

Urszula Nowosielecka

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
e-mail: urszula.nowosielecka@zut.edu.pl

SEGREGACJA NANOKRYSTALITÓW JAKO SPOSÓB NA ZWIĘKSZENIE WYDAJNOŚCI ŻELAZOWEGO KATALIZATORA W REAKCJI ROZKŁADU AMONIAKU*

SEGREGATION OF NANOCRYSTALLITES AS A METHOD TO INCREASE AN EFFICIENCY OF IRON CATALYST IN THE REACTION OF AMMONIA DECOMPOSITION

DOI: 10.15611/pn.2017.494.16

JEL Classification: O3

Streszczenie: Badano szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na stosowanym w przemyśle stopowym katalizatorze żelazowym dotowanym trudno redukowalnymi tlenkami promotorów (Al_2O_3 , CaO , K_2O) oraz na próbkach tego katalizatora o zmodyfikowanej morfologii. Do modyfikacji katalizatora użyto chemicznej metody do wyodrębnienia z materiału o szerokim rozkładzie wielkości krystalitów frakcji o zawężonym rozkładzie i określonej średniej wielkości krystalitów. Pomiary szybkości reakcji chemicznych przeprowadzono w różniczkowym reaktorze rurowym wyposażonym w układ pomiaru masy oraz miernik stężenia wodoru w fazie gazowej. W wyniku modyfikacji otrzymano nanokrystaliczny materiał, który charakteryzował się ok. 1,6-krotnie większą wydajnością w reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku w odniesieniu do próbki referencyjnej, w przeliczeniu na masę użytego katalizatora.

Słowa kluczowe: segregacja nanokrystalitów, nanokrystaliczne żelazo, katalizator żelazowy, katalityczny rozkład amoniaku, azotowanie, promotory.

Summary: The rate of catalytic ammonia decomposition on the iron alloyed catalyst promoted with hardly reducible oxides such as Al_2O_3 , CaO , K_2O used in industry and on the samples obtained by the modification of this catalyst was studied. For modification, a chemical method to separate fractions with a narrow distribution and a defined average size of crystallites from a material with a wide distribution of crystal size was used. Measurements of chemical reaction rate were performed in a differential tube reactor equipped with a mass meas-

* Autorka pragnie podziękować Narodowemu Centrum Badań i Rozwoju za sfinansowanie badań w ramach projektu LIDER/025/489/L5/13/NCBR/2014.

urement system and a hydrogen gas concentration in the gas phase measuring instrument. As a result of modification nanocrystalline material characterized with approximately 1.6 times more efficient in the catalytic ammonia decomposition compared to the reference sample, referring to the weight of used catalysts, was obtained.

Keywords: segregation of nanocrystallites, nanocrystalline iron, iron catalyst, catalytic ammonia decomposition, nitriding, promoters.

1. Wstęp

W Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie prowadzone są prace badawcze poświęcone m.in. otrzymywaniu nanokrystalicznych materiałów mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle jako katalizatory reakcji syntezy bądź rozkładu amoniaku. Z tym zakresem działalności Instytutu związanych jest wiele wdrożeń katalizatorów, włącznie ze stopowym katalizatorem żelazowym syntezy amoniaku [Kałucki i in. 1986; Arabczyk, Lenzion-Bieluń 2003; Lenzion-Bieluń i in. 2015].

Stopowy katalizator żelazowy otrzymywany jest na drodze stapiania magnetytu z niewielkimi ilościami trudno redukowalnych tlenków metali, takich jak Al_2O_3 , CaO , K_2O [Arabczyk i in. 1996]. Tlenki glinu i wapnia pełnią funkcję promotorów strukturotwórczych, natomiast tlenek potasu jest promotorem aktywującym powierzchnię katalizatora. Stop po wytopie jest chłodzony i następnie rozkruszany celem uzyskania ziaren o odpowiedniej wielkości. Prekursor katalizatora w formie utlenionej jest poddawany redukcji w temp. 500°C za pomocą mieszaniny wodoru i azotu w stosunku 3:1, a następnie chłodzony i pasywowany. W ten sposób uzyskuje się nanokrystaliczne żelazo dotowane promotorami, pokryte cienką warstewką tlenkową zabezpieczającą je przed dalszym utlenianiem.

Właściwości substancji nanokrystalicznych różnią się od właściwości wykazywanych przez ich grubokrystaliczne lub lite odpowiedniki [Wohlschlogel, Welzel, Mittemeijer 2007]. Jednym z przykładów tych różnic jest sposób zachodzenia reakcji w układzie ciało stałe – gaz. Dla substancji grubokrystalicznych opracowano szereg modeli reakcji w takim układzie. Jednym z najbardziej znanych jest *model kurczącego się rdzenia* [Yagi, Kunii 1955]. W modelu tym mamy do czynienia z sytuacją, gdzie w początkowej fazie reakcji ziarna stałego substratu są otoczone przez cienki film płynu, w którym zachodzi transport masy. W miarę postępu reakcji chemicznej na powierzchni stałego substratu tworzy się coraz grubsza warstewka stałego produktu, natomiast wewnątrz ziarna (rdzeń) zmniejsza się aż do całkowitego przekonwertowania substratu w produkt. Etapem limitującym szybkość reakcji chemicznej jest w tym modelu dyfuzja przez warstewkę produktu. Podobny do wspomnianego modelu jest *model pękającego rdzenia* [Park, Levenspiel 1975]. W modelu tym w początkowym etapie reakcji większe, nieporowate ziarna stałego substratu

pękają, w wyniku czego powstają mniejsze i bardziej reaktywne ziarna, które dalej reagują w sposób opisany jak w modelu kurczącego się rdzenia. Podobna sytuacja występuje w *modelu kurczącego się ziarna*. Różnica między wspomnianymi modelami polega na tym, że w modelu kurczącego się ziarna mamy do czynienia z tworzeniem się produktu płynnego, który jest usuwany z powierzchni ziarna. W sytuacji tej wraz z postępem reakcji chemicznej, wielkość ziarna substratu będzie ulegała zmniejszeniu. W tym modelu etapem limitującym szybkość powstawania produktu jest szybkość reakcji powierzchniowej lub szybkość wnikania masy z substratu płynnego do wnętrza ziarna substratu w fazie stałej [Burghard, Bartelmus 2001]. Według każdego z tych modeli wielkość cząstek substratu ulega zmniejszeniu wraz z postępem reakcji chemicznej.

W trakcie badań dotyczących reakcji chemicznych w układzie substancja nanokrystaliczna – faza gazowa nanokrystaliczne żelazo promowane trudno redukowanymi tlenkami poddawano procesom utleniania [Lubkowski i in. 2007], azotowania [Arabczyk, Wróbel 2003] oraz nawęglania [Arabczyk, Konicki, Narkiewicz 2003]. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stopnia przereagowania substratu w fazie stałej wzrastała średnia wielkość nanokrystalitów tworzących się tlenków, azotków oraz węglików. Średnia wielkość nanokrystalitów żelaza także się zwiększała. Przytoczone powyżej modele, jakkolwiek stosowane do opisu reakcji zachodzących z udziałem materiałów grubokrystalicznych, nie wyjaśniają zaobserwowanego zjawiska zwiększania się średnicy nanokrystalitów substratu i produktów w przypadku reakcji, gdzie substrat w fazie stałej stanowi materiał nanokrystaliczny. Do opisu reakcji w tym ostatnim przypadku opracowany został *model reakcji w obszarze adsorpcyjnym*. Zgodnie z tym modelem gazowy substrat adsorbuje się na powierzchni nanokrystalitów i ulega reakcji powierzchniowej, której produkty rozpuszczają się w objętości krystalitów. Przyjęto, że szybkość reakcji powierzchniowej albo adsorpcji gazowego reagenta limituje szybkość całego procesu. W takim przypadku między substancją rozpuszczoną w objętości nanokrystalitu a zaadsorbowaną na jego powierzchni ustali się stan równowagi. W objętości nanokrystalitu nie wystąpi wówczas gradient stężeń produktu. Nanokrystalit ulegnie zatem przemianie fazowej w całej swojej objętości po przekroczeniu w nim stężenia krytycznego produktu reakcji powierzchniowej. Im mniejszy stosunek pola powierzchni aktywnej do objętości nanokrystalitu, czyli im większy nanokrystalit, tym dłużej trwa osiągnięcie w nim stężenia krytycznego. Zgodnie z tym modelem nanokrystality będą ulegać przemianie fazowej w kolejności według wielkości od najmniejszych do największych [Wróbel, Arabczyk 2006], co oznacza, że wraz ze wzrostem stopnia przereagowania będzie wzrastać średnia wielkość nanokrystalitów tworzącej się nowej fazy i nanokrystalitów substratu.

Stwierdzono także [Moszyński, Moszyńska, Arabczyk 2012], że w badanym procesie azotowania ustalają się stany stacjonarne, w których zawartość azotu w nanokrystalicznym żelazie jest stała (szybkość reakcji azotowania wynosi 0), a równoległa reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku przebiega ze stałą szybkością.

W zakresie stopni przereagowania nanomateriału $0 < \alpha < 1$ fazę stałą stanowi stabilna mieszanina występujących obok siebie nanokrystalitów substratu i produktu [Moszyński 2014]. Stopień zaazotowania fazy stałej, m_{N_2} , w stanach stacjonarnych zależy od temperatury i potencjału azotującego mieszaniny azotującej, $P = p_{NH_3}/p_{H_2}^{3/2}$ (gdzie p oznacza ciśnienie parcjale odpowiednio amoniaku i wodoru).

Z przedstawionego modelu wywodzi się metoda [Arabczyk i in. 2005], według której, aby wydzielić frakcję nanokrystalitów o pożądanym rozmiarach z materiału o szerokim rozkładzie wielkości krystalitów, należy najpierw poddać wyjściowy materiał (np. metaliczne nanokrystaliczne żelazo) reakcji chemicznej (np. utlenianiu), która przebiega w obszarze adsorpcyjnym reakcji. Zatrzymując proces po osiągnięciu odpowiedniego stopnia przereagowania, otrzymuje się materiał będący mieszaniną nieprzereagowanego substratu (metalicznego żelaza) oraz produktu (magnetytu) będącego nowo utworzoną fazą o innych właściwościach fizykochemicznych. Następnie przeprowadza się usuwanie jednej z faz (metalicznego nanokrystalicznego żelaza) na drodze selektywnego roztwarzania, w rezultacie uzyskując materiał (magnetyt) o zawężonym rozkładzie wielkości krystalitów w porównaniu z materiałem wyjściowym. Otrzymany materiał można poddać kolejnej reakcji chemicznej (redukcji wodorem) zachodzącej według modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym. Redukcję można przeprowadzić do końca, uzyskując próbkę o jednorodnym składzie fazowym, takim samym jak w materiale wyjściowym, ale o zawężonym rozkładzie wielkości krystalitów bądź też można zatrzymać ją po osiągnięciu założonego stopnia przereagowania, ponownie uzyskując po reakcji dwie fazy, a następnie powtórzyć etap selektywnego roztwarzania i przeprowadzić całkowitą redukcję co pozwoli na uzyskanie materiału o jeszcze bardziej zawężonym rozkładzie wielkości krystalitów w porównaniu z materiałem wyjściowym.

Zaobserwowano [Pelka, Kielbasa, Arabczyk 2011], że właściwości katalityczne nanomateriałów są funkcją wielkości zawartych w nich nanocząstek. W niniejszej publikacji przedstawiono wyniki prac mających na celu porównanie aktywności katalitycznej stopowego katalizatora żelazowego stosowanego obecnie w przemyśle przed i po modyfikacji jego nanokrystalicznej struktury w reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku w przeliczeniu na masę użytego katalizatora. Nowy materiał otrzymano dzięki wykorzystaniu opisanej powyżej metody wydzielania frakcji krystalitów o pożądanym rozmiarach. Aktywność katalityczną preparowanych próbek oceniano w oparciu o szybkość reakcji rozkładu amoniaku, która była wyznaczana na podstawie pomiarów składu fazy gazowej w stanach stacjonarnych.

W procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza amoniakiem mogą zachodzić równolegle dwie reakcje – reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku oraz reakcja azotowania. W początkowym etapie procesu azotowania mierzone stężenie wodoru w fazie gazowej jest rezultatem zachodzenia obu reakcji. Po osiągnięciu stanu stacjonarnego między fazą stałą a fazą gazową w przestrzeni reakcyjnej, kiedy nie obserwujemy już przyrostu masy próbki związanej z tworzeniem się azotków żelaza, rejestrowany skład fazy gazowej jest już tylko wynikiem reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku [Arabczyk, Pelka 2009].

Stopowy przemysłowy katalizator żelazowy był przedmiotem badań opisanych już w kilku pracach. W pracy [Pelka, Arabczyk 2009] badano kinetykę reakcji azotowania nanokrystalicznego żelaza oraz reakcję katalitycznego rozkładu amoniaku w zakresie temp. 350-550°C przy różnym składzie mieszaniny azotującej, po uprzedniej redukcji warstwy pasywnej i wygrzewaniu próbki w temp. 550 lub 800°C. Autorzy pracy [Arabczyk i in. 2007] badali aktywność żelazowego katalizatora w reakcji rozkładu amoniaku po wprowadzeniu na jego powierzchnię trucizny w postaci związków siarki na drodze impregnacji.

2. Część eksperymentalna

2.1. Preparatyka próbki S1

Z opisanego we wstępie katalizatora żelazowego pobrano uśrednioną partię materiału, z której do dalszych badań przygotowano frakcję ziaren wielkości 1,0-1,2 mm. Frakcjonowany i uśredniony materiał utarto w moździerzu agatowym na proszek, który następnie poddano procesowi redukcji. W tym celu naważkę o masie 210 mg rozmieszczono równomierną, cienką warstwą na naczynku kwarcowym, które umieszczono w rurowym reaktorze różnicowym wyposażonym w analizator termogravimetryczny oraz analizator składu fazy gazowej [Pelka, Pattek-Janczyk, Arabczyk 2008]. Redukcję warstwy pasywnej nanokrystalicznego żelaza prowadzono politermicznie, z narostem temperatury 10°C/min od temp. 20 do temp. 500°C, przy przepływie H_2 12 dm³ h⁻¹ g⁻¹. Redukcję prowadzono do momentu ustabilizowania się masy próbki. Otrzymane w wyniku redukcji aktywne nanokrystaliczne żelazo poddano cyklowi azotowania i redukcji otrzymanych azotków, najpierw w temp. 450, a następnie w temp. 400°C. Azotowanie prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, gazowym amoniakiem. Próbkę po ostatnim procesie redukcji ochłodzono i spasywowano (próbka S1). Wykorzystując metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), określono średnią wielkość krystalitów żelaza w próbce ($d_{S1}=31$ nm, $\sigma_{S1}=18$ nm). Powierzchnię właściwą próbki określono metodą BET (8,8 m²/g). Metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES) określono zawartość glinu, wapnia i potasu w próbce (0,018g Al/g Fe; 0,029 g Ca/g Fe i 0,008 g K/g Fe).

2.2. Preparatyka próbki S2

W celu zmodyfikowania morfologii próbkę katalizatora przemysłowego (S1) poddano wielu procesom, takim jak: 1) redukcja warstwy pasywnej; 2) utlenianie do magnetytu do stopnia przemiany $\alpha = 0,2$; 3) roztwarzanie nieprzereagowanego metalicznego żelaza; 4) impregnacja pozostałego po roztwarzaniu magnetytu; 5) redukcja magnetytu. Szczegółowy opis preparatyki próbki dotyczący etapów 1-3 został podany w pracy [Nowosielecka i in. 2017]. W tak uzyskanej próbce określono zawartość

promotorów (0,041 g Al/g Fe; 0,002 g Ca/g Fe i 0,001 g K/g Fe). Następnie metodą impregnacji z wodnego roztworu azotanu potasu i azotanu wapnia wzbogacono próbkę w pierwiastki promotorów, które zostały z niej wypłukane podczas procesu roztwarzania. Po impregnacji próbkę wysuszono w suszarce w temp. 105°C w ciągu 6 godzin, a następnie ułożono cienką warstwę na naczynku kwarcowym, które umieszczono w reaktorze rurowym. Magnetyt zredukowano wodorem politermicznie, z narostem temperatury 10°C/min od temp. 20 do temp. 500°C, przy przepływie H_2 12 dm³ h⁻¹ g⁻¹. Po ustabilizowaniu się masy próbki obniżono temperaturę do 450°C. W tej temperaturze przeprowadzono azotowanie nanokrystalicznego żelaza amoniakiem, po czym zredukowano otrzymany azotek żelaza wodorem. Następnie obniżono temperaturę do 400°C i powtórzono cykl azotowanie – redukcja. Próbkę po ostatnim procesie redukcji ochłodzono i spasywowano (próbka S2). Określono średnią wielkość krystalitów żelaza w próbce S2 ($d_{S2}=34$ nm, $\sigma_{S2}=5$ nm), zmierzono powierzchnię właściwą próbki (22,2 m²/g) oraz oznaczono zawartość promotorów (0,042 g Al/g Fe; 0,030 g Ca/g Fe i 0,007 g K/g Fe).

2.3. Obliczenia szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku

Na podstawie wyników pomiaru składu fazy gazowej w stanie stacjonarnym wyznaczono szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku w temperaturach 400 i 450°C.

Stopień konwersji amoniaku, α_{NH_3} , obliczono z poniższego wzoru:

$$\alpha_{NH_3} = \frac{X_{H_2} \cdot F_{NH_3}^0}{F_{NH_3}^0 \cdot (1,5 - X_{H_2})},$$

gdzie: X_{H_2} – stężenie molowe wodoru w reaktorze [mol/mol], $F_{NH_3}^0$ – natężenie przepływu amoniaku na wejściu do reaktora [mol/s].

Szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku, r_{NH_3} , określono z użyciem poniższego wzoru:

$$r_{NH_3} = \frac{\alpha_{NH_3} \cdot F_{NH_3}^0}{m_{Fe}} \text{ [mol/(s g)]},$$

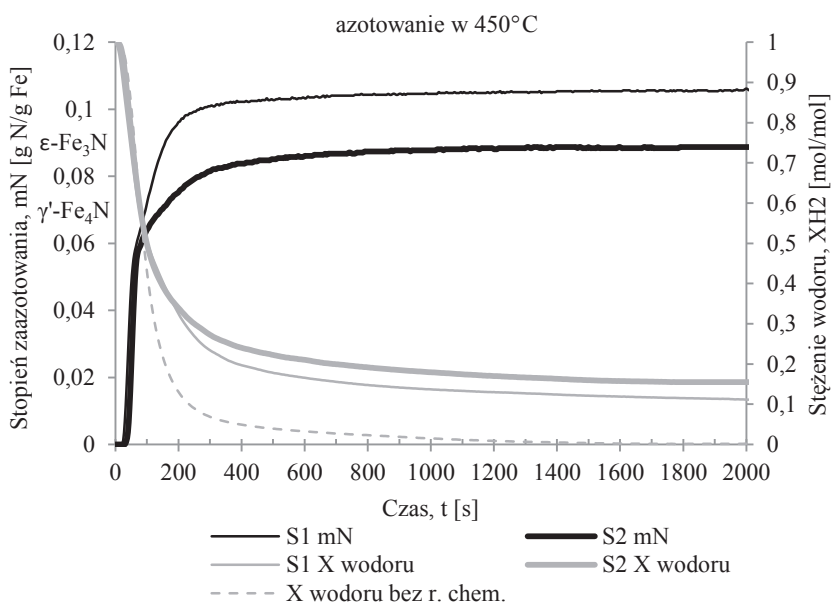
gdzie: m_{Fe} – masa żelaza w próbce [g].

3. Wyniki i dyskusja

W wyniku roztwarzania nieutlenionego żelaza na jednym z etapów przygotowania próbki S2 wypłukaniu uległa znaczna część potasu oraz wapnia. Zawartość potasu zmalała blisko 10-krotnie, natomiast wapnia blisko 15-krotnie. Pierwiastki te uzupełniono na drodze impregnacji do zawartości zbliżonych jak w próbce referencyjnej S1. Wapń wraz z glinem zapewniają stabilność struktury nanokrystalicznej i zapo-

biegają spiekaniu się krystalitów w wysokich temperaturach, natomiast potas odpowiada za powstawanie miejsc aktywnych na powierzchni katalizatora. Glin, który podczas utleniania nanokrystalicznego żelaza został wbudowany w strukturę magnezytu, pozostał obecny w próbce po roztwarzaniu. Glin, łącząc się z żelazem poprzez mostki tlenkowe, wpływa na rozwinięcie powierzchni właściwej katalizatora, co potwierdzają przeprowadzone pomiary pola powierzchni właściwej (wzrost pola powierzchni właściwej z 8,8 do 22,2 m²/g przy wzroście zawartości glinu z 0,018 do 0,042 g Al/g Fe).

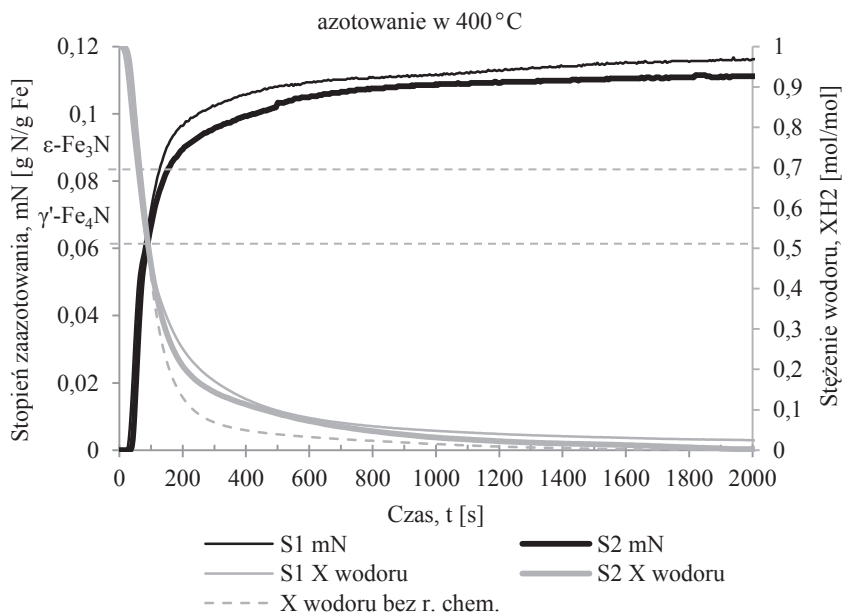
Na rys. 1 i 2 przedstawiono krzywe termogravimetryczne z procesów azotowania próbek S1 i S2 odpowiednio w temperaturach 450°C i 400°C wraz z krzywymi obrazującymi zmiany stężenia wodoru w badanym procesie. Dla porównania na wykresy naniesiono również krzywą przedstawiającą zmiany stężenia wodoru podczas wypłukiwania wodoru amoniakiem z objętości reaktora w warunkach, w których nie zachodzi rozkład amoniaku.



Rys. 1. Krzywe termogravimetryczne i krzywe stężenia wodoru dla procesów azotowania próbek S1 i S2 w temp. 450°C

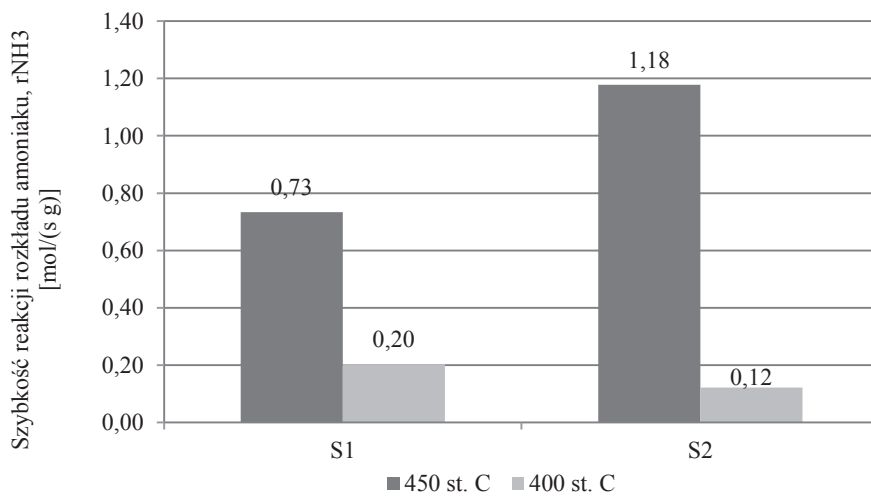
Źródło: opracowanie własne.

W przypadku prowadzenia procesu w temp. 450°C zarejestrowano osiągnięcie w stanie stacjonarnym wyraźnie większego stopnia zaazotowania dla próbki referencyjnej S1. W procesie prowadzonym w temp. 400°C obie próbki uległy zaazotowaniu w zbliżonym stopniu.



Rys. 2. Krzywe termograwimetryczne i krzywe stężenia wodoru dla procesów azotowania próbek S1 i S2 w temp. 400°C

Źródło: opracowanie własne.



Rys. 3. Szybkość reakcji rozkładu amoniaku na próbkach S1 i S2 w temperaturach 400°C i 450°C

Źródło: opracowanie własne.

Wyniki obliczeń szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na nanokrystalicznym żelazie w stanach stacjonarnych, odniesione do 1 g próbki, zostały przedstawione na rys. 3.

Zmierzone wartości stężenia wodoru w temp. 400°C (rys. 2) dla czasów $t > 1700$ s (tzn. po ustaleniu się stanu stacjonarnego) są na poziomie błędu pomiarowego i pozwalają jedynie na oszacowanie wartości szybkości reakcji powierzchniowej. Trudno zatem w tym przypadku jednoznacznie określić zależności szybkości badanej reakcji powierzchniowej od morfologii katalizatorów. W pracy [Arabczyk, Pelka 2009], w której badano katalityczny rozkład amoniaku na nanokrystalicznym żelazie w zakresie temperatur 350-450°C, również zaobserwowano, że po osiągnięciu stanu stacjonarnego, dopiero przy prowadzeniu procesu w temperaturze powyżej 400°C pomiar składu fazy gazowej wyraźnie wskazuje na obecność wodoru pochodzącego z rozkładu amoniaku.

Jakkolwiek można stwierdzić, że w temp. 400°C obie próbki wykazały stosunkowo niską aktywność w reakcji rozkładu amoniaku w porównaniu z szybkością tej reakcji w temp. 450°C. W pracy [Arabczyk, Pelka 2009] również zaobserwowano, że stężenie wodoru w stanach stacjonarnych wyraźnie wzrasta w miarę wzrostu temperatury prowadzenia procesu.

W temp. 450°C różnice w szybkości reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na obu próbkach są wyraźniejsze. Próbka modyfikowana S2 wykazała 1,62 razy większą aktywność katalityczną od próbki referencyjnej S1, co sugeruje, że zaproponowana metoda modyfikacji struktury nanokrystalicznego żelaza prowadzi do otrzymania materiału o lepszych właściwościach katalitycznych w reakcji rozkładu amoniaku. Mniejszy stopień zaazotowania próbki modyfikowanej S2 azotowanej w 450°C związany jest zatem z intensywniejszym rozkładem amoniaku na tej próbce. W temp. 400°C obie próbki katalizatorów wykazały podobną aktywność w reakcji rozkładu amoniaku i osiągnięte zostały również podobne stopnie zaazotowania.

W pracy [Pelka, Arabczyk 2009] opisano różnice we właściwościach referencyjnej próbki niemodyfikowanego katalizatora żelazowego (odpowiednik próbki S1) w porównaniu z próbką zmodyfikowaną pod względem morfologii przez redukcję i jej wygrzewanie w temp. 800°C. Zaobserwowano zajście procesu rekrytalizacji krystalitów, skutkującej ponad dwukrotnym zwiększeniem średniej wielkości krystalitów oraz dwukrotnym zmniejszeniem powierzchni właściwej próbki. W efekcie, podczas prowadzenia procesu azotowania zaobserwowano większą szybkość reakcji azotowania oraz wyższy stopień zaazotowania próbki, z jednoczesną mniejszą aktywnością próbki w reakcji rozkładu amoniaku.

W badaniach zawartych w pracy [Arabczyk i in. 2007] opisano również działania skutkujące zmniejszeniem aktywności wyjściowego katalizatora żelazowego w reakcji rozkładu amoniaku. Opisano wpływ stężenia siarki na powierzchni katalizatora na jego aktywność katalityczną i wykazano, że siarka w ilości zaledwie 380 ppm obniżała aktywność żelazowego katalizatora w reakcji rozkładu amoniaku w temp. 450°C już o 30% w odniesieniu do próbki niezatrutej.

Badania cytowanych autorów są istotne w kontekście przemysłowego wykorzystywania stopowego katalizatora żelazowego – zwracają uwagę na proces spiekania się krystalitów nanokrystalicznego żelaza oraz na zjawisko zatrucia powierzchni katalizatora siarką, które to skutkuje obniżeniem aktywności katalitycznej. W niniejszej pracy opisano natomiast metodę modyfikacji przemysłowego żelazowego katalizatora w taki sposób, aby uzyskać materiał o zwiększonej aktywności w reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku.

4. Podsumowanie

Modyfikacja nanokrystalicznego żelaza dotowanego trudno redukowalnymi tlenkami promotorów oparta na metodzie wyodrębniania z materiału o szerokim rozkładzie wielkości krystalitów, frakcji o pożądanym rozmiarach i zawężonym rozkładzie wielkości umożliwia uzyskanie materiału wykazującego wyraźnie wyższą aktywność katalityczną w reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku w porównaniu z próbkami niemodyfikowanymi. Wykorzystanie uzyskanego materiału katalitycznego w przemyśle pozwoliłoby na zwiększenie o ok. 60% wydajności w reakcji rozkładu amoniaku w odniesieniu do masy katalizatora żelazowego stosowanego obecnie w przemyśle, który stanowił materiał wyjściowy w niniejszych badaniach.

Literatura

- Arabczyk W. i in., 2005, Zgłoszenie patentowe P-361256, *Sposób otrzymywania nanomateriałów o określonych rozmiarach krystalitów*, BUP nr 2 z dnia 24.01.2005.
- Arabczyk W., Konicki W., Narkiewicz U., 2003, *The size distribution of iron nanoparticles produced by the carburisation process*, Solid State Phenomena, vol. 94, s. 177-180.
- Arabczyk W., Lendzion-Bieluń Z., 2003, patent nr PL351210 (A1), *Method of obtaining fine-crystalline transient metals, in particular iron, cobalt, copper, lead and nickel and their alloys*.
- Arabczyk W., Moszyński D., Narkiewicz U., Pelka R., Podsiadły M., 2007, *Poisoning of iron catalyst by sulfur*, Catalysis Today, vol. 124, s. 43-48.
- Arabczyk W., Pelka R., 2009, *Studies of the kinetics of two parallel reactions: Ammonia decomposition and nitriding of iron catalyst*, J. Phys. Chem. A, vol. 113, s. 411-416.
- Arabczyk W., Wróbel R., 2003, *Study of the kinetics of nitriding of nanocrystalline iron using TG and XRD methods*, Solid State Phenomena, vol. 94, s. 185-188.
- Arabczyk W., Ziebro J., Kałucki K., Świerkowski R., Jakrzewska M., 1996, *Instalacja laboratoryjna do ciągłego wytopu katalizatorów żelazowych*, Chemik, nr 1, s. 22-24.
- Burghardt A., Bartelmus G., 2001, *Inżynieria reaktorów chemicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Kałucki K., Skowroński B., Arabczyk W., Kaleńczuk R., Morawski W., Narkiewicz U., Janecki Z., Gołębiowski A., Ludwiczak S., Śpiewak Z., 1986, patent nr PL251398 (A1), *Method of obtaining an alloyed iron catalyst for ammonia synthesis processes*.
- Lendzion-Bieluń Z., Pelka R., Arabczyk W., Woźniak R., 2015, patent nr PL407093 (A1), *Wustite iron catalyst for synthesis of ammonia*.
- Lubkowski K., Arabczyk W., Grzmil B., Michalkiewicz B., Pattek-Janczyk A., 2007, *Passivation and oxidation of an ammonia iron catalyst*, Appl. Catal. A: Gen., vol. 329, s. 137-147.

- Moszyński D., 2014, *Nitriding of nanocrystalline iron in the atmospheres with variable nitriding potential*, J. Phys. Chem. C, vol. 118, issue 28, s. 15440-15447.
- Moszyński D., Moszyńska I., Arabczyk W., 2012, *Iron nitriding and reduction of iron nitrides in nanocrystalline Fe-N system*, Mater. Lett., vol.78, s. 32-34.
- Nowosielecka U., Pelka R., Moszyńska I., Guskos N., Typek J., Żolnierkiewicz G., 2017, *Studies of magnetic properties of nanocrystalline iron of different sizes*, J. Magn. Magn. Matter, vol. 443, s. 324-333.
- Park J.Y., Levenspiel O., 1975, *The crackling core model for the reaction of solid particles*, Chem. Eng. Sci., vol. 30, issue 10, s. 1207-1214.
- Pelka R., Arabczyk W., 2009, *Studies of the kinetics of reaction between iron catalysts and ammonia-nitriding of nanocrystalline iron with parallel catalytic ammonia decomposition*, Top. Catal., vol. 52, s. 1506-1516.
- Pelka R., Kielbasa K., Arabczyk W., 2011, *The effect of iron nanocrystallites' size in catalysts for ammonia synthesis on nitriding reaction and catalytic ammonia decomposition*, Cent. Eur. J. Chem., vol. 9, issue 2, s. 240-244.
- Pelka R., Pattek-Janczyk A., Arabczyk W., 2008, *Studies of the oxidation of nanocrystalline iron with oxygen by means of TG, MS, and XRD methods*, J. Phys. Chem. C, vol. 112, issue 36, s. 13992-13996.
- Wohlschlogel M., Welzel U., Mittemeijer E. J., 2007, *Unexpected formation of ϵ -iron nitride by gas nitriding of nanocrystalline α -Fe films*, Appl. Phys. Lett., vol. 91, issue 14, article number 141901.
- Wróbel R., Arabczyk W., 2006, *Solid-gas reaction with adsorption as the rate limiting*, Step. J. Phys. Chem. A, vol. 110, issue 29, s. 9219-9224.
- Yagi S., Kunii D., 1955, *Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds*, w Fifth Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, s. 231.