

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-03-28U

Костробій П.П.*, Токарчук М.В., Алексєєв В.І.*

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЧАСОВОГО ПОКРИТТЯ
АДСОРБОВАНИМИ АТОМАМИ В КАТАЛІТИЧНИХ
ПРОЦЕСАХ СИНТЕЗУ АМІАКУ

*Національний університет "Львівська політехніка",
вул. Ст.Бандери 12, Львів

Математичне моделювання часового покриття адсорбованими атомами в каталітичних процесах синтезу аміаку

Костробій П.П., Токарчук М.В., Алексєєв В.І.

Анотація. Проведено огляд робіт по хімічній кінетиці каталізу аміаку на металічних поверхнях. Запропоновано рівняння для опису кінетики на поверхні каталізатора та наведено результати чисельного моделювання при використанні спрощеної моделі, в якій нехтуємо дифузійними процесами та приймаємо коефіцієнти реакцій сталими. Температура береться рівною $T = 427^\circ\text{C}$. Вказані розрахунки проводились з припущенням, що поверхня вже є готовою до проходження реакції – вхідні компоненти реакції (H_2 та N_2) вже адсорбувались на каталізаторі. Продукт реакції – NH_3 на поверхні каталізатора. Результати вказують на те, що запропонована модель досить яскраво описує якісний хід реакції. Зокрема показано, що в ході реакції у послідовності утворення радикалів спочатку домінує NH , потім NH_2 , після чого кількості обох спадають до нуля і утворюється NH_3 . Також зроблено спробу дослідити залежність якісного ходу реакції від співвідношення енергії активації та температури $\frac{E_i}{T}$.

Time evolution modelling of the surface cover for catalytic synthesis of ammonia

P.P.Kostrobii, M.V.Tokarchuk, V.I.Alekseyev

Abstract. Topical review of some papers on chemical kinetic catalysis of ammonia on metal surfaces is presented. Differential equations system for modelling the process is offered and results of reduced system with diffusion neglected solution and constant reaction coefficients are presented. Temperature was taken equal $T = 427^\circ\text{C}$. Calculations were made considering catalyst surface ready for the reaction – incoming components (H_2 and N_2) are already adsorbed. Reaction product – NH_3 at catalyst surface. Results shows good the qualitative reaction mechanism. It is obtained that first NH dominate, then NH_2 and at last both drops to zero and NH_3 forms. Also we attempted to investigate dependence of reaction results on $\frac{E_i}{T}$.

1. Вступ

Синтез аміаку з азотно - водневої суміші N_2 , H_2 на залізному каталізаторі є важливим промисловим каталітичним процесом. Особливості механізму реакцій і кінетики синтезу аміаку на каталізаторі *BASF-S6-10* (Fe_3O_4 , K_2O , Al_2O_3 , CaO), роль CaO , K , адсорбції водню, азоту, взаємодії з NH_3 досліджувались у роботі [1]. Поряд з цим інтенсивно ведуться пошуки нових каталізаторів, які б могли працювати при значно нижчих тисках та температурах ніж залізни каталізатори. Зокрема, в [2, 3] досліджувались рутенієві каталізатори, які можуть замінити залізни. У зв'язку з цим актуальними є дослідження процесів адсорбції N , декомпозиції NH_3 на поверхні $Ru(0001)$ із зміною температури [4]. Процеси дисоціації N_2 і адсорбції N_2 , N на $Ru(0001)$ з врахуванням "адсорбат - адсорбат" взаємодії досліджувались методом функціоналу густини [5].

Однією з центральних проблем у каталізі аміаку на залізних *BASF-S6-10* (Fe_3O_4 , K_2O , Al_2O_3 , CaO) [1], рутенієвих [2]– [7] каталізаторах є в'яснення ролі промоторів: K , Na , Cs , Ba . Очевидно, промотори суттєво впливають на процеси дисоціації, адсорбції, хімічних реакцій на поверхні та десорбцію продуктів реакцій. Цей вплив найбільше виражається на зміні енергій активації відповідних процесів на поверхні. У випадку синтезу аміаку промотори впливають на дисоціацію N_2 , H_2 , адсорбцію атомів H , N та утворення радикалів NH , NH_2 на поверхні каталізатора, а отже впливають на часове покриття адсорбованими атомами, радикалами поверхні каталізаторів і від чого залежить швидкість протікання процесів утворення NH_3 .

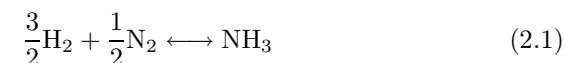
В роботі [6] активність синтезу NH_3 вивчалась на нанотрубчатих вуглецевих каталізаторах з рутенієм як базовим хімічним елементом та з промоторами Li , Na , K . Показано, що синтез NH_3 проходить активніше, коли базовим елементом є рутеній у порівнянні з залізом при наявності калію як промотора. Авторами роботи [7] досліджувалася каталітичний синтез аміаку на рутенії з вмістом лужних металів, осаджених на цеолітах X та Y . Був виявлений активний каталіз при атмосферному тиску в області температур від $573^\circ K$ до $723^\circ K$. Крім того, дослідження показали, що активність строго залежить від іонів цеоліту X : $Cs < Na < K$.

Ми дослідили як початкові покриття каталізатора (параметри для каталізатора $Cs - Ru/MgO$ [8]) відповідними атомами та радикалами впливають на кінетику утворення NH_3 на часовому інтервалі зміни відповідних констант реакцій та при різних співвідно-

шеннях енергій активацій утворення радикалу NH до температури. У другому розділі представлені феноменологічні рівняння хімічної кінетики каталітичного синтезу в загальній формі. У третьому розділі представлені рівняння хімічної кінетики синтезу на поверхні, які розв'язуються чисельно при заданих початкових покриттях поверхні каталізатора.

2. Рівняння хімічної кінетики каталітичного синтезу аміаку

Для опису хімічних реакцій синтезу аміаку в азотно-водневих системах "газ-конденсат-каталізатор" в феноменологічному підході застосовується система кінетичних рівнянь [9]– [11], яка враховує процеси дифузії, адсорбції, десорбції та хімічні реакції. Нехай S – площа каталітичної поверхні, V_r – об'єм газової фази, N_i – повні числа молекул водню, азоту й аміаку у газовій фазі. Будемо вважати, що в об'ємі V_r молекулярний азот, водень та аміак не дисоціюють, але може відбуватись реакція за схемою



з константами швидкостей прямої та зворотної реакцій K^+ , K^- , нормованими на об'єм газової фази.

Адсорбцію молекул на поверхні та їх десорбцію в газову фазу будемо описувати за допомогою констант швидкості $\alpha_i p_i$ та K_{d_i} , віднесених до одиниці площі поверхні; індекс $i = 1, 2, 3$ означає відповідно водень, азот і аміак; p_i – парціальний тиск кожної компоненти. Тоді рівняння матеріального балансу виглядатиме так:

$$\frac{d}{dt}N_i = -S(\alpha_i p_i \varphi - K_{d_i} X_i + g_i) + \nabla Q_i, \quad (2.2)$$

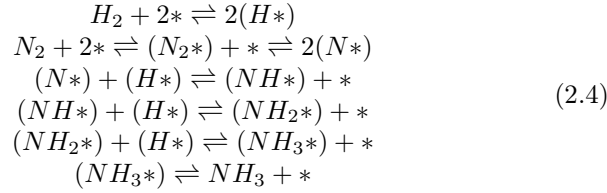
де φ – частка вільних адсорбційних позицій, X_i (X_1, X_2, X_3) – частка заповнення адсорбційних позицій молекулами H_2 , N_2, NH_3 .

$$g_1 = \frac{3}{2}g, \quad g_2 = \frac{1}{2}g, \quad g_3 = -g, \quad g = \frac{V_r}{S}(m p_1^{3/2} p_2^{1/2} - m' p_3),$$

де $\nabla Q_i = \frac{\partial Q_i}{\partial z}$ означає похідну дифузійних потоків H_2 , N_2, NH_3 у газовій фазі по нормалі до поверхні каталізатора:

$$Q_j = \varphi D_{X_j} \frac{\partial \omega_{X_j}}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (2.3)$$

де D_{X_j} – коефіцієнти дифузії, ω_{X_j} – відносні концентрації, z – координата по нормалі до поверхні ($z = 0$) в бік газової фази. В адсорбційному стані на поверхні проходять реакції дисоціації - рекомбінації:



з константами прямих K_j і зворотніх K'_j реакцій ($j = 1, \dots, 5$), де $*$ – вільні активні місця на поверхні катализатора.

У зв'язку з цим зміна часток заповнення поверхні молекулами H_2 , N_2 , NH_3 може описуватися рівняннями поверхневого балансу молекул:

$$n \frac{d}{dt} X_j = \alpha_j p_j \varphi - K_{d_j} X_j - (K_j X_j \varphi - K'_j Y_j^2) - \nabla Q_j, \quad j = 1, 2. \quad (2.5)$$

$$n \frac{d}{dt} X_3 = \alpha_3 p_3 \varphi - K_{d_3} X_3 - (K_3 X_3 \varphi - K'_3 Y_1 Y_3) - \nabla Q_3, \quad (2.6)$$

де n – поверхнева концентрація адсорбційних позицій; Y_i (Y_1, Y_2, Y_3, Y_4) – відповідно частки заповнення поверхні адсорбованими атомами H_{ad} , N_{ad} і радикалами $NH_{2,ad}$, NH_{ad} . Відповідні рівняння поверхневого балансу для цих частинок матимуть вигляд:

$$\begin{aligned} n \frac{d}{dt} Y_1 &= 2(K_1^+ X_1 \varphi - K_1^- Y_1^2) + K_3^+ X_3 \varphi - K_3^- Y_1 Y_3 + \\ &+ K_4^+ Y_3 \varphi - K_4^- Y_1 Y_4 + K_5^+ Y_4 \varphi - K_5^- Y_1 Y_2 - \nabla(x, y) q_1, \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$n \frac{d}{dt} Y_2 = 2(K_2^+ X_2 \varphi - K_2^- Y_2^2) + K_5^+ Y_4 \varphi - K_5^- Y_1 Y_2 - \nabla(x, y) q_2, \quad (2.8)$$

$$n \frac{d}{dt} Y_3 = K_3^+ X_3 \varphi - K_3^- Y_1 Y_3 - (K_4^+ Y_3 \varphi - K_4^- Y_1 Y_4) - \nabla(x, y) q_3, \quad (2.9)$$

$$n \frac{d}{dt} Y_4 = K_4^+ Y_3 \varphi - K_4^- Y_1 Y_4 - (K_5^+ Y_4 \varphi - K_5^- Y_1 Y_2) - \nabla(x, y) q_4, \quad (2.10)$$

де q_i , $i = 1 \div 4$ – дифузійні потоки метастабільних продуктів реакцій Y_i в об'єм конденсованої фази:

$$q_j = c(D_{Y_j}(x, y) \frac{\partial \omega_{Y_j}(x, y)}{\partial x} + D_{Y_j}(x, y) \frac{\partial \omega_{Y_j}(x, y)}{\partial y}) \quad (2.11)$$

де c – об'ємна концентрація позицій, доступних для атомів та радикалів Y_i , $D_{Y_j}(x, y)$ – коефіцієнти дифузії Y_i на поверхні катализатора. $\nabla(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}$.

Для опису каталітичних процесів аміаку на промислових залізних катализаторах в інтервалі температур від 26 до 101 КПа до рівнянь хімічної кінетики (2.2), (2.5), (2.6), (2.7)–(2.10) необхідно додати рівняння Темкіна - Пижева [12], або його узагальнення [9, 13] для швидкості реакції:

$$r = \frac{K^\pm p_2^{1-m} (1 - p_3^2 / K p_2 p_1^3)}{(l/p_1 + p_3^2 / K p_2 p_1^3)^m (l/p_{H_2} + 1)^{1-m}}, \quad (A)$$

де $K = \frac{K^+}{K^-}$, m – постійна $0 < m < 1$ і для залізних катализаторів $m = 0.5$; l – постійна, що визначається із експерименту. Рівняння (A) застосовне також при синтезі аміаку на нікелі ($m = 0.32$) та кобальті ($m = 0.22$). Це рівняння дає зв'язок парціальних тисків компонент із швидкістю проходження реакції синтезу.

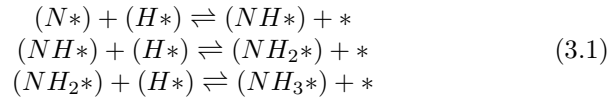
Система рівнянь (2.7)–(2.11) відрізняється від системи рівнянь хімічної кінетики робіт [9–11] врахуванням коефіцієнтів дифузії $D_{Y_j}(x, y)$ для адсорбованих частинок, які можуть реально є ізотропними у напрямках x, y . Проте, дана система рівнянь не враховує взаємодифузійні процеси для адсорбованих частинок (H_{ad} , N_{ad} і радикалами $NH_{2,ad}$, NH_{ad}), які можуть суттєво на адсорбційні, десорбційні та реакційні процеси. Їх можна врахувати доданками:

$$\sum_i (D_{Y_j Y_i}(x, y) \frac{\partial \omega_{Y_i}(x, y)}{\partial x} + D_{Y_j Y_i}(x, y) \frac{\partial \omega_{Y_i}(x, y)}{\partial y}).$$

Повна система рівнянь хімічної кінетики (2.5)–(2.11) представляє значний інтерес з точки зору чисельного моделювання процесів каталізу. Її особливістю є те, що константи різних процесів адсорбції, десорбції, реакцій можуть відрізнятися між собою на декілька порядків за величиною, зокрема на 10^5 , за чим систему рівнянь (2.5)–(2.11) можна класифікувати, як жорстку систему нелінійних диференціальних рівнянь з точки зору чисельного моделювання. У таких випадках чисельне моделювання доцільно проводити певними етапами, виділивши характерні процеси. У наступному розділі ми розглянемо перший етап, виділивши на чисельне моделювання тільки поверхневі процеси.

3. Розрахунок поверхневого покриття каталізатора адсорбованими речовинами

Для опису хімічної кінетики синтезу лише поверхневих і без дифузійних процесів система рівнянь (2.5)–(2.10) сильно спрощується. При цьому схема ходу реакції із записаною для неї системою має один суттєвий недолік: не враховується надходження нових порцій водню та азоту і не передбачено відбору аміаку. Дану модель можна спростити, розглянувши лише поверхневі частки покриття каталізатора. Схема реакції може бути перетворена до такого вигляду:



Як бачимо тут збережено практично всі складові необхідні для проходження реакції, хоча й нема врахування адсорбційно-десорбційних процесів. Враховуючи, що

$$\theta_* = 1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 - \theta_4 - \theta_p,$$

можемо записати систему рівнянь кінетики для покриття відповідними атомами поверхні каталізатора:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_1}{dt} &= -\theta_1(k_A^+\theta_2 + k_B^+\theta_3 + k_C^+\theta_4) + \\ &+ (k_A^-\theta_3 + k_B^-\theta_4 + k_C^-\theta_p)(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 - \theta_4 - \theta_p) \\ \frac{d\theta_2}{dt} &= -k_A^+\theta_1\theta_2 + k_A^-\theta_3(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 - \theta_4 - \theta_p) \\ \frac{d\theta_3}{dt} &= \theta_1(k_A^+\theta_2 - k_B^+\theta_3) + (-k_A^-\theta_3 + k_B^-\theta_4)(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 - \theta_4 - \theta_p) \\ \frac{d\theta_4}{dt} &= \theta_1(k_B^+\theta_3 - k_C^+\theta_4) + (-k_B^-\theta_4 + k_C^-\theta_p)(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 - \theta_4 - \theta_p) \\ \frac{d\theta_p}{dt} &= k_C^+\theta_1\theta_4 - k_C^-\theta_p(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 - \theta_4 - \theta_p) \end{aligned} \quad (3.2)$$

де індекси: 1 – частинки водню, 2 – азоту, 3 – NH , 4 – NH_2 , p – продукту (NH_3), θ_i , $i \in \{1, 2, 3, 4, p, *\}$, – поверхневі частки відповідних речовин чи активних порожніх місць; Q_j , $j \in \{1, 2, p\}$, – приповерхневі частки відповідних речовин.

Чисельні розв'язки такої системи рівнянь проводились при заданих величинах початкового покриття каталізатора Cs-Ru/MgO [8]

відповідними атомами та радикалами. Досліджувався вплив початкового покриття каталізатора на кінетику утворення NH_3 на часовому інтервалі зміни відповідних констант реакцій та при різних співвідношеннях енергій активації утворення радикалу NH до температури. Для даної системи рівнянь константи реакцій обчислювались за формулою $k_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}}$, де A_i – предекспоненціальний множник (враховує тиск), E_i – енергія активації відповідної реакції, T – температура, R – універсальна газова стала. Значення параметрів A_i , E_i при $T = 427^\circ\text{C}$ взяті із роботи [8] і приведені у таблиці:

Реакція	$A((\text{кПа} \times \text{с})^{-1} \text{ або } (\text{с}^{-1}))$		$E(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}})$	
	\rightarrow	\leftarrow	\rightarrow	\leftarrow
2.4.1	$5.5 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^{13}$	0.0	89.4
2.4.2	$5.6 \cdot 10^1$	$2.0 \cdot 10^{10}$	33.0	137.0
2.4.3	$6.0 \cdot 10^{13}$	$2.8 \cdot 10^{14}$	86.5	41.2
2.4.4	$4.7 \cdot 10^{13}$	$1.8 \cdot 10^{13}$	60.4	8.6
2.4.5	$3.3 \cdot 10^{13}$	$9.3 \cdot 10^{12}$	17.2	64.6
2.4.6	$5.9 \cdot 10^{13}$	$2.1 \cdot 10^6$	83.7	0.0

Результати чисельного моделювання синтезу аміаку на поверхні металу на основі системи рівнянь хімічної кінетики (3.2) представлені на рисунках 1 – 5.

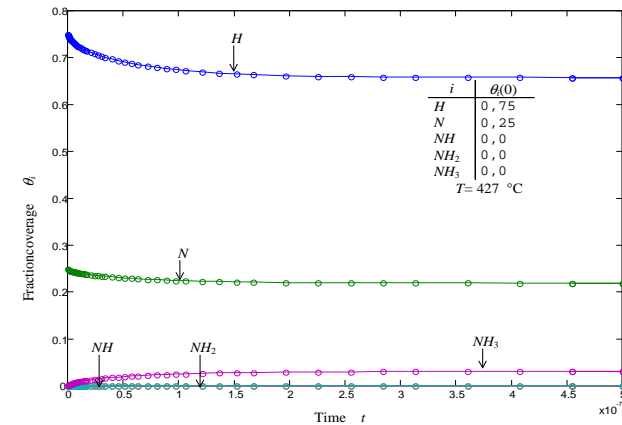


Рис. 1. Часова еволюція покриття поверхні та утворення NH_3 ($T = 427^\circ\text{C}$, $\theta_1 = 0.75$, $\theta_2 = 0.25$)

Використані константи реакцій подані у наступних таблицях:

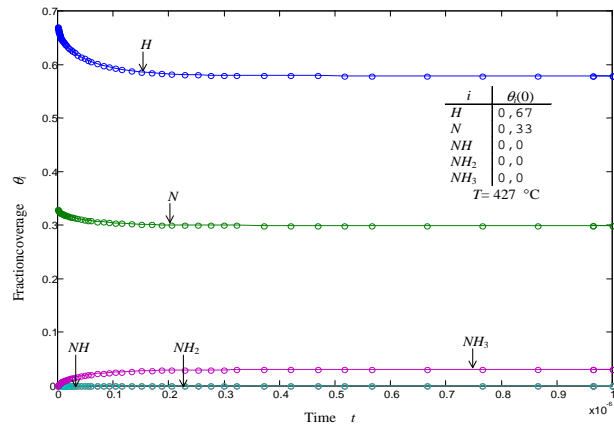


Рис. 2. Часова еволюція покриття поверхні та утворення NH_3 ($T = 427^\circ\text{C}$, $\theta_1 = 0.67$, $\theta_2 = 0.33$)

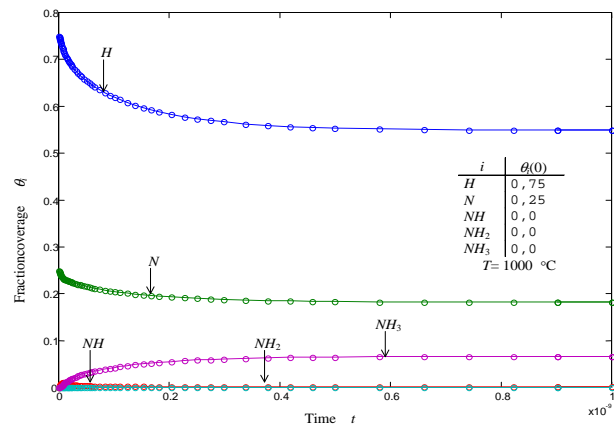


Рис. 3. Часова еволюція покриття поверхні та утворення NH_3 ($T = 1000^\circ\text{C}$, $\theta_1 = 0.75$, $\theta_2 = 0.25$)

Реакція	$A(\text{с}^{-1})$		$E(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}})$	
	\rightarrow	\leftarrow	\rightarrow	\leftarrow
(до рисунків 1-3): 3.1.1	$6.0 \cdot 10^{13}$	$2.8 \cdot 10^{14}$	86.50	41.20
3.1.2	$4.7 \cdot 10^{13}$	$1.8 \cdot 10^{13}$	60.40	08.60
3.1.3	$3.3 \cdot 10^{13}$	$9.3 \cdot 10^{12}$	17.20	64.60

Реакція	$A(\text{с}^{-1})$		$E(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}})$	
	\rightarrow	\leftarrow	\rightarrow	\leftarrow
(до рисунка 4): 3.1.1	$6.0 \cdot 10^{13}$	$2.8 \cdot 10^{14}$	8.650	41.20
3.1.2	$4.7 \cdot 10^{13}$	$1.8 \cdot 10^{13}$	6.040	0.860
3.1.3	$3.3 \cdot 10^{13}$	$9.3 \cdot 10^{12}$	17.20	6.460

Реакція	$A(\text{с}^{-1})$		$E(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}})$	
	\rightarrow	\leftarrow	\rightarrow	\leftarrow
(до рисунка 5): 3.1.1	$6.0 \cdot 10^{13}$	$2.8 \cdot 10^{14}$	0.865	41.20
3.1.2	$4.7 \cdot 10^{13}$	$1.8 \cdot 10^{13}$	0.604	0.086
3.1.3	$3.3 \cdot 10^{13}$	$9.3 \cdot 10^{12}$	17.20	0.646

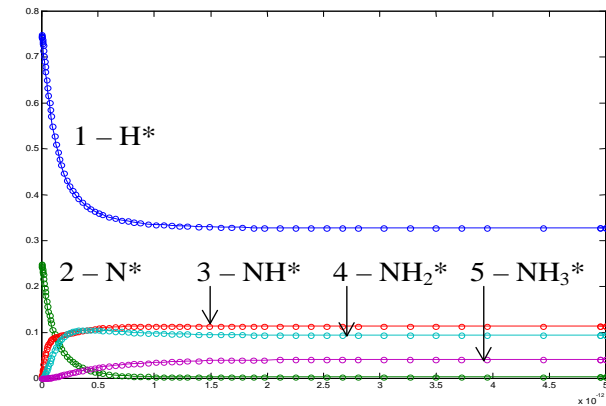


Рис. 4. Часова еволюція покриття поверхні та утворення NH_3 . Константи реакцій для радикалів NH та NH_2 зменшені на порядок.

Із рисунка 1 при початкових умовах $\theta_1 = 0.75$, $\theta_2 = 0.25$, $\theta_3 = 0$, $\theta_4 = 0$, $\theta_p = 0$, $T = 427^\circ\text{C}$ видно, що радикали NH , NH_2 швидко утворюються і далі поступово реагуючи з H , утворюють кінцевий продукт NH_3 . Подібна зміна функцій θ_1 , θ_2 , θ_3 , θ_4 , θ_p спостерігається на рисунку 2 (змінені початкові умови $\theta_1 = 0.67$, $\theta_2 = 0.33$, $T = 1000^\circ\text{C}$). Слід відзначити, що відхилення від оптимальної концентрації водню та азоту (3:1) дає збільшення часу проходження реакції на порядок. Час проходження реакції є порядку $5 \cdot 10^{-7}\text{с}$ (рисунок

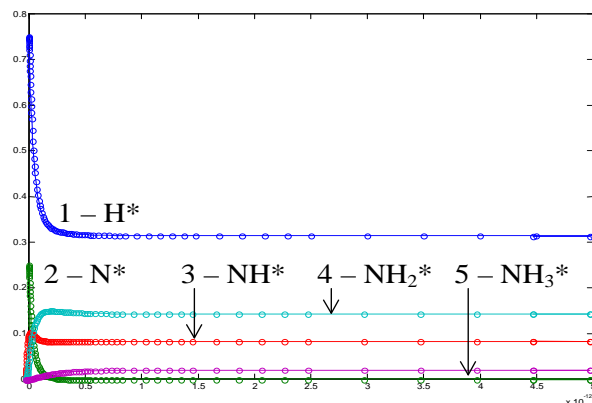


Рис. 5. Часова еволюція покриття поверхні та утворення NH_3 . Константи реакцій для радикалів NH та NH_2 зменшено на два порядки.

1), 10^{-6} с (рисунок 2) та 10^{-9} с (рисунок 3).

Очевидно, вплив промоторів на каталітичний синтез NH_3 у рівняннях хімічної кінетики виражається через константи адсорбції, хімічних реакцій, десорбції та коефіцієнти дифузії. Однак в такому представленні констант реакцій, адсорбції, десорбції через енергії активації відповідних процесів, ми практично не можемо нічого сказати про взаємодію промоторів із молекулами H_2 , N_2 , NH_3 біля поверхні, адсорбованими атомами N^* , H^* та радикалами NH^* , NH_2^* . При математичному моделюванні вплив промоторів можна трактувати як зменшення енергії активації відповідного процесу (адсорбції, десорбції та хімічних реакцій утворення NH , NH_2 , NH_3) до температури (при фіксованих значеннях температури). На Рис. 3-5 представлена часова еволюція покриття поверхні та утворення NH , NH_2 , NH_3 при різних співвідношеннях $\frac{E_i}{RT}$. Так на Рис. 3 подано результат при підвищенні температури, а на Рис. 4 та 5 – зменшені енергії активації для утворення радикалів. (Початкові умови $\theta_1 = 0.75$, $\theta_2 = 0.25$, $\theta_3 = 0$, $\theta_4 = 0$, $\theta_p = 0$, $T = 427^\circ C$, час проходження реакції є порядку до $5 \cdot 10^{-12}$ с)

Важливо теж відзначити, що на всіх рисунках 1 – 5 спостерігається спочатку активне утворення радикалу NH , кількість якого далі повільно зменшується внаслідок переходу в інший радикал.

В загальному аналізі результатів чисельного моделювання хімічної кінетики синтезу аміаку виявляє такі риси:

1. Характер зміни концентрації адсорбованих частинок говорить про те, що реакція відбувається саме у напрямі утворення аміаку. На це вказує значне зменшення кількості водню, зменшення кількості азоту, переважання утворення радикалу NH над радикалом NH_2 на початковій стадії реакції та поступове переміщення цієї переваги до NH_2 ближче до завершення реакції.
2. Час проходження реакції – близько $5 \cdot 10^{-7}$ с у звичайному режимі та зменшується до $5 \cdot 10^{-12}$ с при зменшенні значення співвідношення $\frac{E_i}{RT}$. На це вказує перехід у стаціонарний режим (відсутність подальших змін).
3. Оптимальне співвідношення компонент у вхідній суміші (водню та азоту) – 3:1. На це вказує кількість утвореного аміаку та час проходження реакції.

Отримані результати дозволяють стверджувати, що запропоновані та спрощення відповідної моделі на першому етапі чисельного моделювання дають задовільні результати, придатні для побудови якісної картини поверхневих процесів в ході каталітичного синтезу речовин. Дані результати будуть використані при чисельному моделюванні системи рівнянь хімічної кінетики (2.5)-(2.11) на наступному етапі, коли будуть враховуватись дифузійні процеси на поверхні каталізатора.

Література

1. Ertl G. Primary steps in catalytic synthesis of ammonia // J. Vac. Sci. Technol. A, 1983, vol. 1(2), p. 1247-1252.
2. Aika K.-I., and Tamaru K. Ammonia Catalysis and Manufacture. Springer, Berlin, 1995.
3. Tennison S.R. Catalytic Ammonia Synthesis. Plenum., New York, 1991.
4. Dietrich H., Jacobi K. and Ertl G. Coverage, lateral order, and vibrations of atomic nitrogen on Ru (0001) // J. Chem. Phys., 1996, vol. 105, No 19, p. 8944-8950.
5. Mortensen J.J., hammer B., Norskov J.K. A theoretical study of adsorbate-adsorbate interactions on Ru (0001). // Surf.Sci., 1998, vol.414, p.315-329.
6. Chen Hong-Bo., Lin Jing-Dong, Cai Yun, Wang Xin-Ying, Yi Jun, Wang Jin, Wei Guang, Lin Yin-Zhang, Liao Dai-Wei. Novel multi-walled nanotubes - supported and alkali-promoted Ru catalysts for

- ammonia synthesis under atmospheric pressure. // Appl.Surf.Sci., 2001, vol. 180, p. 328-335.
7. Cisneros M.D., Lunsford J.H. // J.Catal., 1993, vol.141, p. 191.
 8. Hinrichsen O. Kinetic simulation of ammonia synthesis catalyzed by ruthenium // Catalysis today 53 (1999) 177-188
 9. Кучаев В.Л., Шапатина Е.Н., Аветисов А.К. О выводе кинетического уравнения синтеза аммиака вдали от равновесия. // Кин. и катализ, 1995, Т. 36, N 5, С.726-730.
 10. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.,: Наука, 1986, 303 с.
 11. Токарчук М.В., Ігнатюк В.В., Гуменюк Й.А., Кобрин О.Є. Кінетика хімічних реакцій в азотно-водневих сумішах у процесі каталізу. Деякі аспекти статистичного опису. Львів, 1999. (Препринт ІСМР -99-24U), 39с.
 12. Темкин М.И., Пыжев В.М. // Журн.физ.химии, 1939, Т.13, N 17, С.851-858.
 13. Temkin M. // Adv.Catal., 1979, V.28, P.173.
-

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Петро Петрович Костробій
Михайло Васильович Токарчук
Владислав Ігорович Алексєєв

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЧАСОВОГО ПОКРИТТЯ
АДСОРБОВАНИМИ АТОМАМИ В КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСАХ СИНТЕЗУ
АМІАКУ

Роботу отримано 25 грудня 2003 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені