

## 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](mailto: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  $Fe(100)$  و  $K/Fe(100)$  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 ( $\sim 10^2 m^2 g^{-1}$ ) 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 ( $\sim 1 cm^2 g^{-1}$ ) 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 ( $\gamma$ )، جذب شیمیایی مولکولی ( $\alpha$ ) و جذب تفکیکی ( $\beta$ ) 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

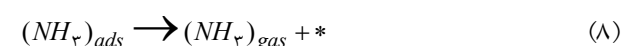
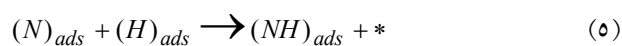
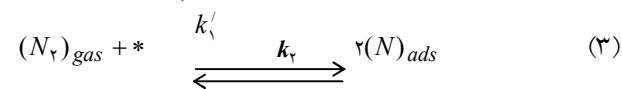
۳. X-ray photoelectron spectroscopy

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  $\theta$  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 کلوین 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  $\theta_H$  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.

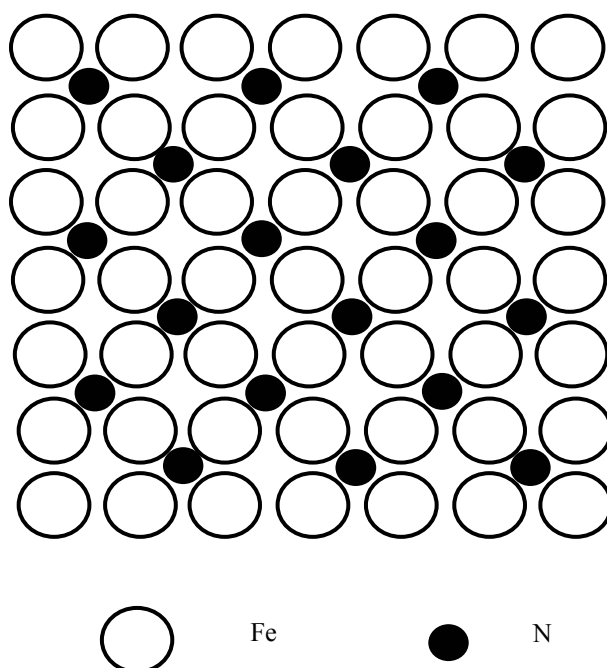
$$A = 1 + e^{-\frac{E_{ads}}{kT}} + e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \quad (12)$$

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

### 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 می شود:

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

$\tau_0$  فاکتور وابسته به ساختار سطح از مرتبه  $\tau_0 = 10^{-13}$  sec، ثابت بولتزمن و  $\Delta H$  انرژی فعال سازی دفع گونه  $(N_2)_{ads}$  از سطح می باشد. با این حال بر روی انرژی فعال سازی واکنش  $2N \rightarrow (N_2)_{ads}$  تأثیری نخواهد داشت در واقع انرژی فعال سازی 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  $T$  می باشد، 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 فعال سازی برای تفکیک  $N_2$  در حالت جذب شیمیایی  $\alpha$  به حالت جذب تفکیکی  $\beta$  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 فعال سازی برای تفکیک  $N_2$  در پوشش صفر می باشد. در اینجا یادآور می شویم 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 می شود 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<sup>۲</sup> 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  $20 \text{ atm}$ ، 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:

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

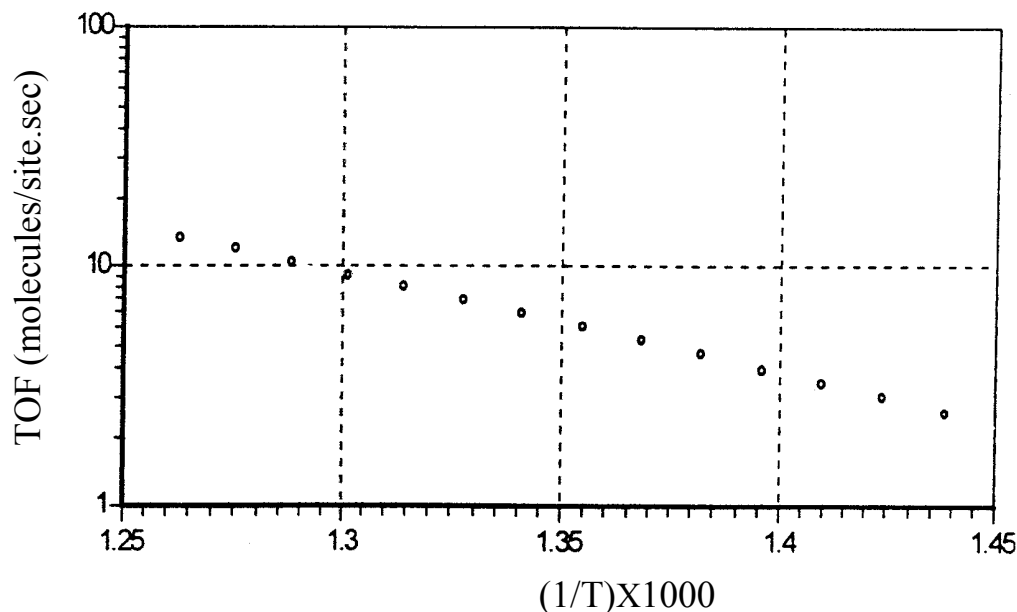
و (۱۵) در اینجا نیز صادق خواهند بود. با توجه به مطالب بالا انتظار داریم که میزان پوشش سطحی توسط  $N_2$  به دلیل افزایش زمان اقامت آن روی سطح نسبت به  $H_2$  در مقایسه با سطح بدون پتاسیم افزایش یابد [۲۲].

#### 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  $20 \text{ atm}$

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 مورد نظر نشان‌دهنده نقش تخریبی هیدروژن روی میزان  $TOF$  در سنتز  $NH_3$  است.

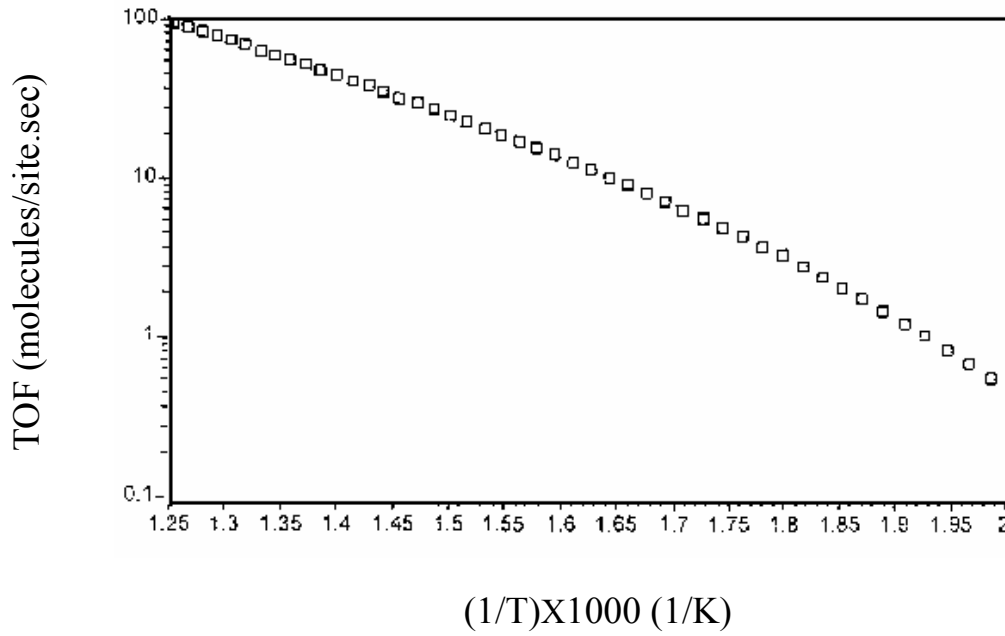
$$r_{NH_3} = kP_{N_2} / P_{H_2}^g \quad (18)$$

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

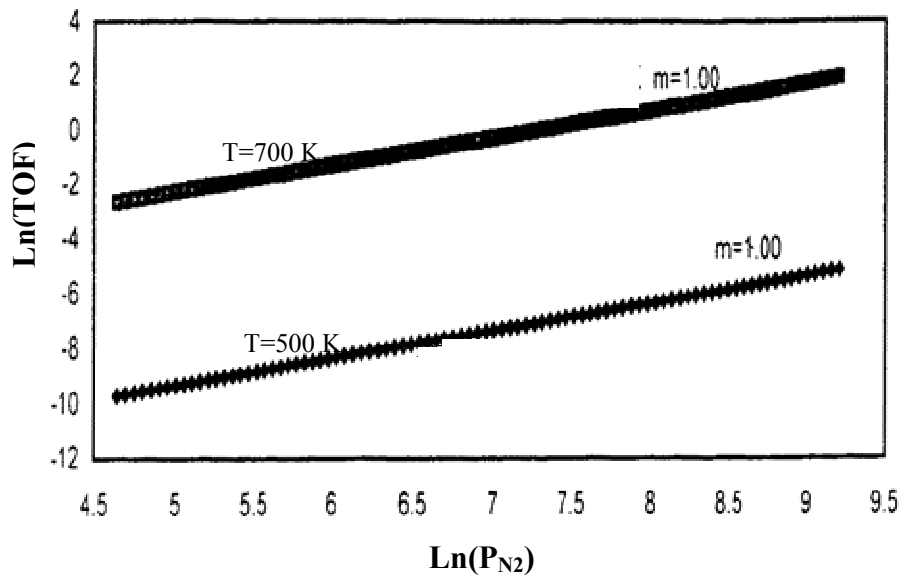
### ۶. نتیجه گیری

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 مورد نظر نشان‌دهنده نقش تخریبی هیدروژن روی میزان  $TOF$  در سنتز  $NH_3$  است. در اینجا لازم به ذکر است که مرتبه واکنش برای سیستم

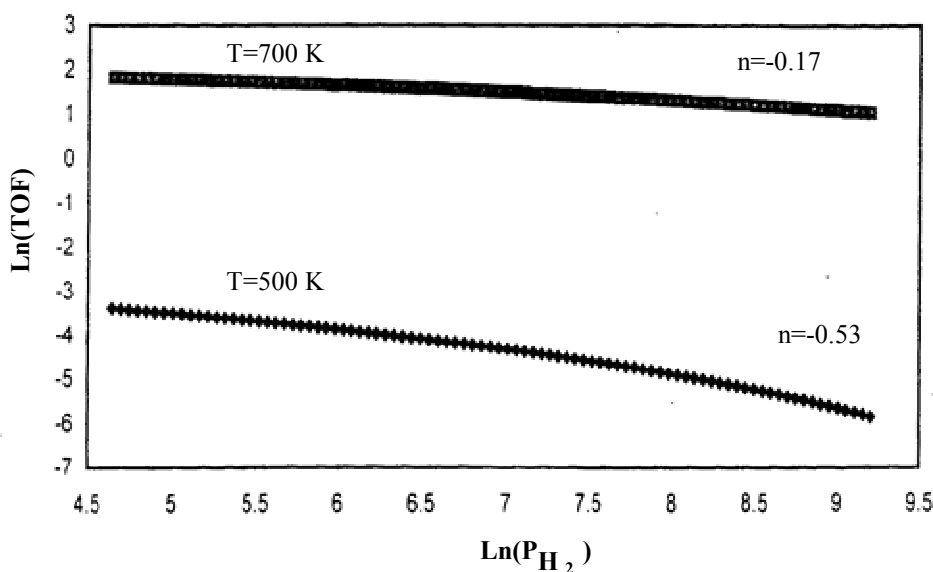


شکل ۳. تغییرات  $TOF$  بر حسب عکس دما برای واکنش سنتز  $NH_3$  بر سطح کاتالیست  $K/Fe(100)$  در فشار  $20\text{ atm}$ .



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.