈K_{016p}.

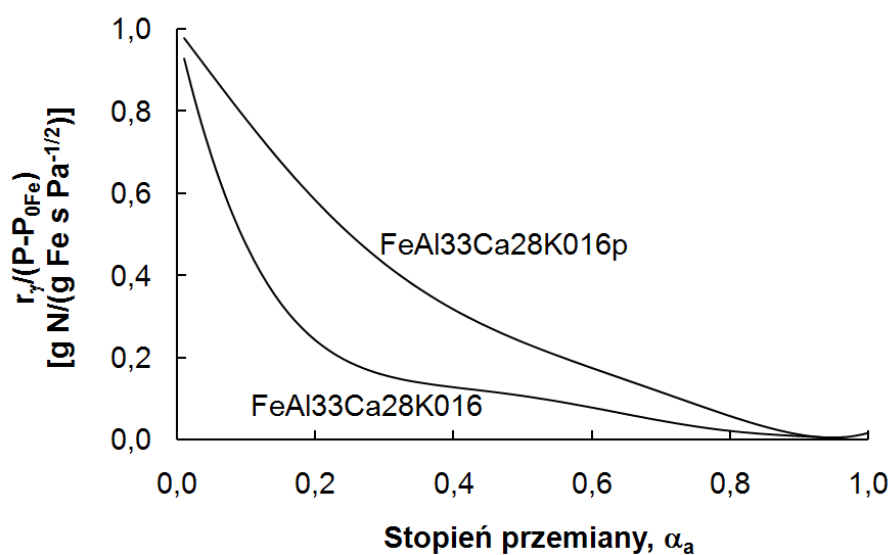
zaazotowania odpowiadającego stechiometrycznemu azotkowi γ' -Fe₄N. Stopień przemiany jest funkcją rozkładu mas (lub wielkości) krystalitów.

Temperaturę 425 °C wybrano jako temperaturę odniesienia. Wartości wyrażenia $r_{\gamma}/(P-P_{0\text{Fe}})$ (rys. 10.8) dla wybranych stopni przemiany $\alpha_a > 0,2$ dla każdej temperatury podzielono przez wartości $r_{\gamma}/(P-P_{0\text{Fe}})$ dla odpowiednich stopni przemiany w 425 °C. Na tej podstawie uzyskano wartości stosunków stałych szybkości reakcji azotowania w danej temperaturze do stałej szybkości reakcji w 425 °C, k_T/k_{425} , (rys. 10.9).

Po podzieleniu wartości $r_{\gamma}/(P-P_{0\text{Fe}})$ z rysunku 10.8 dla każdej temperatury przez średnie wartości współczynnika k_T/k_{425} , uzyskane na podstawie rysunku 10.9, wartości $r_{\gamma}/(P-P_{0\text{Fe}}) = f(\alpha_a)$ można przedstawić jako pojedynczą linię (rys. 10.10).

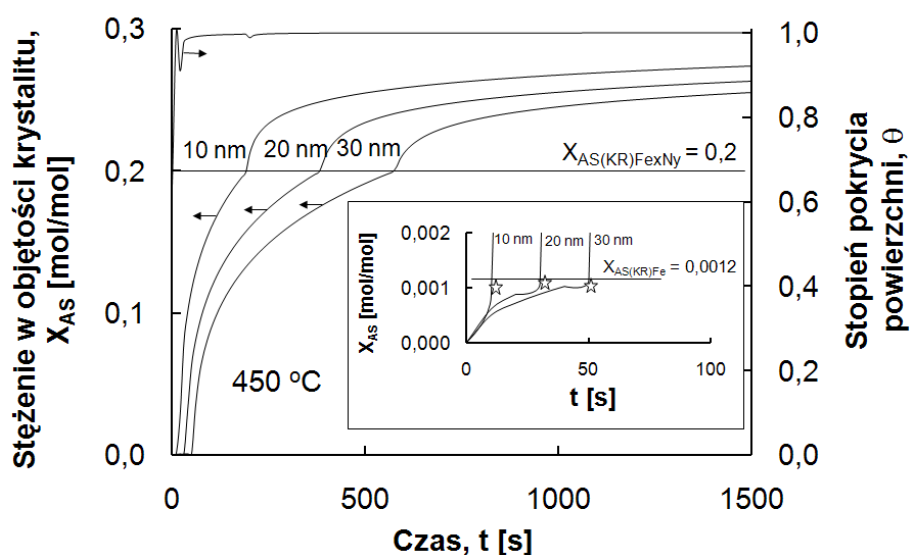


Rysunek 10.9 Wartości stosunków k_T/k_{425} w funkcji stopnia przemiany, α_a . Próbka a) FeAl33Ca28K016 i b) FeAl33Ca28K016p.



Rysunek 10.10 Zależność $r_\gamma / (P - P_{0Fe}) = f(\alpha_a) k_{425}$ od stopnia przemiany, α_a .

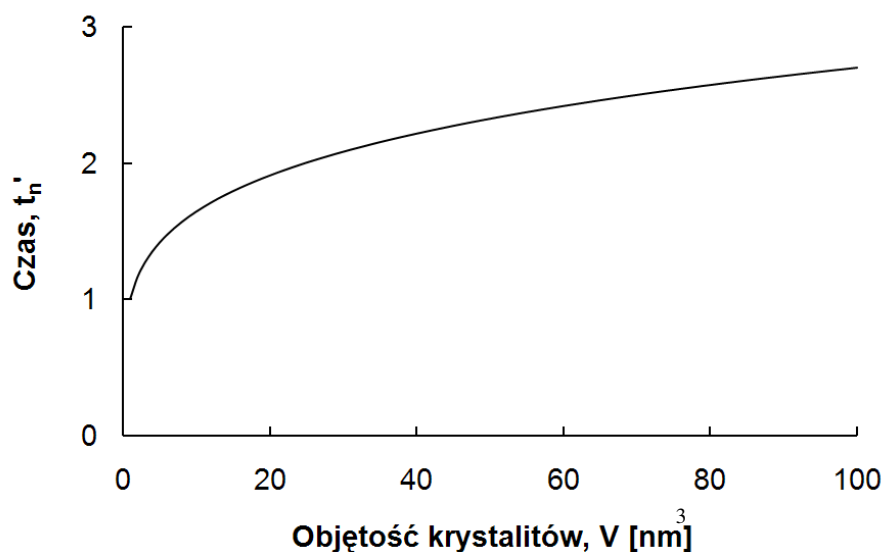
Analiza XRD wykazała, że próbki stałe składają się z mieszaniny α -Fe i γ' -Fe₄N w całym zakresie $0 < m_N < 0,05$. W zakresie $0,05 < m_N < 0,06$ występują trzy fazy (α , γ' i ϵ). Dla $m_N > 0,061$ w badanym układzie występuje mieszanina faz γ' i ϵ . Wykazano [Ara03b], że w przypadku mieszaniny faz α -Fe i γ' -Fe₄N średnia średnica krystalitów żelaza wzrasta ze wzrostem stopnia przemiany, co dowodzi, że założenie modelowe, wg którego krystality reagują w kolejności od najmniejszych do największych, jest słuszne. W niniejszej pracy założono, że w przypadku badanych materiałów stosunek wielkości powierzchni ciała stałego do jego objętości jest jak dla kul, czyli $S/V = f(d)$. Profil stężeń w objętości krystalitu oraz zmiany stopienia pokrycia powierzchni w trakcie reakcji przebiegu chemicznej jest przedstawiony na rysunku 10.11.



Rysunek 10.11 Zależność stężenia w objętości, X_{AS} , od czasu dla trzech pojedynczych krystalitów o różnych średnicach. Stopień pokrycia powierzchni, θ , przedstawiono jedynie dla najmniejszego krystalitu (średnica 10 nm). Dwie przemiany fazowe. Entalpia segregacji $\Delta G = f(X_{AS})$, $k_{ads} = 0,001 \text{ mol g}/(\text{Pa m}^2)$.

Przyjmując, że czas potrzebny do osiągnięcia krytycznego stężenia w objętości jest dużo dłuższy od czasu zajścia przemiany fazowej oraz wartości stałej szybkości adsorpcji, swobodnej entalpii segregacji i krytycznego stężenia w objętości, można wyznaczyć, dla poszczególnego krystalitu, czas niezbędny do zajścia przemiany fazowej α w γ' , t_n (punkty odpowiadające czasom t_n zaznaczono $\star$ na rys. 10.11). Czas t_1 , po którym najmniejszy krystalit osiąga stężenie krytyczne w objętości został przyjęty jako czas jednostkowy i do tego czasu odniesiono czasy t_n , które są potrzebne, aby większe n -te krystality osiągnęły w swojej objętości stężenie krytyczne konieczne do przejścia przemiany fazowej. W ten

sposób wyznaczono znormalizowane czasy $t_n' = t_n(\Delta G, k_{ads}, X_{AS(KR)})/t_1(\Delta G, k_{ads}, X_{AS(KR)})$. Zależność znormalizowanego czasu od objętości kryształitu przedstawiono na rysunku 10.12.



Rysunek 10.12 Znormalizowany czas w funkcji objętości kryształitu dla $\Delta G = -90$ kJ/mol, $X_{AS(KR)} = 0,0012$ mol/mol, $k_{ads} = 0,001$ mol g/(Pa m²).

Szybkość przereagowania n-tej frakcji kryształitów, $\alpha_{a,n}/t_n'$, jest dana jako:

$$\frac{\alpha_{a,n}}{t_n'} = \frac{Q_n m_{N,n}}{t_n' \sum_n Q_n m_{N,n}} \quad (10.2)$$

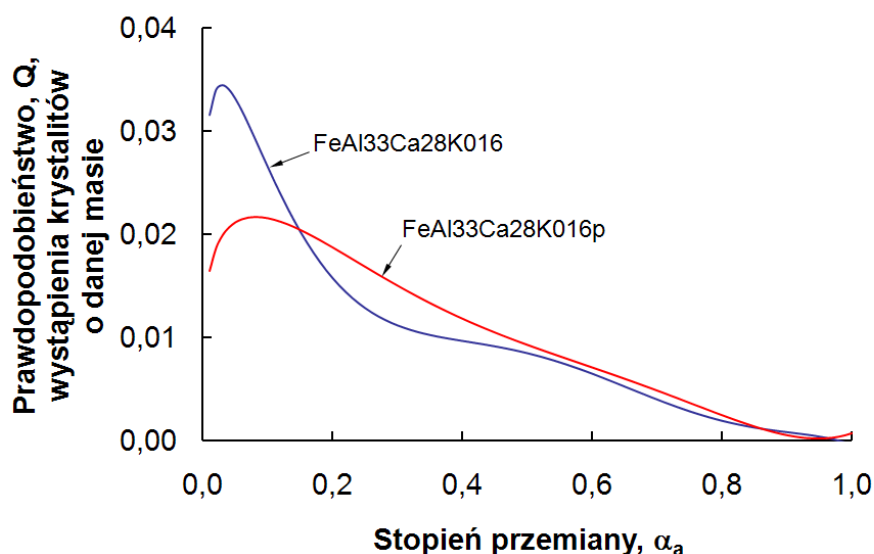
Stopień przemiany, α_a , jest sumą iloczynów wartości danych równaniem (10.2) i odpowiedniego czasu t_n .

Funkcja rozkładu mas (GMD) kryształitów może być powiązana z szybkością reakcji azotowania:

$$r_a = \frac{\alpha_{a,n} k(T)f(P)}{t_n'} = \frac{Q_n m_{N,n} k(T)f(P)}{t_n' \sum_n Q_n m_{N,n}} = f(GMD) \frac{k(T)f(P)}{t_n'} \quad (10.3)$$

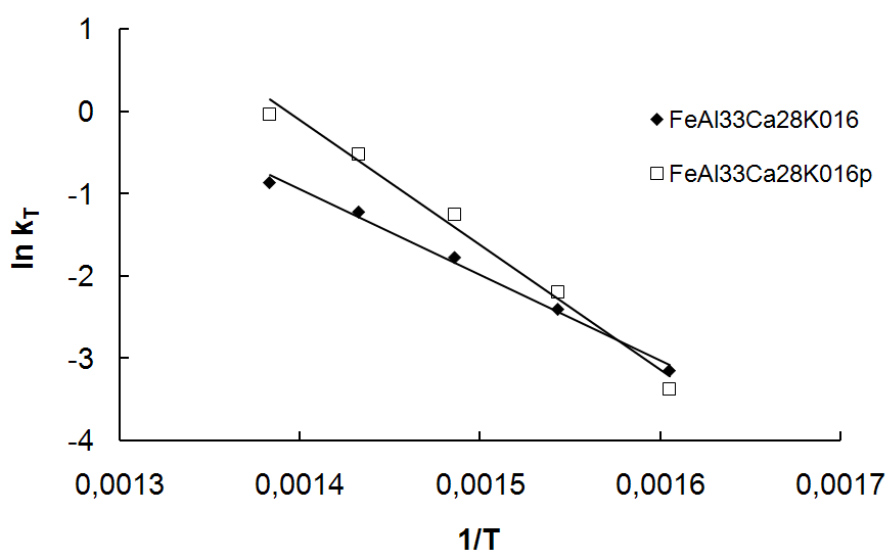
Dla stałych wartości T i P, szybkość reakcji azotowania, r_a , w czasie t_n jest równa stosunkowi $\alpha_{a,n}/t_n'$. Szybkość reakcji azotowania jest określona eksperymentalnie. Całkowity stopień przemiany, czyli suma wartości danych równaniem (10.2) wynosi 1. Suma prawdopodobieństw, Q_n , występowania poszczególnych mas kryształitów również

wynosi 1. Wówczas, po uwzględnieniu czasu, po którym kolejne n -te krystality ulegają przemianie fazowej, można określić kształt funkcji rozkładu mas krystalitów (GMD) dla próbek FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K016p (rys. 10.13) oraz wartości stałych szybkości reakcji w danej temperaturze, k_T . Wartości funkcji GMD oraz stałych szybkości reakcji, k_T , zostały tak dobrane numerycznie, aby po uwzględnieniu powyższych stwierdzeń równanie (10.3) było spełnione. Zarówno kształt funkcji GMD jak i stałe szybkości reakcji zostały wyznaczone w odniesieniu do najmniejszego krystalitu.



Rysunek 10.13 Prawdopodobieństwo występowania poszczególnych mas krystalitów w próbkach FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K016p jako funkcja stopnia przemiany.

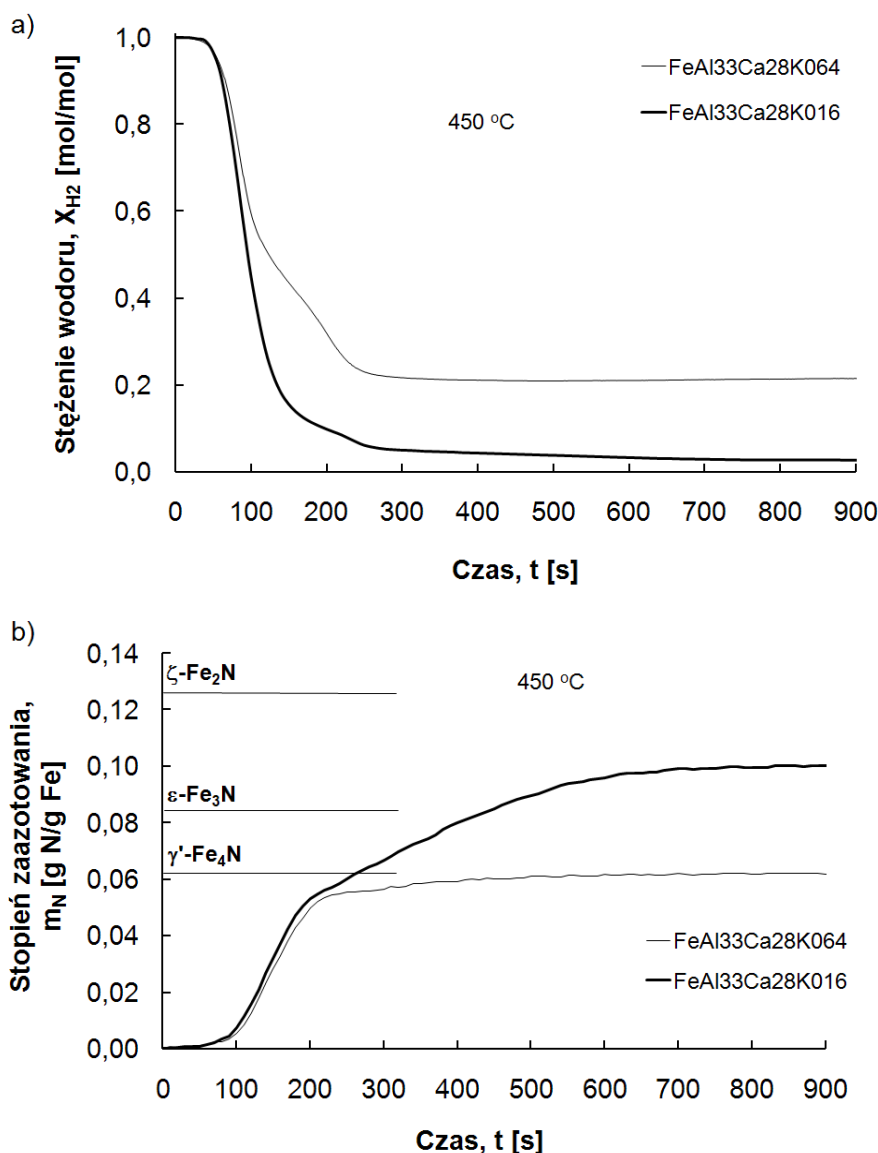
Na podstawie wartości stałych szybkości reakcji, k_T , sporządzono wykres Arrheniusa (rys. 10.14).



Rysunek 10.14 Zależność Arrheniusa dla reakcji azotowania próbek FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K016p.

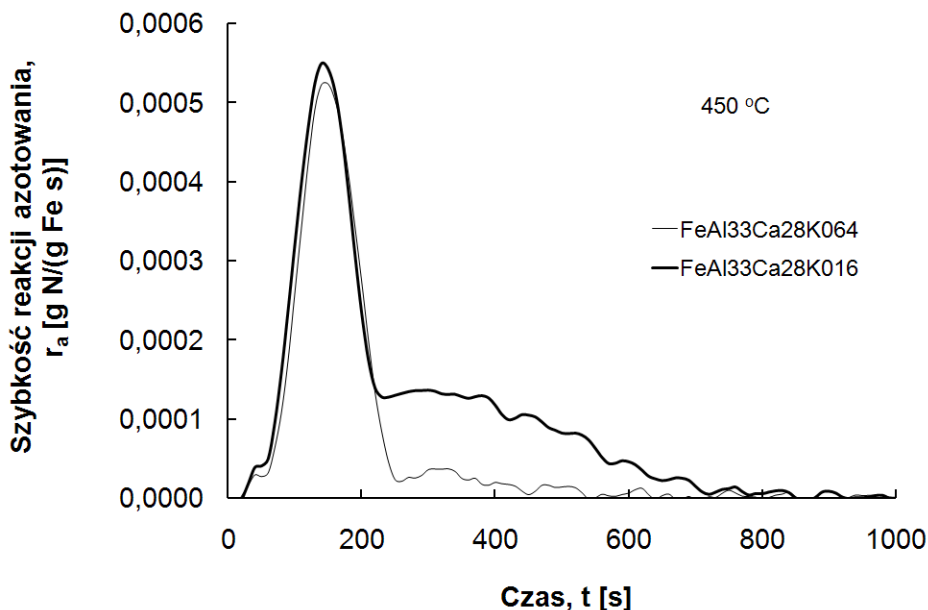
Umożliwiło to oszacowanie pozornych energii aktywacji reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza z próbek FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K016p jako, odpowiednio, 87 i 125 kJ/mol. Wartości współczynników przedeksponencjalnych, k_0 , dla tych próbek, to $8,27 \times 10^5$ [g N/(g Fe s Pa^{-1/2})] i $1,47 \times 10^9$ [g N/(g Fe s Pa^{-1/2})].

Podobne rozważania do tych przedstawionych powyżej przeprowadzono dla porównania próbek FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064 w celu określenia wpływu potasu na przebieg procesu azotowania. Wyniki pomiarów stężenia wodoru zarejestrowane podczas procesu azotowania w/w próbek w temperaturze 450 °C wraz z krzywymi TG przedstawiono na rysunku 10.15. Zaobserwowano wyższe wartości stężeń wodoru przy próbce nanokrystalicznego żelaza promowanego większą ilością tlenku potasu.



Rysunek 10.15 a) Stężenie wodoru w fazie gazowej b) Krzywe TG (proces azotowania w temperaturze 450 °C, próbki FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064).

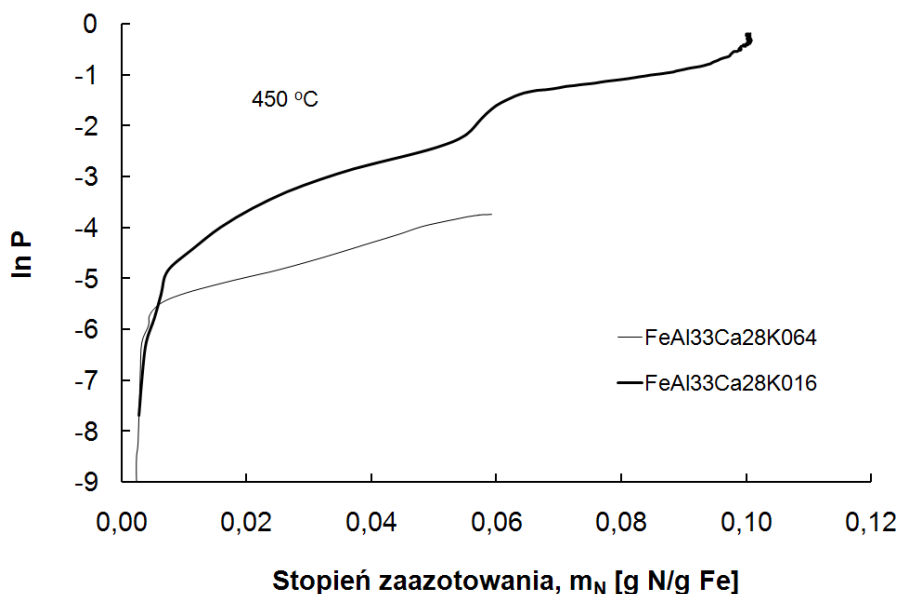
Na podstawie krzywych TG otrzymano krzywe DTG przedstawiające szybkość reakcji azotowania w funkcji czasu (rys. 10.16).



Rysunek 10.16 Krzywe DTG (proces azotowania w temperaturze 450 °C, 100% amoniaku na wlocie do reaktora, próbki FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064).

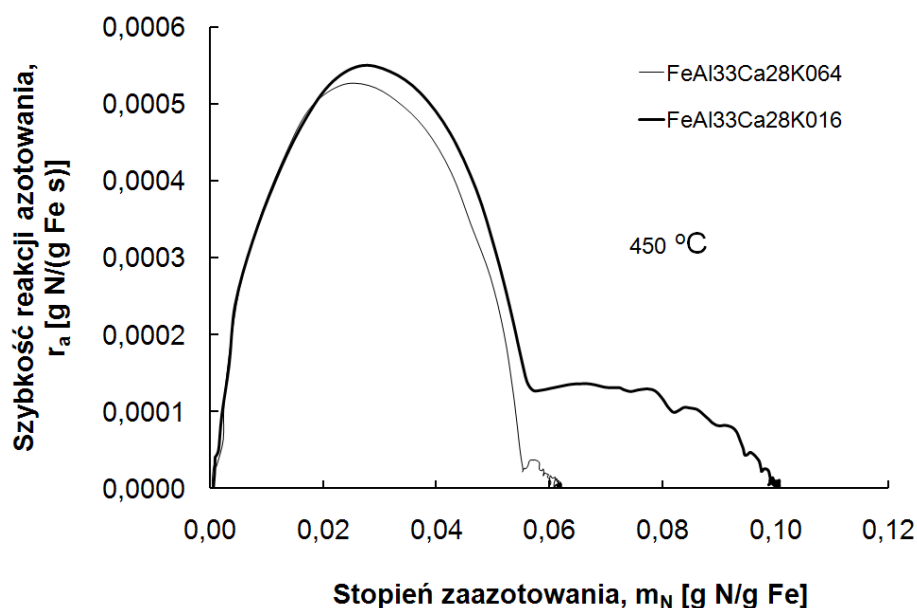
W stanach stacjonarnych ($r_a = 0$) obserwowano jedynie przebieg reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku.

Po określeniu stężeń amoniaku i wodoru obliczono wartości potencjału azotującego. Wartości logarytmów naturalnych z potencjału azotującego w funkcji stopnia zaazotowania przedstawiono na rysunku 10.17.



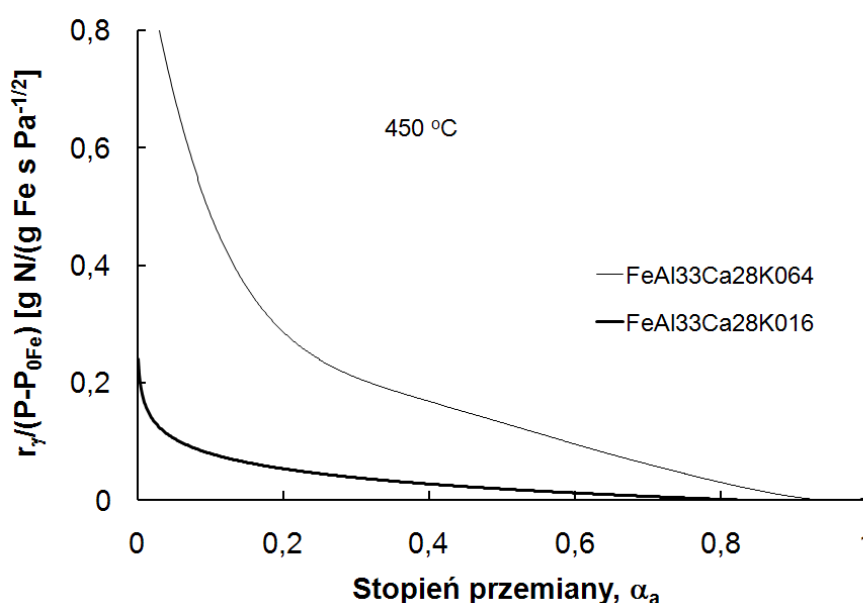
Rysunek 10.17 Wartości logarytmu naturalnego z potencjału azotującego, $\ln P$, jako funkcja stopnia zaazotowania, m_N (proces azotowania w temperaturze 450 °C, 100% amoniaku na wlocie do reaktora, próbki FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064).

Dane z rysunku 10.17 umożliwiły wyznaczenie wartości minimalnych potencjałów, P_{0Fe} oraz P_{0FeN} . Na tej podstawie szybkość reakcji azotowania, r_a , została rozdzielona na szybkość tworzenia się fazy γ' , r_γ , i ϵ , r_ϵ , na wykresie $r_a = f(m_N)$ (rys. 10.18).



Rysunek 10.18 Szybkość reakcji azotowania, r_a , w funkcji stopnia zaazotowania, m_N (proces azotowania w temperaturze 450 °C, 100% amoniaku na wlocie do reaktora, próbki FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064).

Szybkość reakcji azotowania można opisać za pomocą równania (10.1). W dalszych rozważaniach wykorzystano jedynie dane dotyczące przemiany fazowej z α -żelaza do γ' -Fe₄N. Na rysunku 10.19 przedstawiono zależność wyrażenia $r_\gamma/(P-P_{0Fe})$ od stopnia przemiany, α_a .

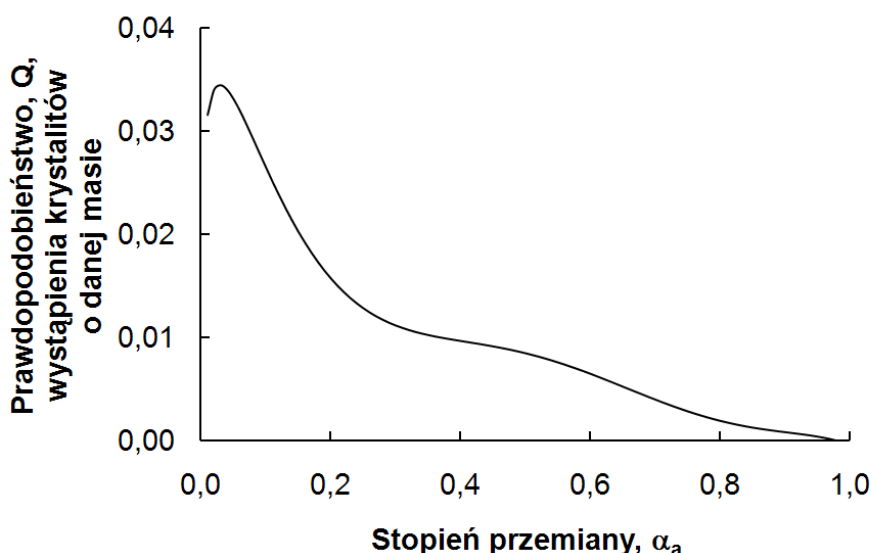


Rysunek 10.19 Zależność wyrażenia $r_\gamma/(P-P_{0Fe})$ od stopnia zaazotowania, α_a , wyłącznie dla fazy γ' (proces azotowania w temperaturze 450 °C, 100% amoniaku na wlocie do reaktora, próbki FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064).

Stopień przemiany, α_a , jest funkcją rozkładu mas krystalitów.

Wykorzystując modelowanie reakcji chemicznej pomiędzy ciałem stałym a fazą gazową wyznaczono czas t_n (rys. 10.11) niezbędny do przejścia przemiany fazowej przez poszczególne krystality. Następnie obliczono czas znormalizowany t_n' .

Szybkość przereagowania n -tej frakcji krystalitów może być opisana równaniem (10.2). Stopień przemiany, α_a , jest sumą iloczynów wartości danych równaniem (10.2) i odpowiedniego czasu t_n . Rozkład mas krystalitów (GMD) może być powiązany z szybkością reakcji azotowania jak w równaniu (10.3). Uzyskany kształt rozkładu mas krystalitów dla obu próbek jest taki sam (rys 10.20). Jest to rozkład względny – określony względem najmniejszego krystalitu.



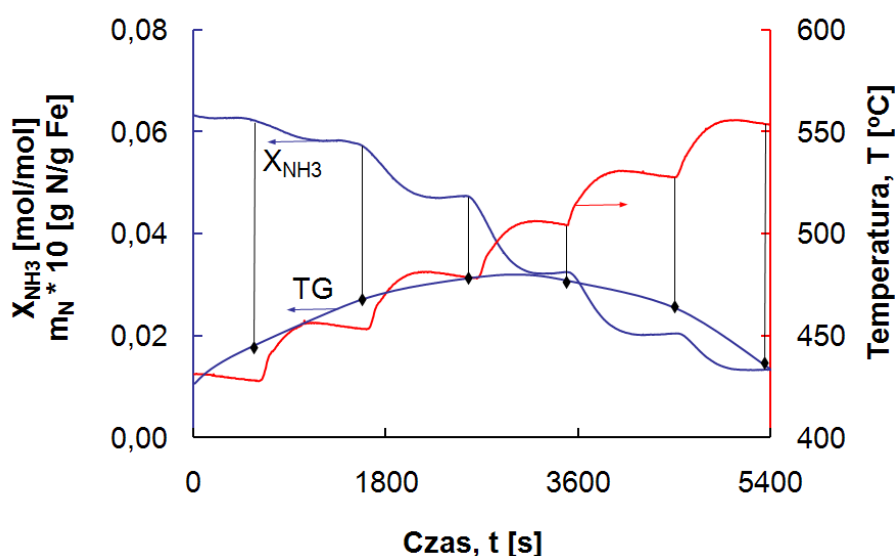
Rysunek 10.20 Prawdopodobieństwo występowania poszczególnych mas krystalitów w próbkach FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064 jako funkcja stopnia przemiany.

Po uwzględnieniu, że obie próbki powinny charakteryzować się takim samym rozkładem mas krystalitów, określono numerycznie wartości stałych szybkości reakcji. Wartość stałej szybkości reakcji dla próbki z większą zawartością potasu wyniosła 0,17. W przypadku próbki FeAl33Ca28K016 $k = 0,04$. W tej stałej szybkości reakcji zawarta jest informacja dotycząca wielkości pola powierzchni próbki. Sugeruje to, że przy założeniu takich samych wartości stałej szybkości reakcji dla obu próbek, pole powierzchni aktywnej jest ok. cztery razy większe dla próbki FeAl33Ca28K064.

10.2. Reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku

10.2.1. Rozkład amoniaku na fazie α -Fe(N)

Badania reakcji rozkładu amoniaku na fazie α -Fe(N) przeprowadzono w zakresie temperatur 425-550 °C przy stężeniu amoniaku na wlocie do reaktora 6% obj. Na rysunku 10.21 przedstawiono zmiany masy (stopnia zaazotowania) próbki nanokrystalicznego żelaza (FeAl33Ca28K064), temperatury i stężenia amoniaku w funkcji czasu. W trakcie przebiegu procesu szybko ustalały się stany stacjonarne w każdej temperaturze. Między fazą gazową a substancją rozpuszczoną w krystalitach żelaza ustalał się stan równowagi chemicznej. Równocześnie pomiędzy substancją zaadsorbowaną na powierzchni krystalitów żelaza a rozpuszczoną w ich wnętrzu istniała równowaga. Występujące stany równowagowe zależały od temperatury procesu. Zmiany stężenia amoniaku w mieszaninie gazowej, a zatem i zmiany potencjału azotującego, wynikały ze zmian szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku wraz ze zmianą temperatury procesu.

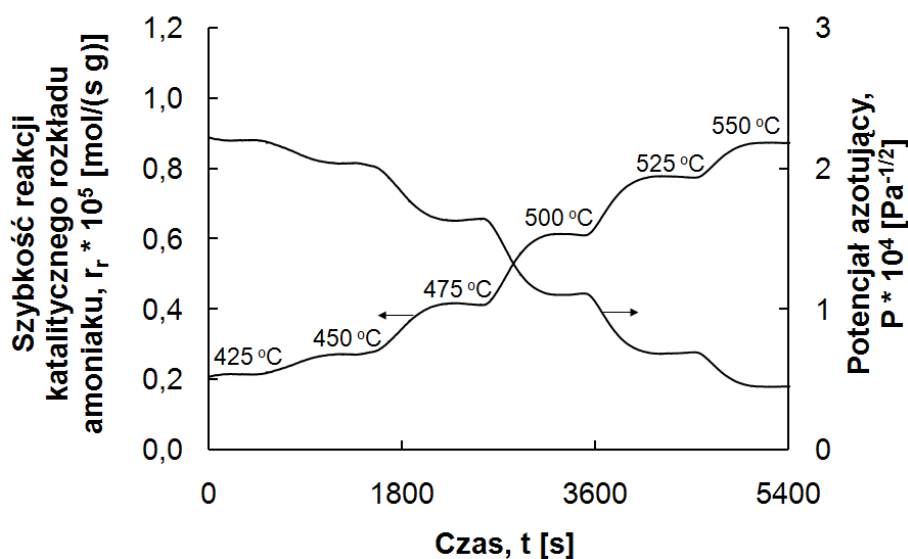


Rysunek 10.21 Zmiany stopnia zaazotowania, m_N (krzywa TG), temperatury i stężenia amoniaku w funkcji czasu przy skokowej zmianie temperatury dla procesu rozpuszczania azotu w nanokrystalicznym żelazie (6 % obj. amoniaku w wodorze na wlocie do reaktora; próbka FeAl33Ca28K064). Na krzywej TG zaznaczono punkty odpowiadające stanom stacjonarnym.

Przy tak niskim stężeniu amoniaku w mieszaninie z wodorem zachodzi jedynie rozpuszczanie się azotu w krystalitach żelaza. Na podstawie wyników pomiarów stężenia wodoru oraz wykorzystując bilans masowy reaktora, uwzględniając stechiometrię przeprowadzonej reakcji, obliczono stopień przemiany amoniaku, $\alpha_{NH_3, r}$, podczas reakcji rozkładu amoniaku:

$$\alpha_{\text{NH}_3, r} = \frac{F_{\text{O}_2} - X_{\text{H}_2} F_0}{F_{\text{O}_2} X_{\text{H}_2} - 1,5 F_{\text{O}_2}} \quad (10.4)$$

To w dalszej kolejności umożliwiło obliczenie szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku, r_r , w stanach stacjonarnych, w wybranych temperaturach z zakresu 425-550 °C (rys. 10.22).

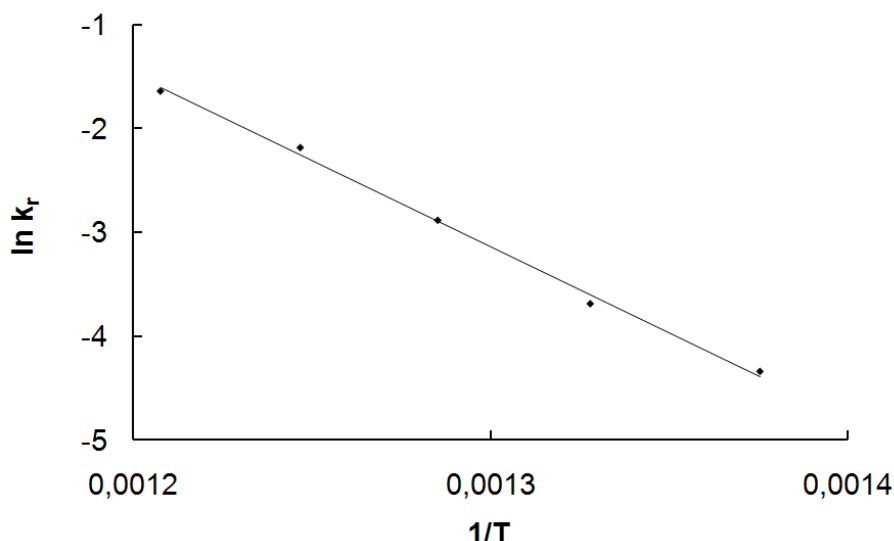


Rysunek 10.22 Szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku oraz potencjał azotujący w funkcji czasu w różnych temperaturach (6% obj. amoniaku w wodorze na wlocie do reaktora).

Jednym z najpopularniejszych równań opisujących szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku nad α -żelazem jest równanie Temkina-Pyzheva – równanie (3.2) [TemPyz35, TemPyz39, Tem40]. Wykorzystując to równanie, stałą szybkości reakcji rozkładu amoniaku można wyrazić jako:

$$k_r = r_r \left(\frac{P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{NH}_3}} \right) \quad (10.5)$$

Na podstawie równania (10.5) wyznaczono stałe szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku, k_r , nad roztworem azotu w α -żelazie. Logarytmy z wartości tych stałych, $\ln k_r$, przedstawiono na wykresie Arrheniusa (rys. 10.23) jako funkcję odwrotności temperatury, $1/T$.

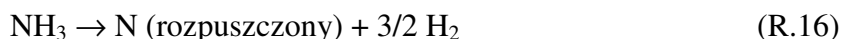


Rysunek 10.23 Wartości logarytmu ze stałych szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku, $\ln k_r$, nad roztworem azotu w α -żelazie w funkcji odwrotności temperatury, $1/T$ (6 % obj. amoniaku w wodorze na wlocie do reaktora).

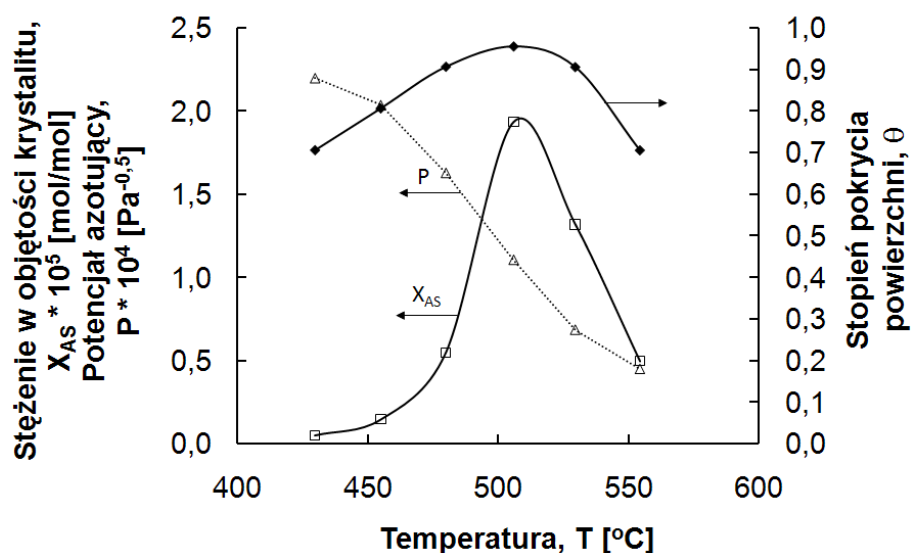
Z nachylenia linii na powyższym wykresie wyznaczono, wg klasycznego podejścia fenomenologicznego (równanie (10.5)), pozorną energię aktywacji katalitycznego rozkładu amoniaku na powierzchni roztworu azotu w α -żelazie wynoszącą 140 kJ/mol.

Zaobserwowany wzrost masy próbki stałej (rys. 10.21) jest wynikiem zarówno adsorpcji azotu na powierzchni nanokrystalicznego żelaza jak i jego absorpcji w objętości krystalitów z utworzeniem stałego roztworu. Na podstawie równania McLeana-Langmuira (5.23) oraz przyjmując, że swobodna entalpia segregacji azotu wynosi -90 kJ/mol [Gra76] (dla nanokrystalicznych próbek przyjęto wartości ΔG takie jak dla monokryształów), a powierzchnia aktywna 6,1 m²/g (na podstawie pomiarów przeprowadzonych metodą BET stwierdzono, że pole powierzchni właściwej wynosi 12 m²/g; pole powierzchni aktywnej stanowi natomiast ok. 50% pola powierzchni właściwej [Ara99b]), wyznaczono zmiany stężenia azotu w objętości krystalitów żelaza i stopień pokrycia powierzchni żelaza azotem (rys. 10.24).

Proces rozpuszczania się azotu w żelazie można wyrazić w następujący sposób:



W stanie równowagi chemicznej ustala się równowaga pomiędzy fazą gazową a roztworem stałym (oraz równowaga pomiędzy substancją zaadsorbowaną na powierzchni i rozpuszczoną w objętości krystalitu). Stała równowagi powyższej reakcji jest przedstawiona równaniem [Gra76]:



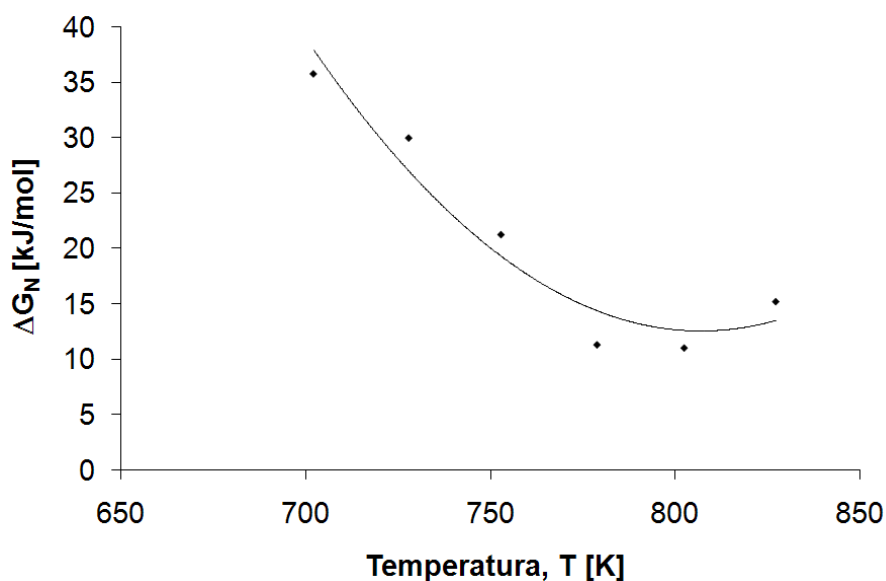
Rysunek 10.24 Zmiany stężenia azotu w objętości krystalitów żelaza, stopnia pokrycia powierzchni żelaza azotem oraz potencjału azotującego podczas procesu rozpuszczania się azotu w żelazie (6% obj. amoniaku w wodorze na wlocie do reaktora).

$$K = \frac{X_{AS} P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}} \quad (10.6)$$

Zależność pomiędzy stałą równowagi, K , a entalpią swobodną procesu rozpuszczania się azotu w żelazie, ΔG_N , jest opisana równaniem izotermy van't Hoffa:

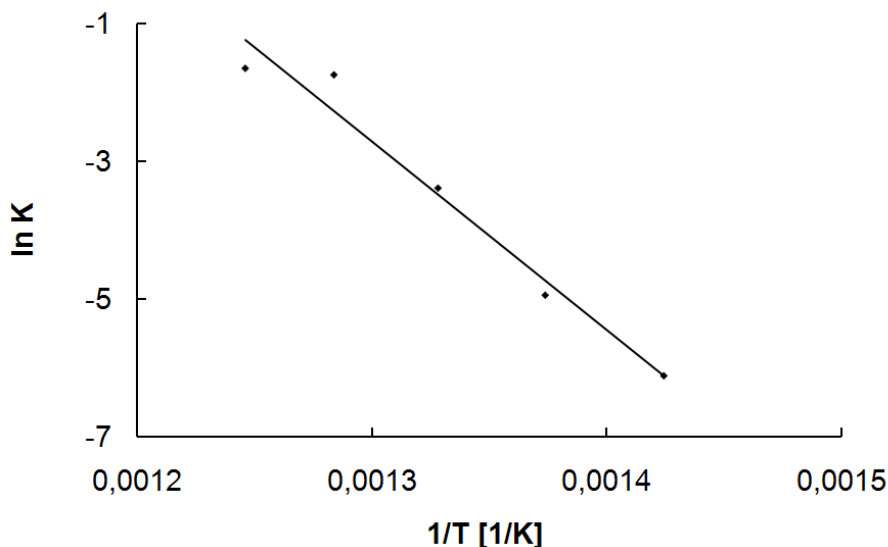
$$\Delta G_N = -R T \ln K \quad (10.7)$$

Wyznaczono wartości ΔG_N w różnych temperaturach (rys. 10.25).



Rysunek 10.25 Zależność entalpii swobodnej procesu rozpuszczania się azotu w żelazie (równanie R.16) od temperatury.

Na rysunku 10.26 przedstawiono zależność naturalnego logarytmu ze stałej równowagi, $\ln K$, od odwrotności temperatury.



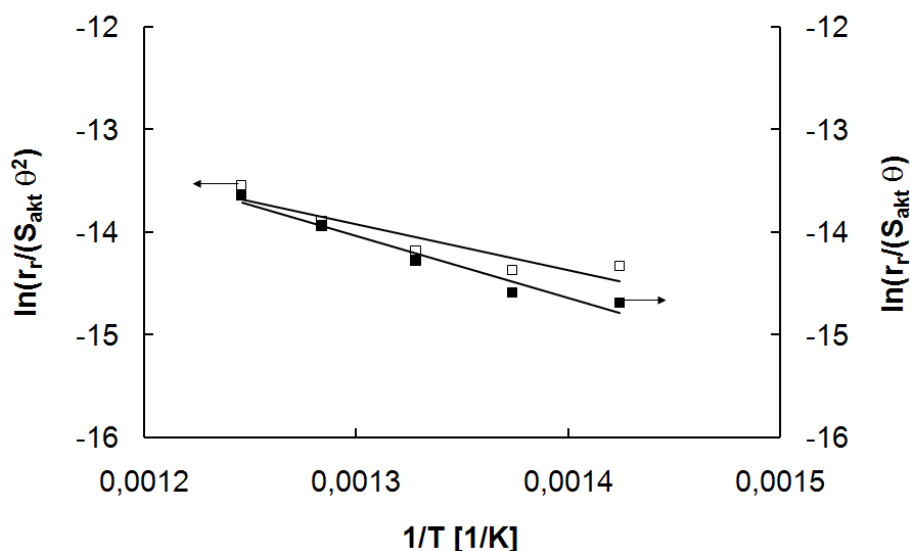
Rysunek 10.26 Zależność logarytmu naturalnego ze stałej równowagi procesu rozpuszczania się azotu w żelazie, K , od odwrotności temperatury, $1/T$ (700-800 K).

Nachylenie linii na powyższym wykresie odpowiada $-\Delta H/R$. W związku z tym oszacowana wartość entalpii reakcji, ΔH , wynosi 220 kJ/mol.

Temkin i Pyzhev zaproponowali podejście fenomenologiczne do reakcji syntezy i rozkładu amoniaku, opisując i ujmując w ich równaniu obserwowane efekty makroskopowe [TemPyz35, TemPyz39, Tem40]. Przez zastosowanie równania Langmuira można jednak do tych zagadnień podejść z próbą wyjaśnienia ich mikroskopowej natury. Drugi element po prawej stronie równania (5.22) ujmuje proces desorpcji cząsteczek azotu lub rekombinacji azotu na powierzchni żelaza podczas reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku. Wówczas można powiązać równanie Temkina-Pyzheva z równaniem Langmuira:

$$r_r = k_r p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}^{3/2} = k_r' S_{\text{akt}} f(\theta) \quad (10.8)$$

Na podstawie powyższego równania można oszacować wartość stałej szybkości reakcji, k_r' . Funkcja $f(\theta)$ przybiera postać θ^2 , gdy bierze się pod uwagę rekombinację azotu atomowego. W przypadku, gdy rozpatruje się desorpcję cząsteczek z powierzchni fazy stałej, funkcja $f(\theta) = \theta$. Na rysunku 10.27 przedstawiono zależność logarytmów z wartości stałej szybkości reakcji zdefiniowanej jako $k_r' = r_r/(S_{\text{akt}} \theta^2)$ lub $k_r' = r_{\text{dec}}/(S \theta)$



Rysunek 10.27 Wartości logarytmów z wartości stałych szybkości procesu rekombinacji i desorpcji azotu, k_r' , w funkcji odwrotności temperatury, $1/T$ (700-800 K).

od odwrotności temperatury, przy założeniu, że pole powierzchni aktywnej nanokrystalicznego żelaza, S_{akt} , jest stałe.

Zależności $\ln k_r' = f(1/T)$ zostały wyznaczone na podstawie obliczeń modelowych przy założeniu, że powierzchnia aktywna zajmowana jest jedynie przez azot. Ich nieliniowy charakter może sugerować, że na powierzchni żelaza, poza azotem, występują w nadmiarze dodatkowo różne inne rodniki (typu NH_x). Szybkość desorpcji azotu z powierzchni o określonym stopniu pokrycia, a nie szybkość procesu rekombinacji azotu atomowego do cząsteczkowego, może limitować szybkość rozkładu amoniaku. Może na to wskazywać przebieg funkcji $f(\theta) = \theta$ – jest bardziej zbliżony do liniowego niż w przypadku funkcji $f(\theta) = \theta^2$.

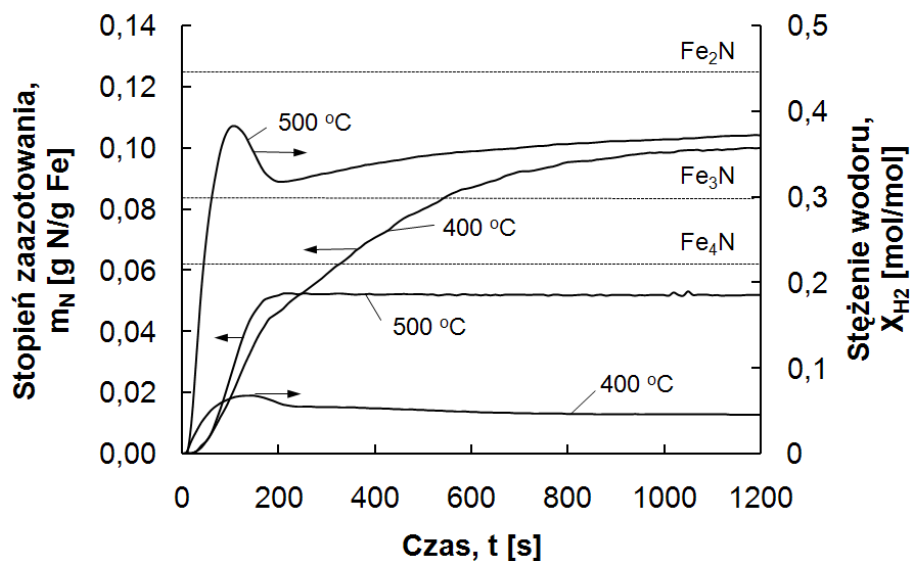
Wartość pozornej energii aktywacji reakcji rekombinacji azotu i jego desorpcji z powierzchni żelaza może być oszacowana na podstawie danych z rysunku 10.27. Nachylenie linii na powyższym wykresie odpowiada wyrażeniu E_{ap}/R . Stąd wartość E_{ap} wynosi ok. 50 kJ/mol.

10.2.2. Rozkład amoniaku na mieszaninie faz $\alpha\text{-Fe(N)}$ – $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$

W niniejszym rozdziale opisywany jest przypadek, w którym substratem jest roztwór azotu w α -żelazie, podczas gdy produkt stanowi azotek $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ (jak oznaczono metodą XRD).

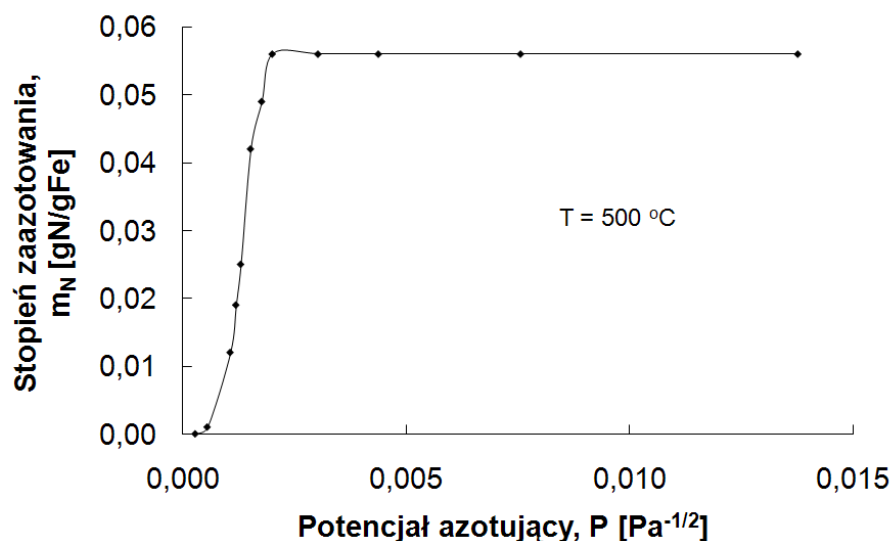
Zmiany stopnia zaazotowania próbek nanokrystalicznego żelaza występujące podczas procesu azotowania obserwowano jako termograwimetryczne krzywe TG. Na rysunku 10.28 przedstawiono przykładowe krzywe TG oraz zmiany stężenia wodoru

w fazie gazowej obserwowane w czasie tego procesu dla próbek FeAl33Ca28K064. Próbki azotowano izotermicznie w temperaturach 400 i 500 °C. Przed azotowaniem wodór pozostały po redukcji był wypłukany z reaktora azotem. Strumień zasilający doprowadzany do reaktora zawierał 100% amoniaku. Stwierdzono, że przy tak wysokich wartościach potencjału azotującego w temperaturze ok. 400 °C tworzy się faza ϵ azotków żelaza. Stechiometryczne składy azotków żelaza Fe_4N , Fe_3N oraz Fe_2N zaznaczono poziomymi liniami.



Rysunek 10.28 Stopień zaazotowania próbek FeAl33Ca28K064 oraz stężenie wodoru w funkcji czasu (temperatura 400 i 500 °C; 100% amoniaku na wlocie do reaktora).

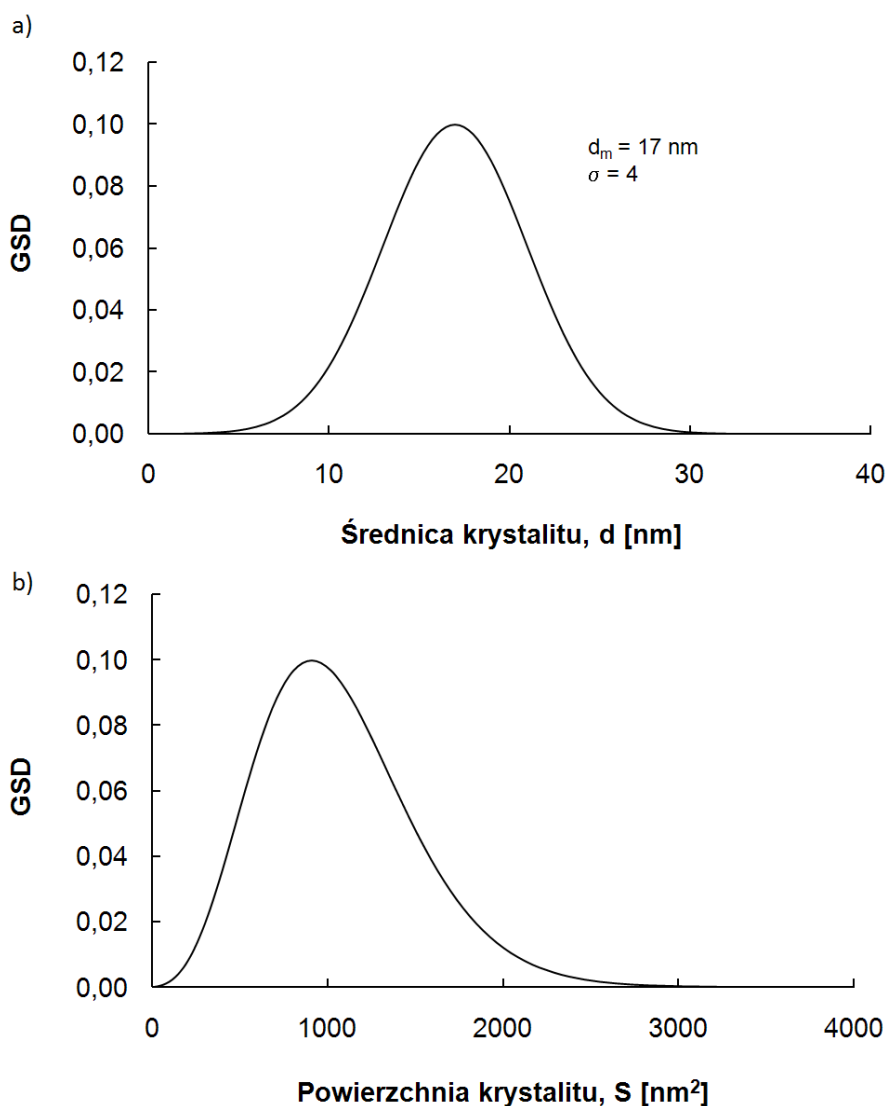
Na podstawie wyników pomiarów termogravimetrycznych i analizy składu fazowego (metodą XRD) stwierdzono, że w stanie stacjonarnym (po ustaleniu się równowagi chemicznej) poziom zaazotowania, a przez to skład fazowy azotowanych próbek zależy od temperatury i składu fazy gazowej (rys. 10.29). Badano układ dwufazowy



Rysunek 10.29 Stopień zaazotowania w funkcji potencjału azotującego (500 °C; 100% amoniaku w strumieniu gazu zasilającym reaktor).

(α -Fe(N) + γ -Fe₄N) przy wartościach potencjału azotującego z zakresu 0,0003-0,0137 Pa^{-1/2}. W stanach równowagowych obok fazy azotku γ występuje również roztwór α -żelazo(N). W warunkach prowadzenia procesu azotowania (500 °C; 100% amoniaku w strumieniu gazowym zasilającym reaktor) sumaryczny stopień zaazotowania (mieszaniny α -Fe(N) + γ -Fe₄N) jest niższy od stopnia zaazotowania odpowiadającego składowi stechiometrycznemu fazy γ -Fe₄N.

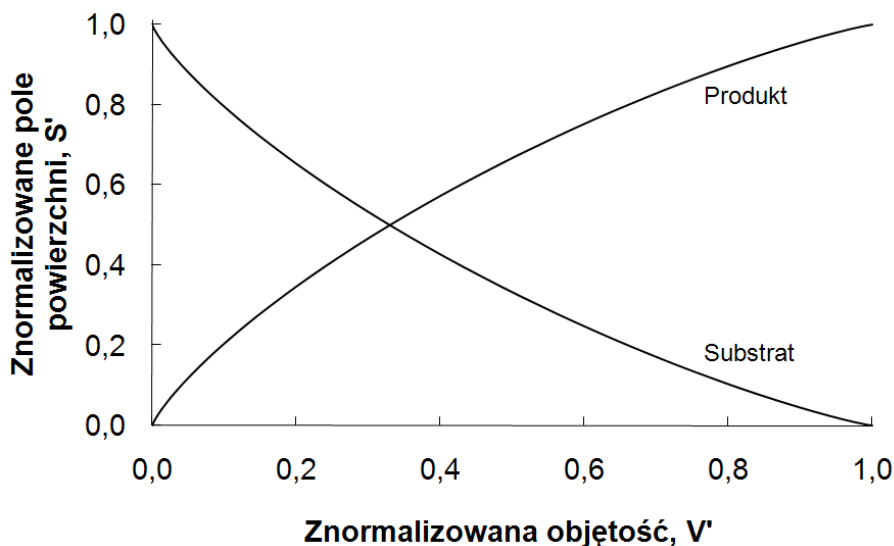
W wyżej przedstawionym układzie występują dwie fazy (substrat i produkt). Przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym. Rozważano zbiór kulistych nanokrystalitów o różnych średnicach. Można to uwzględnić za pomocą funkcji rozkładu wielkości krystalitów (GSD). Istnieje wiele funkcji opisujących tego typu rozkłady. W niniejszej pracy przyjęto, że rozkład wielkości krystalitów opisuje równanie Guassa. Zakres średnic kulistych krystalitów, to $1 < d < 100$ nm, a parametry rozkładu – średnia średnica $d_m = 17$ nm i odchylenie standardowe $\sigma = 4$ (rys. 10.30a).



Rysunek 10.30 a) Zastosowany rozkład wielkości krystalitów i b) odpowiadający mu rozkład powierzchni krystalitów.

Określono także rozkład powierzchni odpowiadający krystalitom o średnicach z przyjętego zakresu (rys. 10.30b).

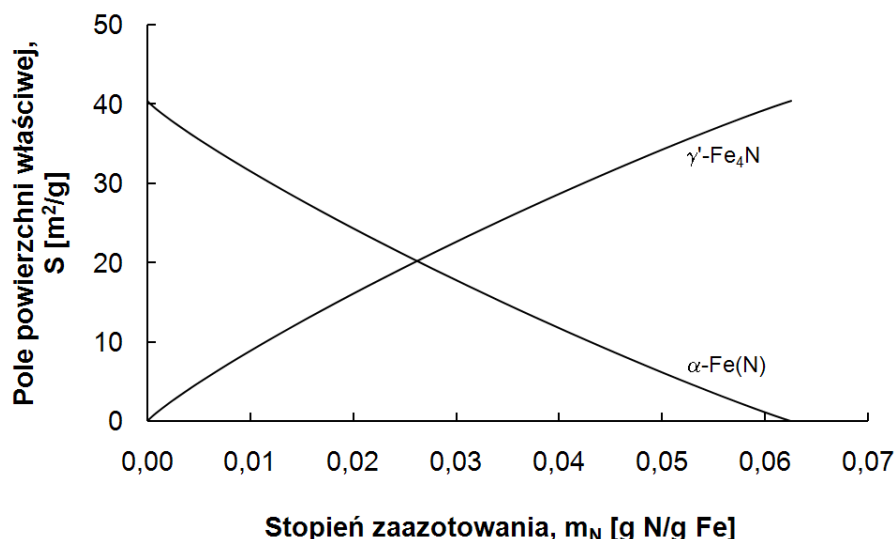
W ogólnym przypadku, na podstawie danych krystalograficznych dla substratu i produktu można określić gęstości nanokrystalitów substratu i produktu powstającego podczas reakcji chemicznej. To z kolei umożliwia określenie zmian pola powierzchni krystalitów wynikających z przemiany fazowej towarzyszącej tworzeniu się produktu. W niniejszej pracy analizowano przypadek, w którym gęstość substratu była taka sama jak gęstość produktu. W związku z tym objętość krystalitów nie ulegała zmianie podczas reakcji, a zatem i całkowite pole powierzchni właściwej próbki stałe, $S = S_S + S_P$, nie zmieniał się. Na rysunku 10.31 przedstawiono znormalizowane pole powierzchni tworzącego się produktu, $S' = S_P/(S_S + S_P)$, w funkcji znormalizowanej objętości produktu, $V' = V_P/(V_S + V_P)$.



Rysunek 10.31 Znormalizowane pole powierzchni tworzącego się produktu, $S' = S_P/(S_S + S_P)$, w funkcji znormalizowanej objętości produktu, $V' = V_P/(V_S + V_P)$.

Znając zmiany objętości poszczególnych faz, przy uwzględnieniu gęstości fazy α i γ' , można określić zmiany stopnia zaazotowania, m_N , modelowego układu nanokrystalitów. Dzięki temu możliwe jest powiązanie stopnia zaazotowania (odzwierciedlającego postęp reakcji chemicznej) z wielkością pola powierzchni danej fazy. Na rysunku 10.32 przedstawiono zmniejszanie się powierzchni właściwej substratu (fazy α -żelaza) i zwiększanie produktu (fazy azotku γ') w miarę postępu reakcji podczas procesu azotowania.

Na podstawie wyników obliczeniowych stwierdzono, że maksymalna wartość pola powierzchni właściwej dla przyjętego zbioru krystalitów żelaza wynosi ok. $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

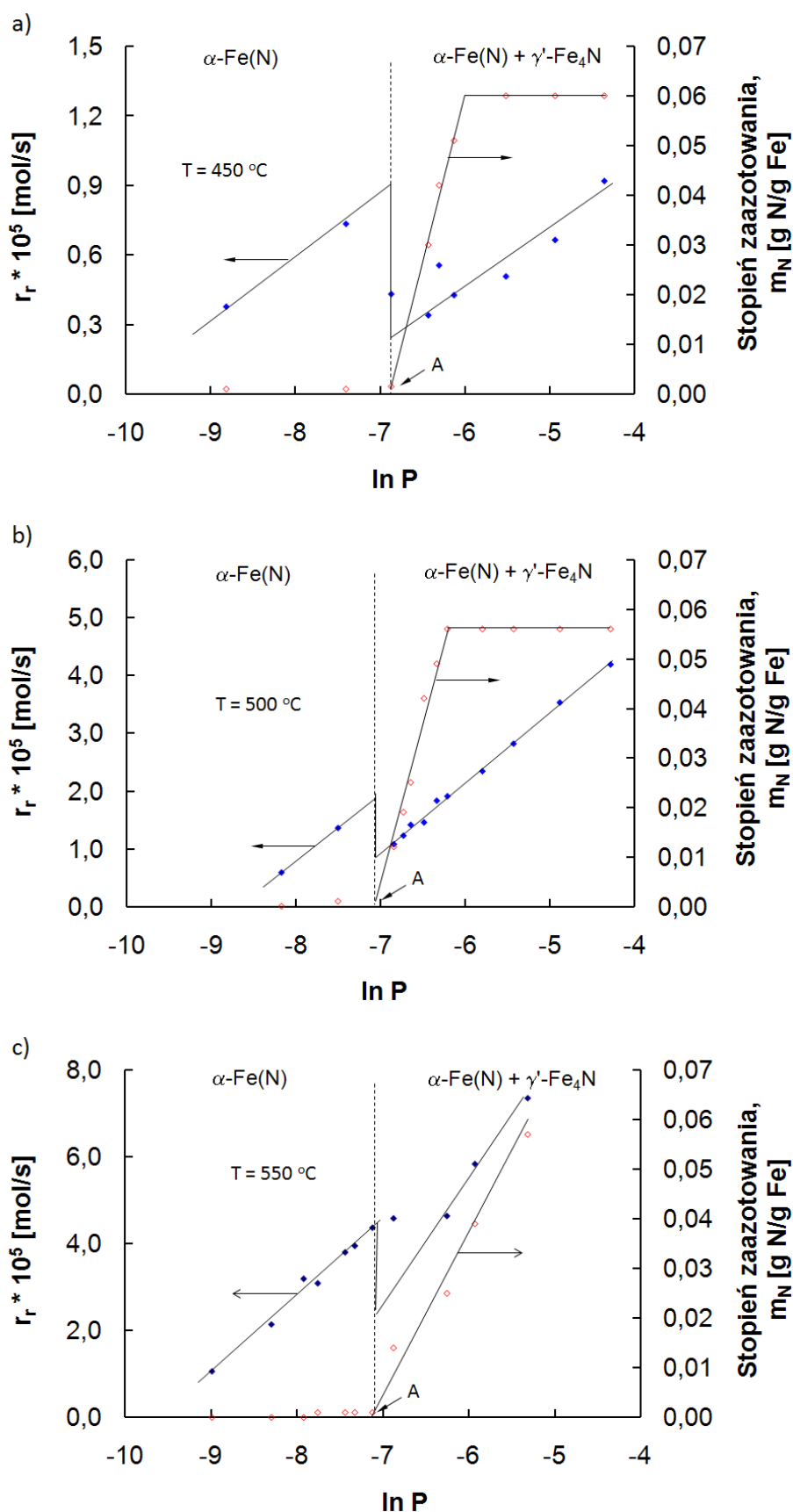


Rysunek 10.32 Obliczone na podstawie założeń modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym pole powierzchni właściwej w funkcji stopnia zaazotowania podczas procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza.

Eksperymentalnie stwierdzono, że pole powierzchni właściwej badanych próbek wynosi $11 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET). Rozbieżność wyników modelowych i doświadczalnych może sugerować, że w rzeczywistości krystality aglomerują. Dlatego do dalszych obliczeń wprowadzono współczynnik korygujący wielkość powierzchni modelowej wynoszący 0,25.

Przeprowadzone zostały również eksperymenty, podczas których reaktor był zasilany mieszaniną amoniaku i wodoru (stężenie amoniaku zmieniano w zakresie 0-100% przy zachowanym stałym sumarycznym natężeniu przepływu gazów, $F_0 = 9 \text{ dm}^3/\text{h}$). Na podstawie wyników pomiarów stężenia wodoru, wykorzystując również bilans masowy reaktora, obliczono stopień przemiany amoniaku, $\alpha_{\text{NH}_3, \text{r}}$, występujący podczas prowadzonej reakcji rozkładu amoniaku. Na rysunku 10.33 przedstawiono obliczone wartości szybkości reakcji rozkładu amoniaku oraz stopnie zaazotowania próbek wyznaczone w poszczególnych stanach stacjonarnych uzyskiwanych przy określonych potencjałach azotujących w funkcji logarytmu naturalnego z potencjału azotującego. Przykładowo wybrano temperatury 450, 500 i 550 °C.

Na podstawie powyższych wykresów można stwierdzić, że w przypadku nanokrystalicznego żelaza szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku zależy od wartości logarytmu naturalnego z potencjału azotującego (Temkin i Pyzhev proponowali, że szybkość tej reakcji zależy od wartości potencjału azotującego). Na powyższych wykresach widoczna jest nieciągłość funkcji $r_i = f(\ln P)$. W obszarze fazy α -żelaza(N) szybkość reakcji wzrasta wraz ze wzrostem stężenia amoniaku w mieszaninie z wodorem (wzrasta potencjał azotujący). W pobliżu punktu A, w którym następuje przemiana fazowa ($\alpha \rightarrow \gamma'$) następuje gwałtowne zmniejszenie się (ok. dwukrotne) szybkości



Rysunek 10.33 Szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku oraz stopień zaazotowania żelaza w funkcji logarytmu z potencjału azotującego (reaktor zasilany mieszaniną amoniaku i wodoru o stężeniu 0-100% amoniaku; stałe sumaryczne natężenie przepływu gazów, $F_0 = 9 \text{ dm}^3/\text{h}$; temperatura 450, 500 i 550°C).

reakcji rozkładu amoniaku. Po przekroczeniu przez potencjał azotujący wartości krytycznej –odpowiadającej punktowi A (spójnej z wartościami P_{0Fe} przedstawionymi na rysunku 10.6) – rozpoczyna się reakcja azotowania i następuje przemiana fazowa krystalitów α -żelaza wg ich wielkości (od najmniejszych do największych) do azotku γ' . Stopień zaazotowania wzrasta ze zwiększaniem się wartości potencjału azotującego aż do osiągnięcia stanu bliskiego składowi stechiometrycznemu fazy γ' . Wówczas zwiększanie wartości potencjału azotującego powoduje jedynie nasycanie się fazy γ' azotem. W obszarze występowania mieszaniny dwóch faz reakcja rozkładu amoniaku przebiega na α -żelazie(N) i azotku γ' -Fe₄N. Szybkość tej reakcji stale zwiększa się ze wzrostem wartości potencjału azotującego.

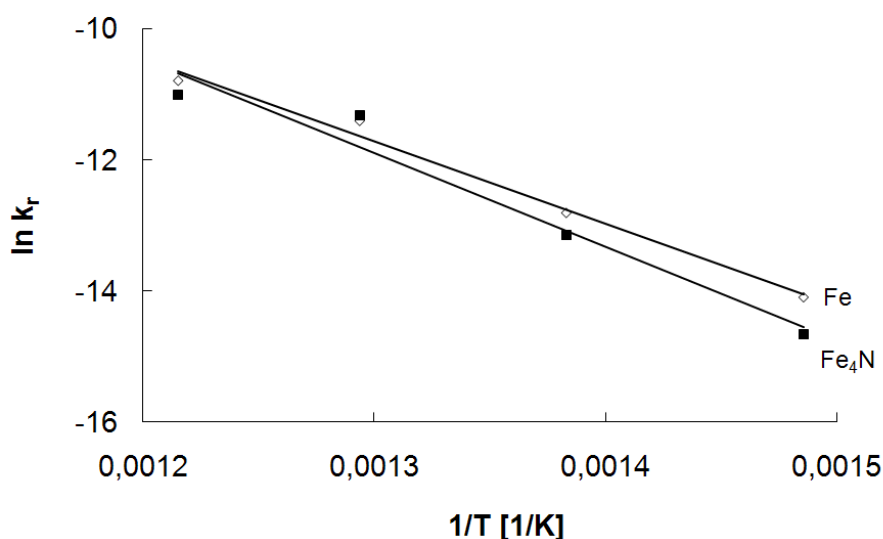
Obserwowane zmniejszenie się szybkości reakcji rozkładu amoniaku przy przemianie fazowej może być konsekwencją zmniejszającego się stężenia azotu na powierzchni krystalitów α -żelaza i wytworzonych krystalitach fazy γ' . Powierzchniowe stężenie azotu zależy wprost od wartości potencjału azotującego fazy gazowej. Początkowo (w obszarze α -żelaza) wzrasta stężenie azotu na powierzchni ze wzrostem potencjału azotującego i rośnie szybkość rozkładu amoniaku. Wzrasta również stężenie azotu wewnątrz krystalitów żelaza. Po przekroczeniu stężenia krytycznego azotu w żelazie, następuje przekształcenie fazy α w fazę γ' . W tym momencie następuje gwałtowne zmniejszenie się stopnia pokrycia powierzchni żelaza azotem, ponieważ po przekształceniu żelazo będzie się łatwo nasycalo azotem aż do osiągnięcia stanu bliskiego składowi stechiometrycznemu azotku γ' -Fe₄N. Zmniejszenie się stopnia pokrycia powierzchni żelaza azotem pociąga za sobą zmniejszenie się szybkości reakcji rozkładu amoniaku. Następnie, w miarę dalszego wzrostu wartości potencjału azotującego, wzrasta stężenie powierzchniowe azotu, ale już na mieszaninie krystalitów α -żelaza i azotku γ' . Pociąga to za sobą wzrost szybkości reakcji rozkładu amoniaku na tej mieszaninie.

Szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku, przebiegającej na dwóch fazach w stanach stacjonarnych, można opisać w następujący sposób:

$$r_r = k_{rFe} (\ln P - \ln P_0) + k_{r\gamma} (\ln P - \ln P_{0Fe}) \quad (10.9)$$

Potencjał azotujący P_0 odpowiada punktom, w których szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku wynosi zero.

Początkowo w próbce obecny jest wyłącznie roztwór stały azotu w α -żelazie (α -Fe(N)), zatem równanie (10.9) można przedstawić w postaci $r_r = k_{rFe} (\ln P - \ln P_0)$, $P_0 < P < P_{0Fe}$. Podobnie przy największych stopniach zaazotowania można przyjąć, że w próbce stałej obecny jest jedynie azotek żelaza, γ -Fe₄N. Wówczas równanie (10.9) przyjmie postać $r_r = k_{r\gamma} (\ln P - \ln P_{0Fe}) + r_{r0}$, $P_{0Fe} < P$. Szybkość reakcji, r_{r0} , odpowiada szybkości przy potencjale azotującym równym P_{0Fe} . Na tej podstawie wyznaczono wartości stałych szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku, k_{rFe} i $k_{r\gamma}$. Na rysunku 10.34 przedstawiono logarytmy ze stałych szybkości reakcji na obu fazach w funkcji odwrotności temperatury. Z nachylenia linii na tym wykresie wyznaczono energie aktywacji katalitycznego rozkładu amoniaku na żelazie i azotku jako równe, odpowiednio, 105 i 120 kJ/mol. Wartości współczynników przedeksponencjanych dla żelaza i azotku, to $k_{0Fe} = 104 \text{ mol}/(\text{Pa}^{-1/2} \text{ s})$ i $k_{0\gamma} = 828 \text{ mol}/(\text{Pa}^{-1/2} \text{ s})$.



Rysunek 10.34 Zależność logarytmu ze stałych szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na żelazie i azotku Fe₄N w funkcji odwrotności temperatury.

10.3. Reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku i azotowania jako reakcje równoległe

Zmiany stężenia amoniaku obserwowane w gazowej mieszaninie reakcyjnej są efektem fizycznego mieszania się amoniaku zasilającego reaktor z produktami reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza i katalitycznego rozkładu amoniaku i przebiegu tych reakcji. Dlatego szybkość reakcji azotowania i równocześnie przebiegającego

katalitycznego rozkładu amoniaku, przy uwzględnieniu mieszania gazów w reaktorze, można opisać za pomocą następującego równania:

$$-\frac{dX_{\text{NH}_3}}{dt} = -\frac{F_0 (X_{\text{NH}_3,i} - X_{\text{NH}_3}^c)}{U} + k_a(T)f(X_{\text{NH}_3})f(m_N) + k_{r\text{Fe}}(T)f(X_{\text{NH}_3}) + k_{r\text{Fe}x\text{Ny}}(T)f(X_{\text{NH}_3}) \quad (10.10)$$

Pierwszy element prawej strony powyższego równania odpowiada procesowi mieszania i wymiany gazów w reaktorze. Drugi, trzeci i czwarty element reprezentuje, odpowiednio, szybkości reakcji azotowania i katalitycznego rozkładu amoniaku na fazie α i γ .

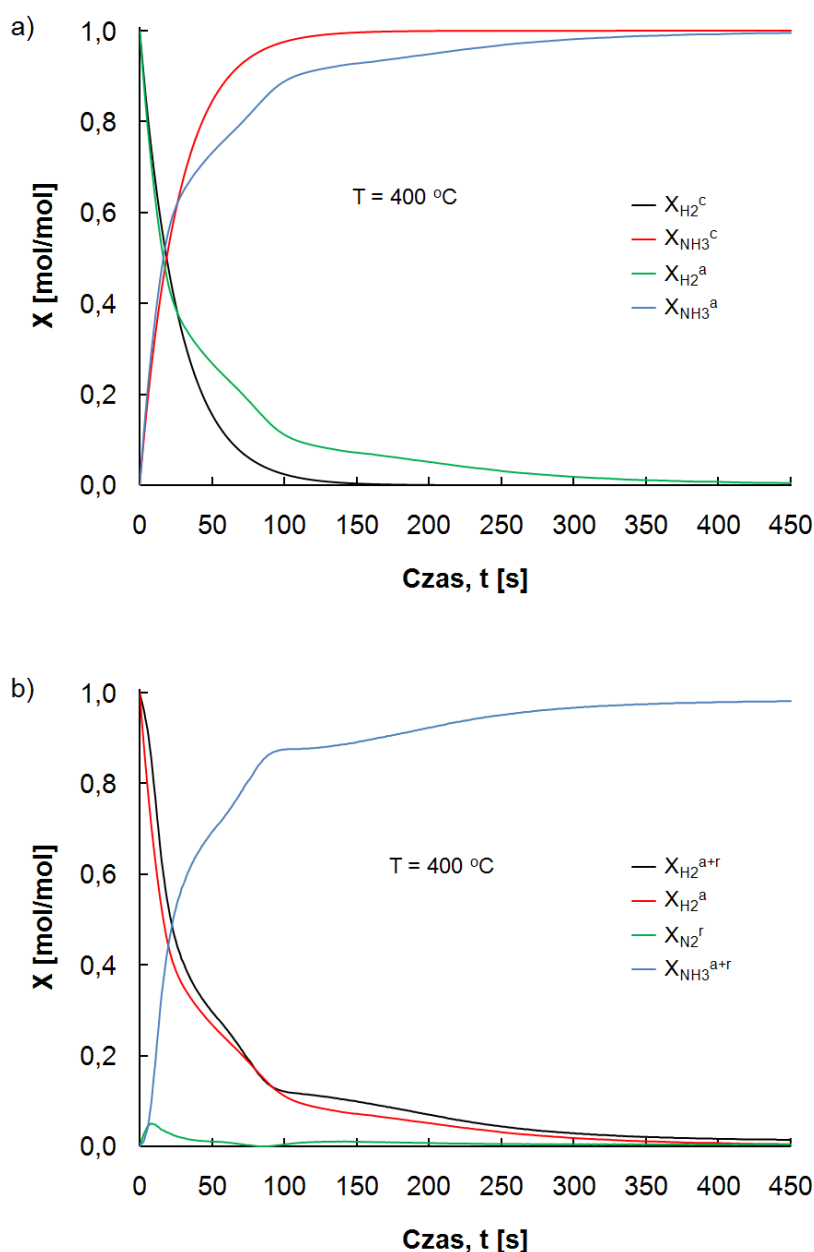
Krzywe DTG otrzymane na podstawie pomiarów termogravimetrycznych (rys. 10.3) informują nie tylko o szybkości reakcji azotowania, lecz także o ilości wodoru, który wydziela się wyłącznie w wyniku reakcji azotowania.

W celu określenia szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku zastosowano następujący algorytm, który zostanie omówiony z wykorzystaniem wyników pomiarów uzyskanych dla dwóch przykładowo wybranych temperatur (400 i 450 °C). Najpierw obliczane są wartości stężeń, jakie występowałyby podczas fizycznego procesu wymiany wodoru lub azotu na amoniak bez reakcji chemicznej w reaktorze, $X_{\text{NH}_3}^c$, $X_{\text{H}_2}^c$ (lub $X_{\text{N}_2}^c$) (rys. 10.35a) i 10.36a)). Zmiany stężenia amoniaku dla tego etapu obliczeń można matematycznie opisać równaniem (9.1).

Następnie, wykorzystując obliczeniowe krzywe zmian stężeń amoniaku i wodoru dla układu bez reakcji chemicznej oraz krzywe DTG, można wyliczyć skład fazy gazowej, jaki mógłby być obserwowany, gdyby w reaktorze przebiegała jedynie reakcja azotowania, $X_{\text{NH}_3}^a$, $X_{\text{H}_2}^a$ (rys. 10.35a) i 10.36a)). Można to zapisać w następujący sposób:

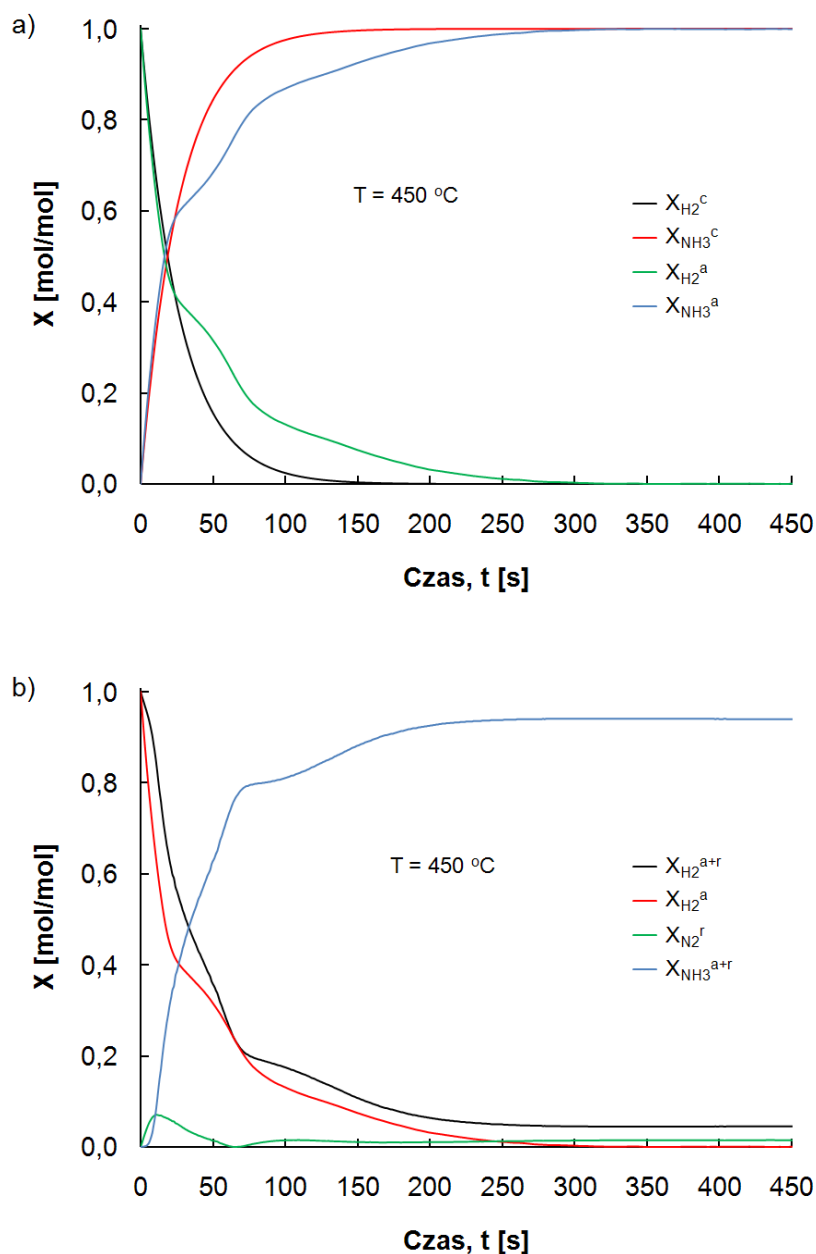
$$\frac{dX_{\text{NH}_3}^a}{dt} = \frac{F_0 (X_{\text{NH}_3,i} - X_{\text{NH}_3}^c)}{U} - k_a(T)f(X_{\text{NH}_3}) \quad (10.11)$$

Podczas procesu azotowania mierzono jedynie stężenie wodoru w objętości reakcyjnej, $X_{\text{H}_2}^{a+r}$. Po porównaniu wyników tych pomiarów (ujmujących wpływ reakcji azotowania i katalitycznego rozkładu amoniaku, rys. 10.35b) i 10.36b)) z wynikami obliczeń dotyczącymi zawartości wodoru w mieszaninie reakcyjnej przy reakcji azotowania, $X_{\text{H}_2}^a$, obliczono ilość wodoru, jaka powstaje w wyniku katalitycznego rozkładu amoniaku. Zgodnie ze stechiometrią reakcji rozkładu amoniaku, ilość azotu, $X_{\text{N}_2}^r$ (rys. 10.35b)



Rysunek 10.35 Zmiany składu fazy gazowej w 400 °C: a) układ bez reakcji chemicznych i z reakcją azotowania, b) skład fazy gazowej podczas procesu azotowania.

i 10.36b)) jest trzykrotnie mniejsza niż ilość wodoru wytworzonego podczas katalitycznego rozkładu amoniaku ($X_{H_2}^{a+r} - X_{H_2}^a$). Wówczas, stężenie amoniaku pozostającego w reaktorze po reakcji azotowania, $X_{NH_3}^a$, było dodatkowo zmniejszane przez wodór i azot, które powstawały podczas katalitycznego rozkładu amoniaku, czyli przez ilości ($X_{H_2}^{a+r} - X_{H_2}^a$) i $X_{N_2}^r$. W ten sposób określono zmiany stężeń amoniaku podczas procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza, $X_{NH_3}^{a+r}$, (rys. 10.35b) i 10.36b)). Różnica pomiędzy stężeniami $X_{NH_3}^a$ i $X_{NH_3}^{a+r}$ jest wynikiem przebiegu reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku. Na podstawie równania (10.10) można to opisać w następujący sposób:

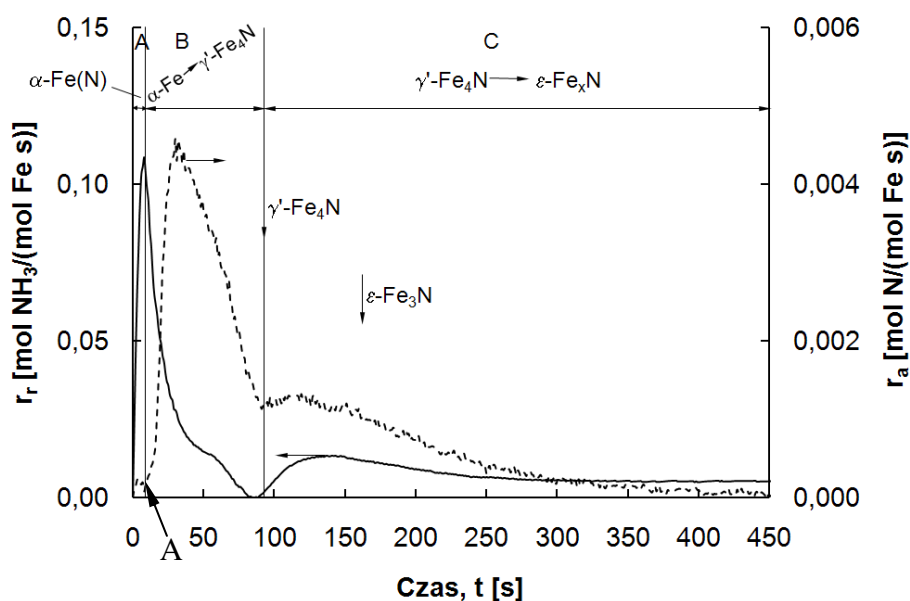


Rysunek 10.36 Zmiany składu fazy gazowej w 450 °C: a) układ bez reakcji chemicznych i z reakcją azotowania, b) skład fazy gazowej podczas procesu azotowania.

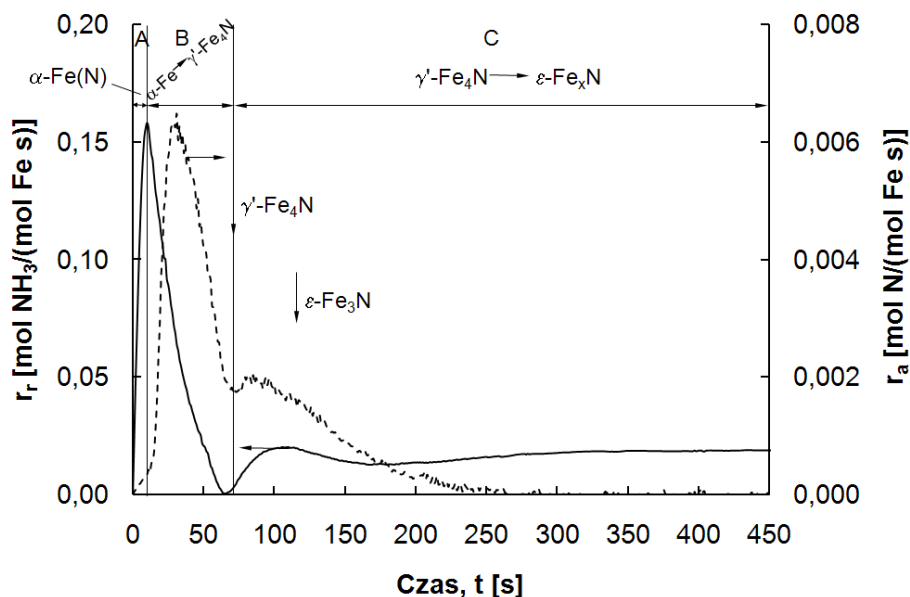
$$k_{rFe}(T)f(X_{NH_3}) + k_{rFeNx}(T)f(X_{NH_3}) = -\frac{dX_{NH_3}}{dt} + \frac{F_0(X_{NH_3,i} - X_{NH_3}^c)}{U} - k_a(T)f(X_{NH_3})f(m_N) \quad (10.12)$$

Jednak obserwowane stężenie amoniaku było wynikiem nie tylko przebiegu reakcji chemicznych, lecz także zwiększaniem się sumy objętości gazowych reagentów, co powodowało dodatkowe zmniejszanie się stężenia amoniaku. Stąd, wykorzystując bilans masowy reaktora i wyznaczone stężenia poszczególnych składników fazy gazowej, określono ilość amoniaku, która rzeczywiście ulegała rozkładowi w każdym momencie procesu.

Na rysunkach 10.37 i 10.38 przedstawiono wyniki w formie krzywych DTG, dotyczących szybkości reakcji azotowania, a także obliczone wartości szybkości rozkładu amoniaku dla temperatur 400 i 450 °C. Początkowo, (obszar A) zachodzi jedynie katalityczny rozkład amoniaku. Reakcja ta przebiega z większą szybkością na powierzchni fazy α -Fe(N). Wzrastało również stężenie azotu w objętości krystalitów żelaza aż do osiągnięcia stężenia krytycznego w objętości ciała stałego. Uzyskano roztwór azotu w żelazie. Wartość maksymalna szybkości reakcji rozkładu amoniaku została osiągnięta w chwili, gdy rozpoczęła się reakcja azotowania. Reakcja azotowania (obszar B) rozpoczęła się po osiągnięciu minimalnego stężenia amoniaku w wodorze (równego ok. 0,3 mol NH₃/mol) koniecznego do zapoczątkowania reakcji azotowania. Po przemianie fazowej mniejszych nanokrystalitów, reakcje przebiegały na dwóch fazach – α -Fe(N) i γ' -Fe₄N. Szybkość rozkładu amoniaku zmniejszała się jak wyjaśniano w rozdziale 10.2 dotyczącym reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku. Przed zakończeniem przemiany fazowej α -Fe(N) do γ' -Fe₄N największych krystalitów, nastąpiło zwolnienie reakcji azotowania i jej szybkość osiągnęła pierwszą wartość minimalną. W tym momencie szybkość reakcji rozkładu amoniaku była bliska 0. Wzrost szybkości obu reakcji zaobserwowano po przemianie fazowej. Szybkość reakcji azotowania szybko osiągnęła następne maksimum i ustabilizowała się (obszar C). Następnie szybkość reakcji azotowania zmniejszała się, a rozkład amoniaku, po przejściu przez kolejne maksimum, ustabilizował się. Po osiągnięciu stanu stacjonarnego (czyli po zakończeniu reakcji azotowania) jedynie reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku decydowała o składzie fazy gazowej.

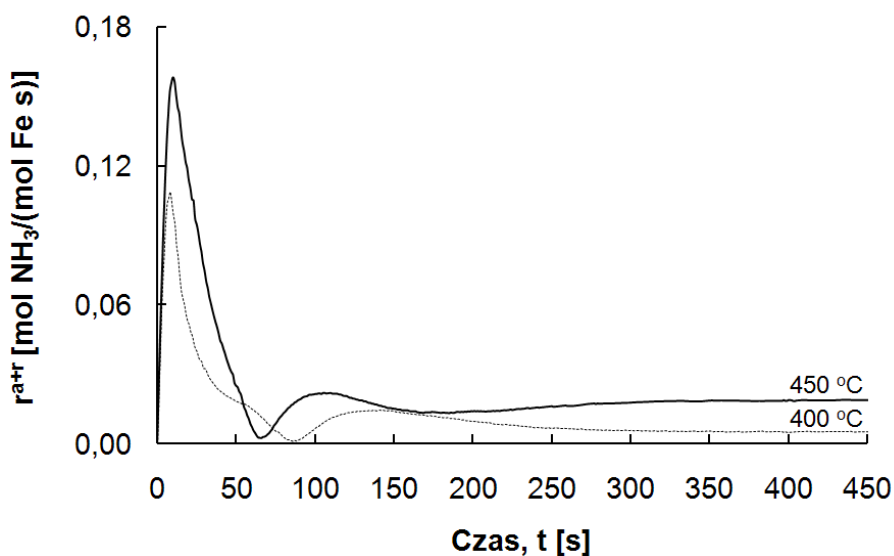


Rysunek 10.37 Szybkości reakcji w 400 °C – reakcja azotowania i katalitycznego rozkładu amoniaku.



Rysunek 10.38 Szybkości reakcji w 450 °C – reakcja azotowania i katalitycznego rozkładu amoniaku.

Na rysunku 10.39 przedstawiono sumę szybkości reakcji azotowania i rozkładu amoniaku przykładowo dla dwóch temperatur (400 i 450 °C).



Rysunek 10.39 Zależność szybkości procesu dysocjatywnej adsorpcji amoniaku od czasu (w temperaturach 400 i 450 °C).

W przypadku nanomateriałów powierzchniowa reakcja chemiczna jest etapem limitującym szybkość całego procesu i nie występuje gradient stężeń w objętości krystalitów. Ponadto pomiędzy reagentami obecnymi na powierzchni i rozpuszczonymi w objętości krystalitów ustala się stan równowagi termodynamicznej (równanie (5.23)). Wyliczono, że w punkcie występującym pomiędzy fazą α -Fe(N) a γ '-Fe₄N (oznaczonym literą A na rysunku 10.37) $\theta = 0,999998$ (temperatura $T = 400$ °C, przyjęto, że dla fazy α -Fe

$\Delta G = -110 \text{ kJ/mol}$ [Gra76] i $X_b = 0,0012 \text{ mol/mol}$ [Kun90]). W tym punkcie szybkość reakcji azotowania była bliska 0. Wówczas równanie (5.22) można przekształcić do postaci:

$$p k_{\text{ads NH}_3} (1 - \theta)^\eta = k_{\text{r NH}_3} \theta^\eta [\text{mol/s}] \quad (10.13)$$

Biorąc po uwagę, że $\theta = 0,999998$, wartość współczynnika η dla procesu adsorpcji wynosi 1, a dla rekombinacji azotu atomowego 2 oraz $p = 30000 \text{ Pa}$, uzyskuje się:

$$\frac{k_{\text{ads NH}_3}}{k_{\text{r NH}_3}} = 17 \frac{1}{\text{Pa}} \quad (10.14)$$

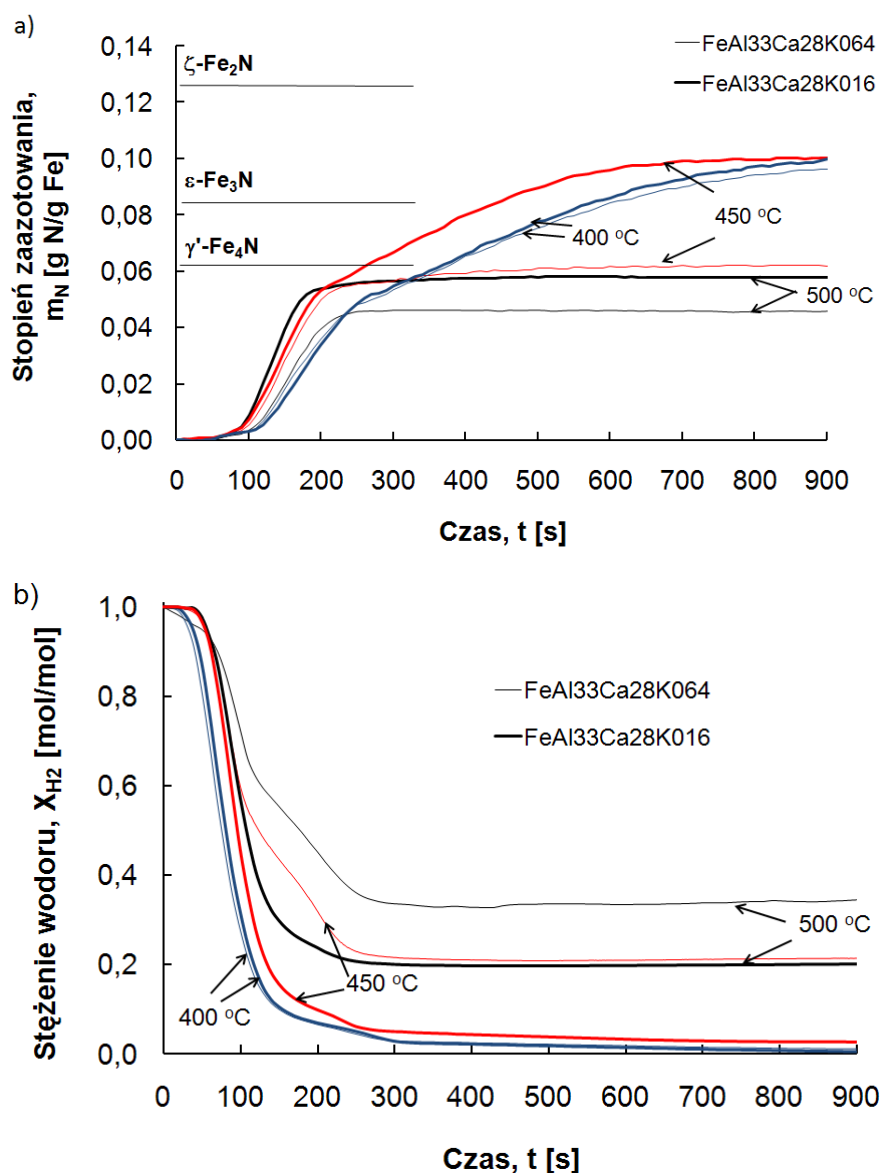
Przy założeniu, że masa próbki stałej wynosi 1 g, wiadomo (na podstawie rysunku 10.37), że $k_{\text{r NH}_3} S_{\text{akt}} \theta^2 = 0,00162 \text{ mol/s}$. Przyjmując, że $S_{\text{akt}} = 5,5 \text{ m}^2/\text{g}$, oszacowano wartość $k_{\text{r NH}_3} = 0,00029 \text{ mol g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, a zatem $k_{\text{ads NH}_3} = 0,0049 \text{ mol Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Liczbę zderzeń cząsteczek gazu z powierzchnią próbki można przedstawić jako:

$$z = \frac{1}{N} \frac{p}{\sqrt{2 \pi m k T}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right] \quad (10.15)$$

Stwierzono, że w rozważanym punkcie $z = 1230 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Liczba zderzeń dla powierzchni aktywnej próbki ($S_{\text{akt}} = 5,5 \text{ m}^2/\text{g}$) i jej masy (1 g) wyniosła $z' = 6765 \text{ mol s}^{-1}$. Zatem współczynnik przylegania, s_0 (dla $\theta = 0$), wynosi 0,12.

W celu określenia wpływu składu chemicznego powierzchni nanokrystalitów żelaza na szybkości reakcji azotowania i katalitycznego rozkładu amoniaku badano proces azotowania próbek FeAl33Ca28K064, FeAl33Ca28K016, a także FeAl33Ca28K064S350, FeAl33Ca28K064S920, FeAl33Ca28K064S1650 i FeAl33Ca28K064S2500. Przykładowe rezultaty badań termogravimetrycznych oraz pomiarów stężenia wodoru zarejestrowane podczas procesu azotowania próbek FeAl33Ca28K064 i FeAl33Ca28K016 w temperaturach 400, 450 i 500 °C przedstawiono na rysunku 10.40. Na rysunku 10.41 przedstawiono wyniki analogicznych pomiarów zarejestrowane podczas procesu azotowania próbek FeAl33Ca28K064, FeAl33Ca28K016, FeAl33Ca28K064S350, FeAl33Ca28K064S920 i FeAl33Ca28K064S2500 w temperaturze 375 °C. Poziomymi liniami zaznaczono stopnie

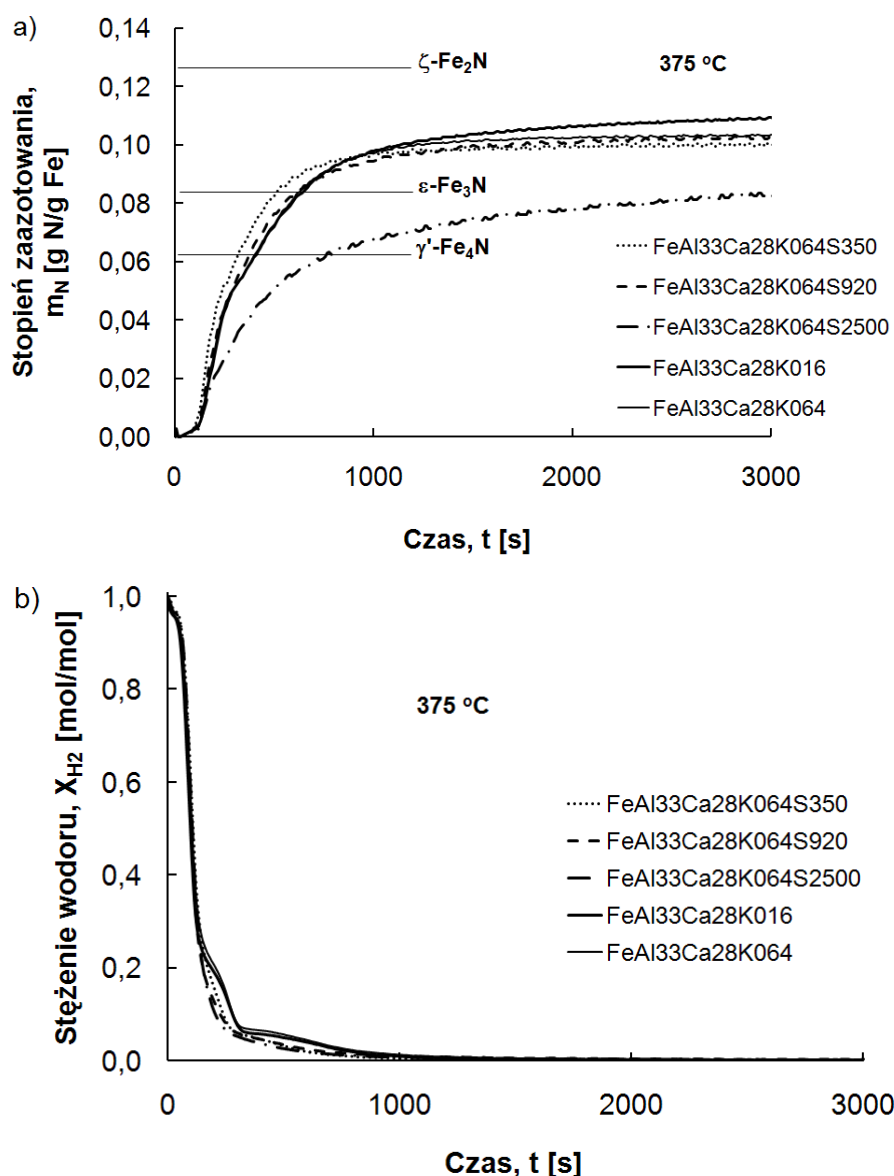


Rysunek 10.40 a) Krzywe TG b) Stężenie wodoru w fazie gazowej (procesy azotowania w temperaturze 400, 450 i 500 °C, próbki FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064).

zaazotowania odpowiadające stechiometrycznym składom azotków γ '-Fe₄N, ϵ -Fe₃N i ζ -Fe₂N.

W temperaturze 375 °C katalityczny rozkład amoniaku nie jest eksperymentalnie obserwowany. Na stężenie wodoru znacząco wpływa wtedy jedynie obciążenie reaktora amoniakiem (a zatem proces mieszania w fazie gazowej) oraz przebieg reakcji azotowania.

Reakcja azotowania w większości przebiega przy zmieniającym się składzie fazy gazowej (piewsze 1000 s procesu azotowania). W warunkach eksperymentu adsorpcja amoniaku na powierzchni żelaza obserwowana w początkowym etapie reakcji przebiega bardzo szybko (etap ten trwa ok. 100 s) oraz występują małe przyrosty masy (ok. 3 mg/g Fe). Przy końcu tego etapu pojawia się przegięcie na krzywej TG wynikające

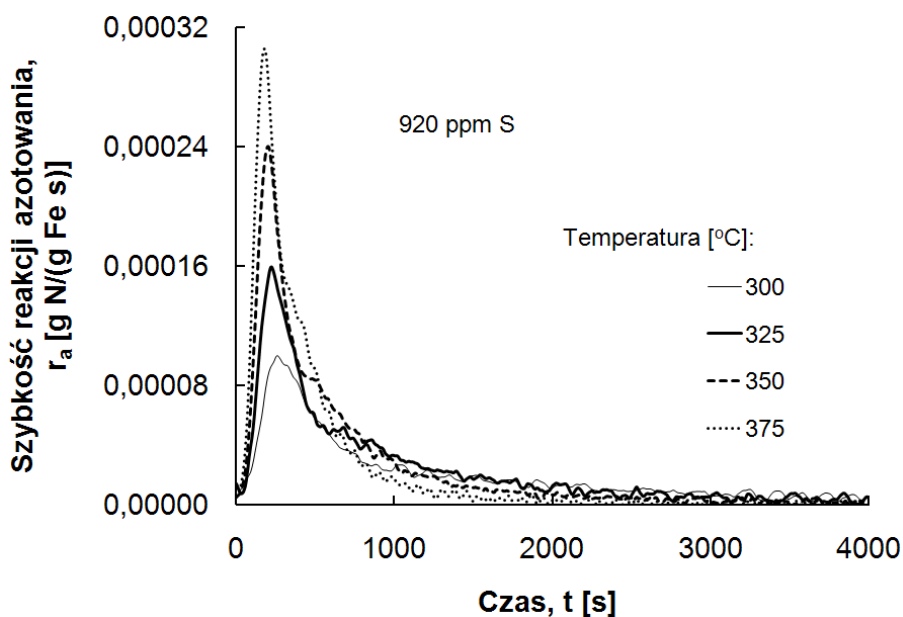


Rysunek 10.41 a) Krzywe TG b) Stężenie wodoru w fazie gazowej (procesy azotowania w temperaturze 375 °C, próbki FeAl33Ca28K016, FeAl33Ca28K064, FeAl33Ca28K064S350, FeAl33Ca28K064S920, FeAl33Ca28K064S2500).

z gwałtownego wzrostu szybkości reakcji azotowania po zejściu przemiany fazowej (rys. 10.42).

Początkowo szybkość reakcji azotowania wzrasta ze względu na wzrost stężenia amoniaku w fazie gazowej. Następnie szybkość reakcji zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia azotu w próbkach stałych.

W temperaturze 400 °C (próbki FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064) oraz 450 °C (próbka FeAl33Ca28K016) uzyskane stopnie zaazotowania są wyższe od tego, który odpowiada stechiometrycznemu składowi azotku ϵ -Fe₃N (rys. 10.40a)). W temperaturze 400 °C nie obserwuje się katalitycznego rozkładu amoniaku. Skład fazy gazowej jest zatem taki sam dla próbek FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064, dlatego krzywe TG otrzymane



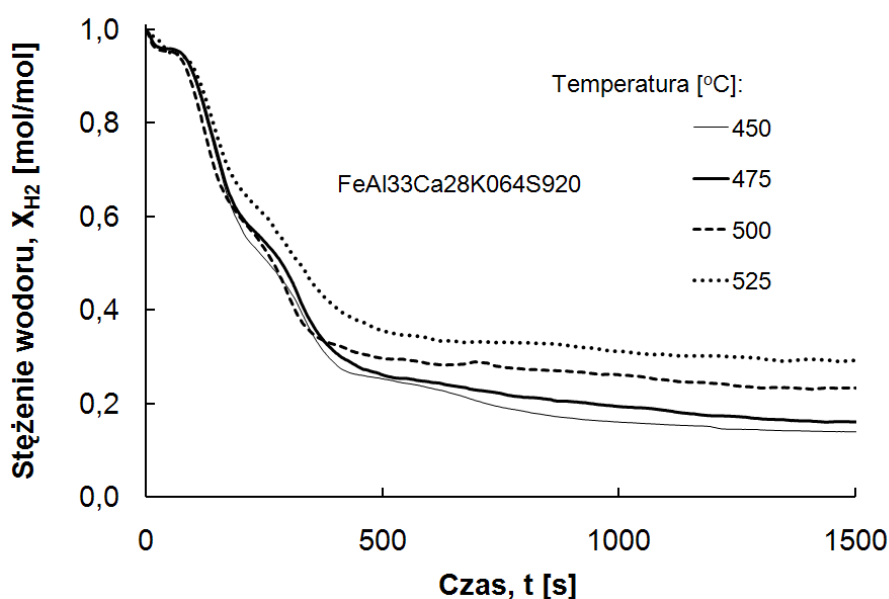
Rysunek 10.42 Szybkość reakcji azotowania w funkcji czasu (próbka FeAl33Ca28K064S920, temperatury 300-375 °C).

dla tych próbek są również do siebie podobne. W temperaturze 450 °C (próbka FeAl33Ca28K064K064) i 500 °C (próbki FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064) stopień zaazotowania jest niższy od stopnia odpowiadającego stechiometrycznemu składowi azotku γ -Fe₄N. Katalityczny rozkład amoniaku obserwowany jest podczas procesów azotowania prowadzonych w temperaturach $T > 400$ °C. Reakcja ta może przebiegać szybciej (w danej temperaturze) na próbkach o większej zawartości potasu ze względu na ich większe pole powierzchni aktywnej w porównaniu do próbek o mniejszej zawartości potasu. W konsekwencji stężenie amoniaku w fazie gazowej jest niższe i uzyskiwane stopnie zaazotowania są mniejsze (w danej temperaturze) w przypadku próbek zawierających więcej potasu.

Krzywe TG na rysunku 10.41a) są trudne do rozróżnienia (oprócz próbki FeAl33Ca28K064S2500). Krzywe dotyczące stężenia wodoru są również bardzo do siebie podobne (rys. 10.41b)). W niskich temperaturach ($T > 400$ °C, można zaniedbać wpływ reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na skład fazy gazowej), skład fazy gazowej zmienia się w taki sam sposób dla każdej próbki bez względu na skład chemiczny powierzchni nanokrystalitów żelaza (rys. 10.41b)). W konsekwencji przy takich samych wartościach potencjału azotującego fazy gazowej uzyskuje się podobne do siebie krzywe TG. Sugeruje to, że w niskich temperaturach (np. 375 °C) skład chemiczny powierzchni ciała stałego nie wpływa na przebieg reakcji w fazie stałej, ponieważ z uwagi na zaniedbywalnie mały udział reakcji powierzchniowej w całym rozważanym procesie skład fazy gazowej nie jest przez tę ostatnią reakcję modyfikowany.

W przypadku próbki FeAl33Ca28K064S2500 powstaje przypuszczalnie trójwymiarowa struktura FeS. Dlatego mechanizm badanego procesu, a przez to kształt krzywej TG, powinien być tłumaczony w inny sposób niż opisano powyżej, ponieważ dyfuzja gazowych reagentów przez warstwę FeS limituje szybkość reakcji.

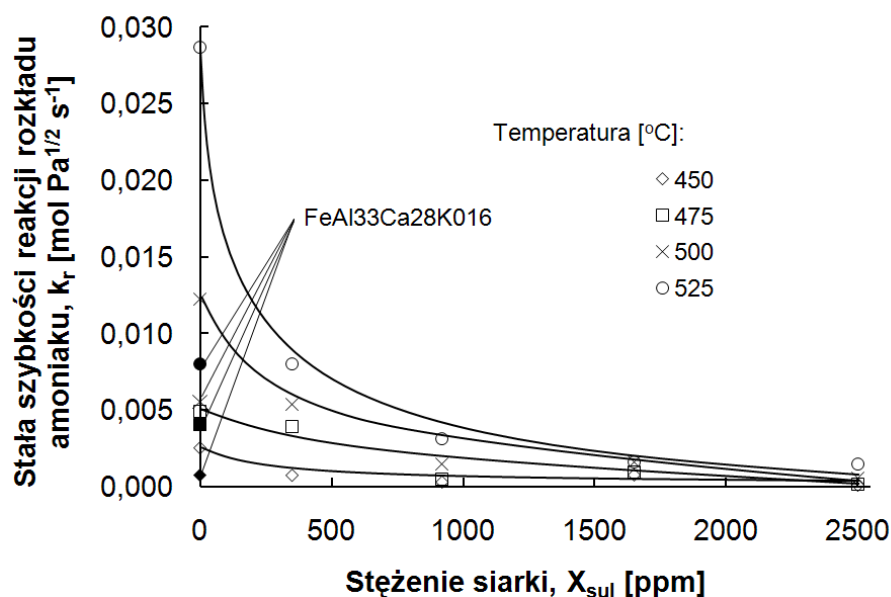
Badania reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku nad próbkami FeAl33Ca28K064, FeAl33Ca28K016, FeAl33Ca28K064S350, FeAl33Ca28K064S920, FeAl33Ca28K064S1650 i FeAl33Ca28K064S2500 przeprowadzono w różnych temperaturach z zakresu 450-525 °C. Przykładowe wyniki pomiarów stężenia wodoru w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 10.43 (próbki FeAl33Ca28K064S920).



Rysunek 10.43 Stężenie wodoru w funkcji czasu (proces azotowania w różnych temperaturach z zakresu 450-525 °C; próbki FeAl33Ca28K064S920).

Stan stacjonarny był osiągnięty, gdy szybkość reakcji azotowania wyniosła 0. Do dalszych rozważań wybrano jedynie dane dotyczące stanów stacjonarnych. Na podstawie równania (10.4) obliczono stopień przemiany amoniaku, a następnie szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku w wybranych temperaturach z zakresu 450-525 °C. Stałą szybkości reakcji rozkładu amoniaku obliczono na podstawie równania (10.5). Uzyskane wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 10.44.

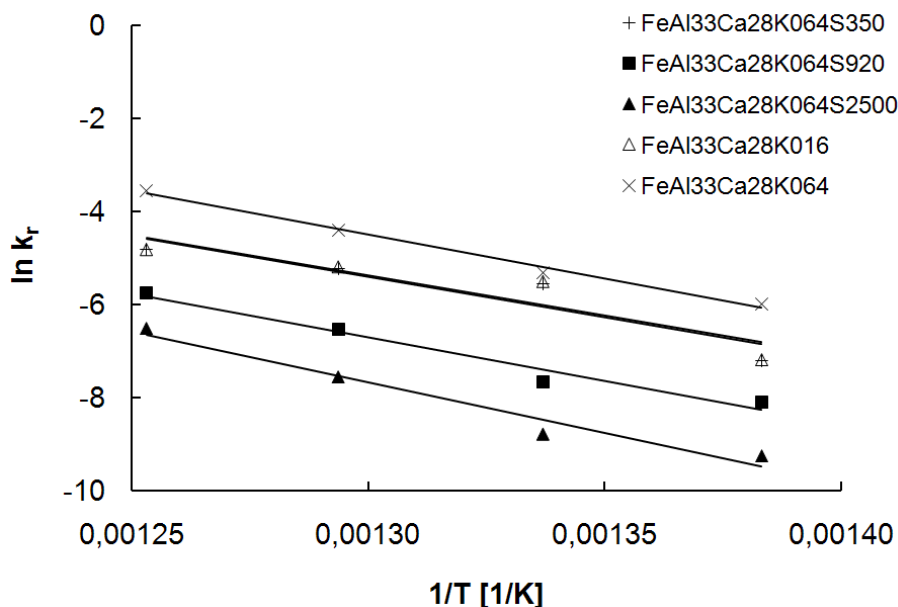
W przypadku próbek FeAl33Ca28K064 (bez dodatku i z dodatkiem siarki) można zaobserwować, że aktywność promowanego nanokrystalicznego żelaza i azotków żelaza w reakcji rozkładu amoniaku maleje wraz ze wzrostem stężenia siarki. Spadek aktywności ma charakter nieliniowy. Obserwowana jest również zależność temperaturowa aktywności, mianowicie im wyższa jest temperatura prowadzenia procesu, tym wyższa jest aktywność



Rysunek 10.44 Wpływ składu chemicznego powierzchni nanokrystalitów żelaza na aktywność żelaza w reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku (próbki FeAl33Ca28K064, FeAl33Ca28K016, FeAl33Ca28K064S350, FeAl33Ca28K064S920, FeAl33Ca28K064S1650 i FeAl33Ca28K064S2500 azotowane w temperaturach 450-525 °C).

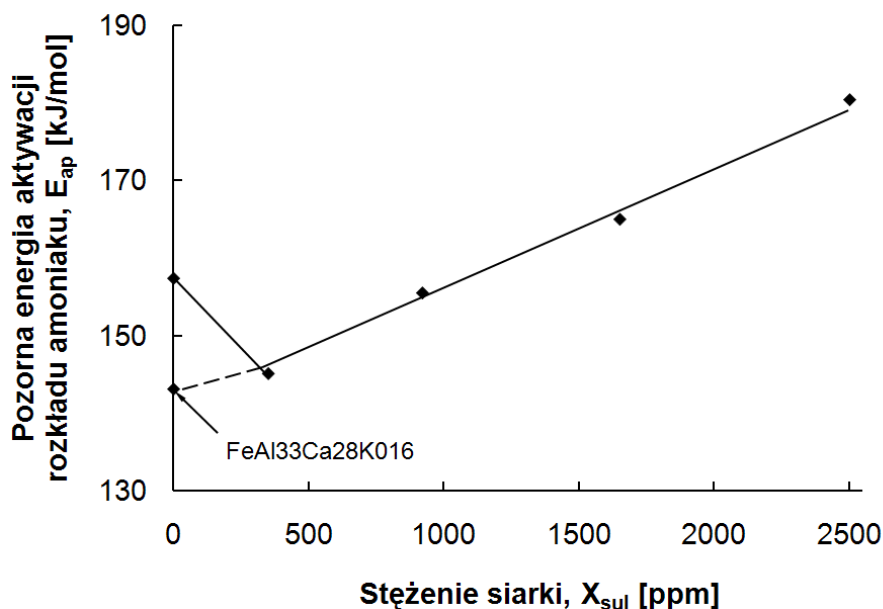
próbek o danym składzie chemicznym powierzchni krystalitów. Próbki FeAl33Ca28K016 (zaznaczone na wykresie) wykazują aktywność zbliżoną do aktywności próbek FeAl33Ca28K064S350.

Wartości logarytmu naturalnego ze stałych szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku jako funkcje odwrotności temperatury przedstawiono na rysunku 10.45.



Rysunek 10.45 Logarytmy naturalne ze stałych szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku w funkcji odwrotności temperatury.

Określono wartości pozornej energii aktywacji reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na powierzchni żelaza i azotków żelaza w zależności od składu chemicznego powierzchni nanokrystalitów (rys. 10.46).



Rysunek 10.46 Zależność pozornej energii aktywacji reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku od składu chemicznego powierzchni nanokrystalitów żelaza (próbki FeAl33Ca28K064, FeAl33Ca28K016, FeAl33Ca28K064S350, FeAl33Ca28K064S920, FeAl33Ca28K064S1650 i FeAl33Ca28K064S2500).

Początkowo pozorna energia aktywacji zmniejsza się (od 157 do 147 kJ/mol) ze wzrostem zawartości siarki do 350 ppm S. Następnie wartości energii aktywacji wzrastają (od 147 do 180 kJ/mol) wraz ze wzrostem stężenia siarki. Różne wartości energii aktywacji charakteryzują próbki FeAl33Ca28K016 (143 kJ/mol) oraz FeAl33Ca28K064 (157 kJ/mol).

Formowanie się nowych krystalograficznych płaszczyzn o większej liczbie chemisorbowanych powierzchniowych atomów tlenu w przypadku podwójnie promowanego nanokrystalicznego żelaza w porównaniu do żelaza trójpromowanego powoduje zwiększenie się pola powierzchni właściwej nanokrystalicznego żelaza (szczegółowo opisano w rozdziale 6. niniejszej pracy). Z drugiej strony, dodatek potasu powoduje zwiększenie pola powierzchni aktywnej. To tłumaczy wpływ potasu ulokowanego na powierzchni nanokrystalitów na aktywność żelaza w syntezie i rozkładzie amoniaku – dodatek potasu powoduje zwiększenie aktywności katalitycznej.

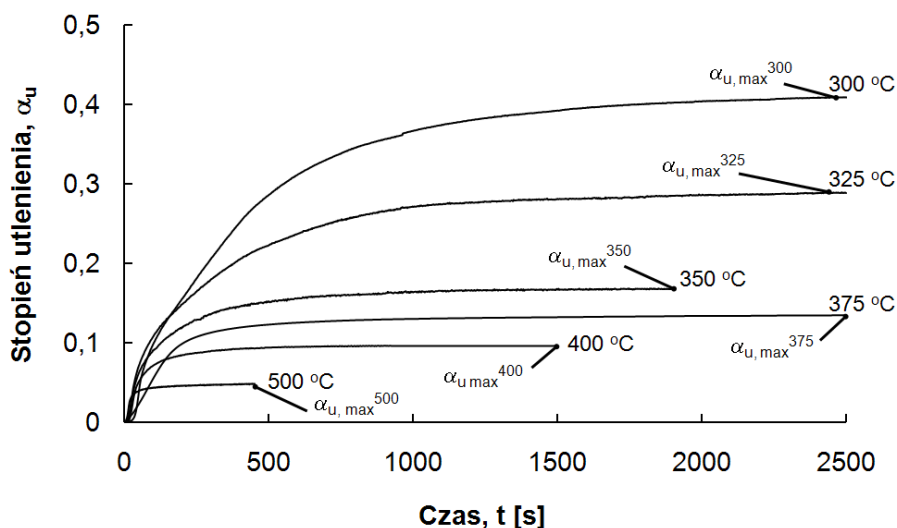
Na podstawie wyżej opisanych obserwacji można przypuszczać, że dodatek siarki powoduje usuwanie potasu z powierzchni nanokrystalitów żelaza. Wówczas pole

powierzchni aktywnej zmniejsza się ze wzrostem stężenia siarki w fazie stałej. Dlatego aktywność żelaza zmniejsza się ze wzrostem stężenia siarki.

10.4. Badanie procesu utleniania nanokrystalicznego żelaza tlenem

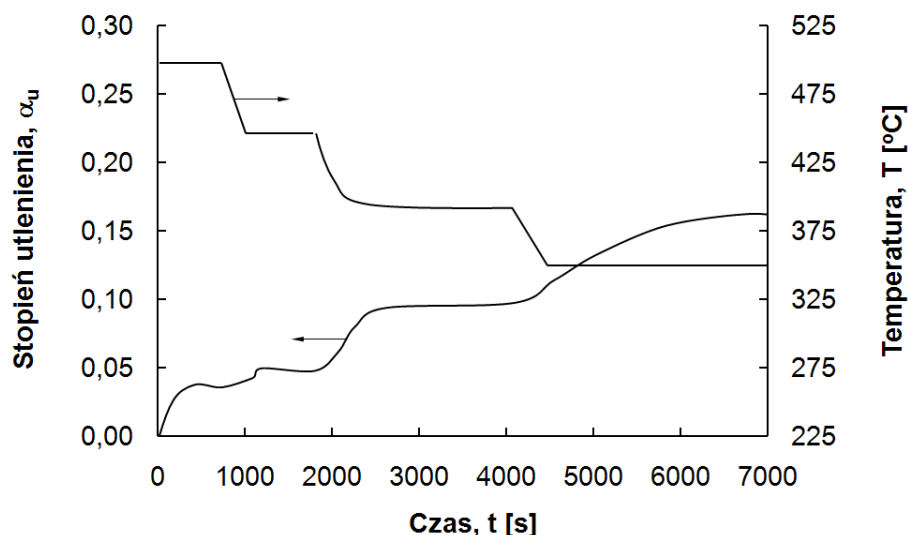
10.4.1. Badania termograwimetryczne (TG)

Wybrane wyniki pomiarów termograwimetrycznych uzyskanych dla próbek nanokrystalicznego żelaza FeAl33Ca28K064 przedstawiono na rysunku 10.47. We wszystkich badanych temperaturach osiągane były stany stacjonarne, a zmniejszanie temperatury próbki w atmosferze tlenu prowadziło do dalszego utleniania żelaza (rys. 10.48). Schodkowy profil zmian temperatury zastosowano w celu udowodnienia, że taka tlenkowa warstewka pasywna żelaza jest stabilna jedynie w danej temperaturze. Stwierdzono, że w badanym zakresie temperatur spadek temperatury powodował wzrost stopnia utlenienia. Warstewka tlenkowa utworzona w wysokich temperaturach nie chroniła próbek katalizatora przed dalszym utlenianiem w warunkach pasywacji ($T < 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} \approx 1000\text{ Pa}$). Zaobserwowany wzrost masy badanych próbek, odpowiadający procesowi pasywacji, wyniósł ok. 10 mg na 1 g próbki. Stopnie utlenienia otrzymane w wysokich temperaturach były wyższe od tych, które pochodziły z procesu pasywacji niskotemperaturowej.



Rysunek 10.47 Krzywe termograwimetryczne dla procesu utleniania próbek FeAl33Ca28K064 w atmosferze tlenu w różnych temperaturach.

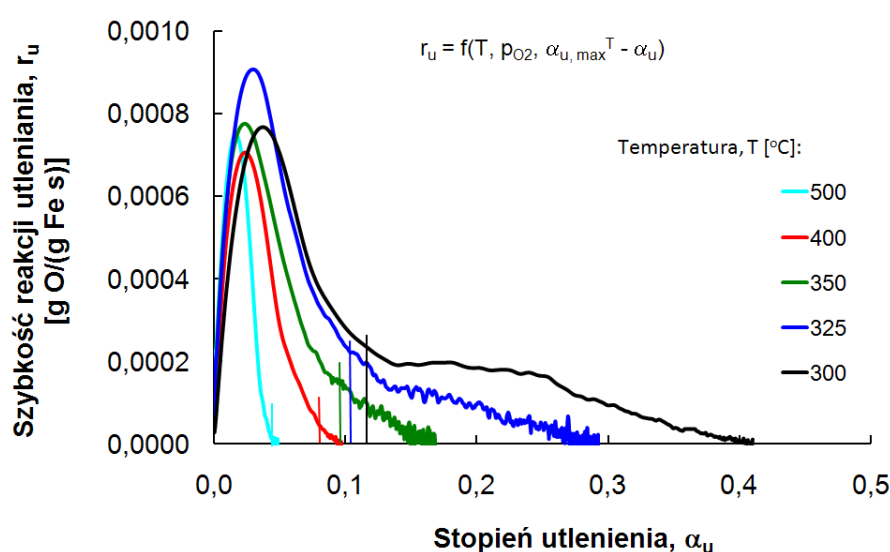
Nanokrystaliczne żelazo bez dodatku promotorów ulegało całkowitemu spalaniu do hematytu (Fe_2O_3) w obecności tlenu w każdej temperaturze powyżej $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jedynie



Rysunek 10.48 Zmiany stopnia utlenienia oraz temperatury dla procesu utleniania próbki FeAl₃₃Ca₂₈K₀₆₄ w atmosferze tlenu (ciśnienie atmosferyczne, temperatura z zakresu 350-500 °C).

próbki zawierające promotory osiągały stan stabilny w atmosferze tlenu w temperaturach wyższych od 300 °C.

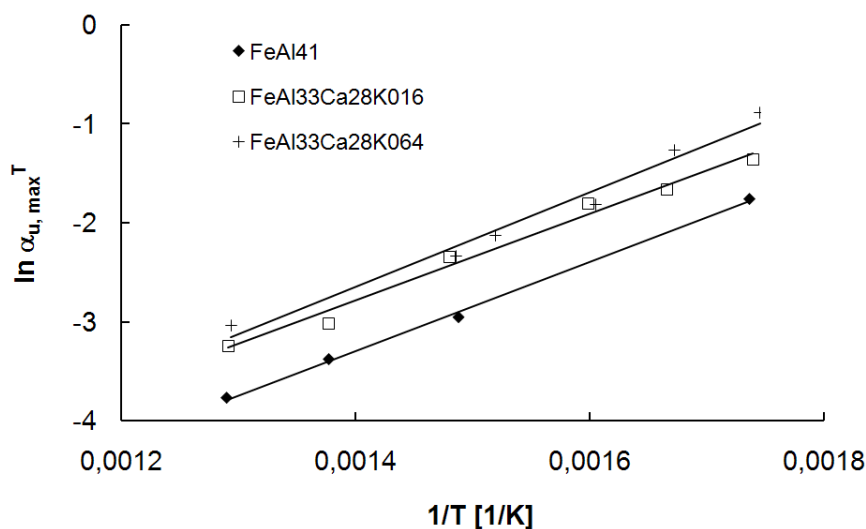
Szybkość reakcji utleniania, r_u , określono na podstawie krzywych TG (rys. 10.47) i przedstawiono jako funkcję stopnia utlenienia żelaza (rys. 10.49). Do eksperymentów wykorzystano reaktor rurowy z wymieszaniem w fazie gazowej. Z tego powodu stężenie gazu inertnego (azotu) stopniowo zmniejszało się, a stężenie tlenu wzrastało podczas procesu utleniania prowadzonego w wysokiej temperaturze. Znaczna część tego procesu przebiegała w warunkach zmiennego składu fazy gazowej. Pionowymi liniami zaznaczono na rysunku stopień utlenienia, przy którym stężenie tlenu w fazie gazowej jest równe 90% obj. Biorąc



Rysunek 10.49 Szybkość procesu utleniania, r_u , w różnych temperaturach w funkcji stopnia utlenienia, α_u . Linie pionowe wskazują wartości stopnia utlenienia, przy których stężenie tlenu w fazie gazowej wynosiło 90% obj.

pod uwagę dokładność pomiaru, maksymalna szybkość wysokotemperaturowego utleniania próbek w różnych temperaturach jest w przybliżeniu stała i wynosi ok. 0,0008 g O/(g Fe s) (rys. 10.49). Początkowy wzrost szybkości reakcji jest rezultatem zwiększania się stężenia tlenu w reaktorze. Sugeruje to, że w początkowym etapie szybkość reakcji zależy nie tylko od temperatury, lecz jest limitowana głównie przez ilość dostarczanego do reaktora tlenu (a zatem przez wartość p_{O_2}). Następnie zaobserwowano zmniejszanie się szybkości reakcji aż do osiągnięcia wartości szybkości bliskiej zero, mimo ciągłego wzrostu stężenia tlenu. Kiedy stężenie tlenu w fazie gazowej w reaktorze było bliskie 100% zaobserwowano, że stopień utlenienia zależy głównie od temperatury i od wartości wyrażenia $(\alpha_{u, \max}^T - \alpha_u)$. W przypadku próbki o najwyższym maksymalnym stopniu utlenienia (utlenionej w 300 °C), poza wyraźnym maksimum obserwowanym na początku procesu utleniania, widoczne jest również dodatkowe przegięcie na krzywej DTG, a analiza XRD wykazała obecność fazy hematytowej (rozdział 10.4.2).

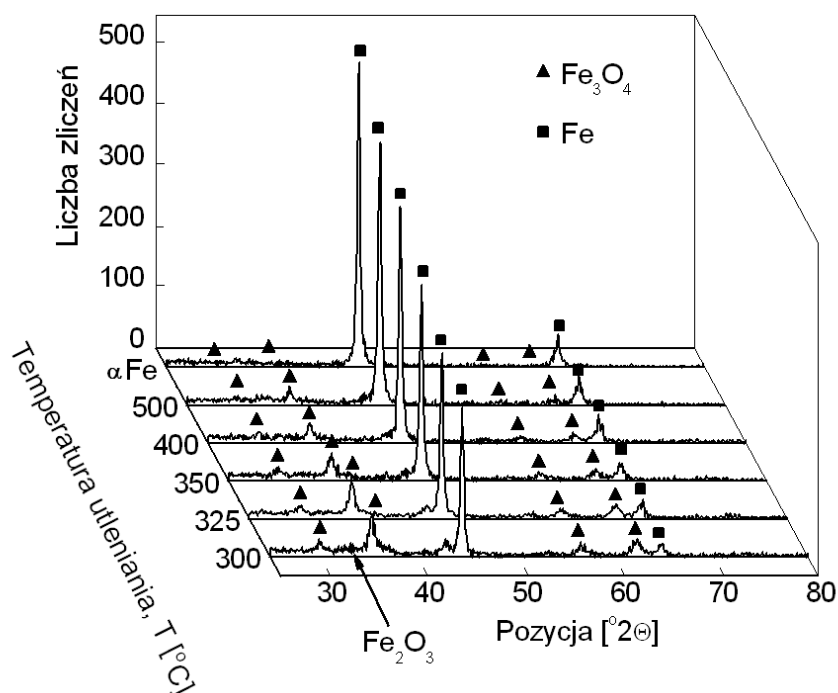
Linijowe zależności logarytmu naturalnego z maksymalnych wartości stopnia utlenienia w danej temperaturze, $\ln \alpha_{u, \max}^T$, od odwrotności temperatury dla próbek FeAl41, FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064 są przedstawione na rysunku 10.50. Nachylenie tych linii jest w przybliżeniu takie same dla każdej badanej próbki. Porównanie wyników otrzymanych na podstawie pomiarów termograwimetrycznych dla próbek FeAl41, FeAl33Ca28K016 i FeAl33Ca28K064 wykazało, że najmniejsze stabilne w danej temperaturze stopnie utlenienia występują w przypadku próbki FeAl41. Próbki zawierające poza Al_2O_3 również tlenki alkaliczne (K_2O , CaO) osiągały wyższe wartości stopnia utlenienia niż próbka FeAl41 w każdej stosowanej temperaturze.



Rysunek 10.50 Logarytm naturalny maksymalnego stopnia utlenienia w danej temperaturze, $\ln \alpha_{u, \max}^T$, w funkcji odwrotności temperatury, $1/T$. Próbkę zawierają różne ilości promotorów.

10.4.2. Badania metodą XRD

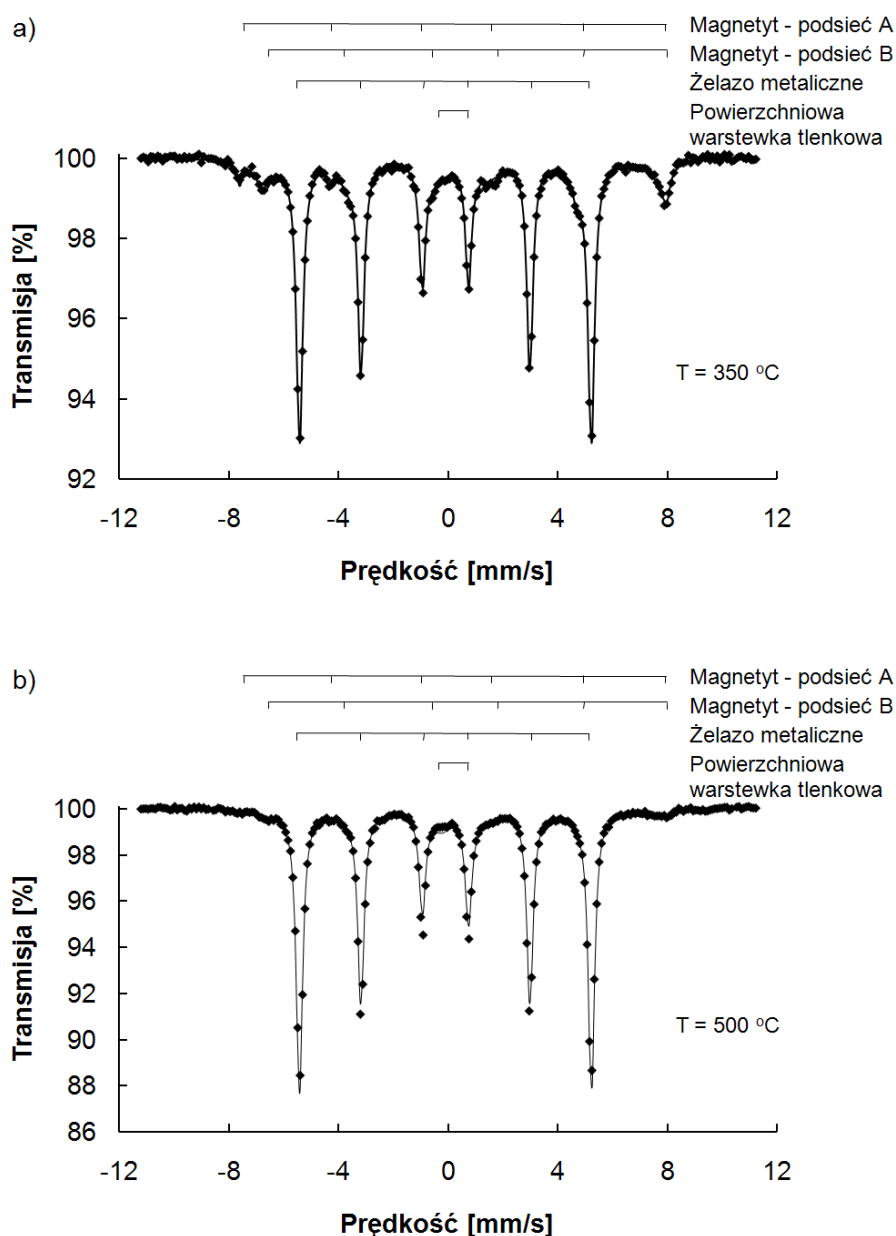
Dyfraktogramy uzyskane dla próbek FeAl33Ca28K064 (rys. 10.51) utlenianych w temperaturach wyższych od 300 °C i następnie spasywowanych wykazały jednocześnie występowanie obok siebie jedynie nanokrystalicznego metalicznego żelaza i nanokrystalicznego magnetytu. W wyniku utleniania prowadzonego w temperaturze 300 °C dodatkowo powstał hematyt, czego dowodem może być słabo widoczny dodatkowy pik zaznaczony na dyfraktogramie za pomocą strzałki. Utworzenie się tej hematytowej fazy jest połączone ze zwiększeniem się szybkości utleniania, co obserwowano również jako przegięcie na rysunku 10.49.



Rysunek 10.51 Analiza fazowa przeprowadzona metodą XRD dla próbek FeAl33Ca28K064 utlenianych w temperaturach 300-500 °C i spasywowanych.

10.4.3. Badania metodą spektroskopii Mössbauera (MS)

Na rysunku 10.52 przedstawiono przykładowe widma Mössbauerowskie próbek FeAl33Ca28K064 utlenionych w różnych temperaturach. Kształt uzyskanych widm jest wynikiem nakładania się jednego sekstetu pochodzącego od α -żelaza i dwóch sekstetów od fazy magnetytowej (jeden sekstet odpowiada tetraedrycznej podsieci A, a drugi oktaedrycznej podsieci B w strukturze magnetytu). Pojawiające się wyraźne poszerzenie linii dla podsieci oktaedrycznej jest prawdopodobnie spowodowane podziałem pola wewnętrznego wynikającym z rozkładu wielkości kryształitów i wbudowywania się promotorów (Al, Ca) do fazy magnetytowej. W środkowej części widm obserwowany jest



Rysunek 10.52 Widma Mössbauerowskie próbek $\text{FeAl}_{33}\text{Ca}_{28}\text{K}_{064}$ utlenionych w temperaturach a) $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ i b) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

dodatkowy dublet. Parametry tego dubletu (przesunięcie izomeryczne $IS = 0,39\text{--}0,46\text{ mm/s}$ i rozszczepienie kwadrupolowe $QS = 1,03\text{--}1,30\text{ mm/s}$) są podobne do wartości parametrów uzyskanych przez Maksimova i in. [Mak82] dla „paramagnetycznego” dubletu w widmie pasywowanego katalizatora żelazowego syntezy amoniaku, SA-1 ($IS = 0,40 \pm 0,05\text{ mm/s}$ i $QS = 0,90 \pm 0,05\text{ mm/s}$). Podobne wartości parametrów dubletu ($IS = 0,38\text{ mm/s}$ i $QS = 1,07\text{ mm/s}$) Makishima i in. [Mak90] przypisali stabilnej warstewce tlenkowej na powierzchni żelaza. Maksimov i in. [Mak82] badali za pomocą metody spektroskopii Mössbauerowskiej elektronów konwersji i absorpcji promieniowania γ pasywowane, promowane i niepromowane, katalizatory syntezy amoniaku. W obu rodzajach otrzymanych

widm widoczny był dublet paramagnetyczny, który przypisywano małym klasterom tlenków żelaza tworzącym warstwę na powierzchni katalizatora. Jednak Makishima i in. [Mak90] nie przypisali tego dubletu żadnemu konkretnemu tlenkowi żelaza, a jedynie stwierdzono, że przypomina on bardziej widma dla amorficznych tlenków i wodorotlenków żelaza niż dla materiałów litych. Dodatkowo oszacowali oni średnią wartościowość żelaza w warstwie tlenkowej jako równą 2,8, co jest pomiędzy wartościowością żelaza w $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i Fe_3O_4 .

Dlatego w niniejszej pracy stwierdzono, że obserwowany dublet może pochodzić od powierzchniowej warstwy tlenków żelaza.

Dobrze wykrystalizowany grubokrystaliczny magnetyt jest scharakteryzowany przez dwie wartości wewnętrznych pól magnetycznych. Jedno pole z $H = 491 \text{ kOe}$ [Gre71] odpowiada tetraedrycznym pozycjom żelaza (podsieć A). Drugie pole z $H = 453 \text{ kOe}$ [Gre71] odpowiada oktaedrycznym pozycjom żelaza (podsieć B). W przypadku, gdy faza magnetytowa nie jest dobrze wykrystalizowana, małe rozmiary cząstek powodują zmniejszenie wartości pól magnetycznych. Taka sytuacja miała miejsce w przypadku próbek opisywanych w niniejszej pracy. Otrzymane na podstawie analizy numerycznej parametry Mössbauerowskie przedstawiono w tabeli 10.1. Zmniejszenie obu wartości pól magnetycznych o około 5-6 kOe dla każdej podsieci w magnetycie względem grubokrystalicznego Fe_3O_4 sugeruje obecność drobnokrystalicznych cząstek fazy magnetytowej. Podobny efekt zaobserwowali Giri i in. [Gir01] podczas badań utleniania powierzchniowego nanokrystalicznego żelaza.

Na podstawie wielkości pól powierzchni podwidm Mössbauerowskich określono ilości i rodzaj tlenków żelaza oraz ilość żelaza metalicznego obecnych w utlenionych próbkach. W tym celu wykorzystano różnice w wartościach współczynników f (ang. recoilless fractions f , f -factors) każdego składnika, które w pierwszym przybliżeniu mogą być oszacowane, jeśli znane są temperatury Debye'a, Θ_D . W Debye'owskim modelu współczynniki f [Gre71] są opisane równaniem:

$$f = \exp \left\{ -\frac{3 E_R}{2 k \Theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{q dq}{\exp(q) - 1} \right] \right\} \quad (10.16)$$

gdzie: E_R – energia odrzutu.

Stwierdzono [Laf71, Pre62], że dla α -Fe wartości Θ_D mieszczą się w zakresie 310-421 K. W przypadku grubokrystalicznego magnetytu $\Theta_D \approx 320$ K [Saw69]. Przy założeniu, że dla α -Fe $\Theta_D = 420$ K, a dla magnetytu $\Theta_D = 320$ K, określono wartości współczynników f_{Fe} i $f_{Fe_3O_4}$ w temperaturze pokojowej jako, odpowiednio, 0,788 i 0,669. Założono, że wartość współczynnika f dla powierzchniowych tlenków żelaza (reprezentowanych przez dublet w widmach Mössbauerowskich) wynosiła $f_{Fe_xO_y} = 0,38$. Taką wartość uzyskał Makishima i in. [Mak90] dla powierzchniowej warstewki tlenkowej pokrywającej proszek żelazny. Małe, słabo skryształizowane cząstki tlenkowe wykazywały niską temperaturę Debye'a $\Theta_D = 206$ K.

Wielkość pola powierzchni widm Mössbauerowskich, A , jest proporcjonalna do ilości produktu zawierającego Z atomów żelaza ^{57}Fe na cm^2 , a także do współczynnika f dla absorbenta:

$$A = I Z f \quad (10.17)$$

gdzie I – współczynnik proporcjonalności.

Wartości stosunków pól powierzchni oszacowane na podstawie analizy widm mogą być opisane zależnością:

$$\frac{A_n}{A_{Fe}} = \frac{Z_n f_n}{Z_{Fe} f_{Fe}} \quad (10.18)$$

Zawartość żelaza w poszczególnych fazach może być określona po obliczeniu i znormalizowaniu (zgodnie z warunkiem, że $\Sigma Z_n = 100\%$) liczby atomów żelaza, Z_n , w każdej fazie obecnej w badanych próbkach.

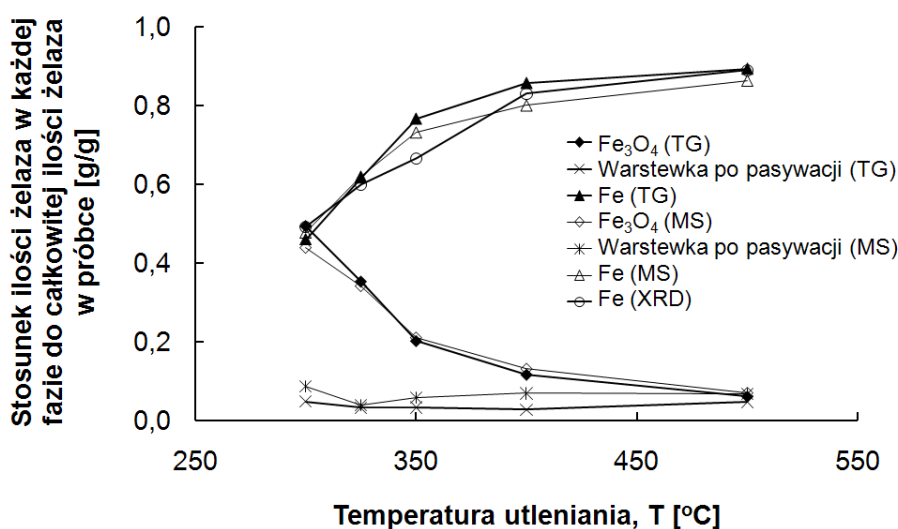
Tabela 10.1. Parametry Mössbauerowskie uzyskane dla próbek FeAl33Ca28K064 utlenianych w różnych temperaturach z zakresu 300-500 °C.

Próbka	Temperatura utleniania [°C]	Sektet metalicznego żelaza			Dublet powierzchniowej warstewki tlenkowej			Sektet podsiéci A magnetytu			Sektet podsiéci B magnetytu		
		IS [mm/s]	H [kOe]	A [%]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	A [%]	IS [mm/s]	H [kOe]	A [%]	IS [mm/s]	H [kOe]	A [%]
FeAl33Ca28K064	300	0,00(1)	329,8(1)	53,6±2,4	0,39 fix	1,3 fix	4,6(4)	0,28(1)	482,9(5)	10,2±1,0	0,62(1)	448,9(6)	31,6±2,1
	325	0,00(1)	329,8(1)	65,8±2,3	0,39 fix	1,32(7)	3,5(3)	0,28(1)	483,3(5)	7,4(8)	0,62(1)	450,3(6)	23,4±1,9
	350	0,00(1)	329,8(1)	77,9±2,4	0,45(5)	1,32(9)	3,1(3)	0,28(1)	483,0(7)	4,2(7)	0,63(1)	450,0(9)	14,8±1,7
	400	0,00(1)	329,8(1)	85,1±1,7	0,39 fix	1,10(8)	3,2(2)	0,28(1)	483(1)	2,5(5)	0,60(2)	448(2)	9,3±1,2
	500	0,00(1)	329,6(1)	88,2±1,5	0,39 fix	1,03(8)	5,7(5)	0,28 fix	484(4)	1,5(5)	0,62 fix	438(5)	4,6(8)
FeAl41*	300	0,00(1)	330,0(1)	70,5±3,9	0,39 fix	1,10 fix	3,8(5)	0,29(2)	483(1)	5,0±1,3	0,63(2)	451(1)	18,7±2,7

IS – przesunięcie izomeryczne; QS – rozszczenie kwadrupolowe; H – pole magnetyczne; A – względny udział w całym widmie.
* W przypadku tej próbki zaobserwowano dodatkowo jeden sektet hematytowy (bardzo mała ilość hematytu). Ten sektet był scharakteryzowany przez następujące wartości parametrów: IS = 0,38 mm/s, QS = 0,12 mm/s, H = 507(3) kOe oraz A = 2,0(7) %.

10.4.4. Porównanie wyników badań uzyskanych metodą TG, XRD i MS

Na rysunku 10.53 przedstawiono porównanie ilości żelaza metalicznego oraz żelaza w fazie magnetytowej oszacowanych na podstawie wyników pomiarów termogravimetrycznych oraz Mössbauerowskich. Zaznaczono również ilość metalicznego żelaza określoną za pomocą metody XRD. Dobra zgodność pomiędzy wynikami otrzymanymi za pomocą trzech różnych technik sugeruje, że zastosowanie modelu drgań atomowych Debye'a oraz literaturowych temperatur Debye'a, Θ_D , do wyznaczenia współczynników f dla każdego składnika próbek było właściwe. Współczynniki f nie były wyznaczone doświadczalnie.

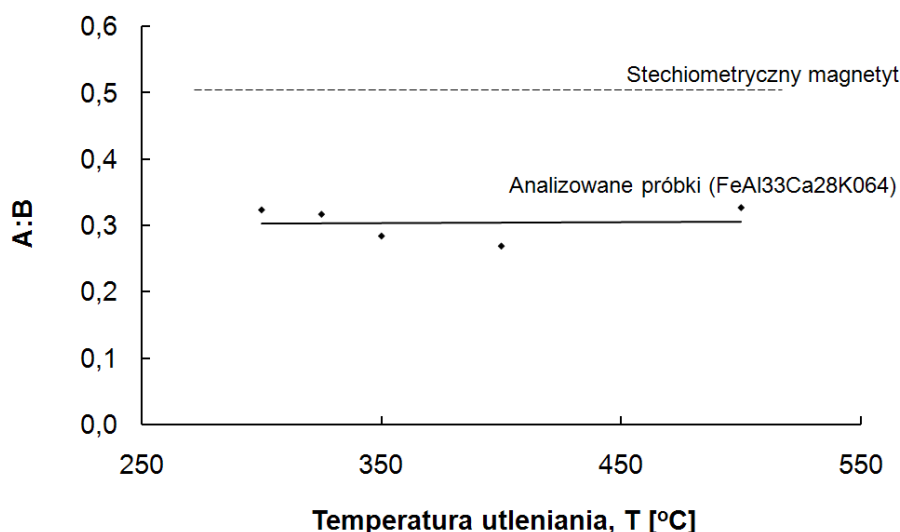


Rysunek 10.53 Stosunek ilości żelaza metalicznego lub związanego w magnetycie i warstewce pasywnej do całkowitej ilości żelaza w utlenianych próbkach FeAl₁₃₃Ca₂₈K₀₆₄ w funkcji temperatury. Wartości stosunków określono za pomocą metod TG, MS oraz XRD.

10.4.5. Dyskusja wyników dotyczących utleniania nanokrystalicznego żelaza promowanego tlenkami glinu, potasu i wapnia

Stechiometryczny magnetyt posiada strukturę krystalograficzną spinelu inwersyjnego. Stosunek liczby jonów żelaza Fe³⁺ ułożonych w tetraedrycznej podsieci A do liczby jonów żelaza Fe²⁺ i Fe³⁺ w oktaedrycznej podsieci B wynosi 0,5 (rys. 10.54). Warstewki tlenkowe uzyskane w temperaturach 300 °C i wyższych zawierały magnetyt o zakłóconej strukturze i stosunek A do B wyniósł ok. 0,3. Wartość tego stosunku nie zależała od temperatury procesu i stopnia utlenienia. Wyniki przeprowadzonych pomiarów sugerują, że stabilna warstewka tlenkowa składa się ze spinelu inwersyjnego, w którym jony żelaza w podsieci A magnetytu zostały podstawione przez jony glinu w proporcji

$\text{Fe}^{3+}:\text{Al}^{3+} = 2:1$. Stosunek liczby moli glinu do całkowitej liczby moli żelaza w strukturze spinelu był równy 1:8. Odpowiada to wzorowi $\text{Fe}_2\text{AlFe}_6\text{O}_{12}$. Uwzględniając całkowitą zawartość tlenku glinu w próbkach katalizatora oraz ilość utworzonego tlenku żelaza, można stwierdzić, że w próbkach utlenianych w temperaturach wyższych od 325 °C był nadmiar tlenku glinu w stabilnej warstewce tlenkowej. Dlatego ilość glinu była wystarczająca do wbudowania w podsieć A magnetytu, aby stosunek A do B wyniósł 0,3.



Rysunek 10.54 Stosunek liczby atomów żelaza w podsieci tetraedrycznej, A, do liczby atomów żelaza w podsieci oktaedrycznej, B, magnetytu w funkcji temperatury dla próbek FeAl33Ca28K064. Wyniki uzyskano metodą spektroskopii Mössbauerowskiej. Dla porównania z danymi doświadczalnymi przedstawiono stosunek A:B dla stechiometrycznego magnetytu (górna przerywana linia).

11. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

- Badano reakcję azotowania promowanego (tlenkami glinu, wapnia i potasu) nanokrystalicznego żelaza razem z reakcją katalitycznego rozkładu amoniaku jako przykład reakcji równoległych. Procesy azotowania prowadzone były w obszarze adsorpcyjnym reakcji. Założono, że reakcja powierzchniowa limituje szybkość procesu. Wyniki pomiarów szybkości reakcji azotowania interpretowano z wykorzystaniem założeń modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym. Przeprowadzono symulacje numeryczne. Wyniki modelowania numerycznego porównano z danymi doświadczalnymi. Na tej podstawie oszacowano wartości parametrów kinetycznych i termodynamicznych charakteryzujących badany proces. W równaniu opisującym szybkość reakcji azotowania zaproponowano nową postać funkcji stężeniowej oraz uwzględniono zmiany stopnia zaazotowania.
- Połączenie pomiarów termogravimetrycznych z analizą składu fazy gazowej uzupełnione pomiarami metodą XRD pozwala kontrolować proces azotowania nanokrystalicznego żelaza i określać szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na każdym etapie tego procesu.
- Określono szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku przy różnej zawartości azotu w żelazie i przy różnych stopniach pokrycia powierzchni aktywnej azotem. Stwierdzono, że szybkości reakcji azotowania i rozkładu amoniaku zmieniają się podczas procesu azotowania. Szybkość reakcji rozkładu amoniaku jest większa na fazie α -Fe(N) niż na γ' -Fe₄N. Reakcja azotowania przebiega z największą szybkością podczas azotowania fazy α -Fe. Oszacowano wartości stałych szybkości reakcji rozkładu oraz procesu adsorpcji amoniaku. Obliczono liczbę zderzeń oraz wartość współczynnika przylegania amoniaku.
- Podczas procesu azotowania ustalały się stany stacjonarne, w których stopień zaazotowania zależał od temperatury reakcji i potencjału azotującego fazy gazowej. W stanach stacjonarnych próbki stałe składały się z mieszaniny faz krystalograficznych (substratu i produktu(ów)). Mieszanina taka istniała w szerokim zakresie stężeń amoniaku (w przypadku substancji litych przy danym stężeniu amoniaku obserwowana jest tylko jedna faza krystalograficzna). Określono minimalne potencjały azotujące i porównano z wynikami wcześniejszych badań na diagramie Lehrera. Minimalne potencjały dotyczące nanokrystalicznego żelaza okazały się wyższe od tych uzyskanych dla żelaza grubokrystalicznego albo litego.

- Stwierdzono, że stopień zaazotowania jest bezpośrednio związany z rozkładem mas (lub wielkości) krystalitów. Opracowano nową metodę oznaczania rozkładu mas (lub wielkości) krystalitów. Na tej podstawie określono zmiany rozkładu mas krystalitów wynikające z procesu rekrytalizacji. Zmiany te określono na podstawie wyników pomiarów szybkości reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza. Zaobserwowano, że w procesie rekrytalizacji prowadzonym w wysokiej temperaturze (proces redukcji w temperaturze 800 °C) liczba mniejszych krystalitów zmniejsza się, lecz wzrasta udział większych krystalitów (w porównaniu do próbki redukowanej w temperaturze 500 °C).
- Średnia wielkość krystalitów, a przez to pole powierzchni właściwej, wpływa na szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku. Szybkość tej reakcji jest niższa w przypadku nanokrystalicznego żelaza o średniej wielkości krystalitów równej 35 nm niż przy średniej wielkości krystalitów równej 18 nm. Im wyższa temperatura procesu, tym większy wpływ powierzchniowej reakcji rozkładu amoniaku na skład fazy gazowej. Oznacza to, że wartość średniej wielkości krystalitów nie wpływa znacząco na szybkość procesu azotowania prowadzonego w niższych temperaturach.
- Obecność potasu i siarki na powierzchni żelaza (próbki o takim samym rozkładzie wielkości krystalitów) nie wpływa na szybkość procesów azotowania prowadzonych w temperaturach $T < 400\text{ °C}$. Doświadczalnie mierzalna szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku występowała w temperaturach wyższych od 400 °C. Wówczas powierzchniowa reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku wpływa na skład fazy gazowej i szybkość reakcji azotowania oraz stopień zaazotowania zależą od składu chemicznego powierzchni nanokrystalitów żelaza. Szybkość katalitycznego rozkładu amoniaku była wyższa, lecz stopień zaazotowania w stanie stacjonarnym był niższy w przypadku próbek o 0,64% wag. K_2O w porównaniu do próbek o mniejszej zawartości potasu. Wartość pozornej energii aktywacji tej reakcji wzrastała, podczas gdy szybkość reakcji zmniejszała się ze wzrostem stężenia siarki w próbkach stałych.
- Wykorzystując nową metodę określania rozkładu mas krystalitów, oszacowano pole powierzchni aktywnej próbek o mniejszej i większej zawartości potasu. Stwierdzono, że pole to jest ok. czterokrotnie większe w przypadku próbek o większej zawartości potasu w porównaniu do próbek z 0,16% wag. K_2O . Oszacowano również wartości stałych szybkości reakcji azotowania.

- Nanokrystaliczne żelazo promowane („stopowe”) nie pali się w atmosferze tlenu w zakresie temperatur 300-500 °C, w przeciwieństwie do nanokrystalicznego żelaza bez promotorów. Dodatek promotorów (tlenku glinu, tlenku wapnia) powodował, że tworzyła się warstewka tlenkowa stabilna w danej temperaturze z w/w zakresu. Im wyższa temperatura procesu, tym obserwowano niższy stopień utlenienia. W przypadku próbki o największej zawartości tlenku glinu stopień utlenienia żelaza w danej temperaturze był niższy niż w przypadku, gdy w próbkach był obecny jeszcze dodatkowo tlenek wapnia i/lub potasu. Stabilna warstewka tlenkowa była zbudowana ze spinelu inwersyjnego, w którym ok. 30% jonów żelaza w podsieci A magnetytu było podstawionych przez jony glinu. Zaproponowano wzór powstałego spinelu jako $\text{Fe}_2\text{AlFe}_6\text{O}_{12}$.

12. LITERATURA

1. [Aik95] Aika, K.; Christiansen, L. J.; Dybkjaer, I.; Hansen, J. B.; Nielsen, P. E. H.; Nielsen, A.; Stolze, P.; Tamaru, K., *Ammonia Catalysis and Manufacture*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, 1995.
2. [And83] Anderson, R. B., w *Heterogeneous Catalysis: Selected American Histories*, (wyd. B. H. Davis, W. P. Hettinger), ACS Symposium Series 222, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1983, s. 389.
3. [Ara88] Arabczyk, W.; Kałucki, K.; Moszyński, D.; Janecki Z. i in., Przemysł Chemiczny 67(10)(1988)479, „Katalizator żelazowy do syntezy amoniaku w przemyśle i nauce”.
4. [Ara93] Arabczyk, W.; Kałucki, K., w *New Frontiers in Catalysis. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, Hungary, 19-24 July, 1992*, (L. Guczi, F. Salymosi, P. Tétényi, Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal. 75(1992)2539, “New model of deactivation of iron catalysts for ammonia synthesis”.
5. [Ara94] Arabczyk, W.; Narkiewicz, U.; Kałucki, K., Vacuum 45(1994)267, “Model of active surface of iron catalyst for ammonia synthesis”.
6. [Ara96a] Arabczyk, W.; Ziebro, J.; Kałucki, K.; Świerkowski, R.; Jakrzewska, M., Chemik 1(1996)22, „Instalacja laboratoryjna do ciągłego wytopu katalizatorów żelazowych”.
7. [Ara96b] Arabczyk, W.; Narkiewicz, U.; Kałucki, K., *Proceedings of the 8th International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Varna, 1996*, s. 811.
8. [Ara97] Arabczyk, W.; Kałucki, K.; Moszyński, D., *II. Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław, 1997*, s. 167.
9. [Ara99a] Arabczyk, W.; Zamłynny, J., J. Catal. Lett. 60(3)(1999)167, “Study of the ammonia decomposition over iron catalysts”.
10. [Ara99b] Arabczyk, W.; Narkiewicz, U.; Moszyński, D., Langmuir 15(18)(1999)5785, “Double-layer model of the fused iron catalyst for ammonia synthesis”.
11. [Ara00] Arabczyk, W., *Chemia powierzchni żelazowego katalizatora syntezy amoniaku, Technologia Chemiczna na Przełomie Wieków*, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice, 2000.
12. [Ara03a] Arabczyk, W.; Konicki, W.; Narkiewicz, U., Solid State Phenomena 94(2003)177.
13. [Ara03b] Arabczyk, W.; Wróbel, R., Solid State Phenomena 94(2003)185.
14. [Ara03c] Arabczyk, W.; Narkiewicz, U.; Konicki, W.; Wróbel, R.; Bay, B.; Woźniak, R., Przemysł Chemiczny 82(3)(2003)207.
15. [Ara03d] Arabczyk, W.; Wróbel, R., Solid State Phenomena 94(2003)235.

16. [Ara04] Arabczyk, W.; Jasińska, I.; Lubkowski, K., Reac. Kin. Catal. Lett. 83(2)(2004)385.
17. [Ara05a] Arabczyk, W.; Zamłynny, J.; Moszyński, D.; Kałucki, K., Polish J. Chem. 79(2005)1495.
18. [Ara05b] Arabczyk, W. i in., Zgłoszenie patentowe P-361256. Sposób otrzymywania nanomateriałów o określonych rozmiarach krystalitów. Opubl. BUP nr 2 z dn. 24.01.2005.
19. [Ara05c] Arabczyk, W., Polish Journal of Chemical Technology, 7(3)(2005)8.
20. [Ara06a] Arabczyk, W.; Zamłynny, J.; Moszyński, D., Polish J. Chem. 80(2006)345.
21. [Ara06b] Arabczyk, W.; Jasińska, I., Przemysł Chemiczny 85(2)(2006)130.
22. [Ara07] Arabczyk, W.; Moszyński, D.; Narkiewicz, U.; Pelka, R.; Podsiadły, M., Catal. Today 124(2007)43.
23. [Ara09] Arabczyk, W.; Pelka, R., Journal of Physical Chemistry A 113(2009)411, "Studies of the kinetics of two parallel reactions: ammonia decomposition and nitriding of iron catalyst".
24. [Bar82] Bartholomew, C. H.; Agrawal, P. K.; Katzer, J. R., Adv. Catal. 31(1982)136.
25. [Bar97] Barański, A.; Dziembaj, R.; Kotarba, A.; Jagan, J. M.; Jojewska, J.; Pieprzyk, E.; Baerns, M.; Mleczko, L., Solid State Ionics 101-103(1997)677.
26. [Bar98] Barcicki, J., *Podstawy katalizy heterogenicznej*, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 1998.
27. [Ben79] Benard, J.; Oudar, J.; Barbouth, N.; Margot, E.; Berthier, Y., Surf. Sci. 88(1979)35.
28. [Ben83] Benard, J., Stud. Surf. Sci. Catal. 13(1983)261.
29. [Bis63] Bischoff, K. B., Chemical Engineering Science 16(1963)711, "Accuracy of the pseudo steady state approximation for moving boundary diffusion problems".
30. [Boj86] Bojarski, Z.; Habla, H.; Surowiec, M., *Materiały do nauki krystalografii*, PWN, Warszawa, 1986.
31. [Boj95] Bojarski, Z.; Łągiewka, E., *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1995.
32. [Bou87] Boumans, P. W. J. M., *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
33. [Boz77a] Bozso, F.; Ertl, G.; Grunze, M.; Weiss, M., Appl. Surf. Sci. 1(1977)103.
34. [Boz77b] Bozso, F.; Ertl, G.; Grunze, M.; Weiss, M., J. Catal. 49(1977)18.

-
35. [Bri68] Brill, R.; Schaefer, H.; Zimmermann, G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72(1968)1218.
36. [Bru31] Brunauer, S.; Jefferson, M. E.; Emmett, P. H.; Hendricks, S. B., J. Am. Chem. Soc. 53(1931)1778.
37. [Bru38] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; J. Amer. Chem. Soc. 60(1938)309, "Adsorption of gases in multimol. layers", (CA 32:40379).
38. [Bul58] Bulatnikova, Y. I.; Apelbaum, L. O.; Temkin, M. I., Zh. Fiz. Khim. 32(1958)2717.
39. [Bur01] Burghardt, A.; Bartelmus, G., *Inżynieria reaktorów chemicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
40. [Bur53] Burnett, J. A.; Allgood, H. Y.; Hall, J. R., Ind. Eng. Chem. 45(1953)1678, "Stabilization of ammonia synthesis catalyst".
41. [Bur59] Burdese, A., Ann. Chim. 49(1959)1873.
42. [Cah83] Cahn, R. W.; Haasen, P., *Physical metallurgy*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1983.
43. [Chr36] Chrisman, I. A., Acta Physicochim. USSR 4(1936)899.
44. [Ciba98] Praca zbiorowa pod redakcją J. Ciba, *Poradnik chemika analityka*, WNT, Warszawa, 1998.
45. [Cor55] Corney, N. S.; Turkdogan, E. T., J. Iron Steel Inst. 180(1955)344.
46. [Cru95] Crundwell, F. K., Hydrometallurgy 39(1995)321, "Progress in the mathematical modelling of leaching reactors".
47. [Dix96] Dixon, D. G., Chemical Engineering Science 51(1996)4759, "The multiple convolution integral: a new method for modeling multistage continuous leaching reactors".
48. [Dob87] Dobrzański, L. A.; Hajduczek, E., *Mikroskopia świetlna i elektronowa*, WNT, Warszawa, 1987.
49. [Emm30] Emmett, P. H.; Hendricks, S. B.; Brunauer, S., J. Am. Chem. Soc. 52(1930)1456.
50. [Ertl80] Ertl, G., Catal. Rev. Sci. Eng. 21(2)(1980)201.
51. [Ertl81a] Ertl, G., w *Catalysis: Science and Technology*, (wyd. J. R. Anderson, M. Boudart), t.1, Akademie-Verlag, Berlin, 1981, s. 89.
52. [Ertl81b] Ertl, G.; Huber, M.; Lee, S. B.; Paal, Z.; Weiss, M., Appl. Surf. Sci. 8(1981)373.
53. [Ertl82] Ertl, G.; Lee, S. B.; Weiss, M., Surf. Sci. 114(1982)527.

-
54. [Ertl83a] Ertl, G., w *Catalysis: Science and Technology*, (wyd. J. R. Anderson, M. Boudart), t. 4, Springer-Verlag, Berlin, 1983, s. 273.
55. [Ertl83b] Ertl, G., J. Vac. Sci. Technol. A1(2)(1983)1247.
56. [Ertl91] Ertl, G., w *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*, (wyd. J. R. Jennings), rozdz. 3, Plenum, New York, 1991.
57. [Ertl98] Ertl, G., *Successful Design of Catalysts*, (wyd. T. Inui), Amsterdam, Elsevier, 1998.
58. [Fig03] Figurski, M.; Arabczyk, W.; Lendzion-Bieluń, Z.; Kaleńczuk, R. J.; Lenart, S., Appl. Catal. A: General 9(2003)247.
59. [Fig04] Figurski, M.; Arabczyk, W.; Lendzion-Bieluń, Z.; Lenart, S., Appl. Catal. A: General 11(2004)266.
60. [Fra55] Frank-Kamenetski, D. A., *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, Princeton, New York, 1955.
61. [Fow39] Fowler, R. H.; Guggenheim, E. A., *Statistical Thermodynamics*; Cambridge University Press; Cambridge, UK, 1939, s. 429.
62. [Gar82] Garza-Garza, O.; Dudukovic, P., Chem. Eng. J., 24(1982)35.
63. [Gbor04] Gbor, P. K.; Jia, C. Q., Chemical Engineering Science 59(2004)1979, "Critical evaluation of coupling particle size distribution with the shrinking core model".
64. [Gir01] Giri, S.; Ganguli, S.; Bhattacharya, M., Appl. Surf. Sci. 182(2001)345.
65. [Gon83] Gonczaruk, A. B.; Semenow-Kobzar, A. A.; Klockow, L. A.; Timofiewa, I. I., Tugoplavkie Nitridy 95(1983)101.
66. [Gra68] Grabke, H. J., Berichte Bunsengesellschaft für Phys. Chemie 4(1968)533.
67. [Gra69] Grabke, H. J., Berichte Bunsengesellschaft für Phys. Chem. 73(6)(1969)596.
68. [Gra73] Grabke, H. J., Archiv. für das Eisenhüttenwesen 44(8)(1973)603.
69. [Gra76] Grabke, H. J., Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge 100(1976)185.
70. [Gra00] Grabke, H. J., Mater. High Temp. 17(2000)483.
71. [Gra02] Grabke, H. J.; Moszyński, D.; Mueller-Lorenz, E. M.; Schneider, A., Surf. Interf. Anal. 34(2002)369.
72. [Gre71] Greenwood, N. N.; Gibb, T. C., *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hill, London, 1971.

73. [Gre94] Praca zbiorowa pod redakcją Z. Gregorowicza, *Wybrane działy analizy instrumentalnej*, Skrypty Uczelniane Politechniki Śląskiej, Politechnika Śląska, Gliwice, 1994.
74. [Grz93] Grzybowska-Świerkosz, B., *Elementy katalizy heterogenicznej*, PWN, Warszawa, 1993.
75. [Her79] Herbst, J. A., w *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, (wyd. H. Y. Sohn, M. E. Wadsworth), Plenum Press, New York, 1979, s. 53–112, “Rate processes in multiparticle metallurgical systems”.
76. [Hir94a] Hirokazu, Y., Patent Abstracts of Japan, 1994, Nr. 06122503 A.
77. [Hir94b] Hirokazu, Y., Patent Abstracts of Japan, 1994, Nr. 06157012 A.
78. [Hou50] Hougen, O. A.; Watson, K. M., *Chemical Process Principles*, cz. 3, Wiley, New York, 1950.
79. [Ino75] Inokuti, Y; Nishida, N; Ohashi, N., *Metal Trans A* 6A(1975)773.
80. [Isao93a] Isao, N.; Kiyoshi, O., Patent Abstracts of Japan, 1993, Nr. 05070784 A.
81. [Isao93b] Isao N., Takashi S.: Patent Abstracts of Japan, 1993, Nr. 05286704 A, Nr. 05286705 A.
82. [Ish71] Ishida, M.; Wen, C. Y., *Chem. Eng. Sci.* 26(1971)1031.
83. [Jack50] Jack, K. H., *Proc. Roy. Soc. A*208(1951)216.
84. [Jack52] Jack, K. H., *Acta Crystallogr.* 5(1952)404.
85. [Jas03a] Jasińska, I.; Lubkowski, K.; Arabczyk, W., *Przemysł Chemiczny* 82(3)(2003)230.
86. [Jas03b] Jasińska, I.; Lubkowski, K.; Arabczyk, W., *Annals of the Polish Chemical Society* (2003)1205.
87. [Jen91] Jennings, J. R., (wyd.), *Catalytic Ammonia Synthesis fundamentals and practice*, Plenum Press, New York, 1991.
88. [Kal94] Kaleńczuk, R. J., *Appl. Catal. A: General* 112(1994)149.
89. [Kal00] Kaleńczuk, R. J., *Intern. J. Inorg. Mater.* 2(2000)233.
90. [Kęp84] Kępiński, J., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 1984.
91. [Kie51] Kieffer, R.; Hotop, W., *Metalurgia proszków i materiały spiekane*, Katowice, 1951.
92. [KKa94] Kałucki, K.; Arabczyk, W.; Narkiewicz, U.; Śpiewak, Z., *Przemysł Chemiczny* 73(1994)174.
93. [Koi92] Koichiro, M.; Takuo, T., Patent Abstracts of Japan, 1992, Nr. 04293701 A.

-
94. [Koi93] Koichiro, M.; Takuo, T., Patent Abstracts of Japan, 1993, Nr. 05043901 A.
95. [Kon04] Konicki, W., *Badanie kinetyki nawęglania nanokrystalicznego żelaza metanem*, Politechnika Szczecińska, 2004.
96. [Koo96] Kooi, B. J.; Somers, M. A. J.; Mittemeijer, E. J., Metall. Mater. Trans. A 27A(1996)1064.
97. [Kow97] Kowalczyk, Z.; Sentek, J.; Jodzis, S.; Muhler, M.; Hinrichsen, O., Journal of Catalysis 169(1997)407.
98. [Kra63] Krabetz, R.; Peters, C., Berichte Bunsengesellschaft für Phys. Chemie 67(1963)522.
99. [Kry76] Krylova, A. V.; Lachinov, S. S.; Torochesnikov, N. S.; Vokhmyanin, N. S., *Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis, London; 1976*.
100. [Kry78] Krylova, A. V.; Morozov, V. V.; Lachinov, S. S.; Torocheshnikov, N. S., React. Kinet. Catal. Lett. 9(1978)125.
101. [Kry82] Krylova, A. V.; Ustimenko, G. A.; Torocheshnikov, N. S., w *Preparation of Catalysts III. Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Proceedings of the Third International Symposium, Louvain-la-Neuve, September 6-9, 1982*, (wyd. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet), Stud. Surf. Sci. Catal. 16(1982)441, "Preparation of non-pyrophoric metallic catalysts".
102. [Kry86a] Krylova, A. V.; Tsarev, V. I.; Peev, T. M.; Kushnarenko, T. I.; Torocheshnikov, N. S., React. Kinet. Catal. Lett. 30(1986)229, "Interactions between catalysts for ammonia synthesis and oxygen".
103. [Kry86b] Krylova, A. V.; Ustimenko, G. A.; Nefedova, N. V.; Peev, T. M.; Torocheshnikov, N. S., Appl. Catal. 20(1986)205, "Effective routes of stabilization of pyrophoric industrial catalysts".
104. [Kry88] Krylova, A. V.; Nefedova, N. V.; Torocheshnikov, N. S., Appl. Catal. 39(1988)325, "Stabilization of pyrophoric industrial catalysts with carbon dioxide or oxidant mixtures".
105. [Kry89] Krylova, A. V.; Dergachev, V. V.; Delamar, M., w *Proceedings of the Second Symposium on Technology and Catalytical Processes, September 26-29, Szczecin, 1989*, Zakład Poligraficzny PS, 1989, "A study of the stabilization of industrial pyrophoric catalysts by mixtures of carbon dioxide with water vapour and oxygen".
106. [Kun90] Kunze, J., *Nitrogen and Carbon in Iron and Steels-Thermodynamics*, Physical Research Volume 16, Akademie Verlag, Berlin, 1990.
107. [Laf71] Lafleur, L. D.; Goodman, C., Phys. Rev. B 4(1971)2915.
108. [Lak76] Lakhtin, J. M.; Kogan, J. D., *Azotirovanie stali*, Mašinostroenie, Moskwa, 1976.

-
109. [Lak90] Lakatos, B.; Blickle, T., Acta Chimica Hungarica 127(2)(1990)395, "Effect of particle size distribution on liquid – solid reaction kinetics in solutions".
110. [Lan18] Langmuir, I. J., Am. Chem. Soc. 40(1918)1361.
111. [Leb87] Leblanc, S. E.; Fogler, H. S., A. I. Ch. E. Journal 33(1)(1987)54, "Population balance modeling of the dissolution of polydisperse solids: rate limiting regimes".
112. [Leg72] Legkaja, T. N.; Moskalenko, Ju. N.; Permjakov, V. G., Zavodskaja laboratorija 11(1972)1360.
113. [Leh30] Lehrer, E., Z. Elektrochem. 36(6)(1930)383.
114. [Len01] Lendzion-Bieluń, Z.; Arabczyk, W., Appl. Catal. A: General 207(2001)37.
115. [Len02] Lendzion-Bieluń, Z.; Arabczyk, W.; Figurski, M., Appl. Catal. A: General 227(2002)255.
116. [Lev89] Levenspiel, O., *The Chemical Reactor Omnibook*, Oregon State University Book Stores, 1989.
117. [Lev99] Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Edition, Wiley, New York, 1999.
118. [Lin79] Lindman, N.; Simonsson, D., Chemical Engineering Science 34(1979)31, "On the application of the shrinking core model to liquid–solid reactions".
119. [Log58] Logan, S. R.; Moss, R. L.; Kemball, C., Trans. Faraday Soc. 54(1958)922.
120. [LoEm41] Love, K. S.; Emmett, P. H., J. Am. Chem. Soc. 63(1941)3297.
121. [Lub05] Lubkowski, K., *Badanie procesu pasywacji katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku*, Politechnika Szczecińska, 2005.
122. [Lub07] Lubkowski, K.; Arabczyk, W.; Grzmil, B.; Michalkiewicz, B.; Pattek-Janczyk, A., Appl. Catal. A: Gen. 329(2007)137.
123. [Luss68] Luss, D., Canadian Journal of Chemical Engineering 46(1968)154, "On the pseudo steady state approximation for gas solid reactions".
124. [Mak82] Maksimov, Y. V.; Arents, R. A.; Baldokhin, Y. V.; Suzdalev, I. P.; Minaev, D. M.; Chesnokova, R. V., React. Kinet. Catal. Lett. 21(1982)81.
125. [Mak90] Akio Makishima, Yukihiro Yamamoto, Kohij Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn. 63(1990)147.
126. [Mał89] Małdziński, L., *Termodynamiczne, kinetyczne i technologiczne aspekty wytwarzania warstwy azotowanej na żelazie i stalach w procesach azotowania gazowego*, Politechnika Poznańska, 1989.
127. [Mik94] Mikio, K.; Wasaburo, O., Patent Abstracts of Japan, 1994, Nr. 06128729 A.

-
128. [Min04] Minczewski, J.; Marczenko Z., *Chemia analityczna*, PWN, Warszawa, 2004.
129. [Mur86] Murhammer, D.; Davis, D.; Levenspiel, O., Chemical Engineering Journal **32(1986)87**, "Shrinking core model/reaction control for a wide size distribution of solids".
130. [Naj00] Praca pod redakcją M. Najbara, *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2000.
131. [Nat75] Nativ, M.; Goldstein, S.; Smuckler, G., J. Inorg. Nucl. Chem. **37(1975)1951**.
132. [Nie68] Nielsen, A., *An investigation on promoted iron catalyst for the synthesis of ammonia*, 3rd Edition, Jul. Gjullerupus Forlag, Kopenhagen, 1968.
133. [Nie95] Niemantsverdriet, J. W., *Spectroscopy in Catalysis*, VCH, Weinheim, 1995.
134. [Ośc79] Ościk, J., *Adsorpcja*, PWN, Warszawa, 1979.
135. [Oza60] Ozaki, A.; Taylor, H. S.; Boudart, M., Proc. Roy. Soc. (London) A **258(1960)47**.
136. [Pap92] Papangelakis, V. G.; Demopoulos, G. P., Metallurgical Transactions B **23B(1992)847**, "Reactor models for a series of continuous stirred tank reactors with a gas-liquid-solid leaching system: Part I. Surface reaction control".
137. [Par75] Park, J. Y.; Levenspiel, O., Chem. Eng. Sci. **30(1975)1207**, "The crackling core model for the reaction of solid particles".
138. [Par85] Paryczak, T., *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, PWN, Warszawa, 1985.
139. [Pel86] Peleg, M.; Normand, M. D.; Rosenau, J. R., Powder Technology **46(1986)209**, "A distribution function for particle populations having a finite size range and a mode independent of the coefficient of variation".
140. [Pel07] Pelka, R., w *Na pograniczu chemii i biologii*, (red. H. Koroniak, J. Barciszewski), t. XIX, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań, 2007, s. 245.
141. [Per99] Perego, C.; Peratello, S., Catalysis Today **52(1999)133**.
142. [Pig73] Pigford, R. L.; Sliger, G., Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. **12(1973)85**.
143. [Pod81] Podgurski, H. H.; Davis, F. N., Acta Metall. **29(1981)1**.
144. [Pod05] Podsiadły, M., *Otrzymywanie nanokrystalicznych metali magnetycznych w matrycy węglowej*, Politechnika Szczecińska, 2005.
145. [Pre62] Preston, R. S.; Hanna, S. S.; Heberle, J., Phys. Rev. **128(1962)2207**.

-
146. [Pro81] Prowans, S., *Metody i techniki badań materiałów*, Politechnika Szczecińska, Szczecin, 1981.
147. [San86] Sanders, J. V., w *Catalysis: Science and Technology*, (wyd. J. R. Anderson, M. Boudart), t. 7, Springer-Verlag, Berlin, 1986, "The electron microscopy of catalysts".
148. [Saw69] Sawatzky, G. A.; van der Woude, F.; Morrish, A., H. Phys. ReV. 183(1969)383.
149. [Sch56] Schwab, G. M.; Krabetz, R., Z. Elektrochem. 60(1956)855.
150. [Schl91] Schlögl, R., w *Catalytic Ammonia Synthesis, Fundamentals and Practice*, (wyd. J. R. Jennings), Plenum Press, New York, 1991, "Preparation and activation of the technical ammonia synthesis catalyst".
151. [Set65] Seth, B. B. L.; Ross, H. U., Trans. Metall. Soc. 233(1965)180.
152. [Sho94] Shoichi, T., Patent Abstracts of Japan, 1994, Nr. 06069032 A.
153. [Sohn72] Sohn, H. Y.; Szekely, J., Chem. Eng. Sci. 27(1972)763.
154. [Sohn74] Sohn, H. Y.; Szekely, J., Chem. Eng. Sci. 29(1974)630.
155. [Str38] Stranski, I.; Krastanov, L., Acad. Wiss. Math. Nat. K 111b(1938)797.
156. [Suz84] Suzuki, S.; Sakumoto, H.; Omote, Y.; Minegishi, J., IEEE Trans. Mag. 20(1984)48.
157. [Szc97] Szczepaniak, W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, WNT, Warszawa, 1997.
158. [Sze76] Szekely, J.; Evans, J. W.; Sohn, H. Y., *Gas Solid Reactions*, Academic Press, New York, 1976.
159. [TaTo66a] Takezawa, N.; Toyoshima, I., J. Phys. Chem. 70(1966)594.
160. [TaTo66b] Takezawa, N.; Toyoshima, I., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 14(1966)41.
161. [TemPyz35] Temkin, M. I.; Pyzhev, V., Acta Physicochim. USSR 12(1935)327.
162. [TemPyz39] Temkin, M. I.; Pyzhev, V., J. Phys. Chem. USSR 13(1939)851.
163. [Tem40] Temkin, M. I., J. Phys. Chem. USSR 14(1940)1241.
164. [Tem45] Temkin, M. I.; Pyzhev, V. M. [Catalyst for Ammonia Synthesis.]. Russian Patent 64,607, Apr. 30, 1945, (CA 40(1946)5216).
165. [Tem63] Temkin, M. I.; Morozov, N. M.; Shapatina, E. N., Kinetika i Kataliz 4(1963)260.

-
166. [Tsa80] Tsarev, V. I.; Aptekar, E. L.; Krylova, A. V.; Torocheshnikov, N. S., React. Kinet. Catal. Lett. 14(1980)279.
167. [Van84] Van Meerssche, M.; Feneau-Dupont, J., *Krystalografia i chemia strukturalna*, PWN, W-wa, 1984.
168. [Vas88] Vasilevich, A. A.; Blokhina, L. N.; Chesnokova, R. V.; Minayev, D. M., React. Kinet. Catal. Lett. 36(1988)467.
169. [VDI90] VDI, *VDI-lexikon werkstofftechnik*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1990.
170. [Wal59] Walker, P.; Rusinko, F.; Austin, L. G., *Advances in Catalysis*, t. XI, Academic Press, New York, 1959.
171. [Wen65a] Wen, C. Y.; Huebler, J., Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 4(1965)142.
172. [Wen65b] Wen, C. Y.; Huebler, J., Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. 4(1965)147.
173. [Wen67] Wen, C. Y.; Abraham, O. C.; Talvalker, A. T., Advan. Chem. Ser. 69(1967)253.
174. [Wen68] Wen, C. Y., Industrial and Engineering Chemistry 60(8)(1968)34, "Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models".
175. [Wen70] Wen, C. Y.; Wang, S. C., Ind. Eng. Chem. 62(1970)30.
176. [Wie78] Wiedemann, H. G.; Bayer, G., w *Topics in Current Chemistry*, (wyd. F. L. Boschke), t. 77, Springer-Verlag, Berlin, 1978, "Trends and applications of thermogravimetry".
177. [Win31] Winter, E., Z. Physik. Chem. B 13(1931)401.
178. [Wri90] Wriedt, H. A.; Gokcen, N. A.; Nafziger, R. H., ASM, Materials Park, OH, 2(1990)1728, "Binary Alloy Phase Diagrams".
179. [Woh85] Wohfarth, E. P., Pure Appl. Chem. 57(1985)1403.
180. [Wr604] Wróbel, R., *Badanie procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza*, Politechnika Szczecińska, 2004.
181. [Wr606] Wróbel, R.; Arabczyk, W., J. Phys. Chem. A, 110(2006)9219, "Solid-gas reaction with adsorption as the rate limiting step".
182. [Yagi55] Yagi, S.; Kunii, D., w *Fifth Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, 1955*, "Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds", s. 231.
183. [Zub74] Zubova, I. E.; Rabina, P. D.; Pavlova, N. Z.; Kuznetsov, L. D.; Chudinov, M. G.; Shang, L. K., Kinet. Catal. 15(1974)1118.
184. [Zam01] Zamłyński, J., *Badanie kinetyki azotowania katalizatora żelazowego*, Politechnika Szczecińska, 2001.

13. LISTA PUBLIKACJI

Artykuły:

1. J. Bandrowski, H. Merta, R. Pelka, *Numeryczna analiza układów reaktorów z dzielonym recyklem*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa 25, 679-684, 2004.
2. H. Merta, R. Pelka, *Chaotic dynamics of a cascade of plug flow tubular reactors (PFTRs) with division of recirculating stream*, Chaos, Solitons and Fractals 23, 1211-1219, 2005.
3. H. Merta, R. Pelka, *Numerical analysis of behaviour of tubular reactors with different residence time and variable division of the recirculation stream*, Chaos, Solitons and Fractals 33, 1204-1212, 2007.
4. W. Arabczyk, D. Moszyński, U. Narkiewicz, R. Pelka, M. Podsiadły, *Sulfur poisoning of iron catalyst*, Catalysis Today 124, 43-48, 2007.
5. W. Arabczyk, U. Narkiewicz, Z. Lendzion-Bieluń, D. Moszyński, I. Pelech, E. Ekiert, M. Podsiadły, R. Pelka, R. Jędrzejewski, I. Moszyńska, D. Sibera, *Utilization of spent iron catalyst for ammonia synthesis*, Polish Journal of Chemical Technology, 9, 3, 108 – 113, 2007.
6. R. Pelka, *Pomiar szybkości reakcji chemicznej limitowanej szybkością adsorpcji w termograwimetrycznym reaktorze różniczkowym*, w: Na pograniczu chemii i biologii (red. H. Koroniak, J. Barciszewski), tom XIX, s. 245-254, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań, 2007.
7. R. Pelka, P. Glinka, W. Arabczyk, *The influence of iron nanocrystallite size on a nitriding process rate*, Materials Science-Poland, 26, 2, 349-356, 2008.
8. R. Pelka, A. Pattek-Janczyk, W. Arabczyk, *Studies of the Oxidation of Nanocrystalline Iron with Oxygen by means of TG, MS, and XRD Methods*, Journal of Physical Chemistry C, 112, 13992-13996, 2008.
9. H. Merta, R. Pelka, *Investigation of the temperature changes of the divided recirculation stream on the dynamics of the tubular reactor cascade*, Chaos, Solitons and Fractals 40, 1680-1687, 2009.
10. W. Arabczyk, R. Pelka, *Studies of the kinetics of two parallel reactions: ammonia decomposition and nitriding of iron catalyst*, Journal of Physical Chemistry A 113, 411-416, 2009.

11. R. Pelka, I. Moszyńska, W. Arabczyk, *Catalytic ammonia decomposition over Fe/Fe₄N*, Catalysis Letters 128, 1, 72-76, 2009.
12. R. Pelka, W. Arabczyk, *Study of the kinetics of carburisation and nitriding of nanocrystalline iron*, Journal of Physics: Conference Series 146, 012008, 2009.
13. E. Ekiert, R. Pelka, K. Lubkowski, W. Arabczyk, *The possibility of implementation of spent iron catalyst for ammonia synthesis*, Polish Journal of Chemical Technology 11, 1, 28-33, 2009.
14. Z. Lendzion-Bieluń, R. Pelka, W. Arabczyk, *Study of the kinetics of ammonia synthesis and decomposition on iron and cobalt catalysts*, Catalysis Letters 129, 1-2, 119-123, 2009.
15. I. Jasińska, E. Ekiert, R. Pelka, K. Lubkowski, W. Arabczyk, *Utlenianie a pasywacja materiałów nanokrystalicznych*, Przemysł Chemiczny 88, 5, 462-467, 2009.
16. R. Pelka, W. Arabczyk, *Studies of the Kinetics of Reaction Between Iron Catalysts and Ammonia—Nitriding of Nanocrystalline Iron with Parallel Catalytic Ammonia Decomposition*, Topics in Catalysis vol. 52, nr 11, 1506-1516, 2009.

Konferencje:

1. *Reactions of the nanocrystalline iron with ammonia or oxygen* – referat ustny – Gemeinsame Doktorandenklausur des IFS/IFW Dresden und der TU Szczecin/TU Łódź, Szklarska Poręba, 29-31.05.2006 r.
2. *Reactions of the nanocrystalline iron with ammonia or oxygen* – referat ustny – IV. Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów Wydziałów Chemicznych Na Pograniczu Biologii i Chemii, Nachod (Republika Czeska), 11-14.06.2006 r.
3. *Analysis of the kinetics of the nanocrystalline iron compounds (Fe_xO, Fe_xN) creation process* – referat ustny – Gemeinsame Doktorandenklausur des IFS/IFW Dresden und der TU Szczecin/TU Łódź, Burg im Spreewald, 9-11.05.2007 r.
4. *Analysis of the kinetics of the nanocrystalline iron compounds (Fe_xO, Fe_xN) creation process* – referat ustny – V. Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów Wydziałów Chemicznych Na Pograniczu Biologii i Chemii, Nachod (Republika Czeska), 03-06.06.2007 r.

5. H. Merta, R. Pelka, *Stability and chaos of two tubular reactors with division of recirculating stream*, materiały konferencyjne, Cape-Forum, Gliwice, 11-12.02.2006 r.
6. R. Pelka, R. Wróbel, I. Moszyńska, R. Woźniak, B. Bay, M. Stelmach, W. Arabczyk, *Badanie kinetyki azotowania katalizatora żelazowego promotowanego tlenkami glinu i wapnia*, poster i materiały konferencyjne, 38 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 15-18.03.2006 r.
7. W. Arabczyk, D. Moszyński, U. Narkiewicz, R. Pelka, *Poisoning of iron catalyst with sulfur*, materiały konferencyjne E-MRS 2006 Fall Meeting, Warszawa, 4-8.09.2006 r.
8. R. Pelka, A. Pattek-Janczyk, K. Lubkowski, P. Glinka, W. Arabczyk, *Badanie procesu utleniania katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku*, poster i materiały konferencyjne, XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 18-22.09.2006.
9. R. Pelka, R. Woźniak, B. Bay, U. Narkiewicz, R. Jędrzejewski, J. Toczkowski, D. Moszyński, W. Arabczyk, *Badanie kinetyki dwóch reakcji równoległych w układzie nanokrystaliczne żelazo – amoniak*, poster i materiały konferencyjne, 39 Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków, 14-16.03.2007 r.
10. W. Arabczyk, R. Pelka, *Reakcje nanokrystalicznych metali z gazami*, materiały konferencyjne, I Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Wrocław, 26-28.04.2007 r.
11. R. Pelka, P. Glinka, W. Arabczyk, *Wpływ wielkości nanokrystalitów żelaza na szybkość procesu azotowania*, poster i materiały konferencyjne, I Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Wrocław, 26-28.04.2007 r.
12. W. Arabczyk, U. Narkiewicz, Z. Lendzion-Bieluń, D. Moszyński, I. Pełech, E. Ekiert, M. Podsiadły, R. Pelka, R. Jędrzejewski, Daniel Sibera, *Utilization of spent iron catalyst for ammonia synthesis*, poster i materiały konferencyjne, VII KONFERENCJA Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemśle Chemicznym i Rolnictwie, Międzyzdroje, 12-15.06.2007 r.
13. R. Pelka, A. Pattek-Janczyk, W. Arabczyk, *Study of the oxidation process of iron catalysts*, poster i materiały konferencyjne, Europacat VIII, Turku (Finlandia), 26-31.08.2007.
14. R. Pelka, P. Glinka, W. Arabczyk, *Badanie kinetyki redukcji nanokrystalicznych azotków żelaza*, poster, Międzynarodowe Seminarium „Chemistry for Agriculture”, Jeseník (Republika Czeska), 3-6.12.2007.

15. Analysis of the kinetics of the nanocrystalline iron compounds (Fe_xO , Fe_xN) creation process – referat ustny – Gemeinsame Doktorandenklausur des IFS/IFW Dresden und der TU Szczecin/TU Łódź, Szklarska Poręba, 23-25.04.2008.
16. W. Arabczyk, R. Pelka, I. Moszyńska, *Catalytic ammonia decomposition over Fe/Fe₄N*, poster i materiały konferencyjne, Catalysis for Society, XL Annual Polish Conference on Catalysis, 40 years of ICSC, Kraków, 11-15.05.2008.
17. W. Arabczyk, R. Pelka, Z. Ledzion-Bieluń, poster, Catalysis for Society, XL Annual Polish Conference on Catalysis, 40 years of ICSC, Kraków, 11-15.05.2008.
18. W. Arabczyk, R. Pelka, *Study of the kinetics of two parallel reactions in the nanocrystalline iron-ammonia-hydrogen system*, poster i materiały konferencyjne (streszczenie i ‘full-paper’), 35th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranske Matliare (Słowacja), 26-30.05.2008.
19. R. Pelka, P. Glinka, W. Arabczyk, *Badanie kinetyki nawęglania, azotowania nanokrystalicznego żelaza*, poster i materiały konferencyjne, II Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Kraków, 25-28 czerwca 2008.
20. W. Arabczyk, R. Pelka, *Study of kinetics of nitriding reaction and catalytic ammonia decomposition on iron catalyst*, poster i materiały konferencyjne, 14th International Congress on Catalysis, Seul (Korea), 13-18.07.2008.
21. E. Ekiert, R. Pelka, K. Lubkowski, W. Arabczyk, The possibility of implementation of spent iron catalyst for ammonia synthesis, materiały konferencyjne, International Conference „Waste Recycling – XII”, Kraków, 20-22.11.2008.
22. W. Arabczyk, R. Pelka, The influence of the chemical composition of nanocrystalline iron surface on the rates of nitriding reaction and catalytic ammonia decomposition, poster i materiały konferencyjne (streszczenie i ‘full-paper’), 36th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranske Matliare (Słowacja), 25-29.05.2009.
23. R. Pelka, W. Arabczyk, Modeling of the kinetics of parallel reactions with adsorption on the surface of nanocrystalline iron as a limiting step, poster i materiały konferencyjne (streszczenie i ‘full-paper’), 36th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranske Matliare (Słowacja), 25-29.05.2009.

24. R. Pelka, W. Arabczyk, The influence of the crystallite sizes on the nitriding process rate, poster i materiały konferencyjne, Europacat IX, Salamanca (Hiszpania), 31.08-04.09.2009.

Projekty:

1. Realizacja grantu promotorskiego *Badanie kinetyki reakcji chemicznych w układzie nanokrystaliczne żelazo-amoniak, tlen*, nr N N507 4461 33, główny wykonawca (kierownik projektu prof. dr hab. inż. W. Arabczyk).

Zgłoszenia patentowe:

1. Zgłoszenie patentowe nr P 381 907, W. Arabczyk, R. Pelka, M. Arabczyk, *Sposób pasywacji katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku*.
2. Zgłoszenie patentowe o nr. P 384834 (nr ewidencyjny 30-S-07), W. Arabczyk, U. Narkiewicz, I. Pełech, M. Podsiadły, E. Ekiert, R. Pelka, *Nanokrystaliczne metale przejściowe i ich związki w postaci rozproszonej w matrycy węglowej oraz sposób ich otrzymywania*.

Inne:

1. Uczestnictwo w Zintegrowanym Kursie Katalizy organizowanym przez ACENET, który miał miejsce w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk potwierdzone świadectwem z oceną dobrą. Ponadto referat ustny *Reactions of the nanocrystalline iron with ammonia or oxygen* oraz poster (R. Pelka, R. Woźniak, B. Bay, U. Narkiewicz, R. Jędrzejewski, J. Toczkowski, D. Moszyński, W. Arabczyk, *Badanie kinetyki dwóch reakcji równoległych w układzie nanokrystaliczne żelazo – amoniak*).
2. Prowadzenie wykładu pt. „Modelling of the kinetics of the reaction in the gas-solid system” podczas szkolenia dla studentów i doktorantów z krajów UE (Intensive Summer School of Computational Nanotechnology CoNan, Gdańsk 2009).

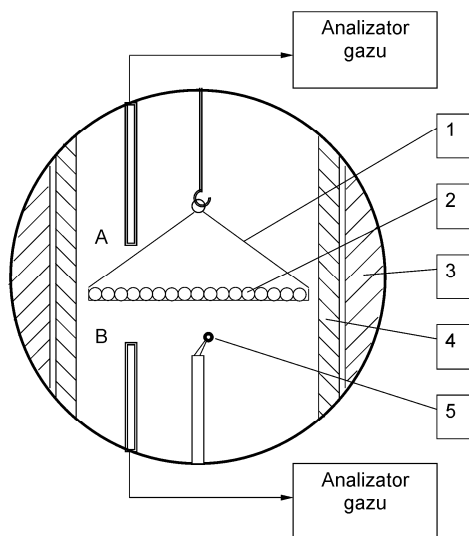
**Aneks A: Pomiar szybkości reakcji chemicznej limitowanej szybkością adsorpcji
w termograwimetrycznym reaktorze różniczkowym**

Procesy w układzie ciało stałe-gaz prowadzone z wykorzystaniem nanomateriałów charakteryzują się zwykle dużą szybkością, a parametry konstrukcyjne reaktora albo procesowe mogą uniemożliwić stosowanie dużych przepływów gazów, aby uzyskać ich tłokowy przeływ w reaktorze. Wówczas w celu przeprowadzenia pełnej analizy kinetyki rozważanej reakcji chemicznej, oprócz określenia zmian masy fazy stałej z wykorzystaniem termograwimetrii, konieczna jest znajomość składu chemicznego fazy gazowej w dowolnym czasie przebiegu reakcji.

Przeprowadzono modelowanie reakcji chemicznej pomiędzy ciałem stałym a fazą gazową przebiegającej w adsorpcyjnym obszarze reakcji, z uwzględnieniem zmian składu fazy gazowej w czasie. Na tej podstawie wskazano kiedy uzasadnione jest upraszczające założenie występowania w reaktorze przepływu tłokowego zamiast stanu bliskiego idealnemu wymieszaniu.

1. Modelowanie

Przeprowadzono numeryczne modelowanie reakcji przebiegającej w układzie ciało stałe-gaz w reaktorze różniczkowym (rys. A1), w temperaturze $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Przyjęto, że objętość reaktora, V_r , wynosi $0,250\text{ dm}^3$.



Rysunek A1. Schemat fragmentu reaktora; 1 – koszyk z próbką, 2 – próbka ułożona w formie pojedynczej warstwy ziaren, 3 – piec rurowy, 4 – ściana reaktora, 5 – termopara, A i B – punkty poboru próbek fazy gazowej.

Założono, że rozważana reakcja chemiczna przebiega w adsorpcyjnym obszarze reakcji. Szybkość adsorpcji na powierzchni pojedynczego krystalitu można opisać następującym równaniem [Lan18]:

$$r = p k_{\text{ads}} S(1-\theta)^n - k_{\text{des}} S \theta^n \text{ [mol/s]} \quad (\text{A1})$$

Można przyjąć, że dla typowych metali jeden atom na powierzchni stanowi jedno miejsce adsorpcyjne, czyli $n = 1$. Obliczenie powierzchni, S , i objętości krystalitu, V_k , jest możliwe po założeniu jego kształtu. Zmiany składu fazy gazowej w funkcji czasu, a zatem i zmiany wartości ciśnienia cząstkowego, p , reagentów gazowych obliczono na podstawie bilansu masowego reaktora przepływowego z idealnym mieszaniem dla natężeń przepływu, v : 0,5, 5, 15, 50 i 500 dm³/h. Wartość stałej szybkości adsorpcji, k_{ads} , była równa 90 atom bar⁻¹ nm⁻² s⁻¹.

Początkowo stopień pokrycia, θ , wynosi 0. Wykorzystując równanie (A1) oblicza się ilość zaadsorbowanej substancji gazowej na powierzchni krystalitu o danej powierzchni. Po adsorpcji niektóre produkty reakcji rozpuszczają się w fazie stałej, a inne mogą przechodzić do fazy gazowej. Pomiedzy substancją zaadsorbowaną na powierzchni krystalitów a rozpuszczoną w ich wnętrzu ustala się stan równowagi termodynamicznej. Tę równowagę opisano równaniem McLeana-Langmuira [Lan18, Ben83]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{X_b}{1-X_b} e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (\text{A2})$$

Przyjęto, że w fazie stałej nie występuje gradient stężeń, a po przekroczeniu stężenia krytycznego, X_{bcri} , następuje przemiana fazowa całego krystalitu.

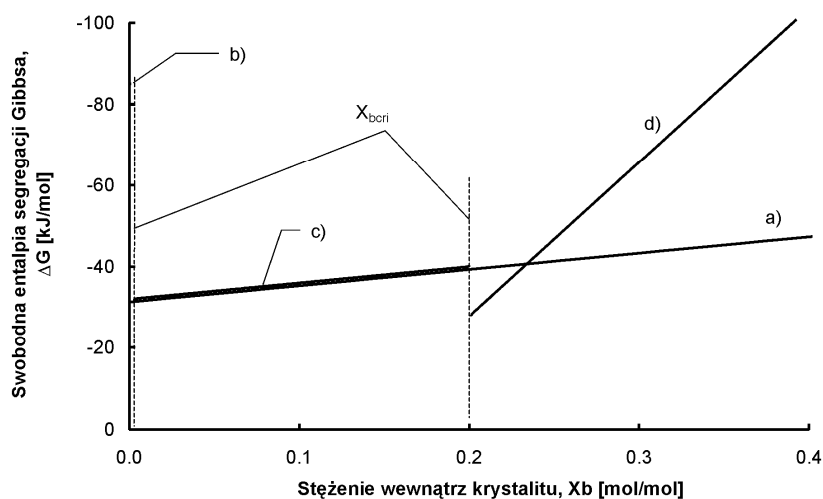
Dodatkowo przyjęto, że swobodna entalpia segregacji jest liniową funkcją stężenia w objętości krystalitu, X_b , [Fow39]:

$$\Delta G(X_b) = \Delta G_0 + \mu X_b \quad (\text{A3})$$

W układach reakcji chemicznych bez przemian fazowych funkcja $\Delta G(X_b)$ jest ciągła w całym zakresie stężeń X_b . W układach, w których obserwuje się przemiany fazowe, przyjmuje się, że maksymalne stężenie w krystalicie istniejące przed przemianą fazową jest stężeniem krytycznym, X_{bcri} . Po przekroczeniu tego stężenia krytycznego zachodzi przemiana fazowa, co powoduje gwałtowne zmiany wartości swobodnej entalpii segregacji. Oznacza to, że funkcja swobodnej entalpii segregacji nie jest ciągła w punktach X_{bcri} .

Na rysunku A2 przedstawiono przyjęte do obliczeń wartości swobodnej entalpii segregacji w funkcji stężenia w krystalicie dla układu bez przemiany fazowej – linia a) – i z dwoma przemianami fazowymi – linie b)-d). Układ z dwoma przemianami fazowymi

posiada dwa punkty nieciągłości funkcji swobodnej entalpii segregacji (w punktach oznaczonych X_{bcri}) odpowiadające przemianom fazowym. Po przekroczeniu punktu X_{bcri} entalpia segregacji powinna mieć wyższe wartości, aby przemiana fazowa była możliwa ze względów termodynamicznych.

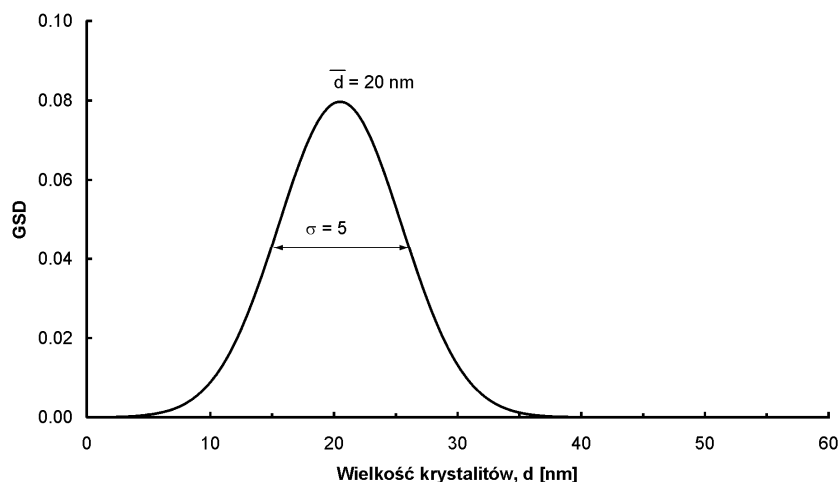


Rysunek A2. Zależność swobodnej entalpii segregacji od stężenia wewnątrz pojedynczego krystalitu, X_b ; a) – układ bez przemian fazowych, b)-d) – układ z dwoma przemianami fazowymi.

Na podstawie równań (A2) i (A3) obliczany jest stopień pokrycia, θ , i ułamek molowy, X_b , substancji rozpuszczonej wewnątrz krystalitu o powierzchni S i objętości V_k . Odpowiada to podziałowi substancji pierwotnie zaadsorbowanej na powierzchni krystalitu pomiędzy część substancji pozostającą na powierzchni a pozostałą, która rozpuściła się w objętości krystalitu. Cała powyższa procedura dotycząca pojedynczego izolowanego krystalitu (nie ma wymiany masy między krystalitami) jest iterowana aż do osiągnięcia zadanego czasu trwania reakcji.

W rzeczywistości substancje nanokrystaliczne stanowią zwykle zbiór krystalitów, który można opisać pewnym równaniem rozkładu ich wielkości. Przyjęto, że jest to rozkład gaussowski (rys. A3) opisany równaniem:

$$\text{GSD}(d, \sigma) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\bar{d} - d)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{A4})$$



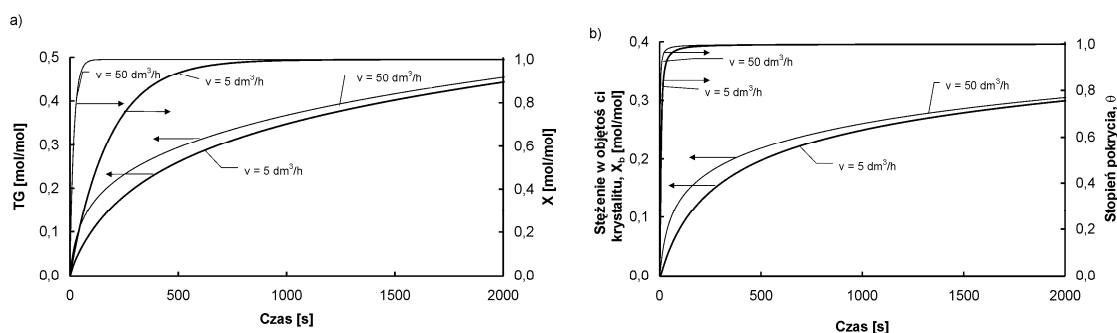
Rysunek A3. Zastosowany podczas modelowania rozkład wielkości krystalitów.

Procedura obliczeniowa opracowana dla pojedynczego izolowanego krystalitu może być użyta dla zbioru izolowanych krystalitów. Wówczas zależność przyrostu masy od czasu (krzywa TG) przedstawiająca przebieg procesu dla zbioru krystalitów jest sumą ważoną zależności TG obliczonych dla pojedynczych izolowanych krystalitów o różnych średnicach.

2. Wyniki i dyskusja

Na rysunku A4a) przedstawiono modelowe krzywe TG dla układu bez przemiany fazowej i zmiany składu fazy gazowej dla natężeń przepływu 5 i 50 dm³/h. Masa krystalitu zwiększa się szybciej przy większym natężeniu przepływu gazu. Końcowe poziomy masy krystalitu zarówno przy dużym jak i przy małym przepływie gazu są do siebie podobne. Na krzywych TG widoczne jest tylko jedno przegięcie związane z powstawaniem jednej fazy. Na rys. A4b) przedstawiono wykres zmian θ i X_b w funkcji czasu dla krystalitu o średniej średnicy. Stężenie w objętości krystalitu, X_b , rośnie szybciej w przypadku układu, w którym założono większy przepływ gazu przez reaktor. Stopień pokrycia, θ , w obu przypadkach wzrasta bardzo szybko i osiąga wartość bliską 1. Jedynie na początku procesu wartość stopnia pokrycia jest znacznie mniejsza od 1.

W celu przeanalizowania układu z dwoma przemianami fazowymi przyjęto zestaw składający się z trzech funkcji ΔG – linie b), c) i d) na rysunku A2 – reprezentujących trzy fazy powstające w badanym układzie. Założono, że funkcja ΔG ma dwa punkty nieciągłości odpowiadające założonym stężeniom krytycznym ($X_{bcri} = 0,0012$ i $X_{bcri} = 0,2$) rozgraniczającym powstające fazy. Rozkład wielkości krystalitów jest identyczny jak

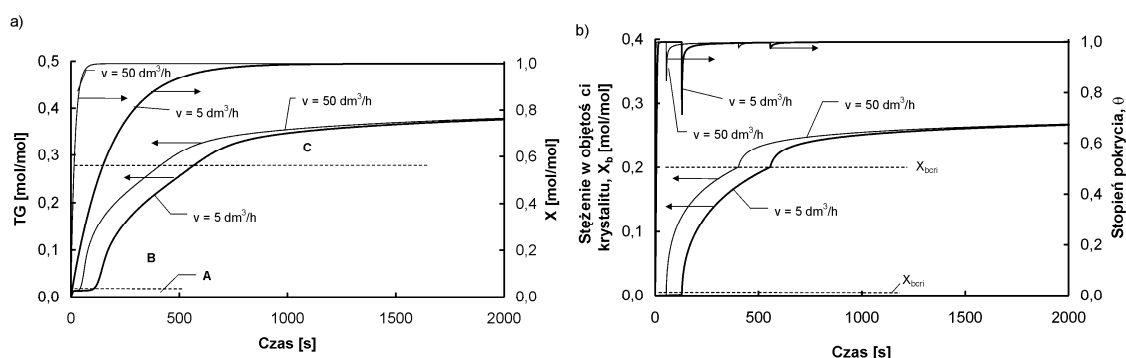


Rysunek A4. a) Krzywe TG i zmiany stężenia w fazie gazowej obliczone dla układu bez przemiany fazowej, natężenie przepływu gazu 5 i $50 \text{ dm}^3/\text{h}$. b) Stopień pokrycia, θ , stężenie w krystalicie, X_b , w funkcji czasu dla krystalitu o średniej średnicy.

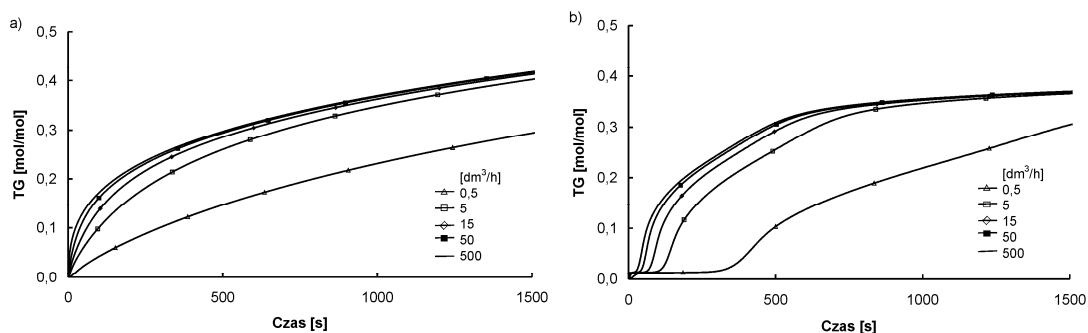
w przypadku układu bez przemian fazowych. Na rysunku A5a) są modelowe krzywe TG dla układu z dwoma przemianami fazowymi wraz ze zmianami stężenia w fazie gazowej. Obszar A reprezentuje adsorpcję i rozpuszczanie bez przemiany fazowej. Zwiększenie szybkości procesu w obszarze B (po przegięciu na krzywej TG) jest związane z przemianą fazową najmniejszych krystalitów. Podobnie jest przy drugim przegięciu krzywej TG – obszar C. Na rysunku A5b) przedstawiono wykres θ i X_b w funkcji czasu dla krystalitu o średniej średnicy. Linia kreskową oznaczono wartość krytycznego stężenia w objętości krystalitu, $X_{b\text{cri}}$. Stężenie w objętości krystalitu, X_b , rośnie szybciej i wcześniej osiąga jest poziom stężenia krytycznego oraz punkt przemiany fazowej w przypadku układu, w którym założono większy przepływ gazu przez reaktor. Stopień pokrycia w obu przypadkach wzrasta bardzo szybko i osiąga wartość bliską 1. Jedynie na początku procesu i w momencie przemiany fazowej wartość stopnia pokrycia jest znacznie mniejsza od 1. W momencie przemiany fazowej stopień pokrycia gwałtownie zmniejsza się, ponieważ znaczna część substancji zaadsorbowanej na powierzchni wnika do wnętrza krystalitu. Po przemianie fazowej stopień pokrycia ponownie bardzo szybko osiąga wartości bliskie 1.

Na rysunku A6a) zaprezentowano krzywe TG obliczone dla różnych natężeń przepływu gazu przez reaktor przy braku przemian fazowych krystalitów. Przy przepływach większych od $50 \text{ dm}^3/\text{h}$ można założyć występowanie w badanym układzie przepływu tłokowego zamiast mieszania w fazie gazowej, ponieważ mimo różnych przepływów (50 i $500 \text{ dm}^3/\text{h}$) obliczone krzywe TG są praktycznie identyczne. Na rysunku A6b) przedstawiono krzywe TG obliczone dla przypadku z dwoma przemianami fazowymi przy różnych natężeniach przepływu gazu przez reaktor. Krzywe TG obliczone dla przepływów równych i większych od $50 \text{ dm}^3/\text{h}$ są do siebie bardzo podobne. Jakkolwiek, w celu przeprowadzenia dokładnej analizy kinetyki reakcji pomiędzy fazą gazową a ciałem stałym

konieczna jest znajomość dokładnego składu fazy gazowej w każdym momencie reakcji, ponieważ nawet przy dużych przepływach ($\geq 50 \text{ dm}^3/\text{h}$) pierwszy i drugi etap reakcji (obszar A i B) przebiegają w obszarze zmiennego składu fazy gazowej. Skład fazy gazowej ma szczególnie istotny wpływ na przebieg badanej reakcji przy małych przepływach ($0,5, 5$ i $15 \text{ dm}^3/\text{h}$). Przyjęcie przepływu tłokowego przez reaktor zamiast rzeczywistych wartości stężenia może wówczas prowadzić do błędnej interpretacji wyników dotyczących szybkości reakcji chemicznych w badanych układach.



Rysunek A5. a) Obliczone krzywe TG dla układu z dwoma przemianami fazowymi wraz ze zmianami stężenia w fazie gazowej. b). Stopień pokrycia, θ , stężenie w krystalicie, X_b , w funkcji czasu dla krystalitu o średniej średnicy (układ z dwoma przemianami fazowymi) dla natężenia przepływu gazu 5 i $50 \text{ dm}^3/\text{h}$.



Rysunek A6. Krzywe TG dla układu a). bez przemian fazowych. b). z dwoma przemianami fazowymi obliczone przy różnych natężeniach przepływu gazu.

3. Wnioski

W układach reakcyjnych bez przemian fazowych przy przepływach większych (od $50 \text{ dm}^3/\text{h}$) można założyć występowanie przepływu tłokowego zamiast mieszania w fazie gazowej. Skład fazy gazowej ma szczególnie istotny wpływ na przebieg badanej

reakcji przy mniejszych przepływach (0,5, 5 i 15 dm³/h) zarówno w układzie bez jak i z przemianami fazowymi krystalitów. Przyjęcie przepływu tłokowego przez reaktor zamiast rzeczywistych wartości stężenia może wówczas prowadzić do błędnych wyników przy obliczaniu krzywych TG.

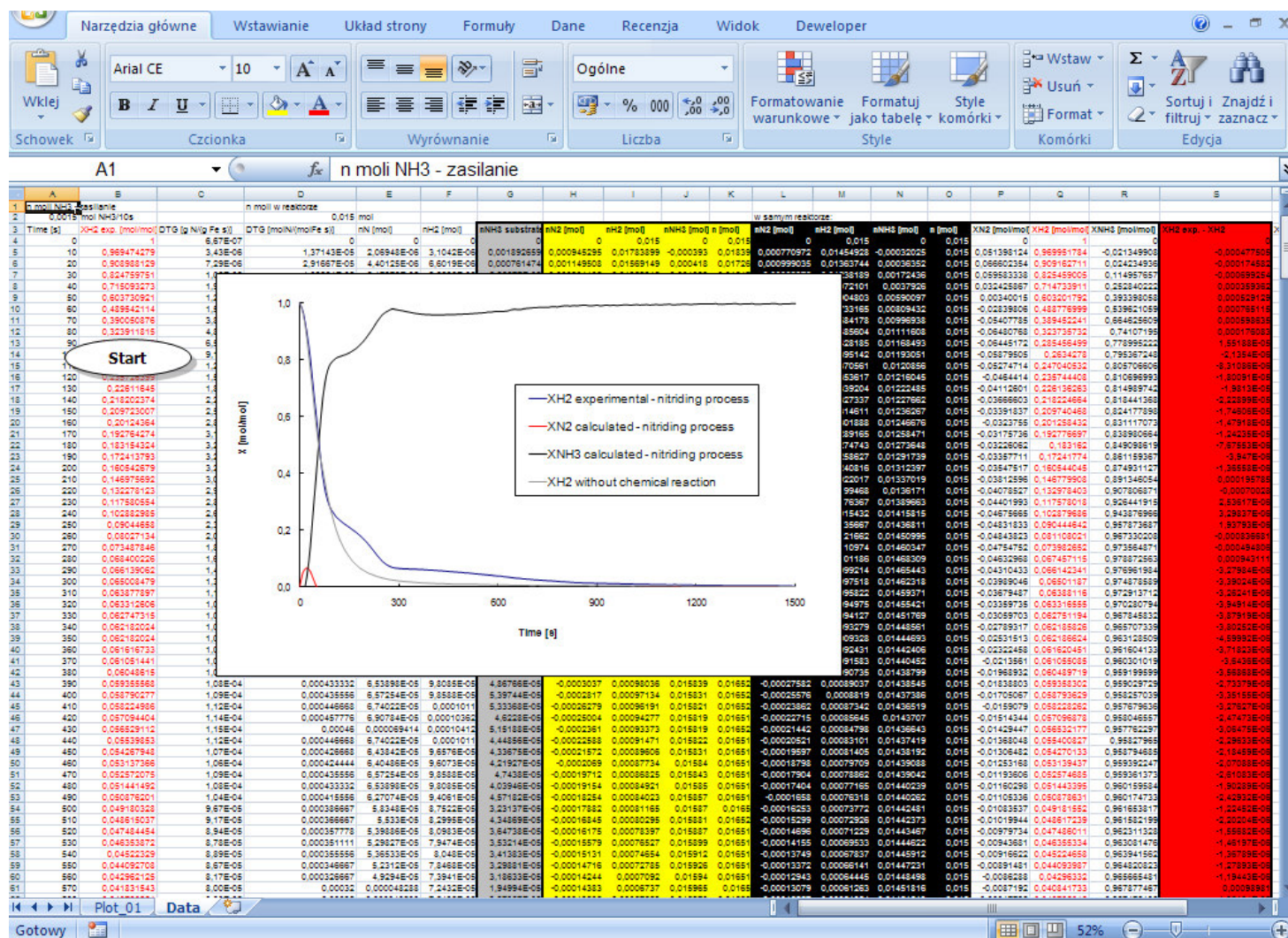
Przyjęcie założeń modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym umożliwia przeprowadzenie modelowania numerycznego reakcji w układzie ciało stałe-gaz, a przez to oszacowanie wartości niektórych parametrów procesowych, które są niemożliwe lub trudne do określenia na podstawie badań doświadczalnych. W ten sposób możliwe jest określenie wartości takich wielkości jak na przykład parametry funkcji termodynamicznych, stopień pokrycia powierzchni ciała stałego gazem, zmiana stężenia w krystalitach oraz oszacowanie wpływu parametrów rozkładu wielkości krystalitów na szybkość procesu.

Aneks B: Określanie składu fazy gazowej podczas procesu azotowania na podstawie wyników ciągłych pomiarów termograwimetrycznych oraz stężenia wodoru w fazie gazowej

Podczas przebiegu procesu azotowania skład fazy gazowej ulega zmianom ze względu na realizowane reakcje chemiczne (reakcja azotowania, katalityczny rozkład amoniaku) oraz w wyniku fizycznego procesu mieszania gazów w reaktorze. Skład fazy gazowej wpływa na szybkość reakcji w fazie stałej oraz na uzyskiwane stopnie zaazotowania. W celu przeprowadzenia pełnej analizy kinetyki procesu azotowania, oprócz określenia zmian masy fazy stałej z wykorzystaniem termograwimetrii, konieczna jest znajomość składu chemicznego fazy gazowej w każdej chwili przebiegu reakcji.

Skład fazy gazowej określono na podstawie wyników pomiarów termograwimetrycznych oraz stężenia wodoru w fazie gazowej w następujący sposób. Wszystkie niezbędne obliczenia wykonano przy wykorzystaniu możliwości arkusza kalkulacyjnego Excel zawartego w pakiecie Office firmy Microsoft. Strukturę arkusza przygotowanego do przeprowadzenia obliczeń wraz z przykładowymi danymi i wynikami przedstawiono na rysunku B1.

Obliczenia są wykonywane z takim krokiem, z jakim rejestrowane są wyniki pomiarów podczas eksperymentu (np. 10 s – kolumna A na rysunku B1). W kolumnie B arkusza umieszczano wyniki pomiarów stężenia wodoru (X_{H_2} [mol/mol]) zarejestrowane podczas procesu azotowania. Na podstawie pomiarów termograwimetrycznych określona została szybkość reakcji azotowania (krzywa DTG). Dane te, dotyczące szybkości reakcji w fazie stałej, wstawiono do kolumny C (r_a [g N/(g Fe s)]) i D (r_a [mol N/(mol Fe s)]). Dane te umożliwiły obliczenie ilości azotu, jaka została przyłączona w danej chwili do żelaza (kolumna E), a dzięki temu z kolei możliwe było obliczenie ilości wodoru, jaka wydzieliła się podczas samej reakcji azotowania (kolumna F). Kolumna G zawiera obliczone ilości amoniaku, jakie przereagowują w danej chwili podczas procesu azotowania (suma wszystkich reakcji). W kolumnach H-R zawarte są formuły opisujące bilans masowy reaktora (z uwzględnieniem mieszania w fazie gazowej) oraz stechiometrię reakcji azotowania. Bilansowanie odbywa się krokowo (np. co 10 s). W kolumnie S znajdują się wartości różnicy pomiędzy doświadczalnie zarejestrowanymi stężeniami wodoru w fazie gazowej a wartościami stężeń wynikającymi z obliczeń bilansowych.



Rysunek B1. Widok arkusza kalkulacyjnego przygotowanego do przeprowadzenia obliczeń składu fazy gazowej podczas procesu azotowania żelaza (wraz z przykładowymi danymi i wynikami obliczeń).

Cały proces obliczeniowy został zapisany w postaci makra uruchamianego naciśnięciem przycisku z napisem „Start”. Realizowane są wówczas obliczenia dla zadanego zasilania reaktora amoniakiem (komórka A2) oraz objętości reakcyjnej wyrażonej liczbą moli gazu (komórka D2).

W kolumnach H-R w poszczególnych krokach obliczeniowych obliczane są wartości stężeń składników fazy gazowej na podstawie wartości zapisanych w kolumnie G. Z kolei wartości te są wyznaczane za pomocą polecenia „Szukaj wyniku” arkusza MS Excel, które wykorzystuje algorytm przeszukiwania liniowego (strona pomocy technicznej Microsoftu – artykuł nr 100782). W wyniku działania tego polecenia wartości w kolumnie G są tak dobierane (iteracyjnie), aby wartości w kolumnie S zmierzały do zera.

Uzyskane wyniki obliczeń (zapisane w kolumnach P-R) oraz wyniki pomiarów stężeń wodoru mogą być przedstawione na wykresie $X = f(t)$.