

chemia

3

Stanisław Zygmunt Zdrojewski

Wysokotemperaturowy
rozpad amoniaku
w obecności platyny

zeszyty naukowe

CH-3

politechniki świętokrzyskiej
kielce

1975

SPIS TREŚCI

SUMMARY	7
WYKAZ STOSOWANYCH SYMBOLI	12
INDEX OF SYMBOLS USED	20
I. Przegląd literatury. Wprowadzenie	27
1.1. TERMICZNY ROZPAD AMONIAKU	31
1.1.1. Niektóre własności fizyczne amoniaku w stanie gazowym	31
1.1.2. Rozpad termiczny amoniaku na platynie	33
1.1.3. Termiczny rozpad amoniaku na innych metalach	36
1.1.4. Hipotezy termicznego rozpadu amoniaku na metalach	37
1.1.5. Powstawanie jonów w gazowym amoniaku	45
1.1.5.1. Powstawanie jonów podczas wysokotemperaturowego rozpadu amoniaku	45
1.1.5.2. Potencjał jonizacyjny amoniaku	46
1.1.5.3. Powstawanie i zachowanie się rodnika NH_4^+ w gazowym amoniaku	46
1.1.6. Mechanizm fotolitycznego i radiacyjnego rozpadu amoniaku	48
1.2. NIEKTÓRE ZJAWISKA NA GRANICY FAZ: GAZ - METAL ..	49
1.2.1. Przenikanie ciepła od metalu do gazu	49
1.2.2. Adsorpcja amoniaku i wodoru	53
1.2.3. Zjawisko termodyfuzji	57
1.3. ELEMENTY TEORII REAKCJI ŁAŃCUCHOWYCH	61
1.3.1. Cechy charakterystyczne reakcji łańcuchowych (DAINTON /1956/)	61
1.3.2. Matematyczne ujęcie reakcji łańcuchowej	62
II. Część doświadczalna	69
2.1. PRZEBIEG DOŚWIADCZEŃ	69
2.2. OCZYSZCZANIE I SYNTEZA GAZÓW	69
2.2.1. Amoniak NH_3	69
2.2.2. Deuteroamoniak ND_3	70
2.2.3. Techniczny prot H_2	72
2.2.4. Deuter	72
2.2.5. Azot	72
2.2.6. Argon	72
2.2.7. Metan i Etan	73

2.3. ANALIZA PRODUKTÓW I SUBSTRATÓW REAKCJI	73
2.3.1. Chromatografia gazowa	73
2.3.2. Spektrometr masowy	78
2.4. POMIAR PRĄDÓW JONOWYCH	80
2.4.1. Statyczny pomiar prądów jonowych	80
2.4.2. Dynamiczny pomiar prądów jonowych	82
2.5. APARATURA PRÓŻNIOWA	83
2.6. NACZYNNIA REAKCYJNE	85
2.6.1. Termostatowane naczynie pirolityczne	85
2.6.2. Naczynie chłodzone powietrzem	87
2.6.3. Naczynie ciśnieniowe - kamera metalowa	87
2.7. WYZNACZANIE OBJĘTOŚCI LINII PRÓŻNIOWEJ I NA- CZYŃ	90
2.8. ZASILACZ STABILIZOWANY NAPIĘCIOWO I PRĄDOWO DO ŻARZENIA DRUTU PLATYNOWEGO	92
2.9. POMIAR TEMPERATURY DRUTU GRZEJNEGO	98
2.10. TECHNIKA REGENERACJI I UAKTYWNIENIA DRUTU	102
2.11. WYZNACZANIE PARAMETRÓW POLA TEMPERATUROWEGO W NACZYNIU REAKCYJNYM I DOBÓR OPTIMALNYCH WA- RUNKÓW PROWADZENIA PIROLIZ	102
III. W y n i k i	121
3.1. WYSOKOTEMPERATUROWA SORPCJA AMONIAKU I PRODUKTÓW ROZPADU NA PLATYNIE	121
3.2. POWTARZALNOŚĆ WYNIKÓW PIROLIZ A HISTORIA UŻYWA- NEGO DRUTU PLATYNOWEGO	125
3.2.1. Zmiana oporności podczas wystarzania drutu .	125
3.2.2. Wpływ uaktywnienia kontaktu na przebieg pi- rolizy	127
3.3. DOŚWIADCZENIA WSTĘPNE	129
3.4. BADANIE CHARAKTERU REAKCJI WYSOKOTEMPERATUROWEGO ROZPADU W FAZIE GAZOWEJ	132
3.4.1. Szybkość reakcji rozpadu termicznego amonia- ku w zależności od temperatury drutu i ciś- nienia gazu	132
3.4.2. Badanie okresu indukcji	136
3.4.3. Wpływ średnicy naczynia reakcyjnego na szyb- kość reakcji rozpadu amoniaku	141
3.4.4. Wpływ domieszek gazów obojętnych na rozwój reakcji	141

3.5. RODNIKOWY CHARAKTER REAKCJI ŁAŃCUCHOWEJ ROZPADU AMONIAKU	142
3.5.1. Wpływ wodoru atomowego na rozwój reakcji rozpadu amoniaku bez udziału katalizatora platynowego	142
3.5.2. Wpływ wodoru atomowego na przebieg reakcji wysokotemperaturowego rozpadu amoniaku	145
3.5.3. Wpływ deuteru atomowego na przebieg reakcji rozpadu amoniaku w wysokich temperaturach ..	146
3.6. BADANIE KINETYKI REAKCJI ŁAŃCUCHOWEJ POD UMIARKOWANYMI CIŚNIENIAMI	147
3.6.1. Dyskusja przypadku reakcji łańcuchowej ...	147
3.6.2. Wyznaczanie współczynnika liniowego zakończenia łańcuchów w fazie gazowej (g)	149
3.6.3. Wyznaczanie czasu rozwijania łańcuchów	149
3.6.4. Wyznaczanie kinematycznej długości łańcucha k_{dl}	152
3.7. WYSOKOTEMPERATUROWY ROZPAD CZYSTEGO NH_3 I ND_3 W OBECNOŚCI KATALIZATORA PLATYNOWEGO	154
3.7.1. Wpływ średnicy drutu grzejnego na szybkość reakcji	154
3.7.2. Sprawdzanie nieodwracalności przebiegu pirolizy	155
3.7.3. Wyznaczanie rzędu reakcji i energii aktywacji pirolizy NH_3 i ND_3	155
3.8. WYSOKOTEMPERATUROWY ROZPAD AMONIAKU W OBECNOŚCI INNYCH GAZÓW	160
3.8.1. Rozpad amoniaku w obecności wodoru	160
3.8.2. Rozpad amoniaku w obecności azotu i argonu	164
3.8.3. Rozpad amoniaku w obecności etanu	167
3.8.3.1. Wyznaczanie rzędu reakcji rozpadu względem amoniaku i względem etanu ...	167
3.8.3.2. Wyznaczanie szybkości rozpadu amoniaku i etanu w mieszaninie w zależności od stężenia	170
3.8.3.3. Wyznaczanie szybkości powstawania wodoru i metanu	172
3.9. BADANIE WYMIANY IZOTOPOWEJ	172
3.9.1. Wymiana izotopowa w układzie: $H_2 + D_2$	174
3.9.2. Wymiana izotopowa w układzie: $NH_3 + D_2 + H_2$..	175
3.9.3. Wymiana izotopowa w układzie: $ND_3 + H_2$	177
3.9.4. Wymiana izotopowa w układzie: wodór - amoniak - węglowodór	177

3.9.5. Wymiana izotopowa w układzie: wodór - azot...	178
3.10. PRĄDY JONOWE PODCZAS PIROLIZY AMONIAKU	179
3.10.1. Jonowy charakter chemisorpcji amoniaku.....	179
3.10.2. Statyczny pomiar prądów jonowych w gazowym amoniaku	181
3.10.3. Dynamiczny pomiar prądów jonowych - wyznaczenie masy cząsteczkowej jonów	183
IV. Dyskusja wyników i wnioski .	185
4.1. POMIAR I STABILIZACJA PARAMETRÓW PROCESU PIROLIZY A POWTARZALNOŚĆ WYNIKÓW	186
4.2. REAKCJA HETEROGENNA WYSOKOTEMPERATUROWEGO ROZPADU AMONIAKU NA PLATYNIE	188
4.2.1. Rząd reakcji inicjacji	188
4.2.2. Energia aktywacji reakcji inicjacji rozpadu amoniaku na platynie.....	188
4.2.3. Wysokotemperaturowa sorpcja amoniaku na platynie	189
4.2.4. Autoinhibitory rozpadu termicznego NH_3 na platynie	190
4.2.5. Proponowany mechanizm wysokotemperaturowej chemisorpcji amoniaku na platynie oraz mechanizm inicjacji heterogennej	191
4.3. REAKCJA HOMOGENICZNEGO, WYSOKOTEMPERATUROWEGO ROZPADU CZYSTEGO AMONIAKU	195
4.4. REAKCJA ROZPADU W UKŁADZIE: $\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$	200
V. D o d a t e k	201
5.1. OBLICZENIE STOPNIA PRZEREAGOWANIA AMONIAKU	201
5.2. OBLICZENIE ENTALPII REAKCJI	202
LITERATURA	207
SPIS TABEL	213
EVIDENCE OF TABLES	215
SPIS RYSUNKÓW	217
INDEX OF FIGURES	221