

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЧАСОВОГО ПОКРИТТЯ АДСОРБОВАНИМИ АТОМАМИ В КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСАХ СИНТЕЗУ АМІЯКУ

П. П. Костробій¹, М. В. Токарчук², В. І. Алексеєв¹

¹Національний університет "Львівська політехніка"

вул. С.Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

²Інститут фізики конденсованих систем НАН України

вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна

(Отримано 8 вересня 2004 р.)

Узагальнено рівняння для опису кінетики хемічних реакцій синтезу аміаку на поверхні каталізатора та наведено результати чисельного моделювання при використанні спрощеної моделі, у якій нехтуємо дифузійними процесами та приймаємо коефіцієнти реакцій сталими. Температуру беремо рівною $T = 427^\circ\text{C}$. Указані розрахунки проведено з припущенням, що поверхня вже є готовою до проходження реакції — вхідні компоненти реакції (H_2 та N_2) вже адсорбувалися на каталізаторі. Продукт реакції — NH_3 на поверхні каталізатора. Результати вказують на те, що запропонована модель адекватно 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 E_i/T .

Ключові слова: каталітичний синтез аміаку, кінетика хемічних реакцій, константи реакцій, дифузія, адсорбція.

PACS number(s): 68.10.Jy, 82.65.Jv

I. 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 досліджено у праці [1]. Водночас інтенсивно ведуться пошуки нових каталізаторів, які б могли працювати при значно нижчих тисках та температурах ніж залізні каталізатори. Зокрема в [2, 3] вивчено рутенієві каталізатори, які можуть замінити залізні. У зв'язку з цим актуальними є дослідження процесів адсорбції N , декомпозиції NH_3 на поверхні $\text{Ru}(0001)$ із зміною температури [4]. Процеси дисоціації N_2 й адсорбції N_2 , N на $\text{Ru}(0001)$ з урахуванням "адсорбат-адсорбат" взаємодії вивчали методом функціонала 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 виявлення ролі промоторів: K , Na , Cs , Ba . Очевидно, вони суттєво впливають на процеси дисоціації, адсорбції, хемічних реакцій на поверхні та на десорбцію продуктів реакцій. Цей вплив найбільше виражається на зміні енергії активації відповідних процесів на поверхні. У синтезі 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 та радикалами поверхні каталізаторів, від чого й залежить швидкість утворення NH_3 .

У роботі [6] активність синтезу NH_3 вивчали на на-

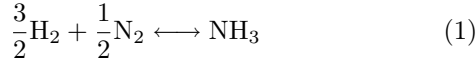
нотрубчатих вуглецевих каталізаторах з рутенієм як базовим хемічним елементом та з промоторами Li , Na , K . Показано, що синтез NH_3 проходить активніше, коли базовим елементом є рутеній порівняно із залізом при наявності калію як промотора. Автори праці [7] вивчали каталітичний синтез аміаку на рутенії з умістом лужних металів, осаджених на цеолітах X та Y . Був виявлений активний каталіз при атмосферному тиску в ділянці температур від 573°K до 723°K . Крім того, дослідження показали, що активність строго залежить від йонів цеоліту X : $\text{Cs} < \text{Na} < \text{K}$.

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 співвідношеннях енергій активації утворення радикала NH до температури. У другому розділі подано феноменологічні рівняння хемічної кінетики каталітичного синтезу в узагальненій формі. У третьому — подано рівняння хемічної кінетики синтезу на поверхні, які розв'язуються чисельно при заданих початкових покриттях поверхні каталізатора.

II. РІВНЯННЯ ХЕМІЧНОЇ КІНЕТИКИ КАТАЛІТИЧНОГО СИНТЕЗУ АМІЯКУ

Для опису хемічних реакцій синтезу аміаку в азотно-водневих системах "газ-конденсат-каталізатор" у феноменологічному підході застосовано систему кінетичних рівнянь [9–11], яка враховує процеси дифузії, адсорбції, десорбції та хемічні реакції. Нехай

S — площа каталітичної поверхні, V_g — об'єм газової фази, N_i — повні числа молекул водню, азоту й ам'яку в газовій фазі. Будемо вважати, що в об'ємі V_g молекулярний азот, водень та ам'як 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 опишемо 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 й ам'як; p_i — парціальний тиск кожної компоненти. Тоді рівняння балансу компонент виглядатиме так:

$$\frac{d}{dt}N_i = -S(\alpha_i p_i \varphi - K_{d_i} X_i + g_i) + \nabla Q_i, \quad (2)$$

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 ;

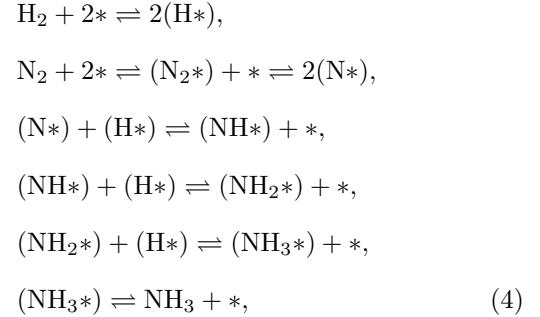
$$\begin{aligned} g_1 &= \frac{3}{2}g, \\ g_2 &= \frac{1}{2}g, \quad g_3 = -g, \\ g &= \frac{V_g}{S} \left(m p_1^{3/2} p_2^{1/2} - m' p_3 \right), \end{aligned}$$

$\nabla Q_i = \frac{\partial Q_i}{\partial z}$ — похідна дифузійних потоків компонент H_2 , N_2 , NH_3 у газовій фазі по нормалі до поверхні каталізатора,

$$Q_j = \varphi D_{X_j} \frac{\partial \omega_{X_j}}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad (3)$$

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 зворотних K'_j реакцій ($j = 1, \dots, 5$), де $*$ — вільні активні місця на поверхні каталізатора.

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

$$\begin{aligned} n \frac{d}{dt} X_j &= \alpha_j p_j \varphi - K_{d_j} X_j \\ &\quad - (K_j X_j \varphi - K'_j Y_j^2) - \nabla Q_j, \quad j = 1, 2; \quad (5) \\ n \frac{d}{dt} X_3 &= \alpha_3 p_3 \varphi - K_{d_3} X_3 \\ &\quad - (K_3 X_3 \varphi - K'_3 Y_1 Y_3) - \nabla Q_3, \quad (6) \end{aligned}$$

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 $\text{NH}_{2,ad}$, NH_{ad} .

Відповідні рівняння поверхневого балансу для цих частинок матимуть вигляд:

$$n \frac{d}{dt} Y_1 = 2(K_1^+ X_1 \varphi - K_1^- Y_1^2) + K_3^+ X_3 \varphi - K_3^- Y_1 Y_3 + K_4^+ Y_3 \varphi - K_4^- Y_1 Y_4 + K_5^+ Y_4 \varphi - K_5^- Y_1 Y_2 - \nabla_{(x,y)} q_1, \quad (7)$$

$$n \frac{d}{dt} Y_2 = 2(K_2^+ X_2 \varphi - K_2^- Y_2^2) + K_5^+ Y_4 \varphi - K_5^- Y_1 Y_2 - \nabla_{(x,y)} q_2, \quad (8)$$

$$n \frac{d}{dt} Y_3 = K_3^+ X_3 \varphi - K_3^- Y_1 Y_3 - (K_4^+ Y_3 \varphi - K_4^- Y_1 Y_4) - \nabla_{(x,y)} q_3, \quad (9)$$

$$n \frac{d}{dt} Y_4 = K_4^+ Y_3 \varphi - K_4^- Y_1 Y_4 - (K_5^+ Y_4 \varphi - K_5^- Y_1 Y_2) - \nabla_{(x,y)} q_4, \quad (10)$$

де q_i — дифузійні потоки метастабільних продуктів реакцій Y_i в об'ємі конденсованої фази:

$$q_i = c \left(D_{Y_i}(x, y) \frac{\partial \omega_{Y_i}(x, y)}{\partial x} + D_{Y_i}(x, y) \frac{\partial \omega_{Y_i}(x, y)}{\partial y} \right), \quad (11)$$

де c — об'ємна концентрація позицій, доступних для атомів та радикалів Y_i , $D_{Y_i}(x, y)$ — коефіцієнти дифузії Y_i на поверхні каталізатора, $\nabla_{(x,y)} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}$, $i = 1 \div 4$.

Для опису каталітичних процесів синтезу аміаку на промислових залізних каталізаторах в інтервалі температур від 26 до 101 КПа до рівнянь хемічної кінетики (2), (5), (6), (7)–(10) потрібно додати рівняння Темкіна–Пижева [12] або його узагальнення [9, 13] для швидкості реакції:

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

де $K = \frac{K^+}{K^-}$, m — стала ($0 < m < 1$), яка для залізних каталізаторів $m = 0.5$; l — стала, що визначається з експерименту. Рівняння застосовне також при синтезі аміаку на нікелі ($m = 0.32$) та кобальті ($m = 0.22$). Воно дає зв'язок парціальних тисків компонент зі швидкістю проходження реакції синтезу.

Система рівнянь (7)–(11) відрізняється від системи рівнянь хемічної кінетики праць [9–11] урахуванням коефіцієнтів дифузії $D_{Y_j}(x, y)$ для адсорбованих частинок, які реально є ізотропними в напрямках x, y . Проте ця система рівнянь не враховує взаємодифузійних процесів для адсорбованих частинок (N_{ad} , N_{ad} і радикалами $NH_{2,ad}$, NH_{ad}), які можуть суттєво впливати на адсорбційні, десорбційні та реакційні процеси. Їх можна врахувати доданками:

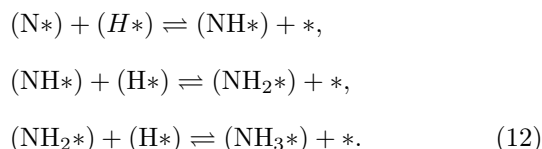
$$\sum_l \left(D_{Y_j Y_i}(x, y) \frac{\partial \omega_{Y_i}(x, y)}{\partial x} + D_{Y_j Y_i}(x, y) \frac{\partial \omega_{Y_i}(x, y)}{\partial y} \right).$$

Повна система рівнянь хемічної кінетики (5)–(11) становить значний інтерес з погляду 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 системі рівнянь (5)–(11) можна класифікувати як жорстку систему нелінійних диференціальних рівнянь з погляду чисельного моделювання. У таких випадках чисельне моделювання доцільно проводити певними етапами, відрізнивши характерні процеси. У наступному розділі ми розглянемо перший етап, виділивши на чисельне моделювання тільки поверхневі процеси.

ІІІ. РОЗРАХУНОК ПОВЕРХНЕВОГО ПОКРИТТЯ КАТАЛІЗАТОРА АДСОРБОВАНИМИ РЕЧОВИНАМИ. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Для опису хемічної кінетики синтезу поверхневих без дифузійних процесів система рівнянь (5)–(10) значно спрощується. При цьому не враховуються надходження нових порцій водню та азоту і відбір аміаку. Цю модель можна спростити, розглянувши лише

поверхневі частки покриття каталізатора. Схему реакцій можна перетворити до такого вигляду:



Як бачимо, тут збережено практично всі складові, потрібні для проходження реакцій, хоча й не враховано адсорбційно-десорбційних процесів. Беручи до уваги, що

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

можемо записати систему рівнянь кінетики для покриття відповідними атомами поверхні каталізатора у вигляді

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_1}{dt} &= -\theta_1 \cdot (k_A^+ \theta_2 + k_B^+ \theta_3 + k_C^+ \theta_4) \\ &+ (k_A^- \theta_3 + k_B^- \theta_4 + k_C^- \theta_p) \cdot \theta_*, \\ \frac{d\theta_2}{dt} &= -k_A^+ \theta_1 \theta_2 + k_A^- \theta_3 \theta_*, \\ \frac{d\theta_3}{dt} &= \theta_1 \cdot (k_A^+ \theta_2 - k_B^+ \theta_3) + (-k_A^- \theta_3 + k_B^- \theta_4) \cdot \theta_*, \\ \frac{d\theta_4}{dt} &= \theta_1 \cdot (k_B^+ \theta_3 - k_C^+ \theta_4) + (-k_B^- \theta_4 + k_C^- \theta_p) \cdot \theta_*, \\ \frac{d\theta_p}{dt} &= k_C^+ \theta_1 \theta_4 - k_C^- \theta_p \theta_*, \end{aligned} \quad (13)$$

де позначено індексами: 1 — частинки водню, 2 — азоту, 3 — NH, 4 — NH₂, p — продукту (NH₃), θ_i , $i \in \{1, 2, 3, 4, p\}$, — поверхневі частки відповідних речовин.

Чисельні розв'язки такої системи рівнянь проведено при заданих величинах початкового покриття каталізатора Cs–Ru/MgO [8] відповідними атомами та радикалами. Досліджено вплив початкового покриття каталізатора на кінетику утворення NH₃ на часовому інтервалі зміни відповідних констант реакцій та при різних співвідношеннях енергій активацій утворення радикала NH до температури.

Для цієї системи рівнянь константи реакцій обчислювали за формулою $k_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}}$, де A_i — множник, що враховує тиск, E_i — енергія активації відповідної реакції, T — температура, R — універсальна газова стала. Значення параметрів A_i , E_i при $T = 427^\circ\text{C}$ узято з роботи [8] і наведено в таблиці 1.

Результати чисельного моделювання синтезу аміаку на поверхні металу на основі системи рівнянь хемічної кінетики (13) подано на рисунках 1–5.

Реакція	$A ((\text{kPa} \times \text{s})^{-1} \text{ або } \text{s}^{-1})$	$E (\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
	$\rightarrow \mid \leftarrow$	$\rightarrow \mid \leftarrow$
4.1	$5.5 \cdot 10^5 \mid 2.3 \cdot 10^{13}$	0.0 89.4
4.2	$5.6 \cdot 10^1 \mid 2.0 \cdot 10^{10}$	33.0 137.0
4.3	$6.0 \cdot 10^{13} \mid 2.8 \cdot 10^{14}$	86.5 41.2
4.4	$4.7 \cdot 10^{13} \mid 1.8 \cdot 10^{13}$	60.4 8.6
4.5	$3.3 \cdot 10^{13} \mid 9.3 \cdot 10^{12}$	17.2 64.6
4.6	$5.9 \cdot 10^{13} \mid 2.1 \cdot 10^6$	83.7 0.0

Таблиця 1.

Використані константи реакцій подано в цих таблицях:

(до рисунків 1–3):

Реакція	$A(\text{s}^{-1})$	$E(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
	$\rightarrow \mid \leftarrow$	$\rightarrow \mid \leftarrow$
12.1	$6.0 \cdot 10^{13} \mid 2.8 \cdot 10^{14}$	86.50 41.20
12.2	$4.7 \cdot 10^{13} \mid 1.8 \cdot 10^{13}$	60.40 08.60
12.3	$3.3 \cdot 10^{13} \mid 9.3 \cdot 10^{12}$	17.20 64.60

(до рисунка 4):

Реакція	$A(\text{s}^{-1})$	$E(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
	$\rightarrow \mid \leftarrow$	$\rightarrow \mid \leftarrow$
12.1	$6.0 \cdot 10^{13} \mid 2.8 \cdot 10^{14}$	8.650 41.20
12.2	$4.7 \cdot 10^{13} \mid 1.8 \cdot 10^{13}$	6.040 0.860
12.3	$3.3 \cdot 10^{13} \mid 9.3 \cdot 10^{12}$	17.20 6.460

(до рисунка 5):

Реакція	$A(\text{s}^{-1})$	$E(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$
	$\rightarrow \mid \leftarrow$	$\rightarrow \mid \leftarrow$
12.1	$6.0 \cdot 10^{13} \mid 2.8 \cdot 10^{14}$	0.865 41.20
12.2	$4.7 \cdot 10^{13} \mid 1.8 \cdot 10^{13}$	0.604 0.086
12.3	$3.3 \cdot 10^{13} \mid 9.3 \cdot 10^{12}$	17.20 0.646

З рис. 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, NH₂ швидко утворюються й, далі поступово реагуючи з H, утворюють кінцевий продукт NH₃.

Відхилення початкових концентрацій ($\theta_1 = 0.67, \theta_2 = 0.33$) водню та азоту від оптимальних, як видно з рис. 2, призводять до різкого зменшення виходу продукту, хоч інші тенденції загалом зберігаються.

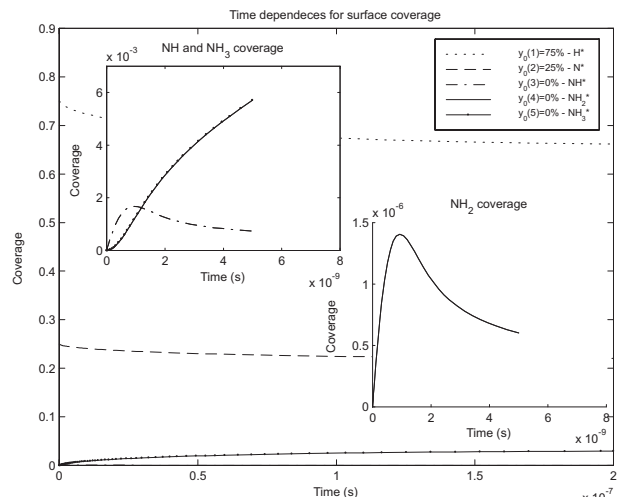


Рис. 1. Часова еволюція покриття поверхні та утворення NH₃ ($T = 427^\circ\text{C}, \theta_1 = 0.75, \theta_2 = 0.25$).

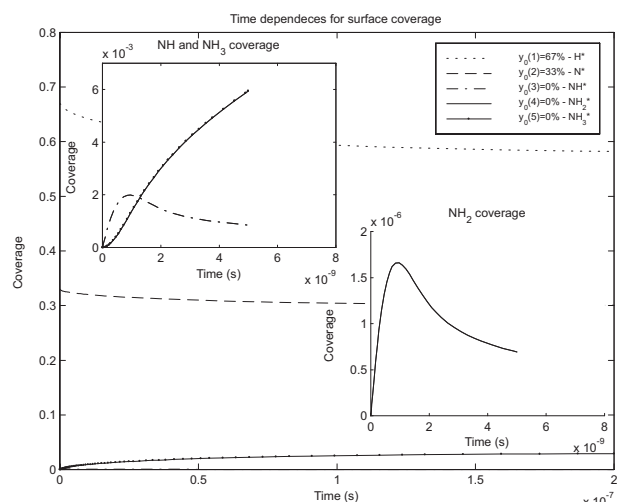


Рис. 2. Часова еволюція покриття поверхні та утворення NH₃ ($T = 427^\circ\text{C}, \theta_1 = 0.67, \theta_2 = 0.33$).

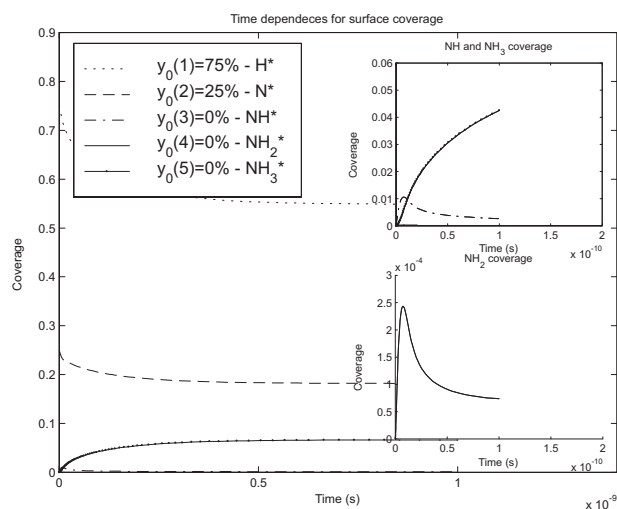


Рис. 3. Часова еволюція покриття поверхні та утворення NH₃ ($T = 1000^\circ\text{C}, \theta_1 = 0.75, \theta_2 = 0.25$).

Подібна зміна функцій $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_p$ спостерігається на рис. 3 (змінені початкові умови $\theta_1 = 0.75, \theta_2 = 0.25, T = 1000^\circ\text{C}$). Слід відзначити, що відхилення від оптимальної концентрації водню та азоту (3:1) дає збільшення часу проходження реакції на порядок близько $5 \cdot 10^{-7}$ (рис. 1), 10^{-6} (рис. 2) та 10^{-9} (рис. 3).

Очевидно, вплив промоторів на каталітичний синтез NH_3 в рівняннях хемічної кінетики виражається через константи адсорбції, хемічних реакцій, десорбції та коефіцієнти дифузії. Однак у такому зображенні констант реакцій, адсорбції, десорбції через енергії активації відповідних процесів ми практично не можемо нічого сказати про взаємодію промоторів із молекулами $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3$ біля поверхні, адсорбованими атомами N^*, H^* та радикалами $\text{NH}^*, \text{NH}_2^*$. При математичному моделюванні вплив промоторів можна трактувати як зменшення відношення енергії активації відповідного процесу (адсорбції, десорбції та хемічних реакцій утворення $\text{NH}, \text{NH}_2, \text{NH}_3$) до температури (при її фіксованих значеннях). На рис. 3–5 показано часову еволюцію покриття поверхні та утворення $\text{NH}, \text{NH}_2, \text{NH}_3$ при різних співвідношеннях $\frac{E_i}{RT}$. Так, на рис. 3 подано результат при підвищенні температури ($T = 1000^\circ\text{C}$), а на рис. 4 та рис. 5 – зменшенні енергії активації для утворення радикалів (початкові умови $\theta_1 = 0.75, \theta_2 = 0.25, \theta_3 = 0, \theta_4 = 0, \theta_p = 0, T = 427^\circ\text{C}$, час проходження реакції є близько 10^{-12}).

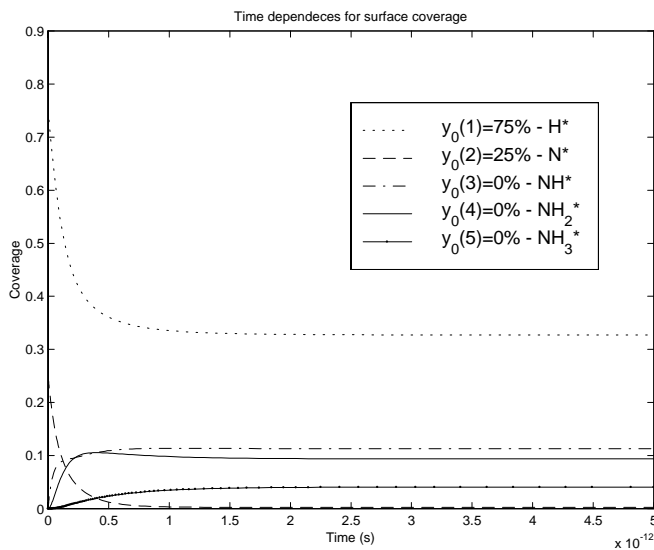


Рис. 4. Часова еволюція покриття поверхні та утворення NH_3 ($T = 427^\circ\text{C}, \theta_1 = 0.75, \theta_2 = 0.25$). Константи реакцій для радикалів NH та NH_2 зменшені на порядок.

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

Математичне моделювання хемічної кінетики синтезу аміаку на спрощеній моделі поверхневого покриття каталізатора показало, що процеси адсорбції, десорбції та хемічних реакцій сильно зв'язані, у яких особливу роль відіграють процеси утворення радикалів NH, NH_2 .

Одержаний характер зміни концентрації адсорбованих частинок відображає те, що реакція відбувається саме в напрямку утворення аміаку. На це вказує значне зменшення кількості водню, зменшення кількості азоту, переважання утворення радикала NH над радикалом NH_2 на початковій стадії реакції та поступове переміщення цієї переваги до NH_2 ближче до завершення реакції.

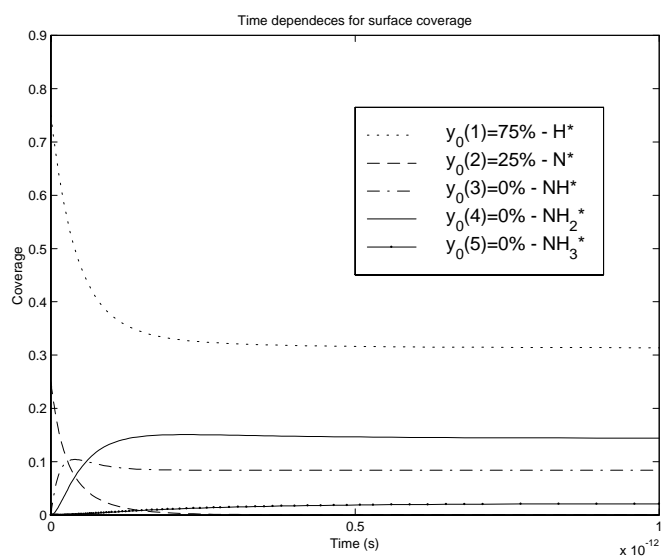


Рис. 5. Часова еволюція покриття поверхні та утворення NH_3 ($T = 427^\circ\text{C}, \theta_1 = 0.75, \theta_2 = 0.25$). Константи реакцій для радикалів NH та NH_2 зменшені на два порядки.

Тривалість реакції – близько $5 \cdot 10^{-7}$ у звичайному режимі та зменшується до $5 \cdot 10^{-12}$ зі зменшенням значення співвідношення $\frac{E_i}{RT}$, на що вказує перехід у стаціонарний режим.

Оптимальне співвідношення компонент у вихідній суміші (водню та азоту) – 3:1, про що свідчить кількість утвореного аміаку та тривалість реакції.

Отримані результати дозволяють стверджувати, що запропонована модель на першому етапі чисельного моделювання дає задовільні результати, придатні для побудови якісної картини поверхневих процесів у ході каталітичного синтезу NH_3 . Ці результати будуть використані при чисельному моделюванні системи рівнянь хемічної кінетики (5)–(11) на наступному етапі, коли враховуватимуться дифузійні процеси на поверхні каталізатора.

- [1] G. Ertl, J. Vac. Sci. Technol. A **1**(2) 1247, (1983).
 [2] K.-I. Aika, K. Tamaru, *Ammonia catalysis and manufacture* (Springer, Berlin, 1995).
 [3] S. R. Tennison, *Catalytic Ammonia Synthesis* (Plenum., New York, 1991).
 [4] H. Dietrich, K. Jacobi, G. Ertl J. Chem. Phys. **105**, 19 8944 (1996).
 [5] J. J. Mortensen, B. Hammer, J. K. Norskov, Surf. Scien. **414**, 315 (1998).
 [6] Chen Hong-Bo *et. al.*, Appl. Surf. Scien. **180**, 328 (2001).
 [7] M. D. Cisneros, J. H. Lunsford, J. Catal. **141**, 191 (1993).
 [8] O. Hinrichsen, Catalysis today **53**, 177 (1999).
 [9] В. Л. Кучаев, Е. Н. Шапатина, А. К. Аветисов, Кин. катализ **36**, 726 (1995).
 [10] Г. К. Боресков, *Гетерогенный катализ* (Наука, Москва, 1986).
 [11] М. В. Токарчук, В. В. Ігнатюк, Й. А. Гуменюк, О. Є. Кобрин, препринт ІСМР-99-24U, Львів, 1999.
 [12] М. И. Темкин, В. М. Пыжев, Журн. физ. химии **13**, 851 (1939).
 [13] М. Temkin, Adv. Catal. **28**, 173 (1979).

TIME EVOLUTION MODELLING OF THE SURFACE COVER FOR CATALYTIC SYNTHESIS OF AMMONIA

P. P. Kostrobii¹, M. V. Tokarchuk², V. I. Alekseyev¹

¹*National University "Lvivska polytechnika",
12 Bandery Str., Lviv, UA-79013, Ukraine*

²*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Svetsitskii Str., Lviv, UA-79011, Ukraine*

Kinetic equations for chemical reaction of ammonia synthesis are generalized 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 is NH_3 at catalyst surface. Results show that the proposed model gives a good qualitative description of the 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 E_i/T .