

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



PROPOSAL

پروپوزال

مركز آموزش
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

کارگاه آنلاین
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی



مركز آموزش
روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی

کارگاه آنلاین
روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی



مركز آموزش
آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترکیه های جستجو

کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترکیه های جستجو

کاتالیستهای غیر آهنی برای سنتز آمونیاک

علی جعفری کردخیلی^۱

تهران، آزاد راه کرج، کبلمتر ۱۷، بلوار پژوهش، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی مرکز تهران

E-mail: AJafari@npc-rt.ir

چکیده

آمونیاک دومین محصول سنتزی است که امروزه بر اساس روش *Haber-Bosch* تولید می شود. میزان انرژی مصرفی برای تولید یک تن آمونیاک از زمان تولید صنعتی آن تا به امروز، از 700 GJ به 28 GJ کاهش یافت که حاصل تغییر در نوع فرآیند، نوع خوراک و بهینه سازی بخش های مختلف واحد آمونیاک می باشد. اقتصادی بودن فرآیند کلی تولید آمونیاک بوسیله کاتالیست سنتز آمونیاک تعیین می شود. اگر چه کاتالیست آهن که در حال حاضر در واحدهای آمونیاک کشور استفاده می شوند طول عمر بالایی دارند (حدود ۱۵-۱۰ سال) ولی درصد تبدیل آن پایین می باشد (حدود ۱۲ درصد). در اکثر واحدهای آمونیاک کشور با تغییر راکتور سنتز آمونیاک (تغییر شیوه جریان گاز از محوری به شعاعی و یا تقاطعی)، درصد تبدیل به ۱۵ درصد افزایش یافته است. راه دیگر جهت افزایش بازده بخش سنتز آمونیاک استفاده از نسل جدید کاتالیست های غیر آهنی نظیر روتنیم و نیتريد کبالت مولیبدن می باشد. اولین بار گروه *Haber* دریافتند که فلزات گروه پلاتین نظیر روتنیم می توانند برای سنتز آمونیاک بکار روند که نوع تجاری این کاتالیست، روتنیم بر پایه کربن می باشد. با استفاده از این نوع کاتالیست در فرآیند تجاری *KAAP*، میزان مصرف انرژی به ازای تولید یک تن آمونیاک به $27/2 \text{ GJ}$ رسید. استراتژی بعدی برای توسعه کاتالیست سنتز آمونیاک نظیر منحنی *Volcano*، منجر به کشف کاتالیست نیتريد کبالت مولیبدن شد که فعالتر از کاتالیست روتنیم می باشد ولی هنوز در واحدهای آمونیاک استفاده نشده و تحقیقات بر روی آن در مقیاس آزمایشگاهی می باشد. استفاده از کاتالیست های غیر آهنی در سنتز آمونیاک باعث کاهش فشار بخش سنتز از 130 Bar به 90 می شود. در این مقاله روش های ساخت و مکانیسم سنتز آمونیاک در کاتالیست های غیر آهنی بررسی می شود.

واژه های کلیدی: کاتالیست ، سنتز آمونیاک ، روتنیم ، نیتريد کبالت مولیبدن

۱- مقدمه

آمونیاک از فرآورده پتروشیمیایی مهم است که تولید صنعتی آن در جهان قدمتی بیش از یک قرن دارد. این فرآورده در ابتدا به روش های کمان الکتریکی و سیانامید تولید می شد که در این روش میزان مصرف انرژی برای تولید یک تن آمونیاک خیلی زیاد بود. سنتز کاتالیستی آمونیاک از عناصر سازنده اش هیدروژن و نیتروژن (روش *Haber-Bosch*) در حضور کاتالیست سنتز آمونیاک آهن یکی از بزرگترین موفقیت های صنایع شیمیایی است و تا به امروز اساس روش تولید تمام واحدهای آمونیاک دنیا بر پایه آن می باشد. کاتالیستهای سنتز آمونیاک قلب واحد آمونیاک محسوب می شوند که تعیین کننده فشار و دمای عملیاتی، میزان جریان گاز برگشتی و مقدار تولید آمونیاک می باشند. همچنین مستقیماً روی خلوص گاز مصرفی، هزینه سرمایه گذاری و انرژی مصرفی برای تولید گاز سنتز و خالص سازی آن اثر دارد. اگر چه هزینه کاتالیستها در مقایسه با قیمت کلی واحد تولید آمونیاک ناچیز است اما اقتصادی بودن فرآیند کلی بوسیله عملکرد کاتالیست سنتز تعیین می شود [۱].

کاتالیستهای سنتز آمونیاک در مقایسه با کاتالیستهای دیگر واکنشهای صنعتی مطالعه زیادی شده اند. در *BASF*، *A. Mittasch* و همکارانش در سالهای ۱۹۱۰، ۳۰۰۰ ماده در ۲۰۰۰۰ آزمایش بررسی کردند. آنها تقریباً همه عناصر را از این جهت که بعنوان کاتالیست سنتز آمونیاک مناسب می باشند آزمایش کردند که نتیجه این آزمایشات در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱: اثرات عناصر گوناگون بعنوان کاتالیست، ارتقاء دهنده و سموم کاتالیستی

نام گروه	کاتالیست	ارتقاء دهنده	سم
I		<i>Li, Na, K, Rb, Cs</i>	
II		<i>Be, Mg, Ca, Ba, Sr</i>	<i>Cd, Zn</i>
III	<i>Ce and rare earths</i>	<i>Al, Y, La, Ce and rare earths</i>	<i>B, Ti</i>
IV	<i>(Ti), (Zr)</i>	<i>Si, Ti, Zr, Th</i>	<i>Sn, Pb, C</i>
V	<i>(V)</i>	<i>Nb, Ta</i>	<i>P, As, Bi</i>
VI	<i>(Cr), Mo, W, U</i>	<i>Cr, Mo, W, U</i>	<i>O, S, Se, Te</i>
VII	<i>(Mn), Re</i>		<i>F, Cl, Br</i>
VIII	<i>Fe, Ni, Co, Ru, (Rh), Os, (Ir)</i>		

میزان انرژی مورد نیاز برای مترکم نمودن گاز سنتز در واحدهای *Single-train* (قطاری - تکی) تولید آمونیاک، حدود 3 GJ/t NH_3 می باشد که برابر ۱۰٪ کل انرژی مصرفی است. یکی از راههای پایین آوردن مصرف انرژی کم کردن فشار سنتز است که این کار با استفاده از کاتالیست های غیر آهنی سنتز آمونیاک نظیر روتنیم و نیتريد کبالت-مولیبدن به عنوان کاتالیستهای نسل دوم و سوم انجام می پذیرد. کاتالیستهای بر اساس روتنیم به مقیاس تجاری رسیده اند. مزایای این کاتالیست ها نسبت به کاتالیست سنتی آهن که هنوز در واحدهای آمونیاک مورد استفاده قرار می گیرد کار در دماها و فشارهای پایین تر و درصد تبدیل بیشتر است [۲].

۲- کاتالیست های روتنیم

تلاشهای زیادی در زمینه تولید گاز سنتز به منظور بهبود راندمان تولید صنعتی آمونیاک صورت گرفت. با طراحی مناسب رآکتور سنتز آمونیاک و بازیابی گرمای واکنش پیشرفت بزرگی در فرآیند تولید آمونیاک اتفاق افتاد. بهینه سازی کاتالیست سنتز آمونیاک از سال ۱۹۲۰ آغاز شد. با وجود اینکه استفاده از کاتالیست آهن در واحد های آمونیاک هنوز به لحاظ اقتصادی مطلوب می باشد ولی برای صرفه جویی بیشتر انرژی و کاهش هزینه تولید آمونیاک لازم است فشار بخش سنتز آمونیاک کم شود که برای رسیدن به این هدف باید کاتالیست سنتز با بازده بیشتری نسبت به آهن بکار برد. مطالعات گسترده نظری و تجربی بر روی کاتالیست آهن نشان داد که امکان بهبود بیشتر این کاتالیست وجود ندارد. در میان فلزات گروه پلاتین فقط روتنیم و اسمیم فعالیت بیشتری نسبت به آهن نشان می دهند. اگر چه اسمیم نخستین کاتالیست فعال بود که توسط هابر در سال ۱۹۰۹ در مقیاس آزمایشگاهی برای سنتز آمونیاک استفاده شد اما به دلیل محدودیت دسترسی و خواص خطرناک بعنوان کاتالیست صنعتی بکار نرفت. تنها سیستم کاتالیستی که آینده امید بخش دارد کاتالیست روتنیم است که بعنوان کاتالیست های نسل دوم سنتز آمونیاک محسوب می شود. کاتالیست آهن، کاتالیست بدون پایه است زیرا آهن ماده ای ارزان است اما برای فلزات گرانبه نظیر فلزات گروه پلاتین از جمله روتنیم استفاده از پایه ضروری است. در تهیه کاتالیست روتنیم روش بکار رفته روش تلقیح می باشد که از نمکهای مختلفی بعنوان منبع روتنیم استفاده می شود از جمله کلرید روتنیم، روتنات پتاسیم و ... همچنین مواد مختلفی جهت پایه برای نشان دادن روتنیم استفاده می شود که عبارتند از کربن فعال، اکسید های فلزی نظیر اکسید منیزیم، آلومینا و ... در جدول ۲ تهیه آزمایشگاهی انواع مختلفی از کاتالیستهای روتنیم خلاصه شده است.

جدول ۲: روش های تهیه کاتالیست های مختلف روتنیم در مقیاس آزمایشگاهی

نوع کاتالیست	روش تهیه	مواد اولیه	مراحل تهیه کاتالیست	نتایج
M-Ru/C	تلقیح	کربن E و G روتنات پتاسیم M (هیدروکسید پتاسیم، سزیم و نیترات پتاسیم)	- فعالسازی پایه - تلقیح پایه با محلول آبی روتنات پتاسیم - تلقیح ارتقاء دهنده ها - فعالسازی کاتالیست	- استفاده از روتنات پتاسیم به جای کلرید روتنیم اثر مسموم شدن کاتالیست با کلر را حذف می کند. - عملکرد حرارتی بر روی کربن سبب افزایش فعالیت کاتالیست می شود خصوصا در مورد کربن E سبب از بین بردن ناخالصی می شود [۳].
M-Ru/AC , CNS , ACF	تلقیح	کلرید روتنیم M (هیدروکسید پتاسیم، سزیم و نیترات پتاسیم)	- فعالسازی پایه (عملکرد حرارتی بر روی پایه) - تلقیح پایه با محلول آبی کلرید روتنیم	بخوبی بر روی پایه پراکنده می شود [۴].

	<p>- تلقیح ارتقاء دهنده ها</p> <p>- فعالسازی کاتالیست</p>			
<p>کاتالیست پیشنهادی با توجه به هزینه ساخت و فعالیت زیاد [۵]</p> <p>$K/Ru/MWNT = (4-6)/4/100$</p>	<p>- عملکرد حرارتی بر روی پایه $MWNT$</p> <p>- تلقیح پایه با کلرید روتنیم (حلال استن می باشد)</p> <p>- تلقیح ارتقاء دهنده ها</p> <p>- فعالسازی کاتالیست</p>	<p>کربن نانوتیوب ($MWNT$)</p> <p>کلرید روتنیم</p> <p>ارتقاء دهنده ها</p>	تلقیح	$M-Ru/MWNT$
<p>- شرایط بهینه کلرزایی ۲۴ ساعت در دمای $450^{\circ}C$ می باشد.</p> <p>- زمانیکه کلرید روتنیم و نیترات باریم همزمان تلقیح شوند کلرزایی بطور کامل انجام نمی شود زیرا $BaCl_2$ تولید می شود که در برابر فرآیند احیاء مقاوم است.</p> <p>- استفاده از فرآیند کلرزایی تهیه کاتالیست روتنیم از نمک ارزان قیمت آن (کلرید روتنیم) مقدور می سازد [۶].</p>	<p>- عملکرد بر روی پایه در دمای بالا با هیدروژن (تبدیل AC به $HTAC$)</p> <p>- تلقیح پایه با کلرید روتنیم</p> <p>- احیای کلرید روتنیم نشانده شده بر روی پایه جهت حذف کلر</p> <p>- تلقیح ارتقاء دهنده (نیترات باریم)</p> <p>- فعالسازی کاتالیست</p>	<p>کربن فعال (AC)</p> <p>کلرید روتنیم</p> <p>نیترات باریم</p>	تلقیح	$Ba-Ru/AC$
<p>Ru/Al_2O_3 تهیه شده از کلوئید روتنیم فعالیت زیادی نشان می دهد. این روش تهیه دارای محاسن زیر است :</p> <p>- کنترل اندازه و شکل ذرات</p> <p>- کم بودن برهم کنش بین ذرات فلزی و پایه و عدم آلودگی مکانهای فعال فلزی توسط پایه [۷].</p>	<p>- تهیه کلوئید روتنیم با استفاده از روش $polyol$</p> <p>- افزودن آلومینا به محلول کلوئید حاصل از مرحله قبل و تشکیل سوسپانسیون</p> <p>- زدودن مازاد اتیلن گلیکول با نیترات سدیم</p> <p>- فعالسازی Ru/Al_2O_3</p>	<p>کلرید روتنیم</p> <p>اتیلن گلیکول</p> <p>آلومینا</p> <p>نیترات باریم</p>		Ru/Al_2O_3
<p>- اکسید منیزیم هم نقش پایه و هم بعنوان</p>	<p>- تهیه پودر یکنواخت با ساییدن</p>	<p>اکسید منیزیم</p>	تلقیح	$M-Ru/MgO$

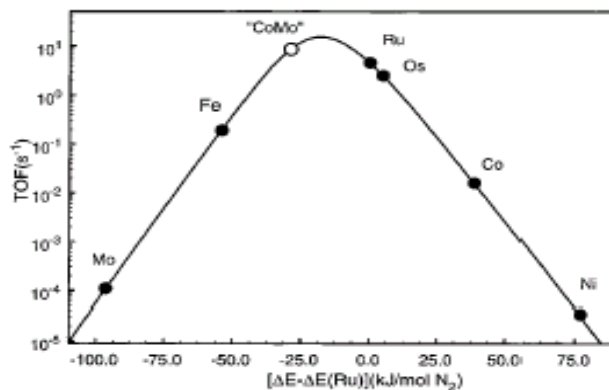
<p>ارتقاء دهنده ضعیف (ارتقاء دهنده ساختاری) عمل می کند.</p> <p>- $Ba-Ru/MgO$ بعلت داشتن فعالیت مناسب، پایداری حرارتی زیاد می تواند کاتالیست مناسب برای سنتز آمونیاک باشد [۸].</p>	<p>اکسید منیزیم با $Ru_3(CO)_{12}$ در هاون به مدت نیم تا یک ساعت</p> <p>- تبدیل پودر به قرص های فشرده و خرد نمودن آن به ذراتی با اندازه μm ۲۵۰ - ۳۲۵</p> <p>- عملکرد حرارتی بر روی ذرات</p> <p>- تلقیح ارتقاء دهنده ها</p> <p>- احیای نمونه های کاتالیستی</p>	<p>$Ru_3(CO)_{12}$</p> <p>کربنات سزیم</p> <p>نیترات باریم</p>		
<p>فعالیت کاتالیست با پایه اکسید لانتانید بیشتر از کاتالیست بر پایه اکسید منیزیم است زیرا اکسید لانتانید بعنوان نیمه هادی عمل کرده و در انتقال الکترون موثرتر از اکسید منیزیم می باشد [۹].</p>	<p>- رسوب دادن محلول نیترات لانتانید با آمونیاک</p> <p>- کلسیناسیون رسوب</p> <p>- تلقیح پایه اکسیدی با $Ru_3(CO)_{12}$ (خلال تتراهیدروفوران است)</p> <p>- احیای نمونه های کاتالیستی</p>	<p>$La(NO_3)_3$</p> <p>$Ce(NO_3)_3$</p> <p>$Sm(NO_3)_3$</p> <p>$Ru_3(CO)_{12}$</p> <p>آمونیاک</p>	<p>رسوبی و تلقیح</p>	<p>روتنیم بر پایه اکسید لانتانید</p>
<p>نیتريد بور با مساحت سطح زیاد بعلت نداشتن پدیده متانیزاسیون می تواند بعنوان پایه مناسب برای روتنیم استفاده شود [۱۰].</p>	<p>- تلقیح پایه (BN) با محلول آبی $Ru(NO)(NO_3)_3$</p> <p>- احیای نمونه Ru/BN ۴/۵ wt % با هیدروژن</p> <p>- فعالسازی کاتالیست در جو نیتروژن حاوی $1000 ppm$ اکسیژن</p> <p>- تلقیح ارتقاء دهنده (محلول آبی هیدروکسید باریم)</p>	<p>نیتريد بور (BN)</p> <p>$Ru(NO)(NO_3)_3$</p> <p>هیدروکسید باریم</p>	<p>تلقیح</p>	<p>Ru/BN</p>
<p>منافذ میکروبی در زئولیت عامل کنترل کننده و محدود کننده سرعت سنتز آمونیاک می باشند. در این نوع کاتالیست فلزات قلیایی خاکی ارتقاء دهنده موثری نسبت به فلزات</p>	<p>- تلقیح پایه زئولیتی با $RuCl_3(NH_3)_3$</p> <p>- شستشو با آب برای زدودن کلر</p> <p>- احیاء نمونه $Ru/Zelite$</p> <p>- تلقیح ارتقاء دهنده ها</p>	<p>زئولیت NaX</p> <p>زئولیت KX</p> <p>$RuCl_3(NH_3)_3$</p> <p>ارتقاء دهنده ها</p>	<p>تلقیح</p>	<p>M- $Ru/Zelite$</p>

قلیایی هستند [۱۱].	(هیدروکسیدهای نمکهای قلیایی و قلیایی خاکی)		
--------------------	--	--	--

در میان کاتالیست های مذکور تنها کاتالیست روتنیم بر پایه کربن فعال با ارتقاء دهنده باریم ($Ba-Ru/AC$) در مقیاس تجاری توسعه یافت و هم اکنون در فرایند $KAAP$ استفاده می شود که توانست فشار بخش سنتز آمونیاک را به ۹۰ بار کاهش دهد و میزان انرژی مورد نیاز برای تولید یک تن آمونیاک را به $27/2 GJ$ برساند [۱۲]. ایراد اصلی کاتالیست مذکور متانیزه شدن کربن در شرایط سنتز آمونیاک می باشد با وجود این فعالتر بودن کاتالیست روتنیم بر پایه کربن نسبت به کاتالیستهای دیگر روتنیم استفاده از کربن را بعنوان پایه در نوع تجاری این کاتالیست توجیه می کند.

۳- کاتالیست های نیتزیدی

استراتژی دیگر در زمینه توسعه کاتالیست سنتز آمونیاک منحنی $Volcano$ (شکل ۱) است که رابطه بین فعالیت کاتالیستی فلزات در سنتز آمونیاک و انرژی جذب سطحی نیتروژن را نشان می دهد.



شکل ۱: منحنی $Volcano$

این منحنی که در توافق کامل با شواهد آزمایشگاهی است نشان می دهد که روتنیم و اسمیم بهترین کاتالیست در بین فلزات دیگر است. همانطور که از منحنی $Volcano$ مشخص است ترکیبی از مولیبدن (اتصال N با آن قوی است) با کبالت (اتصال N با آن ضعیف است) مطلوب می باشد. استفاده از ترکیب کبالت مولیبدن بعنوان کاتالیست سنتز آمونیاک نتیجه بهره گیری از این استراتژی بود [۱۳]. در جدول ۳ روش تهیه انواع مختلفی از کاتالیستهای نیتزیدی اشاره می شود.

جدول ۳: روش تهیه کاتالیست های نیتزیدی

نوع کاتالیست	روش تهیه	مواد اولیه	مراحل تهیه کاتالیست	نتایج
کاتالیست کاربید و نیتريد مولیبدين	نیتريداسيون و کربوريزاسيون	تری اکسید مولیبدين ارتقاء دهنده ها (ترکیبات سزیم و کبالت)	تهیه نیتريد مولیبدين نیتريداسيون تری اکسید مولیبدين تهیه کاربید مولیبدين دو روش انجام می گیرد: - کربوريزاسيون مستقیم تری اکسید مولیبدين - نیتريداسيون کاربید مولیبدين در نهایت تلفیح ارتقاء دهنده ها	ترتیب فعالیت کاتالیستهای مذکور: $\beta-Mo_2N > \alpha-MoC_{1-x} > \gamma-Mo_2N$ در شرایط سنتز $\beta-Mo_2N$ و $\gamma-Mo_2N$ آمونیاک پایدار هستند [۱۴].
نیتريد کبالت مولیبدين	رسوبی و نیتريداسيون	نیترات کبالت مولیبديات آمونیم نیترات سزیم	- تهیه کبالت مولیبديات هیدرات از نیترات کبالت و مولیبديات آمونیم - تلفیح ارتقاء دهنده ها - نیتريداسيون	کاتالیست بهینه پیشنهادی $Co_3Mo_3N-Cs_2$ فعالیت کاتالیست مذکور از روتیم و آهن بیشتر است [۱۵].
ذوب نیتريداسيون	و اکسید مولیبدين پودر کبالت نیترات سزیم	نیتريداسيون تری اکسید مولیبدين - ذوب نیتريد کبالت مولیبدين با پودر کبالت و نیترات سزیم		

در بین کاتالیست های نیتريدی تنها نیتريد کبالت مولیبدين با دو درصد ارتقاد دهنده سزیم ($Co_3Mo_3N-Cs_2$) بعنوان کاتالیست فعالتر می باشد که حتی فعالیت بیشتری نسبت به کاتالیست روتیم دارد. با افزودن فلز سزیم بعنوان ارتقاء دهنده در کاتالیست نیتريد کبالت مولیبدين ماهیت سطح کاتالیست در جذب نمونه های حد واسط در واکنش تغییر می کند علاوه بر اینکه نقش آن بعنوان الکترون دهنده، باعث تضعیف پیوند $N \equiv N$ و سهولت در تفکیک آن می شود.

۴- سینتیک و مکانیسم سنتز آمونیاک در کاتالیست های غیر آهنی

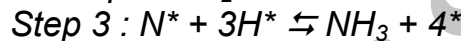
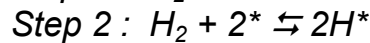
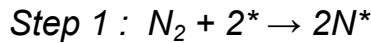
واکنش سنتز آمونیاک از نیتروژن و هیدروژن شامل چندین مرحله است که یکی از این مراحل تفکیک N_2 می باشد. تفکیک N_2 مشکل ترین مرحله در سنتز آمونیاک می باشد که وابسته به انرژی زیاد پیوند $N \equiv N$ است. نقش اصلی کاتالیستهای سنتز آمونیاک تاثیر آنها بر روی این مرحله می باشد.



اولین معادله سینتیکی سنتز آمونیاک در سال ۱۹۴۰ توسط *Pyzhev* و *Temkin* پیشنهاد شد. این معادله بر اساس این فرض استوار است که تفکیک نیتروژن جذب شده بر روی سطح کاتالیست مرحله تعیین کننده سرعت سنتز آمونیاک می باشد.

۴-۱- سینتیک و مکانیسم سنتز آمونیاک در کاتالیست روتنیم

سینتیک واکنش سنتز آمونیاک بر روی کاتالیست روتنیم متفاوت از کاتالیست آهن است. مرحله تعیین کننده سرعت برای هر دو کاتالیست آهن و روتنیم تفکیک N_2 جذب شده بر روی سطح می باشد. برای کاتالیست روتنیم درجه واکنش نسبت به نیتروژن یک، آمونیاک منفی و نسبت به هیدروژن منفی می باشد. علت منفی بودن درجه واکنش نسبت به H_2 افزایش حالت پایدار پوشش سطح بوسیله اتمهای هیدروژن می باشد در صورتیکه فراوانترین واسطه واکنش برای کاتالیست آهن N^* (نیتروژن اتمی بر روی سطح) می باشد. در کاتالیست روتنیم بر خلاف کاتالیست آهن، هیدروژن جذب شده بر روی سطح از جذب سطحی نیتروژن ممانعت می کند. در کاتالیست روتنیم H^* و N^* بعنوان فراوانترین واسطه واکنش می باشند. مکانیسم پیشنهادی سنتز آمونیاک بر روی کاتالیست روتنیم شامل مراحل زیر می باشد:



مرحله ۱ مرحله تعیین کننده سرعت و فراوانترین واسطه واکنش در مراحل ۱ و ۲ تولید می شود.

$$r = r_1 = k_1[N_2][**]$$

$$[**] \propto [L]^2$$

$$L = [*] + [H^*] + [N^*]$$

$$K_2 = [N^*][H_2] / [H^*]^2$$

$$K_3 = [N^*][H^*]^3 / [NH_3][*]^4$$

$$[*] = [L] / \{1 + [H_2]^{1/2} / K_2^{1/2} + K_3 K_2^{3/2} [NH_3] / [H_2]^{3/2}\}$$

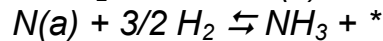
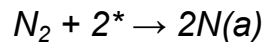
با جایگزینی $[*]$ در معادله سرعت، رابطه زیر بدست می آید [۱۱]:

$$r = k_1[L][N_2] / \{1 + [H_2]^{1/2} / K_2^{1/2} + K_3 K_2^{3/2} [NH_3] / [H_2]^{3/2}\}^2$$

۴-۲- سینتیک و مکانیسم سنتز آمونیاک در کاتالیست نیتريدی

مکانیسم سنتز آمونیاک در کاتالیست نیتريدی از جمله نیتريد کبالت مولیبدن مشابه کاتالیست آهن می باشد و شامل

مکانیسم پیشنهادی زیر می باشد:



$$r = k_n P_{N_2} (1 + K_a P_{NH_3} / P_{H_2}^{-1.5})^{-2}$$

که می توان بصورت زیر تغییر داد :

$$r \approx k_{N_2}^- P_{N_2} (P_{H_2}^{1.5} / P_{NH_3})^{2\alpha}$$

نمونه N جذب شده بر روی سطح کاتالیست فعالسازی N_2 را کند می کند. اگر نمونه های جذب شده بر روی سطح NH و

NH_2 باشند معادلات سرعت بترتیب بصورت زیر می باشند [۱۶]:

$$r = k_{N_2}^- P_{N_2} (P_{H_2} / P_{NH_3})^{2\alpha}$$

$$r = k_{N_2}^- P_{N_2} (P_{H_2}^{0.5} / P_{NH_3})^{2\alpha}$$

۵- نتیجه گیری

کاتالیستهای آهن ارتقاء داده شده با اکسیدهای پتاسیم و آلومینیم تنها کاتالیستهایی هستند که تا به امروز در اکثر واحدهای تولید آمونیاک به کار می روند و بعنوان کاتالیستهای نسل اول سنتز آمونیاک محسوب می شوند. اگر چه این کاتالیست ها طول عمر بالایی دارند ولی درصد تبدیل آنها پایین است همچنین سنتز آمونیاک را در فشار و دمای بالا انجام می دهند (Bar ۱۳۰ و $^{\circ}C$ ۴۰۰-۵۰۰). کاتالیست های غیر آهنی نظیر روتنیم و نیتريد کبالت مولیبدن درصد تبدیل بالایی دارند و در فشار و دمای کمتر کارایی بهتری دارند. در بین کاتالیست های غیر آهنی کاتالیست روتنیم بر پایه کربن با ارتقاء دهنده باریم ($Ba-Ru/C$) به مقیاس تجاری رسیده و در فرایند $KAAP$ مورد استفاده قرار گرفته که میزان مصرف انرژی در این فرآیند به پایین ترین مقدار موجود یعنی $27/2 GJ/t NH_3$ رسید. با وجود فعالیت بودن و نیز پایین بودن هزینه ساخت کاتالیست نیتريد کبالت مولیبدن در مقایسه با کاتالیست روتنیم ولی هنوز کاتالیست مزبور در مرحله تحقیقات آزمایشگاهی می باشد و به مقیاس تجاری نرسیده است. هزینه های مربوط به انرژی انگیزه اصلی جهت جایگزینی کاتالیست های غیر آهنی به منظور کاهش فشار و دمای بخش سنتز آمونیاک می باشد.

مراجع

- 1- *Ullmann's Encyclopedia , Industrial Inorganic Chemicals and Products , vol.1 , Wiley – VCH , 1998.*
- 2- *S. Strelzoff: Technology and Manufacture of Ammonia , Wiley-Interscience , New York 1981.*
- 3- *Lucio Forni , Daniele Molinari , Ilenia Rossetti , Nicola Pernicone , Applied Catalysis A: General 185 (1999) 269–275.*
- 4- *Changhai Liang, Zhaobin Wei, Qin Xin, Can Li , Applied Catalysis A: General 208 (2001) 193–201.*
- 5- *Hong-Bo Chen , Jing-Dong lin , Yun Cai , Xin-Ying Wang , Jun Yi Jin Wang , Guang Wei , Yin-Zhong Lin , Dai-Wei Liao , Applied Surface Science 180 (2001) 328-335.*
- 6- *Hai Sheng Zeng, Koji Inazu, Ken-ichi Aika , Applied Catalysis A: General 219 (2001) 235–247.*
- 7- *Akane Miyazaki,;1 Ioan Balint , Ken-ichi Aika and Yoshio Nakano , Journal of Catalysis 204, 364–371 (2001).*
- 8- *Dariusz Szmigiel, Hubert Bielawa, Melanie Kurtz, Olaf Hinrichsen, Martin Muhler,1 Wioletta Rarog , Slawomir Jodzis ,Zbigniew Kowalczyk ,Leszek Znak.z and Jerzy Zielinski , Journal of Catalysis 205, 205–212 (2002).*
- 9- *Yusuke Niwa , Ken-ichi Aika , JOURNAL OF CATALYSIS 162, 138–142 (1996).*
- 10- *Claus J. H. Jacobsen, Journal of Catalysis 200, 1–3 (2001).*
- 11- *Christopher T. Fisher, Robert J. Davis,1 and Juan M. Garcesy , JOURNAL OF CATALYSIS 163, 148–157 (1996).*
- 12- *T.A. Czuppon, S.A. Kenz and Robert V. Shneider, M. W. Kellogg Company, Houston, TX 77210 & Glen Wobets, Methanex Corporation, Kitimat, BC, Canada.*
- 13- *Claus J. H. Jacobsen ,† Sren Dahl, Bjerne S. Clausen, Sune Bahn, Ashildur Logadottir, and Jens K. Noskov , J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8404-8405.*
- 14- *Ryoichi Kojima, Ken-ichi Aika , Applied Catalysis A: General 219 (2001) 141–147.*
- 15- *Ryoichi Kojima, Ken-ichi Aika , Applied Catalysis A: General 215 (2001) 149–160.*
- 16- *Ryoichi Kojima, Ken-ichi Aika , Applied Catalysis A: General 218 (2001) 121–128.*

SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



عضویت در خبرنامه



فیلم های آموزشی

کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی جهاد دانشگاهی



PROPOSAL
پروپوزال

پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی

دکتره تهرانی

کارگاه آنلاین
پروپوزال نویسی و پایان نامه نویسی



روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی

دکتره تهرانی

کارگاه آنلاین
روش تحقیق و مقاله نویسی علوم انسانی



ISI
Scopus

آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو

دکتره تهرانی

کارگاه آنلاین آشنایی با پایگاه های اطلاعات علمی بین المللی و ترند های جستجو