УДК 539.192+546.172.6:665.642

И.В. КРАВЧЕНКО, канд. техн. наук;
В.И. ДЫШЛОВОЙ, канд. техн. наук; ***О.И. ЗАХАРОВА,*** канд. хим. наук;
И.И. ЗАХАРОВ, докт. хим. наук, СТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИОКСИДА АЗОТА В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

Розрахунковими квантово-хімічними методами дослідження показано, що термодинамічно заборонена реакція окиснення молекулярного нітрогену діоксидом нітрогену може перебігати за бімолекулярним механізмом взаємодії електронно-збудженого стану $NO_2(^2A'')$ з N_2. Розрахована енергія активації реакції складає 95,2 кДж/моль. Тепловий ефект реакції $\Delta_r H$ оцінюється в межах від –65,7 до –71,5 кДж/моль. Такий механізм реакції окиснення характеризується наявністю в молекулі $\bullet O—N=O(^2A'')$ спин-активного атома кисню, який здатний активувати потрійний зв'язок N≡N.

The calculation by quantum-chemical method is rotined, that the thermodynamically forbidden reaction of oxidation of molecular nitrogen by nitrogen dioxide can run on the bimolecular mechanism of interaction of an electronic-exited state for $NO_2(^2A'')$ with N_2. The calculated activation energy of reaction makes 95,2 kJ/mol. The heat effect of reaction ΔrH is estimated in limits from -65,7 to -71,5 кJ/mol. Such mechanism of the oxidation reaction is characterized by availability of spin-fissile atom of oxygen in the molecule $\bullet O—N=O(^2A'')$, which is capable to activate triple bond N≡N.

Газообразная молекула $\bullet NO_2$ – радикалоподобная частица с локализацией неспаренного электрона на атоме азота. Она является исходным реагентом в производстве азотной кислоты и представляет интерес как окислитель для трудноокисляемых веществ в газовой фазе. Молекула NO_2 имеет меньшее значение энергии диссоциации (NO+O), чем разлагающийся с трудом молекулярный кислород. Кроме того, для практического применения диоксид азота предпочтительнее озона или пероксида водорода, так как является стабильным соединением с более высоким температурным интервалом разложения. В процессе передачи атомарного кислорода NO_2 выполняет функцию, подобную гомогенному катализатору, поскольку продукт его разложения NO даже при нормальных условиях быстро окисляется молекулярным кислородом до NO_2 и его можно снова возвратить в цикл окисления. Так, недавно установлено, что NO_2 является хорошим катализатором газофазного окисления метана [1]. Оксид азота $\bullet NO$ начинает заметно диссоциировать на атомы N и O только при температуре около 1700 K [2], поэтому использовать NO_2 как регенерируемый окислитель на практике возможно до этой температуры. Диоксид азота начинает разлагаться при 413 K по суммарной реакции:

$$2NO_2 \leftrightarrow 2NO+O_2 \qquad (1)$$

и полностью заканчивает при 893 K [3]. Там же указано, что выше этой температуры под атмосферным давлением NO_2 существовать уже не может.

На основании приведенных значений пределов термической устойчивости следовало бы сделать заключение о невозможности применения NO_2 в качестве окислителя в интервале температур 893 – 1700 K. Однако, известно изобретение [4], согласно которому успешно проводили каталитическое окисление молекулярного азота до оксидов азота азотной кислотой при температурах 758 – 1173 K.

Концентрированная азотная кислота разлагается уже при комнатной температуре по суммарной реакции [5]:

$$4HNO_3 \leftrightarrow 4NO_2+2H_2O+O_2 \qquad (2)$$

При интенсивном нагревании разложение HNO_3 проходит по суммарной реакции [5, 6]:

$$2HNO_3 \leftrightarrow N_2O_3+O_2+H_2O, \qquad (3)$$

которая на 100% завершается при 531 – 533 K. Экспериментальная энергия активации реакции (3) находится в пределах 134 – 155 кДж/моль [4]. Из реакций (2) и (3) видно, что NO_2 является продуктом разложения азотной кислоты при значительно более низких температурах, чем температуры синтеза, указанные в патенте [4].

Следовательно, NO_2 при температурах выше 893 K еще существует, но, по-видимому, с очень коротким временем жизни, которого, однако, вполне достаточно, чтобы взаимодействие в среде молекулярного азота при температурах 758 – 1173 K привело к 85%-му приросту оксидов азота. В этих условиях молекулярный кислород еще не диссоциирует на атомы. Лишь при T≥1500 K начинает (на ~0,1-0,2%) протекать реакция [2]:

$$N_2+O_2 \leftrightarrow 2NO+182{,}52\ кДж \qquad (4)$$

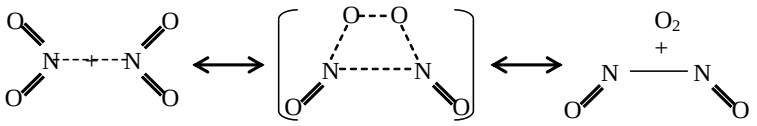
Таким образом, согласно [4], молекулярный азот окисляется азотной кислотой или продуктами её распада, что позволило авторам сделать вывод о возможности отказа от использования аммиака в производстве азотной кислоты. Можно полагать, что такой метод фиксации азота, который осуществляется при температурах ниже, чем по реакции (4), предполагает участие в реакции окисления N_2 *возбужденного состояния* N_2O, так как эндотермическая реакция с участием основного состояния $NO_2(^2A_1)$ сопровождается уменьшением энтропии (ΔS^0_{298} =–1,23 Дж/(моль·K)) и является термодинамически запрещенной [7].

$$NO_2+N_2 \leftrightarrow N_2O+NO+139{,}08\ кДж \qquad (5)$$

В настоящее время, пользуясь разработанным более 50 лет назад методом связывания азота через аммиак, сотни заводов всех континентов вырабатывают из воздуха более 20 млн. т связанного азота в год. Три четверти этого количества идет на производство азотных удобрений, но дефицит азота на посевных площадях земного шара составляет более 80 млн. т в год. Исполь-

зование высоких температур и давлений, многостадийных процессов, сложного оборудования, дорогостоящих катализаторов и дефицитных материалов требует огромных капиталовложений. Поэтому во всем мире не прекращаются поиски новых, более эффективных и экономичных методов фиксации атмосферного азота, чему способствует и настоящая работа.

Хорошо известно, что реакция (1) при T≤413 K характеризуется наличием димера $(NO_2)_2$ с одной стороны реакции [2] и наличием димера $(NO)_2$ с другой стороны реакции [8]. Она интересна тем, что при повышении температуры химический процесс не только не ускоряется, а даже несколько замедляется. При объяснении этой аномалии скорости можно исходить из того, что переходное состояние реакции включает в себя обе димерные структуры:



Упрощенно можно сказать, что движущей силой такого механизма реакции является наличие неспаренного электрона на атомах азота в молекулах $\bullet NO_2$ и $\bullet NO$, что содействует формированию связи N–N в ходе всего процесса.

В случае высоких температур, когда молекулы NO_2 находятся в преддиссоционном состоянии (T≥893 K), можно предположить, что их электронное состояние будет соответствовать электронно-возбужденному состоянию. Ниже диссоционного предела, кроме основного ($^2A_1$) – состояния, молекула NO_2 имеет три дублетных возбужденных состояния с различной симметрией: $^2B_2$, $^2B_1$ и $^2A_2$ [9]. Однако детальные квантово-химические расчеты в работе [10] показали, что молекула NO_2 в третьем возбужденном состоянии имеет симметрию C_s и должна характеризоваться электронным термом $^2A''$. В данной работе проведены детальные квантово-химические расчеты электронной структуры и термодинамических параметров молекулы NO_2 в различных электронных состояниях ($^2A_1$, $^2B_2$, $^2B_1$, $^2A''$) и основного состояния молекул N_2 ($^1\Sigma g$), O_2 ($^3\Sigma g$), результаты которых приведены в табл. 1. В квантово-химических расчетах использован неэмпирический метод молекулярных орбиталей (МО) в теории функционала плотности (DFT) с трехпараметрическим обменно-корреляционным функционалом B3LYP [11, 12]. Оптимизация геометрических параметров молекулярных структур проведена с использованием валентно-расщепленного базиса 6-311++G(3df), включающего две диффузные и четыре поляризационные орбитали для атомов кислорода и азота. Заряды атомов и атомные спиновые заселенности рассчитывались на основе анализа электронной плотности по Малликену.

Все расчеты проводились с использованием квантово-химического программного комплекса GAUSSIAN-92 [13].

Таблица 1

Данные квантово-химического DFT расчета электронной структуры и термодинамических параметров молекулы NO_2 в различных электронных состояниях ($^2A_1$, $^2B_2$, $^2B_1$, $^2A''$) и основного состояния молекул $N_2(^1\Sigma g)$, $O_2(^3\Sigma g)$

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df) расчет*						
	Геометрические характеристики (Å, градусы)	Зарядовые (q$_e$) и спиновые (q$_s$) характеристики, дипольный момент (μ)		Энергетические и термодинамические характеристики			
		Зарядовые заселенности атомов (q$_e$)	Спиновые заселенности атомов (q$_s$)	Полная энергия (E$_{total}$) и энергия нулевых колебаний (E$_o$)	$\Delta_f H^o_{298}$ кДж/моль	S^o_{298} Дж/моль·К	$C^o_{p,298}$ Дж/моль·К
NO_2 ($^2A_1$)	r(N-O)=1,190 (1,193) <ONO=134,5 (134,1)	q$_e$(N)=+0,63 q$_e$(O)=–0,315 μ=0,346 Дебай (0,316)	q$_s$(N)=0,530 q$_s$(O)=0,235	E$_{total}$=–205,1553ат.ед. E$_o$=23,1 кДж/моль (22,05)	26,6** (34,2)	239,7 (240,17)	36,8 (36,7)
NO_2 ($^2B_2$)	r(N-O)=1,254 <ONO=101,85	q$_e$(N)=+0,37 q$_e$(O)=–0,185 μ=0,439 Дебай	q$_s$(N)=–0,050 q$_s$(O)=0,525	E$_{total}$=–205,1033ат.ед. E$_o$=17,47 кДж/моль	165,0*** (130,7)*	244,0	40,16
NO_2 ($^2B_1$)	r(N-O)=1,195 <ONO=179,90	q$_e$(N)=+0,730 q$_e$(O)=–0,365 μ=0,001 Дебай	q$_s$(N)=0,60 q$_s$(O)=0,20	E$_{total}$=–205,0958ат.ед. E$_o$=21,78 кДж/моль	189,2 (188,6)*	192,12	39,4
NO_2 ($^2A''$)	r(N-O1)=1,5075 r(N-O2)=1,1562 <ONO=110,01	q$_e$(N)=+0,30 q$_e$(O1)=–0,20 q$_e$(O2)=–0,10	q$_s$(N)=–0,12 q$_s$(O1)=0,98 q$_s$(O2)=0,14	E$_{total}$=–205,0750ат.ед. E$_o$=17,2 кДж/моль	239,0 (229,9)*	254,1	42,7
N_2 ($^1\Sigma g$)	r(N-O)=1,090 (1,097)	q$_e$(N)=+0,00	q$_s$(N)=0,00	E$_{total}$=–109,5674ат.ед. E$_o$=14,63 кДж/моль	0,0 (0,0)	191,35 (191,50)	29,10 (29,12)
O_2 ($^3\Sigma g$)	r(O-O)=1,203 (1,207)	q$_e$(O)=+0,00	q$_s$(O)=1,00	E$_{total}$=–150,3795ат.ед. E$_o$=9,84 кДж/моль	0,0 (0,0)	204,90 (205,04)	29,28 (29,37)

Пояснения к табл. 1:

*) В скобках приведены значения из экспериментальных данных [7]. Используя экспериментальные значения энергетического положения возбужденных состояний $^2B_2$(1 эВ), $^2B_1$(1,6 эВ), $^2A''$(2,03 эВ) относительно основного состояния $NO_2(^2A_1)$ [10], можно оценить их «экспериментальную» энтальпию образования $\Delta_fH^o_{298}$, например: $\Delta H^o_{298}(^2B_2)$=34,2+96,5=130,7 кДж/моль.

**) Теплота образования основного состояния $NO_2(^2A_1)$ рассчитана относительно уровня $O_2(^3\Sigma g)+½N_2(^1\Sigma g)$.

***) Теплоты образования возбужденных состояний NO_2 рассчитаны относительно основного состояния NO_2 ($^2A_1$) с учетом энергии нулевых колебаний E_o. Например, $\Delta H(^2A_1)-\Delta H(^2B_2)=E_{total}(^2A_1)+E_o(^2A_1)-E_{total}(^2B_2)-E_o(^2B_2)=\Delta E_{total}-\Delta E_o$=136,43–5,63=130,8 кДж/моль, тогда $\Delta_fH^o_{298}$ для возбужденного состояния $NO_2(^2B_2)$ будет равна: $\Delta_fH^o_{298}(^2A_1)$+130,8=34,2+130,8=165,0 кДж/моль.

Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат. ед.=627,544 ккал; 1 ккал =4,184 кДж; 1 эВ =96,5 кДж/моль.

Результаты расчета молекулы диоксида азота показывают (см. табл. 1), что возбужденное состояние NO_2 ($^2A''$) характеризуется локализацией неспаренного электрона на атоме кислорода •O—N=O в отличие от основного состояния $^2A_1$ и возбужденного $^2B_1$, в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на атоме азота $•NO_2$. Вследствие чего, формирование активированного комплекса реакции бимолекулярного взаимодействия •O—N=O с N_2 может происходить по механизму с участием кислорода, как активного центра в NO_2 ($^2A''$). Именно при таком механизме реакции диоксид азота будет являться эффективным переносчиком кислорода на окисляемое вещество. Рассчитанные в данной работе термодинамические характеристики возбужденного состояния $^2A''$ молекулы NO_2 (ΔH^0_{298}=239,0 кДж/моль, S^0_{298}=254,1 Дж/(моль·К)) приводят к выводу, что реакция

$$NO_2(^2A'')+N_2 \leftrightarrow N_2O+NO-65{,}7\ кДж \qquad (6)$$

является термодинамически разрешенной и может протекать самопроизвольно (ΔG^0_{298}=–61,2 кДж/моль). В термодинамическом расчете этой реакции для N_2, N_2O и NO использованы экспериментальные значения ΔH^0_{298} и S^0_{298} [7]. Для детального исследования механизма реакции (6) нами проведены расчеты по установлению структуры переходного состояния. Результаты расчета методом DFT геометрической и электронной и структуры активированного комплекса реакции (6) представлены на рис. 1 и в табл. 2.

Электронная структура переходного состояния бимолекулярной реакции взаимодействия диоксида азота с N_2, прежде всего, характеризуется локализацией неспаренного электрона на образующемся фрагменте O—N—N (q_s=0,7e). Это подтверждает наши представления о возможности активации молекулярного азота через спин-активный атом кислорода в •O—N=O ($^2A''$).

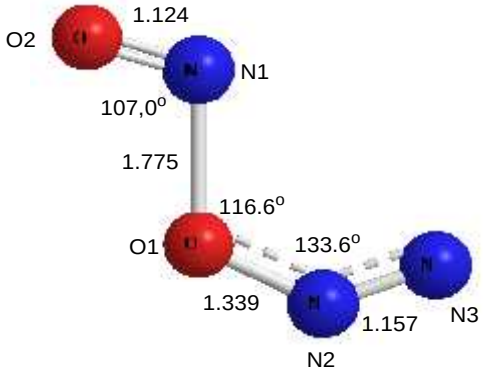


Рис. 1. Рассчитанная структура переходного состояния реакции: $NO_2(^2A'')+N_2 \leftrightarrow NO+N_2O$ (длины связей указаны в ангстремах, углы – в градусах)

Таблица 2

Данные квантово-химического DFT расчета электронной структуры молекул $NO_2(^2A'')$, $N_2(^1\Sigma g)$, $NO(^2\Pi)$, $N_2O(^1\Sigma g)$ и переходного состояния (ПС) реакции: $NO_2(^2A'')+N_2 \rightarrow NO+N_2O$

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df) расчет			
	Геометрические характеристики* (Å, градусы)	Электронные характеристики		Энергетические характеристики
		Зарядовые заселенности атомов (q_e)	Спиновые заселенности атомов (q_s)	
NO_2 ($^2A''$)	r(N-O1)=1,5075 r(N-O2)=1,1562 <ONO=110,01	q_e(N)=+0,30 q_e(O1)=–0,20 q_e(O2)=–0,10	q_s(N)=–0,12 q_s(O1)=0,98 q_s(O2)=0,14	E_{total}=–205,0751ат.ед. E_o=17,2 кДж/моль
+				
N_2 ($^1\Sigma g$)	r(N-N)=1,090 (1,097)	q_e(N)=+0,00	q_s(N)=0,00	E_{total}=–109,5674ат.ед. E_o=14,63 кДж/моль
↓				
Переходный комплекс ON–O–NN($^2A'$) (Рис. 1)	r(N1-O1)=1,776 r(N1-O2)=1,124 r(O1-N2)=1,339 r(N2-N3)=1,157	q_e(O1)=–0,30 q_e(N1)=+0,31 q_e(O2)=–0,03 q_e(N2)=+0,27 q_e(N3)=–0,25	q_s(O1)=–0,06 q_s(N1)=0,20 q_s(O2)=0,10 q_s(N2)=0,19 q_s(N3)=0,57	E_{total}=–314,6062ат.ед. E активации реакции $NO_2(^2A'')+N_2 \rightarrow NO+N_2O$ E_a=95,2 кДж/моль
↓				
NO ($^2\Pi$)	r(N-O)=1,145(1,151)	q_e(N)=+0,09 q_e(O)=–0,09	q_s(N)=0,72 q_s(O)=0,28	E_{total}=–129,9399ат.ед. E_o=11,8 кДж/моль
+	r(N1-N2)=1,121 (1,128)	q_e(N1)=–0,25	q_s(N1)=0,0	E_{total}=–184,7334ат.ед.
$N_2O(^1\Sigma g)$	r(N2-O)=1,183 (1,184)	q_e(N2)=+0,71 q_e(O)=–0,46	q_s(N2)=0,0 q_s(O)=0,0	E_o=29,4 кДж/моль Теплота реакции $NO_2(^2A'')+N_2 \rightarrow NO+N_2O$ Δ_rH=–71,5 кДж/моль

*) В скобках приведены экспериментальные значения равновесной геометрии

Рассчитанная энергия активации реакции составляет 95,2 кДж/моль. Рассчитанная структура переходного состояния реакции (6) представлена на рис. 2. Тепловой эффект реакции ΔH^0_{298} оценивается в пределах от –65,7 до -71,5 кДж/моль (см. табл. 2).

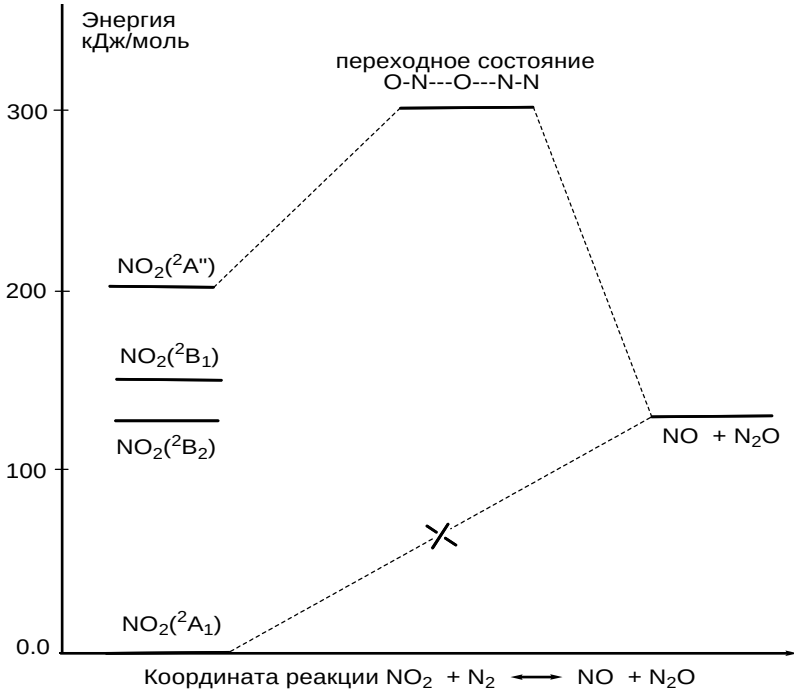


Рис. 2. Рассчитанная энергетическая диаграмма электронных состояний NO_2 относительно основного состояния $^2A_1$ и энергетический профиль реакции окисления N_2 с участием возбужденного состояния $NO_2(^2A")$

Сопоставляя изложенные результаты расчетов с экспериментом [4], согласно которому успешно проведено каталитическое окисление молекулярного азота до оксидов азота, можно определенно заключить, что механизм реакции окисления должен характеризоваться участием в нем электронно-возбужденных или «горячих» состояний продуктов распада азотной кислоты. Заметим, что участие катализатора в этом процессе не может сдвинуть химическое равновесие или снять термодинамический запрет.

Таким образом, квантово-химическими методами исследования установлено, что термодинамически запрещенная реакция окисления молекулярного азота диоксидом азота может проходить по бимолекулярному механизму взаимодействия электронно-возбужденного состояния $NO_2(^2A")$ с N_2. Такой

механизм окисления характеризуется наличием в молекуле •O—N=O спин-активного атома кислорода, который способен активировать тройную связь N≡N.

Список литературы: 1. *Zhen Yan, Chao-Xian Xiao, Yuan Kou.* NOx–catalyzed gas-phase activation of methane: in situ IR and mechanistic studies //Catalysis Lett. 2003. V.85. №3-4, p.135-138. **2.** *Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др.* Технология связанного азота. – К.: Вища школа, 1985. – 327с. **3.** *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. – М.: Химия, 1965. – 519с. **4.** *Иванов Ю.А., Караваев М.М.* Способ получения оксидов азота. Пат. РФ 2156730 С1 МПК С01 В21/30, заявл. 27.01.2000. **5.** Справочник азотчика. – М.: Химия, 1987. – 464с. **6.** *Атрощенко В.И., Каргин С.И.* Производство азотной кислоты. – М.: ГОСНТИХИМЛИТ, 1962. – 524с. **7.** Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. - Л.: Химия, 1967. - 184 с. **8.** *Захаров И.И., Ануфриенко В.Ф., Захарова О.И., Яшник С.А., Исмагилов З.Р.* Неэмпирический расчет структуры димера оксида азота и его анион-радикала. //Журн. структ. химии. 2005. т. 46. № 2. с.221-227. **9.** *Ionov S.I., Davis H.F., Mikhaylichenko K., Valachovic L., Beaudet R.A., Witting C.* The density of reactive levels in NO_2 unimolecular decomposition. //J. Chem. Phys. 1994. V.101. №6. p. 4809-4818. **10.** *Crawford T.D., Stanton J.F., Schafer H.F.* The $^2A_2$ excited state of NO_2: Evidence for a C_s equilibrium structure and a failure of some spin-restricted reference wavefunctions //J. Chem. Phys. 1997. V. 107. №7. p. 2525-2528. **11**. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior //Phys. Rev. 1988. V. A38. p. 3098 – 3100. **12.** *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a function of the electron density //Phys. Rev. 1988. V. B37. p. 785-789. **13.** *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W. and other.* Gaussian 92/DFT, Revision G.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.

Поступила в редколлегию 20.04.06

УДК 628.543.22

Д.А. ТЮЛЬПИНОВ, аспирант,
А.В. СУВОРИН, канд. техн. наук, Северодонецкий технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля

ПСЕВДООЖИЖЕННЫЙ СЛОЙ КАТАЛИЗАТОРА КАК ПЛАМЕГАСЯЩИЙ ЭЛЕМЕНТ

Досліджено розповсюдження полум'я в псевдозріджений шар інертного і каталітично активного зернистого матеріалу. Встановлені принципові відмінності. Глибина проникнення полум'я в псевдозріджений шар на декілька порядків більше, ніж в стаціонарний. Каталітично активний шар при підвищених температурах більш ефективно, ніж інертний локалізує полум'я, а досягши робочої температури каталізатора гасить його. Запропонований спосіб гасіння полум'я без переривання потоку в вогнепереградачу з псевдозрідженим шаром каталізатора.