

بررسی سینتیک و سازوکار سنتز NH_3 بر سطح کاتالیستهای مدل $K/Fe(100)$ و $Fe(100)$

علیرضا مشفق و علی ریحانی
دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف
E-mail: moshfegh@sharif.edu

(دریافت مقاله: ۸۲/۲/۲۰ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۲/۹/۲۷)

چکیده

در این تحقیق، سینتیک و سازوکار واکنش سنتز NH_3 بر سطح دو کاتالیست مدل $K/Fe(100)$ و $Fe(100)$ مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد. برای این کار، ابتدا سینتیک جذب سیستمهای $N_2 / Fe(100)$ و $H_2 / Fe(100)$ تحقیق گردید. با استفاده از محاسبات مکانیک آماری، ضریب جذب سطحی برای ملکولهای N_2 و H_2 و همچنین احتمال گذار حالات مختلف جذب و تجزیه آنها تعیین شد. سپس، تأثیر دما بر سطح کاتالیست و فشار گازهای N_2 و H_2 بر سرعت واکنش (TOF) بررسی گردید. پس از آن سازوکار سنتز آمونیاک توسط مدل واکنشهای سطحی LH پیشنهاد شد. بر اساس نتایج شبیه‌سازی به‌دست آمده، انرژی فعال سازی واکنش برای دو سیستم $Fe(100)$ و $K/Fe(100)$ به ازای پوشش سطحی پتاسیم ($\theta_K=0.1$) به ترتیب 19.6 و 11.1 kcal/mole تعیین شد. همچنین مرتبه واکنش برای هر دو سیستم در بازه دما و فشار مورد مطالعه برای P_{N_2} واحد (نقش مثبت) و مستقل از دما و برای P_{H_2} منفی (نقش تخریبی) و وابسته به دما، به‌دست آمد. بر طبق تجزیه و تحلیل نتایج، پیروی سنتز آمونیاک از ایزوترم Temkin تأیید گردید.

واژه‌های کلیدی: سنتز NH_3 ، سینتیک، سازوکار، کاتالیست Fe ، پتاسیم، انرژی فعال‌سازی

۱. مقدمه

فشار، دما، نرخ فلوی جرمی و غیره برای دستیابی به شناخت دقیق سازوکار واکنشهای کاتالیستی مورد نظر به‌کار می‌روند. برخی از کاتالیستهای مدل عبارتند از: $Fe(100)$ ، $Fe(111)$ ، $Pt(111)$ ، $Rh(110)$ ، $Cu(100)$ ، $Pd(100)$ ، $Ni(100)$ و غیره، که هر کدام از این کاتالیستهای مدل برای یک واکنش شیمیایی خاص مورد استفاده قرار می‌گیرند (برای توضیحات این مباحث می‌توان به مراجع [۱-۴] رجوع نمود). همچنین جزئیات بیشتر در مورد کاتالیستهای مدل و بعضی از مفاهیم بنیادی واکنشهای شیمیایی در سطح کاتالیستها در مراجع [۵-۶] بیان شده است.

با توجه به اهمیت واکنش سنتز آمونیاک، سینتیک و سازوکار این واکنش از نقطه نظر مطالعات بنیادی مورد توجه قرار گرفت.

پیچیدگی ساختار کاتالیستهای صنعتی با تعدد عناصر و صفحات تشکیل‌دهنده آنها و همچنین سطح بسیار زیادشان ($\sim 100 m^2 g^{-1}$) امکان بررسی دقیق سینتیک و سازوکار واکنشهای کاتالیستی را غیر ممکن ساخته است. از اینرو، برای مطالعه و شناخت پدیده‌های مهمی نظیر غیر فعال شدن و سمی شدن کاتالیستهای صنعتی، از کاتالیستهای تک کریستال (و یا سیستمهای چند لایه‌ای فلز-سرامیک) با ترکیب شیمیایی و ساختار بلوری معین به‌عنوان مدل کاتالیستهای صنعتی از اوایل دهه ۱۹۸۰ استفاده شده است. این کاتالیستهای مدل با سطح بسیار کوچک آنها ($\sim 10 cm^2 g^{-1}$) و همچنین با ساختار مشخص و تعریف شده خود در شرایط عملی تقریباً مشابه

دو سطح کاتالیست Co/Fe و Fe تقریباً یکسان اندازه‌گیری گردید [۱۰]. همچنین اخیراً *Kotarba* و همکاران تأثیر کاتالیست تقویت شده $Cs-Ru/C$ را در سنتز آمونیاک مورد مطالعه قرار دادند. آنها دریافتند که فلز Ru توزیع ناهمگن اتمهای Cs را بر سطح کاتالیست القا می‌نماید [۱۱].

در این مقاله، با استفاده از شناخت مراحل و واکنشهای بنیادی و نتایج شبیه‌سازی انجام شده، سازوکار واکنش مزبور ارائه می‌گردد. در ادامه سرعت تولید NH_3 ، انرژی فعال‌سازی، درجه واکنش و تأثیر افزودنی فلز K بر سطح $Fe(100)$ در چگونگی سرعت تولید واکنش مربوطه به‌طور مقایسه‌ای بررسی خواهد شد. اما قبل از اینکه به چگونگی سینتیک واکنش سنتز NH_3 پردازیم، لازم است تا مدل سینتیکی جذب سیستمهای $N_2/Fe(100)$ و $H_2/Fe(100)$ به‌طور مستقل شناسایی و بررسی گردند.

۲. مدل سینتیکی جذب گونه‌ها

۲.۱. سیستم $N_2/Fe(100)$

جذب N_2 روی سطح Fe در سه مرحله جذب فیزیکی (γ)، جذب شیمیایی مولکولی (α) و جذب تفکیکی (β) صورت می‌گیرد که هر کدام به ترتیب مقدمه‌ای برای دیگری است [۱۲-۱۴].

مشاهدات $LEED$ ، AES و XPS برای جذب مولکولی N_2 روی سطح $Fe(100)$ ، دلالت بر یک ساختار سطحی $C(2 \times 2)$ برای جذب اتمی (جذب شیمیایی تفکیکی) در حالت اشباع دارد [۱۵]. شکل ۱ آرایش و چگونگی نحوه جذب اتمهای N را بر سطح $Fe(100)$ نشان می‌دهد. در این سیستم مشخص گردیده است که اتمهای لایه دوم در جذب تفکیکی N_2 مؤثرند و به ازای

در زمینه شناخت دقیق سینتیک و سازوکار سنتز NH_3 بر سطح کاتالیستهای ناهمگن (گاز- جامد) به‌ویژه کاتالیستهای اصلاح یافته برای افزایش سرعت واکنش و کاهش انرژی فعال‌سازی کل واکنش، تحقیقات جدی به‌ویژه در دهه اخیر صورت گرفته است.

فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با توجه به خاصیت الکترون دهی آنها در افزایش سرعت واکنشهای کاتالیستی بسیار مؤثرند ولی این فلزات سریعاً در صنعت توسط ترکیبات اکسیژن دار غیر فعال می‌گردند. از طرف دیگر، در واکنش سنتز آمونیاک از اکسیدهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی (برای مثال K_2O و BaO) به‌عنوان مواد افزودنی به کاتالیستهای صنعتی ترکیبات Fe ، استفاده می‌شود. این فلزات باعث افزایش سرعت واکنش به دلیل جلوگیری از عدم تجزیه NH_3 تولید می‌گردند [۷]. شایان ذکر است که آهنگ تولید NH_3 بر سطح کاتالیست Fe با مواد افزودنی نظیر فلزات قلیایی و قلیایی خاکی بسیار بالاتر است. بنابراین، عناصری که از خاصیت الکترون دهی کمتری برخوردار هستند کاهش آهنگ سنتز آمونیاک را از طریق اشغال سایت‌های فعال ایجاد می‌کنند. لذا فعالیت پذیری گونه افزوده شده برای واکنش فوق به ترتیب زیر گزارش شده است [۸].



با توجه به خصوصیات پیچیده کاتالیستهای صنعتی، عملاً بررسی دقیق سینتیک و سازوکار واکنش سنتز NH_3 و حساسیت آن نسبت به سطوح مختلف یک کاتالیست مورد نظر، غیر قابل بررسی می‌باشد. در نتیجه، استفاده از کاتالیستهای مدل به منظور شناسایی چگونگی عملکرد سایت‌های فعال بسیار حائز اهمیت است. در این زمینه *Narkiewicz* و *Arabczyk* با استفاده از یک روش جدید موفق شدند سایت‌های فعال کاتالیست Fe را برای واکنشهای سنتز و تجزیه NH_3 تعیین نمایند [۹].

در مورد نقش مواد افزودنی بر سطح کاتالیست سنتز آمونیاک تحقیقات وسیعی تا به حال انجام گرفته است. در این راستا، تأثیر افزودنی فلز کبالت بر سطح کاتالیست Fe برای سنتز NH_3 مورد مطالعه قرار گرفت. بر طبق نتایج گزارش شده مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش مزبور بر

۱. Low energy electron diffraction

۲. Auger electron spectroscopy

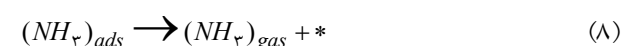
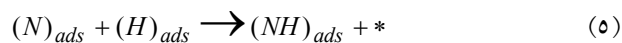
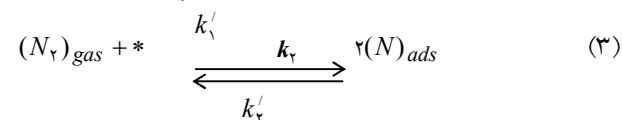
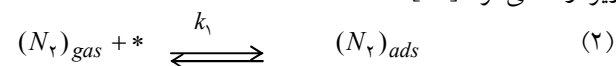
۳. X-ray photoelectron spectroscopy

روی سطح، تجزیه مولکولها و سپس واکنش بین آنها انجام خواهد شد. در مرحله بعد محصولات تولید شده روی سطح کاتالیست از راکتور خارج خواهند شد. بنابراین، می توان فرض نمود که فشار جزئی NH_3 کوچک خواهد بود، سازوکار ارائه شده همان مدل LH^b می باشد با این تفاوت که سایتهای سطحی برای جذب اتمهای H با سایتهای سطحی برای جذب $(N_2)_{ads}$ متفاوت خواهد بود. به علاوه، در این مدل اصل بقای سایتهای یعنی رابطه بنیادی زیر نیز منظور شده است.

$$\sum_i \theta_i = 1 \quad (1)$$

i بیانگر جمع روی کلیه سایتهای است و θ پوشش سطحی یک گونه می باشد.

بر اساس نتایج مطالعات سینتیکی، سازوکار واکنش کاتالیستی سنتز NH_3 بر سطح $Fe(100)$ با استفاده از مدل LH به صورت زیر ارائه می گردد [۲۲].



که در این رابطه * بیانگر یک سایت خالی می باشد.

ذرات موجود در فاز گازی با آهنگی که تابعیت آن توسط رابطه زیر بیان می شود به سایتهای سطحی برخورد می نمایند

$$I = \frac{P}{(2m\pi kT)^{\frac{1}{2}}} A \quad (9)$$

در رابطه بالا P ، T و m به ترتیب فشار، دما کلویین و جرم گاز، k ثابت بولتزمن و A مساحت نمونه مورد نظر می باشند. اگر احتمال جذب فیزیکی مولکول روی سطح را با S نمایش دهیم رابطه زیر برای سرعت جذب حاصل می شود. (این سرعت برای سایتهای خالی صحیح است)

هر دو اتم Fe در لایه دوم یکی از آنها سایت جذب اتم N به حساب می آید [۱۶].

بر اساس داده های تجربی موجود، کندترین مرحله واکنش (RDS^*) تجزیه گونه $(N_2)_{ads}$ به $(2N)_{ads}$ می باشد [۵، ۱۷ و ۱۸] که شدیداً به ساختار سطح کاتالیست وابسته است. به عنوان مثال، سرعت سنتز NH_3 در سطوح مختلف آهن نسبت به هم $Fe(111):Fe(100):Fe(110) = 60:3:1$ گزارش شده است [۵ و ۱۴].

با توجه به اینکه جذب تجزیه ای N_2 کندترین مرحله واکنش یعنی RDS است، لذا افزودن عناصر الکترون دهنده مانند فلزات قلیایی (برای مثال K) به سطح کاتالیست، باعث تسریع تجزیه مولکول N_2 روی آن سطح خواهد شد (واکنش ۳). در واقع این عناصر با توجه به خاصیت الکترون دهی آنها باعث افزایش انرژی اولیه جذب خواهند شد به همین دلیل دو نوع جذب غیر تفکیکی مربوط به سایتهای K و Fe وجود دارد [۱۴ و ۱۹].

۲.۲. سیستم $H_2/Fe(100)$

اصولاً جذب هیدروژن روی فلزات به ویژه Fe به صورت تفکیکی با ضریب جذب ۰/۰۵ تا ۰/۱۶ صورت می گیرد. این ضریب با ازدیاد دما افزایش می یابد [۲۰ و ۲۱].

در بین سطوح Fe ، فقط سطح (110) برای جذب هیدروژن یک ساختار مشخص را دارا می باشد و در بقیه سطوح تقریباً نامشخص است، با این حال هر اتم Fe در هر دو لایه قابل دسترس، یک سایت برای جذب H اتمی خواهد بود. شایان ذکر است که H اتمی جذب شده روی سطح شدیداً فعال و تحرک پذیر است [۲۱].

۳. شبیه سازی سنتز NH_3

۳.۱. مدل سینتیکی

در مدل پیشنهاد شده، واکنش سنتز NH_3 در داخل راکتور در حضور کاتالیست $Fe(100)$ و یا $K/Fe(100)$ به طور دینامیکی مورد مطالعه قرار گرفت. به عبارت دیگر، پس از جذب گونه ها

ورودیهای برنامه عبارتند از: دمای گاز ورودی، دمای کاتالیست، فشار جزئی گازهای H_2 و N_2 ، انرژی جذب سطحی مولکولهای N_2 و H_2 [۱۶ و ۲۱] و نهایتاً انرژی فعالسازی برای تفکیک گاز N_2 به گونه $(2N)_{ads}$.

خروجی این برنامه، شامل: محاسبات سرعت واکنش (TOF) برحسب دما و فشارهای جزئی H_2 و N_2 ، انرژی فعالسازی و مرتبه واکنش سنتز آمونیاک بر سطح کاتالیست مورد مطالعه می باشد.

با توجه به اینکه نحوه جذب H_2 ، N_2 مولکولی و تقریباً به صورت قطبی می باشد از اینرو برهمکنش بین این گونه ها روی سطح منظور شده است. به علاوه جذب اولیه H_2 به صورت تفکیکی و N_2 به صورت مولکولی صورت می گیرد و همچنین N به صورت NH ، NH_2 و نهایتاً به صورت NH_3 سریعاً در مدت زمان h/kT از سطح دفع می گردد. لذا قسمت اعظم سطح توسط اتمهای H اشغال خواهد شد. بنابراین، بر روی سطح دو نوع برهمکنش به صورت زیر وجود دارد:

الف) برهمکنش بین هیدروژنهای اتمی جذب شده روی سطح.
ب) برهمکنش بین H و $(N_2)_{ads}$ که در حالت جذب شیمیایی است.

در مورد H این برهمکنش باعث کاهش انرژی فعالسازی دفع سطحی به صورت زیر می شود:

$$E_{des} = E'_{des} - nkT(\theta_{H_1} + \theta_{H_2} + \dots + \theta_{H_m}), \quad (13)$$

که در آن n ، E'_{des} ، m و θ_H به ترتیب تعداد همسایه های نزدیک در هر لایه، انرژی فعالسازی دفع در پوشش صفر، تعداد لایه های قابل دسترس برای جذب H اتمی و احتمال اشغال سایت سطحی توسط H اتمی می باشند.

گونه های مختلف در فاز گازی فقط با دو لایه رویی سطح $Fe(100)$ برهمکنش می نمایند. لذا هر اتم Fe در هر لایه دارای چهار همسایه نزدیک می باشد. بنابراین، انرژی فعالسازی دفع H_2 به صورت زیر توصیف می شود:

$$E_{des}(H_2) = E'_{des} - 4kT(\theta_{H_1} + \theta_{H_2}), \quad (14)$$

که در رابطه بالا E'_{des} انرژی فعالسازی دفع در پوشش صفر

$$r_a = IS_o \quad (10)$$

با توجه به نتایج مکانیک آماری، سرعت جذب فیزیکی به صورت زیر بیان می گردد [۲۲].

$$r_a = \frac{kT}{h} N_g N_s \frac{F^*}{F_g F_s}, \quad (11)$$

که در آن F_g ، F_s ، F^* به ترتیب تابع پارش حالت کمپلکس، تابع پارش سطحی و تابع پارش گونه در فاز گازی می باشند. با استفاده از تساوی روابط (۱۰) و (۱۱) ضریب جذب (S) در معادلات برهمکنش گاز - سطح جامد، قابل دستیابی می باشد.

گونه $(N_2)_{ads}$ با احتمال $\frac{e^{-\frac{E_{des}}{kT}}}{A}$ از سطح دفع و با احتمال $\frac{e^{-\frac{E_{act}}{kT}}}{A}$ تبدیل به $2N_{ads}$ می شود این در صورتی امکان پذیر است که حداقل یک سایت مجاور N_2 جذب شده در لایه دوم خالی باشد و در صورت پر بودن سایت های مجاور جذب N_2 گونه $(N_2)_{ads}$ در حالت اولیه با احتمال $\frac{1+e^{-\frac{E_{act}}{kT}}}{A}$ در بازه زمانی h/kT روی سطح باقی می ماند.

$$A = 1 + e^{-\frac{E_{ads}}{kT}} + e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \quad (12)$$

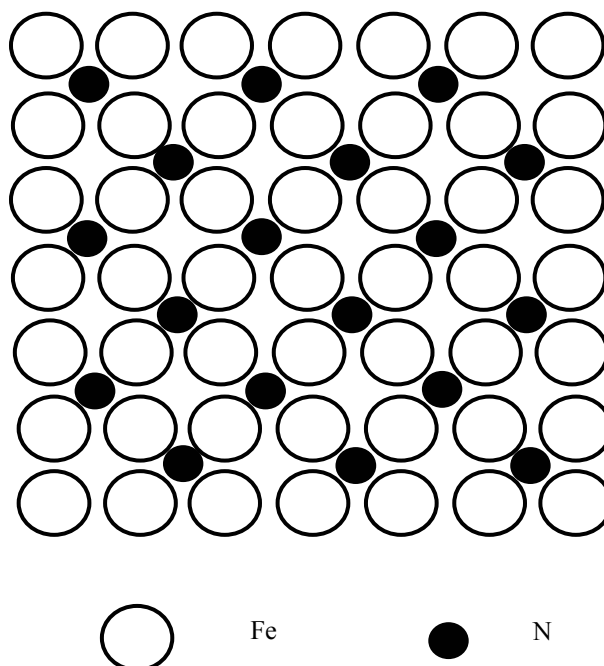
در این رابطه E_{act} و E_{des} ، kT به ترتیب دمای سطح کاتالیست، ثابت بولتزمن، انرژی فعالسازی دفع و انرژی فعالسازی مرحله جذب تفکیکی می باشند. از طرف دیگر، احتمال حضور H روی سطح $\frac{1}{B}$ و احتمال دفع سطحی آن در صورت استقرار دو

گونه H در سایت های مجاور برابر با $\frac{e^{-\frac{E_{des}}{kT}}}{B}$ است

$$\left(B = 1 + e^{-\frac{E_{ads}}{kT}} \right)$$

۳.۲. شبیه سازی کامپیوتری

برنامه شبیه سازی کامپیوتری سنتز NH_3 به زبان ۵ Delphi نوشته شده است، که جزئیات آن در مرجع [۲۲] بیان شده است. اما به طور اختصار موارد زیر قابل اهمیت هستند.



شکل ۱. مدل شماتیک نحوه جذب N اتمی روی سطح $Fe(100)$

$(N_2)_{ads}$ روی اتم پتاسیم (به دلیل خاصیت الکترون دهی) دارای گرمای جذب منفیتری در مقایسه با جذب $(N_2)_{ads}$ روی اتمهای $Fe(100)$ باشد لذا باعث افزایش زمان اقامت گونه‌ها روی سطح خواهد شد. این زمان سکونت توسط رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\tau = \tau_0 \exp(+\Delta H / kT), \quad (16)$$

τ_0 فاکتور وابسته به ساختار سطح از مرتبه $\tau_0 = 10^{-13}$ sec، ثابت بولتزمن و ΔH انرژی فعال‌سازی دفع گونه $(N_2)_{ads}$ از سطح می‌باشد. با این حال بر روی انرژی فعال‌سازی واکنش $2N \rightarrow (N_2)_{ads}$ تأثیری نخواهد داشت در واقع انرژی فعال‌سازی نسبت به حالت $(N_2)_{ads}$ در روی سایتهای $Fe(100)$ تغییری نخواهد نمود. بر اساس رابطه (۱۶) افزایش زمان سکونت گونه‌های N_2 باعث افزایش احتمال تفکیک $(N_2)_{ads}$ به $2(N)_{ads}$ خواهد شد (واکنش ۳). لازم به ذکر است که روابط به دست آمده در معادلات (۱۴)

و kT نیز انرژی برهمکنش دو گونه مجاور با یکدیگر در دمای T می‌باشد، در مورد نحوه برهمکنش $(N_2)_{ads}$ با H نیز فرض شده است که انرژی برهمکنش دو گونه مجاور، kT است. در این حالت، این برهمکنش باعث افزایش انرژی فعال‌سازی برای تفکیک N_2 در حالت جذب شیمیایی α به حالت جذب تفکیکی β تبدیل خواهد شد.

$$E_{act} = E_{act}^0 + 4kT(\theta_{H_1} + \theta_{H_2}), \quad (15)$$

که در این رابطه E_{act}^0 انرژی فعال‌سازی برای تفکیک N_2 در پوشش صفر می‌باشد. در اینجا یادآور می‌شویم که در روابط بالا فقط برهمکنش بین همسایه‌های اول منظور شده است.

۴. سیستم $K/Fe(100)$

به منظور بررسی تأثیر افزودنی پتاسیم در این سیستم ۱۰٪ از سطح $Fe(100)$ توسط فلز پتاسیم (K) پوشیده شده است ($\theta_k = 0/1$)، این موضوع باعث می‌شود تا جذب

جدول ۱. مقایسه مقادیر انرژی فعال سازی سنتز NH_3 بر سطح کاتالیستهای مختلف

سیستم	انرژی فعال سازی (kcal/mol)		مرجع
	تجربی	شبیه سازی	
$Fe(100)$	$18/8 \pm 0/5$	—	۱
$Fe(100)$	—	۲۵/۷	۲۲
$Fe(111)$	—	۱۶/۴	۲۲
$Fe(100)$	$19/2 \pm 0/5$	—	۲۳
$Fe(111)$	$15/7 \pm 0/6$	—	۲۳
$K/Fe(100)$	$15/9 \pm 1$	—	۲۳
$Ru(0001)$	۲۴/۱	—	۲۴
$Fe(111)$	—	۱۹/۶	این تحقیق
$K/Fe(100)$	—	۱۱/۱	این تحقیق

برابر ۱۹/۶ و برای سیستم $K/Fe(100)$ حدود $11/1 \text{ kcal/mole}$ تعیین گردید. مقدار گزارش شده توسط سومورجای^۲ و همکارانش برای سیستم $Fe(100)$ حدود $\pm 0/5 \text{ kcal/mole}$ است [۲۳] که سازگاری خوبی را با نتایج شبیه سازی شده در این تحقیق دارد. جدول ۱ نتایج به دست آمده برای انرژی فعال سازی واکنش را در مقایسه با نتایج تجربی گزارش شده برای دیگر سطوح نشان می دهد.

همچنین سرعت تولید NH_3 در دمای $675K$ و فشار کل 20 atm ، برابر $1/76 \times 10^{-9} \text{ mole/cm}^2 - s$ به دست آمد که با نتایج سومورجای و همکارانش یعنی $1/9 \times 10^{-9} \text{ mole/cm}^2 - s$ نیز موافقت دارد [۲۳]. این میزان با توجه به شکل ۳ در سیستم $K/Fe(100)$ حدود ۲۰ برابر افزایش نشان می دهد که در صورت عدم اکسید شدن کاتالیست قابل ملاحظه می باشد.

۵.۲. تعیین مرتبه واکنش

سرعت انجام واکنش سنتز آمونیاک برحسب فشار عوامل شرکت کننده (N_2 و H_2) به صورت زیر بیان می شود:

$$r_{NH_3} = k P_{N_2}^m P_{H_2}^n \quad (17)$$

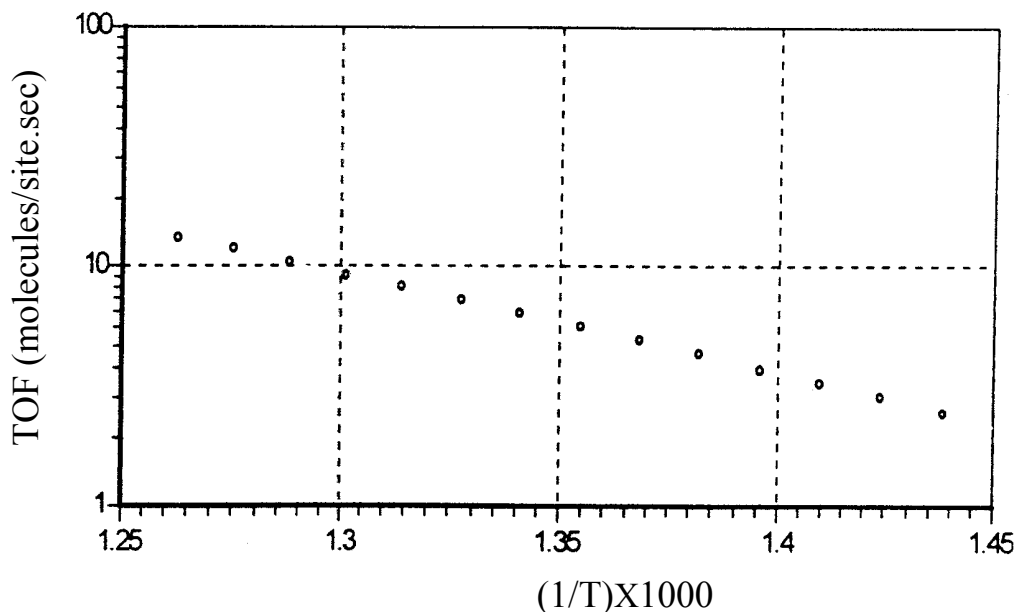
و (۱۵) در اینجا نیز صادق خواهند بود. با توجه به مطالب بالا انتظار داریم که میزان پوشش سطحی توسط N_2 به دلیل افزایش زمان اقامت آن روی سطح نسبت به H_2 در مقایسه با سطح بدون پتاسیم افزایش یابد [۲۲].

۵. نتایج و بحث

۵.۱. وابستگی TOF به دمای کاتالیست

اصولاً سرعت انجام یک واکنش کاتالیستی ناهمگن توسط کمیت TOF^1 (تعداد مولکولهای تولید شده بر یک سایت سطحی در هر ثانیه) بیان می شود. در شکل‌های ۲ و ۳ تغییرات $Ln(TOF)$ برحسب عکس دما برای دو کاتالیست $Fe(100)$ و $K/Fe(100)$ رسم شده است (در این شکلها فشار جزئی H_2 نسبت به N_2 ، ۳ به ۱ منظور شده است). با توجه به اینکه Fe در دمای $800K$ از حالت ساختاری bcc به fcc گذار فاز خواهد داشت. لذا تغییرات دمایی TOF در محدوده $800K - 500K$ مورد بررسی قرار گرفت.

از نقطه نظر تجربی، برای به دست آوردن مقدار E_{act} معمولاً $Ln(TOF)$ را برحسب $1/T$ رسم می نمایند با استفاده از این موضوع و شکل‌های ۲ و ۳ انرژی فعال سازی برای سطح $Fe(100)$



شکل ۲. تغییرات TOF بر حسب عکس دما برای واکنش سنتز NH_3 بر سطح کاتالیست $Fe(100)$ در فشار 20 atm

در این رابطه k ثابت سرعت واکنش بوده که توسط رابطه معروف آرنیوس $k = k_0 \exp(-E_a/kT)$ توصیف می‌شود. در این صورت ما با استفاده از تعیین شیب نمودار سرعت انجام واکنش ($\ln(TOF)$) بر حسب $\ln P_{N_2}$ (در فشار ثابت H_2 و دمای مشخص) درجه واکنش نسبت به تغییرات فشار N_2 (در مورد P_{H_2} نیز به همین صورت عمل می‌کنیم) به دست می‌آید، این موضوع در شکل‌های ۴ و ۵ به خوبی نمایان است. برای بررسی دقیقتر، تغییرات $\ln(TOF)$ بر حسب $\ln(P_{N_2})$ برای دو دمای $500K$ و $700K$ ترسیم شده است که شیب $+1$ به دست آمده برای P_{N_2} نشان‌دهنده نقش مثبت فشار جزئی نیتروژن در سنتز NH_3 می‌باشد. به علاوه شیب منفی نسبت به P_{H_2} در بازه فشار و دمای موردنظر نشان‌دهنده نقش تخریبی هیدروژن روی میزان TOF در سنتز NH_3 است.

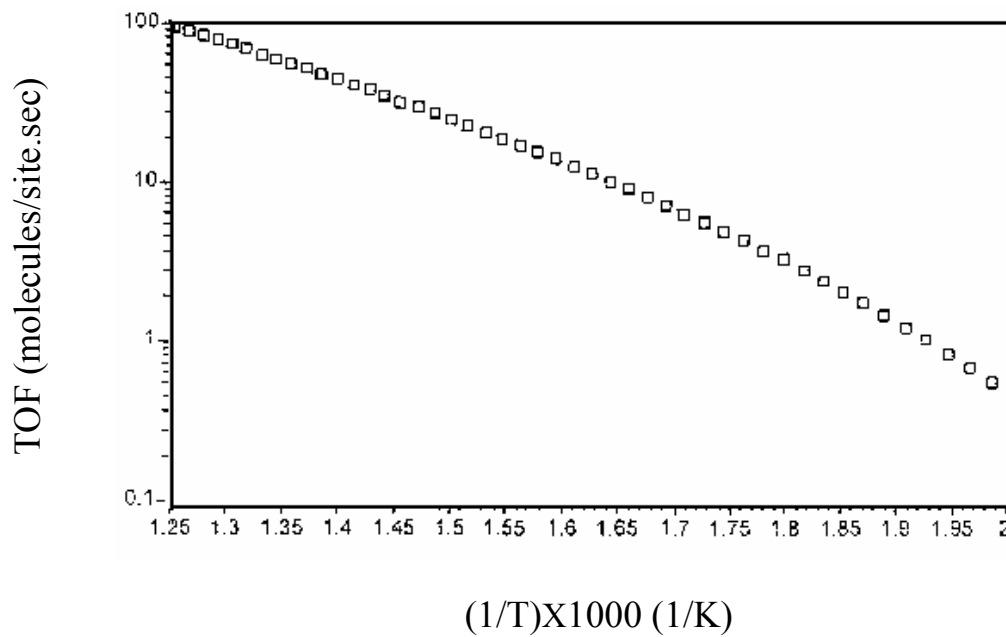
$$r_{NH_3} = kP_{N_2} / P_{H_2}^g \quad (18)$$

در این رابطه g کمیتی وابسته به دما است و مفهوم k در رابطه (۱۷) قبلاً توصیف شده است.

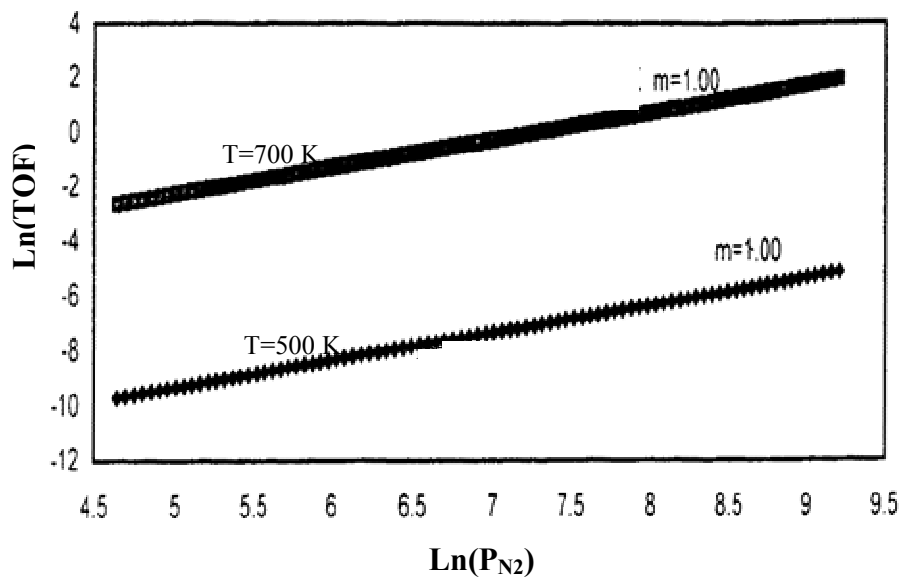
۶. نتیجه گیری

سینتیک و سازوکار واکنش سنتز NH_3 یعنی $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ بر سطح دو کاتالیست مدل $Fe(100)$ و $K/Fe(100)$ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. افزودن مقدار کمی پتاسیم (K) به

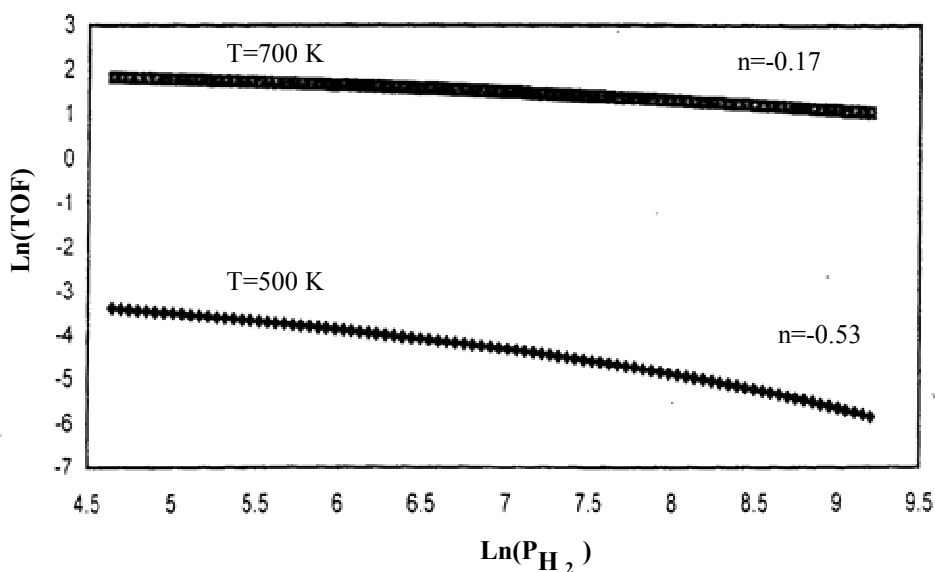
در این رابطه k ثابت سرعت واکنش بوده که توسط رابطه معروف آرنیوس $k = k_0 \exp(-E_a/kT)$ توصیف می‌شود. در این صورت ما با استفاده از تعیین شیب نمودار سرعت انجام واکنش ($\ln(TOF)$) بر حسب $\ln P_{N_2}$ (در فشار ثابت H_2 و دمای مشخص) درجه واکنش نسبت به تغییرات فشار N_2 (در مورد P_{H_2} نیز به همین صورت عمل می‌کنیم) به دست می‌آید، این موضوع در شکل‌های ۴ و ۵ به خوبی نمایان است. برای بررسی دقیقتر، تغییرات $\ln(TOF)$ بر حسب $\ln(P_{N_2})$ برای دو دمای $500K$ و $700K$ ترسیم شده است که شیب $+1$ به دست آمده برای P_{N_2} نشان‌دهنده نقش مثبت فشار جزئی نیتروژن در سنتز NH_3 می‌باشد. به علاوه شیب منفی نسبت به P_{H_2} در بازه فشار و دمای موردنظر نشان‌دهنده نقش تخریبی هیدروژن روی میزان TOF در سنتز NH_3 است. در اینجا لازم به ذکر است که مرتبه واکنش برای سیستم



شکل ۳. تغییرات TOF بر حسب عکس دما برای واکنش سنتز NH_3 بر سطح کاتالیست $K/Fe(100)$ در فشار 20 atm .



شکل ۴. تغییرات $Ln(TOF)$ بر حسب $Ln(P_{N_2})$ برای سنتز NH_3 بر سطح $Fe(100)$ در دو دمای مختلف ($P_{H_2} = 15\text{ atm}$).



شکل ۵. تغییرات $Ln(TOF)$ بر حسب $Ln(P_{H_2})$ برای سنتز NH_3 بر سطح $Fe(100)$ در دو دمای مختلف ($P_{N_2} = 15 atm$).

قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف به خاطر حمایت‌های مالی و همچنین از همکاری آقایان دکتر محمد کاظمینی (دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی شریف) و مهندس علی کاظمی (پژوهشگاه صنعت نفت) و محمد دهقان نیری و حسین مردانپور و خانم سیده زهرا مرتضوی قزوینی، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

سطح فلز $Fe(100)$ برای پوشش حدود $\theta_K=0/1$ باعث تسریع در شکستن پیوند $N-N$ و نتیجتاً باعث افزایش سرعت واکنش سنتز NH_3 گردید.

بر طبق تحلیل نتایج شبیه‌سازی واکنش مزبور، انرژی سنتز آمونیاک برای دو سیستم $Fe(100)$ و $K/Fe(100)$ به ترتیب $19/6$ و $11/1$ kcal/mole به دست آمد که با نتایج تحقیقات تجربی گزارش شده سازگاری دارد. در نهایت ایزوترم $Temkin$ با نتایج شبیه‌سازی همخوانی بسیار خوبی نشان می‌دهد.

مراجع

1. S R Bare, D R Strongin and G A Somorjai, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 4726.
2. D W Goodman, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 523.
3. A Z Moshfegh and A Zakeri, *Surface Review & Letters*, **10** (2003) 745.
4. علیرضا مشفق و سعید اعتصامی نسب، مجموعه مقالات اولین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه تربیت مدرس (آبان ۱۳۷۳) ص ۱۵۰.
5. G Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and catalysis*, John Wiley and Sons, New York, (1994).
6. علیرضا مشفق، مجموعه مقالات سومین سمینار ملی مهندسی سطح، تهران (۱۳۷۸) ص ۲۵.
7. W Arabczyk, *Applied Catalysis A: General*, **182** (1999) 379.
8. S Murarta and K I Aika, *Journal of Catalysis* **136** (1999) 118.

18. Catherine Stamp, M Veronica Ganduglia-Pirovano, Karsten Reuter and Matthias Scheer, *Surface Science*, **500** (2002) 368.
19. G Ertl, *Chemistry and Physics of Solid Surfaces*, **3** (1984) 19.
20. B E Nieuwenhuys, *Surface Science* **126** (1983) 307.
21. F Bozso, G Ertl, M Grunze and M Wiss, *Appl. Surf. Sci.*, **1** (1977) 103.
۲۲. علی ریحانی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک-دانشگاه صنعتی شریف (دی ماه ۱۳۷۹).
23. D R Strongin and G A Somorjai, *Journal of Catalysis*, **109** (1988) 51.
24. S Dahl, P A Taylor, E Tornqvist and I Chorkendorff, *Journal of Catalysis*, **178** (1998) 679.
9. W Arabczyk and U Narkiewicz, *Appl Surf Sci* **196** (2002) 423.
10. R J Kalenczuk, *Inter. J. Inorg. Mater.* **2** (2000) 233.
11. A Kotarba, J Dmytrzyk, W Rarog- Pilecka and Z Kowalczyk, *Appl. Surf. Sci.*, **207** (2003) 327.
12. D Tomanek and K Bennelman, *Physical Review B*, **33** (1984) 248.
13. C Rong and C Satoko, *Surface Science*, **223** (1989) 101.
14. C N R Rao and G Ranga Rao, *Surface Science Reports*, **13** (1991) 234.
15. F Bozso, G Ertl, M Grunze and M Weiss, *Journal of Catalysis* **49** (1977) 18.
16. G Ertl and S B Lee, *Surface Science*, **114** (1982) 515.
17. J M Thomas and W J Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis* (1997) 549.