

Кравченко И.В., к.т.н., Дышловой В.И., к.т.н., Захарова О.И., к.х.н.,
Захаров И.И., д.х.н.

Северодонецкий технологический институт ВНУ им. В. Даля,
г. Северодонецк

К ВОПРОСУ О ТЕРМОСТОЙКОСТИ ОКСИДА АЗОТА (I)

Проведены термодинамические, квантово-химические и кинетические расчеты термостойкости оксида азота (I) в зависимости от температуры. Показано, что чем выше температура источника N_2O , тем меньше его поступает в атмосферу и, практически полное термическое обезвреживание от N_2O в отходящих газах тепловых электростанций и автотранспорта возможно при 610 и 900°C при времени пребывания в термической зоне не менее 12 сек и 3 мсек соответственно. В противном случае на пути движения газа к выхлопу рекомендуется размещать катализаторы.

Введение

В мире около 18% оксида азота (I) – N_2O антропогенного происхождения ежегодно поступает в атмосферу (~0,8 млн.т) в результате работы тепловых электростанций и автотранспорта [1].

Целью данного исследования является установление зависимости кинетических характеристик реакции разложения оксида азота (I) от температуры и оценка возможности сокращения эмиссии N_2O в атмосферу.

Общие подходы к изучению вопроса сокращения эмиссии N_2O от высокотемпературных источников

Образование N_2O происходит при умеренно высоких температурах (600-900 °C) и в сложных по составу газовых смесях [1]. Следует отметить, что N_2O (длина связи $\bar{N} = \bar{N}^+$ 1,128 Å, $\bar{N} = \bar{O}$ 1,184 Å) заметно диссоциирует при 500 °C, а при 900 °C равновесие реакции



практически полностью сдвинуто вправо [2]. Вероятно, появление N_2O в приведенных условиях связано с незначительной скоростью его диссоциации. Действительно, энергия активации реакции (1) составляет существенную величину, равную 244,7 кДж [3], «что сдерживает широкое применение оксида азота (I) в качестве оксодонора» [1].

Интерес к исследованию термостойкости N_2O вызван необходимостью установления скорости его расходования в условиях указанных мест происхождения. По предположению ученых-экологов этот газ в нижних слоях атмосферы (в тропосфере) не встречает активных реагентов, тогда как в стратосфере может взаимодействовать с фотохимически возбужденным атомом кислорода $O(^1D)$ с образованием оксида азота (II) – NO, который в свою очередь инициирует азотный цикл гибели озона.

Реакция (1) является сложной, и для выяснения лимитирующей стадии необходимо знание реакционного механизма, описание которого в литературе не встречается. В общем, оценка возможности сокращения эмиссии N_2O в атмосферу в данном случае сводится к решению задач определения энергии прочности (диссоциации) связи $D_{(O-N_2)}$, реакционного механизма промежуточных реакций, установлению лимитирующей стадии, нахождению кинетических характеристик лимитирующей стадии и установлению времени жизни N_2O в данных условиях.

Механизм процесса и его кинетические характеристики

Энергию связи $D_{(O-N_2)}$ в молекуле N_2O основного состояния определили на основе термодинамических данных и квантово-химических расчетов методом функционала плотности (DFT). Схема рассчитанных потенциальных кривых молекулы N_2O представлена на рис.1.

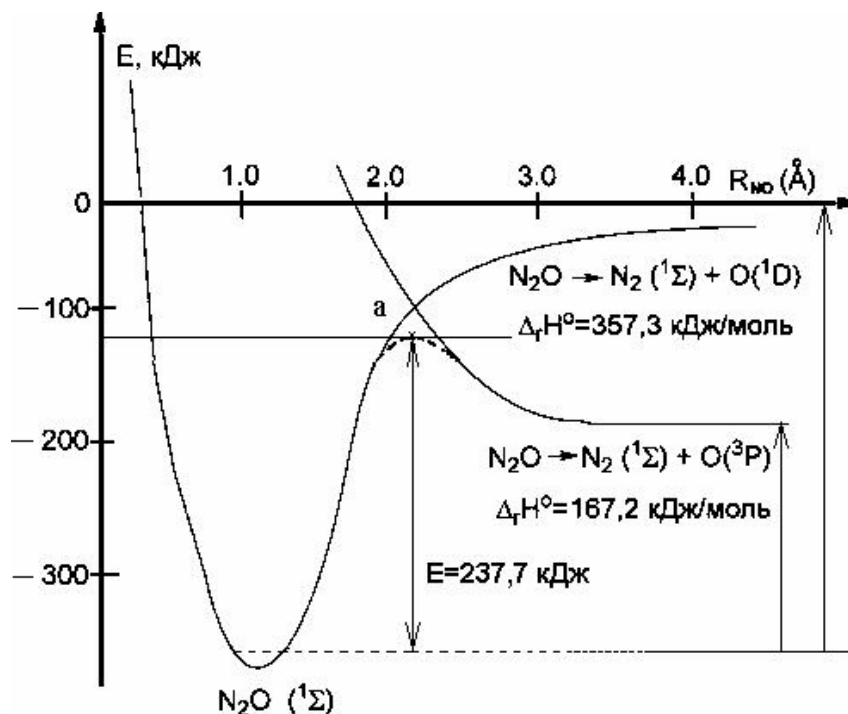


Рис.1. Схема потенциальных кривых молекулы N_2O , построенная на основе термодинамических данных и квантово-химических расчетов

В расчетах, при изменении расстояния R_{N-O} в линейной конфигурации молекулы $N=N=O$, расстояние $N-N$ соответствовало равновесному значению R_{N-N} . Диссоционные пределы разложения $N_2O(^1\Sigma) \rightarrow N_2(^1\Sigma) + O$ могут соответствовать различным электронным термам кислорода: основному состоянию – $O(^3P)$ и возбужденному состоянию – $O(^1D)$.

Как видно из рис. 1, синглетный терм основного состояния $N_2O(^1\Sigma)$ коррелирует с продуктами распада в синглетном состоянии: $N_2(^1\Sigma)$ и $O(^1D)$. Исходя из этого, следует считать, что состояние кислорода в молекуле $N_2O(^1\Sigma)$ соответствует возбужденному состоянию $O(^1D)$. Заметим, что экспериментальное значение теплоты образования $\Delta_f H^0_{298}(N_2O)$ соответствует тепловому эффекту реакции из простых веществ $N_2 + \frac{1}{2}O_2 = N_2O$, что автоматически характеризует энергетику N_2O относительно $N_2(^1\Sigma)$ и основного состояния кислорода – $O(^3P)$:

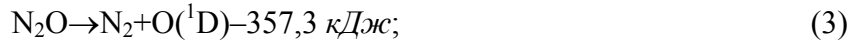


Согласно нашим квантово-химическим расчетам, взаимодействие термов $N_2(^1\Sigma)$ и $O(^3P)$ носит отталкивательный характер, что соответствует спин-запрещенной реакции (см. рис. 1). Исходя из экспериментальных значений теплоты образования ($\Delta_f H^0_{298}(N_2O) = 82,0$; $\Delta_f H^0_{298}(N_2) = 0,0$; $\Delta_f H^0_{298}(O(^3P)) = 249,2$ кДж/моль) тепловой эффект реакции (2) составляет $\Delta_r H^0 = -167,2$ кДж/моль. Эту энергию присоединения атома кислорода к N_2 не следует связывать с прочностью связи кислорода в молекуле, так как состояние кислорода в молекуле $N_2O(^1\Sigma)$ соответствует возбужденному состоянию $O(^1D)$. Состояние $O(^1D)$ энергетически выше основного состояния $O(^3P)$ на $190,1$ кДж ($1,97$ эВ). Исходя из этих представлений, прочность связи кислорода в молекуле $N_2O(^1\Sigma)$ следует оценивать как диссоционный предел процесса разложения:



при адиабатическом движении $R_{\text{N-O}}$ по потенциальной поверхности молекулы N_2O (см. рис. 1). Следовательно, энергия связи кислорода в молекуле $\text{N}_2\text{O}({}^1\Sigma)$ составляет существенную величину $D_{(\text{N-O})} = 167,2 + 190,1 = 357,3$ кДж/моль.

Тогда при адиабатическом разложении молекулы N_2O основного состояния должны проходить следующие простые реакции:



суммарная



При таком механизме разложения N_2O энергия активации процесса (1) соответствует тепловому эффекту реакции (3) и составляет 357,3 кДж, что значительно больше экспериментально определяемой величины $\sim 244,7$ кДж/моль. Это означает, что термическая реакция распада N_2O осуществляется неадиабатически и характеризуется пересечением поверхностей потенциальных энергий синглетного и триплетного термов N_2O (рис. 1).

В отличие от термических (теневого), фотохимические реакции характеризуются избирательностью. В фотохимическом процессе реакция (5) протекает под действием света с длиной волны $\lambda = 250$ нм (энергия кванта 478,5 кДж), а реакция (3) под действием света с длиной волны $\lambda = 200$ нм (энергия кванта 598,1 кДж) [1]. Разность в энергиях квантов фотохимических реакций (3) и (5), равная $598,1 - 478,5 = 119,6$ кДж, должна отвечать величине понижения теоретической энергии диссоциации до величины энергии перехода, $357,3 - 119,6 = 237,7$ кДж, в результате чего терм атома кислорода $\text{O}({}^1\text{D})$ переходит в $\text{O}({}^3\text{P})$. Точка (а) на рис. 1 с координатой энергии 237,7 кДж, соответствующая туннельному переходу, должна лежать чуть ниже точки пересечения потенциальных кривых молекулы N_2O и характеризовать значение экспериментальной энергии активации. Из этого следует, что действительный путь реакции термического разложения молекулы N_2O состоит из следующих промежуточных стадий:

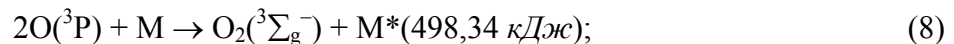
– нагрев молекулы N_2O основного состояния до возбужденного (преддиссоционного) состояния N_2O^* с затратой $\sim 237,7$ кДж энергии:



– необратимый распад возбужденного (преддиссоционного) состояния N_2O^* в продукты отталкивания благодаря туннельному переходу:



– рекомбинация атомов кислорода $\text{O}({}^3\text{P})$ в молекулу O_2 основного состояния в присутствии третьего тела М:



В представленном механизме термического разложения оксида азота (I) лимитирующей является реакция (6), которая и ответственна за энергию активации реакции (1).

Для вычисления константы скорости лимитирующей реакции распада молекулы оксида азота (I) воспользуемся разработанной методикой [4, 5]. По этой методике для мономолекулярных реакций, когда активация касается только одной рвущейся связи, применено уравнение для константы скорости, полученное Герцфельдом:

$$k = e \frac{k_0}{h} T e^{-E_{\text{акт.}}/RT}, \quad (\text{I})$$

то есть стерический множитель $P=1$ и трансмиссионный коэффициент $\chi=1$. В данном случае логарифм предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса $\lg k_0$ для T от 298 до 500 K равен соответственно от 13,23 до 13,64. Это правило с допустимой погрешностью выдерживается для многих реакций, однако не подчиняются правилу реакции, у которых $P \neq 1$. Стерический множитель мономолекулярной реакции, типа реакции (7), связан со стерическим множителем обратной бимолекулярной реакции через константу равновесия. Из статистических данных многих известных адиабатических простых бимолекулярных реакций выведено уравнение для расчета с погрешностью $\pm 30\%$ стерического множителя: $\lg P_{\text{би}} = 0,113 - 3,117 \lg m$, где m – количество усредненных одинарных связей в продуктах реакции. При стандартных условиях, с учетом уравнения переходного состояния для константы скорости, взаимосвязь стерических множителей принимает выражение:

$$P_{\text{моно}} = \frac{\chi_2 P_{\text{би}} e^{\Delta S_{\text{моно}}^o / R}}{\chi_1 RT}, \quad (\text{II})$$

где $\Delta S_{\text{моно}}^o$ — изменение энтропии мономолекулярной реакции; $\chi_1 = \chi_2$. Из этого выражения видно, что предэкспоненциальный множитель мономолекулярной реакции зависит от стерического множителя обратной бимолекулярной реакции и изменения энтропии мономолекулярной реакции, когда реакция в обратном направлении проходит через один и тот же переходный комплекс. Если же в соответствии с правилом Герцфельда найденное выражение (II) приравнять единице, то можно рассчитать значение изменения энтропии мономолекулярной реакции $\Delta S_{P=1}^o$ для случая, когда $\lg k_0 = 13,23$. Таким образом, отклонение предэкспоненциального множителя мономолекулярной реакции от идеального среднего значения зависит от различия значений энтропий $\Delta S_{\text{моно}}^o$ изучаемой и $\Delta S_{P=1}^o$ идеальной реакции в виде выведенного нами выражения:

$$\lg k_{o,T} = 0,434(\Delta S_{\text{моно}}^o - \Delta S_{P=1}^o) / R + \lg k_{o,T,P=1}, \quad (\text{III})$$

которое применимо для адиабатических реакций, где значения трансмиссионного коэффициента χ могут быть от 0,5 до 1.

Поскольку в реакции (6) реагенты еще не распадаются, а только нагреваются ($P=1$, $\chi=1$), то предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса можно рассчитать из формулы (I) как $k_0 = e \frac{k_0}{h} T = 5,662 \cdot 10^{10} T$. Тогда константа скорости разложения N_2O при 1173 K для реакции (6):

$$\vec{k} = 5,662 \cdot 10^{10} \cdot 1173 e^{-2,38 \cdot 10^5 / (8,31 \cdot 1173)} = 1,69 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}.$$

Отметим, что в обратном направлении реакция (1) термодинамически запрещена, а представленные в данной работе результаты расчетов константы скорости распада N_2O хорошо согласуются с литературными данными [6], где предложенное выражение для k

$$k = 6,19 \cdot 10^{14} e^{-2,34 \cdot 10^5 / RT}$$

имеет отклонение не выше одного порядка.

В табл.1 представлены результаты расчетов кинетических характеристик процесса разложения N_2O для разных температур.

Рассчитанные кинетические характеристики термического распада N₂O

<i>T, K</i>	Энергия активации, <i>кДж/моль</i>	Константа скорости, <i>сек⁻¹</i>	Период полураспада, (<i>τ_{1/2}</i>) <i>сек</i>	Время практически полного распада, (<i>7,0τ_{1/2}</i>) <i>сек</i>
773	237,7	$3,69 \cdot 10^{-3}$	188	1320
883	237,7	$4,22 \cdot 10^{-1}$	1,64	12
1173	237,7	$1,69 \cdot 10^3$	$4,09 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$

В табл. 1 время практически полного распада N₂O определено как время, кратное периоду полураспада ($\tau_{1/2}$): через $7,0 \cdot \tau_{1/2}$ остается порядка 1% распадающихся исходных молекул. Из таблицы 1 видно, что время жизни оксида азота (I) при 773 K (500 °C) составляет 1320 с, при 883 K (610 °C) 12 с, а при 1173 K (900 °C) – 3 мс. Следовательно, если габариты камеры сгорания топлива не обеспечивают большее, чем определено выше время пребывания молекул N₂O при указанных температурах, то их наличие в дымовых газах будет неизбежным. Вероятно, для исключения эмиссии оксида азота (I) подобного антропогенного происхождения в атмосферу, необходимо, чтобы объемы камер сгорания в тепловых электростанциях и двигателях автотранспорта обеспечивали время пребывания продуктов горения при 610 °C более 12 с и при 900 °C – более 3 мсек. Если же время пребывания оксида азота (I) в зоне термической обработки при соответствующей температуре не выдерживается, то на пути движения газа к выхлопу рекомендуется размещать катализаторы.

Выводы

Термодинамическими, квантово-химическими и кинетическими исследованиями показано, что чем выше температура источника N₂O, тем меньше его поступает в атмосферу и, что практически полное термическое обезвреживание от N₂O в отходящих газах тепловых электростанций и автотранспорта возможно при 610 и 900 °C при времени пребывания в термической зоне не менее 12 сек и 3 мсек соответственно. В противном случае на пути движения газа к выхлопу рекомендуется размещать катализаторы.

Список литературы

1. Современная химия оксида азота (I) / А.В. Леонтьев, О.А. Фомичева, М.В. Проскурнина, Н.С. Зефирова // Успехи химии. — 2001. — 70. — №2. — С. 107 – 121.
2. Краткая химическая энциклопедия / Ред. кол. И.Л.Кнуныц (отв.ред.) и др. — Т.1. — М.: Советская энциклопедия, 1961. — 1262 с.
3. Лушпа А.И. Основы химической термодинамики и кинетики химических реакций. — М.: Машиностроение, 1981. — 240 с.
4. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. — М.: Издательство Московского университета, 1961. — 552 с.
5. Кравченко И.В., Дышловой В.И., Шаповалова И.Н. Повідомлення 1. Розрахунок енергії активації // Хімічна промисловість України. — К.: 2005. — №1 — С. 23 – 27.
6. Кравченко И.В., Дышловой В.И., Шаповалова И.Н. Повідомлення 2. Расчет стериического множителя // Хімічна промисловість України. — К.: 2005. — №2. — С. 24 – 29.
7. Jonsson J.E., Glarborg P., Dam-Johansen K. Thermal dissociation of nitrous oxide at medium temperatures // Symp. Int. Combust. Proc. — 1992. — 24. — P. 917 – 923.

Стаття надійшла до редакції 30.10.06

© Кравченко І.В., Дишловой В.І., Захарова О.І., Захаров І.І., 2006