

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЖЕЛЕЗА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА АММИАКА

В. А. Шапошник¹, К. Кесоре²

¹ Воронежский государственный университет,

² Süd-Chemie AG

Поступила в редакцию 03.07.10 г.

Аннотация. Статья содержит результаты квантово-химического расчета стадий каталитической реакции синтеза аммиака. Показано, что атом железа разрывает наиболее прочную ковалентную связь в молекуле азота. Рассчитаны структуры и длины связей стадий реакции образования аммиака. Найдено, что после образования молекулы аммиака происходит разрыв связи между катализатором и молекулой.

Ключевые слова: катализ, квантово-химический расчет, синтез аммиака, железо, разрыв связей.

Abstract. This paper describes the results of the quanto-chemical calculations carried out the structure and intermolecular bonding during the stages of the catalytic reaction of the very important and established process for the chemical industry, the ammonia synthesis. The findings prove that iron atom species break open the most stable covalent bond of the nitrogen molecule. We have calculated the structural details and bonding lengths of the reaction during the stage of the ammonia formation. We could conclude that after the formation of ammonia molecule, there is breaking down of the bond between the catalyst surface and the product molecule.

Keywords: catalysis, quanto-chemical calculations, ammonia synthesis, iron, break down of the bond.

ВВЕДЕНИЕ

В начале XIX века было обнаружено, что существуют реакции, при которых, вещества их ускоряющие, не расходуются. В 1822 г. Я. Берцелиус предложил для этого явления термин «катализ» [1]. Этимологический анализ термина показывает его неадекватность смыслу явления, так как греческое слово *katalυσις* означает уничтожение, распушение. Этот пример показывает, как мало зависит создание важного термина от истинного смысла слова и как много зависит от того, кто создает этот термин.

В 1940 г. Ю. Либих предложил минеральную теорию питания растений [2]. Он утверждал, что даже навоз оказывает влияние на рост растений, благодаря превращению органических веществ в неорганические вещества при их разложении и гниении и рекомендовал вносить в качестве удобрений аммиак, фосфорную кислоту, известь, поташ. Особо актуальной проблемой стал синтез аммиака. В 1909 г. Ф. Габер и К. Бош разработали метод синтеза аммиака из азота воздуха, получивший промышленное применение. Ф. Габер в 1918 г. и Карл Бош в 1931 г. получили Нобелевские премии

за теоретическое обоснование метода. Промышленное производство удобрений стало одним из важнейших факторов роста народонаселения Земли с 1.6 млрд. в 1900 г. до 6 млрд. в 2000 г. Эти открытия можно сравнить с открытием нескольких новых континентов, так как без удобрений рост интенсивный рост народонаселения был бы невозможен. Однако производство аммиака требовало 1 % электроэнергии от всей производимой в мире. В связи с этим особенно актуальным стала рационализация метода.

Исследователи XIX и XX веков предложили разные вещества в качестве катализаторов синтеза аммиака. Особенно успешными были работы А. Митташа, начатые им сто лет назад в 1909 г. и получившие в 1913 г. промышленную реализацию в фирме BASF (Германия). В качестве катализатора им был применен оксид железа — магнетит [4]. На его основе Süd-Chemie AG создала новый материал AmoNax[®]-10, эффективность которого в 1.5 раза превышает эффективность использования магнетита в качестве катализатора.

Г. Эртль, используя метод электронной микроскопии, исследовал реакцию синтеза аммиака в присутствии катализатора, изготовленного из оксидов железа и промоторов [4]. Он пришел к выводу, что лимитирующей стадией процесса явля-

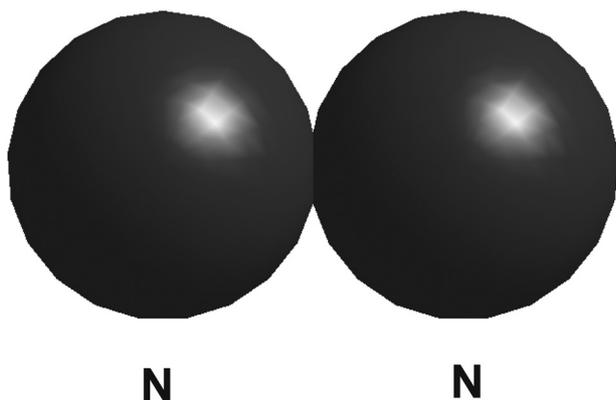


Рис. 1. Структура молекулы азота, рассчитанная квантово-химическим неэмпирическим методом

ется разрыв ковалентной связи в молекуле азота на поверхности железа. За эти исследования он получил в 2007 г. Нобелевскую премию по химии. Первой задачей настоящей работы является квантово-химический расчет структуры и длины связей модельной системы, характеризующих прочности образуемых связей в молекуле азота до контакта с атомом катализатора и после контакта, найти доказательства разрыва связи в молекуле азота под действием атома железа. Второй задачей является расчет структуры образующихся комплексов на различных стадиях присоединения атомов водорода к атому азота, приводящих к синтезу аммиака и возможность отрыва молекулы аммиака от атома катализатора.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЫ АЗОТА

Молекула азота соединяет атомы азота тройной связью и ее структуру принято записывать $N \equiv N$. Нами был проведен неэмпирический квантово-химический расчет молекулы азота, используя набор базисных функций 6-31^{**}. Рассчитанное расстояние

между центрами атомов азота составило 1.08 \AA , в то время как экспериментальное значение, найденное методом рентгеноструктурного анализа составляет 1.09 \AA . Точность расчета составила 0.9 %.

Катализатор, используемый в промышленности для синтеза аммиака, представляет композит, включающий элементы допирования, что затрудняет квантово-химические расчеты. Расчеты реальных структур невозможны в настоящее время, но, учитывая, что наука есть искусство приближения, мы ограничились одним атомом железа, который является, по мнению Г. Эрдтля определяющим в каталитической реакции синтеза аммиака. Рис. 2 показывает результаты неэмпирического расчета, который свидетельствует о том, что атом железа разрывает молекулу азота, и разделяет ее атомы. Разрыв ковалентной связи между атомами азота приводит к увеличению расстояния между ними с 1.08 \AA до 2.88 \AA .

В соответствии с представлением Г. Эрдтля в дальнейшем реакция синтеза аммиака идет стадийно. На первой стадии присоединяется один атом водорода с образованием структуры $Fe-N-H$. Оптимизированная структура этого комплекса была рассчитана нами неэмпирическим методом. Результат визуализации расчета показан на рис. 3.

Обратим внимание на то, что рассчитанная длина связи между атомом азота и водородом 1.01 \AA с определено методом рентгеноструктурного анализа и составляет также 1.01 \AA [4].

На второй стадии реакции к атому азота присоединяется второй атом водорода с образованием структуры $Fe-N-H_2$. Оптимизированная структура этого комплекса представлена на рис. 4. Длины связей между атомом азота и атомами водорода остались практически без изменения (табл. 1).

На третьей стадии синтеза аммиака к комплексу $Fe-N-H_2$ присоединяется третий атом водорода,

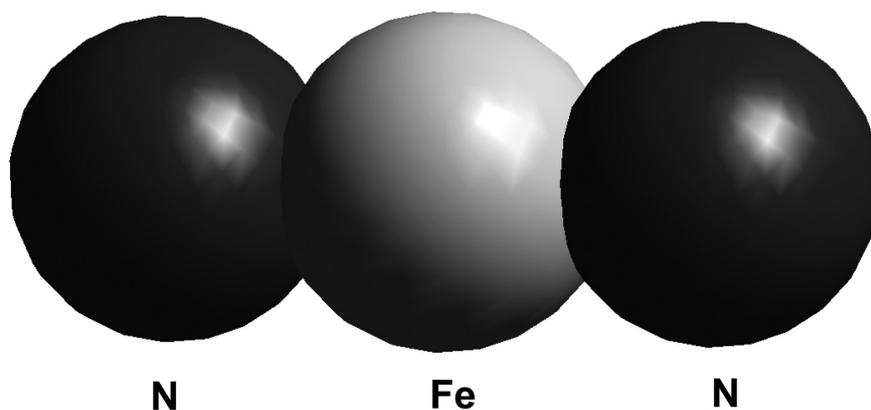


Рис. 2. Структура комплекса $N-Fe-N$, рассчитанная квантово-химическим неэмпирическим методом

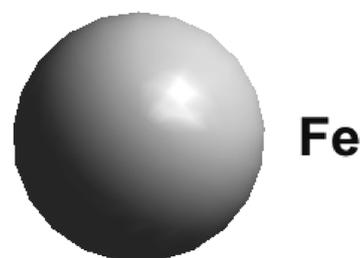
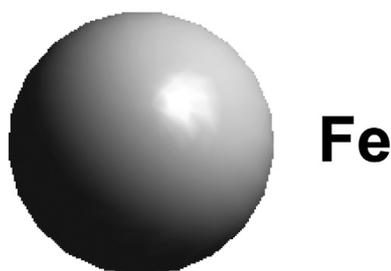
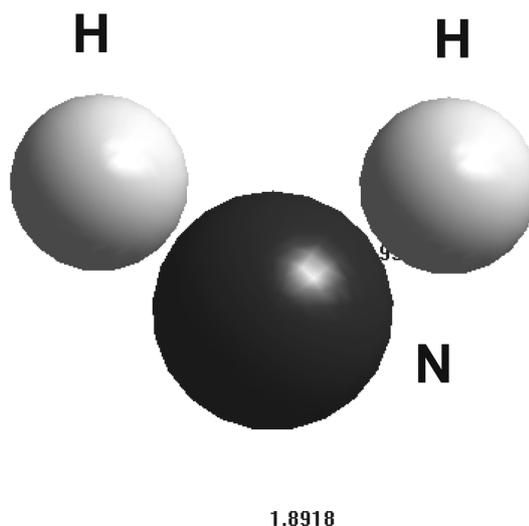
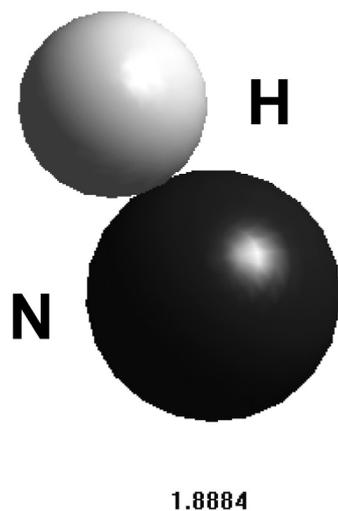


Рис. 3. Структура комплекса Fe–N–H, рассчитанная квантово-химическим неэмпирическим методом

Рис. 4. Структура комплекса Fe–N–H₂, рассчитанная квантово-химическим неэмпирическим методом

Таблица 1
Рассчитанные квантово-химическим неэмпирическим методом длины связей между атомами железа, азота и водорода

Комплекс	Рассчитанные длины связей между атомами, Å	
	Fe–N	N–H
Fe–N–H	1.89	1.01
Fe–N–H ₂	1.89	1.00
Fe–N–H ₃	2.43	1.00

образуя молекулу аммиака. Самое существенное в расчете стадий синтеза является значительное увеличение связи между атомом железа и азота с 1.89 Å у комплексов Fe–N–H и Fe–N–H₂ до 2.43 Å у комплекса Fe–N–H₃, что реально означает разрыв связи между атомом катализатора и молекулой аммиака. Рис. 5 содержащий оптимизированную модель структуры Fe–N–H₃ демонстрирует отрыв молекулы аммиака от атома железа. Таблица 1 показывает расстояния между центрами атомов в рассчитанных структурах. Длины связей азот — водород остаются практически постоянными на

всех стадиях синтеза, однако наиболее важный результат состоит в том, что на третьей стадии синтеза происходит отрыв молекулы аммиака от катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный нами квантово-химический расчет реакции синтеза в присутствии атома железа в качестве катализатора выполнен после того, как Г. Эрдтль провел свои выдающиеся эксперименты, позволившие судить о стадиях реакции. В свою очередь он хорошо знал результаты экспериментов по выбору катализатора для реакции. Мы полагаем, что последовательность этих событий принципиально может быть противоположной. Сначала численным экспериментом с помощью неэмпирических расчетов находится катализатор, а затем проводится реальный эксперимент, призванный опровергнуть или подтвердить полученный прогноз. Если такие попытки будут положительны, то перед нами открывается реальная возможность рационализации экспериментов и технологий, поскольку вычислительный эксперимент более рентабелен и менее трудоемок. В качестве единственного примера, мы заменили железо алюминием и

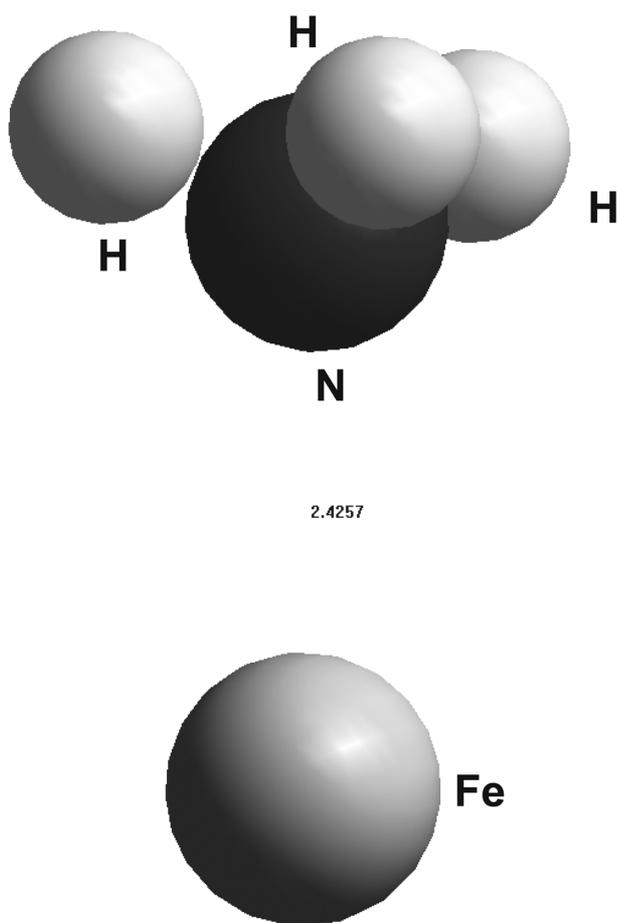


Рис. 5. Структура комплекса Fe–N–H₃, рассчитанная квантово-химическим неэмпирическим методом

не получили разрыва связи в молекуле азота, которая является лимитирующей стадией процесса.

В 1933 г. Н. Н. Семенов, ставший позже лауреатом Нобелевской премии по химии писал: «Основным орудием химической промышленно-

сти являются катализаторы, твердые вещества, помещаемые в зону реакции, не принимающие в ней видимого участия, но колоссально увеличивающие скорость реакции, понижающие температуру процесса и позволяющие часто получить тот или иной продукт по нашему желанию. Половина химических производств (например, синтез аммиака) вообще бы не было возможно наладить без катализаторов. Прошло сто лет со времени открытия каталитического действия; и вот сейчас ученые так же мало понимают, почему вообще идет катализ. Не понимая самой сущности явления, мы, естественно, не можем дать никаких указаний о рациональном выборе катализатора, и технически ничего не остается другого, как находить нужный катализатор, пробуя тысячи веществ в том порядке, как они стоят на полках химической лаборатории. Научных работ по катализу выходят тысячи, но в результате всех их не создается никакой теории. Лучшие из них выходят из промышленных лабораторий, что естественно, так как, если уже наука плетется здесь в хвосте производства, так чем ближе к хвосту, тем все-таки лучше» [5]. Мы полагаем, что в ближайшем будущем квантовая химия позволит решить эту важнейшую задачу химии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус. М.: Наука, 1880. — 319 с.
2. Либих Ю. Химия в приложении к земледелию и физиологии. М.-Л.: Сельхозгиз, 1936.
3. Kesore K., Ringer N., Gebert S., Rice D. // Nitrogen+Syngas 300. 2009. July-August. P. 1—12.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. — 541 с.
5. Семенов Н. Н. // Природа. 1978. № 2. С. 64—75.

Шапошник Владимир Алексеевич — д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.ru

Кесоре Киснодат — д.х.н., главный менеджер объединения «Süd-Chemie», Мюнхен, Германия; e-mail: kisnoduth@sud.chemie.com

Shaposhnik Vladimir A. — Professor of Voronezh State University, D. Sc., e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.ru

Kesore Kisnoduth — Dr., Global Manager Catalytic Technologies «Süd-Chemie» AG; e-mail: kisnoduth@sud.chemie.com