

Огурцов А.Н., Близнюк О.Н.

**КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (I)
В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ ХВОСТОВЫХ ГАЗОВ И СТИМУЛИРОВАННОЙ
ДИССОЦИАЦИИ БИОПОЛИМЕРОВ ДНК**

Постановка и актуальность задачи. Проблема селективного управления концентрацией и путями превращения оксида азота (I) (закиси азота) является как актуальной химико-технологической и экологической проблемой [1,2], так и одной из потенциальных технологий управляемой модификации свойств биоматериалов [3,4], поскольку N_2O является, с одной стороны, одним из наиболее активных парниковых газов, парниковая активность которого в 310 раз выше, чем у CO [5], а с другой стороны, закись азота обладает сильно выраженными канцерогенными свойствами [6], поскольку является прекурсором целого спектра радикалов, стимулирующих диссоциацию биополимеров ДНК [7]. Так как газообразная закись азота является наиболее распространённым ингаляционным анестетиком, то исследование возможных путей паталогического метаболизма N_2O является актуальной медицинской проблемой.

Кроме того, в связи с ужесточением требований по экологической безопасности к ракетным топливам в последнее время активно проводится поиск наиболее активных систем в реакции разложения закиси азота, которые могут стать основой при разработке катализатора разложения N_2O , как высокоэнергетического и экологически чистого однокомпонентного ракетного топлива [8]. Вместе с тем, оксид азота (I) – это, прежде всего, мощный парниковый и озоноразрушающий газ. Поэтому поиск путей уменьшения выбросов оксидов азота, включая N_2O , является актуальным и необходимым. Главными источниками поступления N_2O в атмосферу антропогенного происхождения признаны тепловые электростанции, автомобильный транспорт, сельское хозяйство и некоторые химические производства, в том числе и азотнокислотные установки.

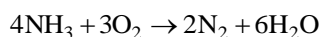
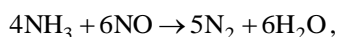
Оксид азота (I) образуется как побочный продукт в производстве азотной кислоты на стадии окисления аммиака при повышенном давлении с применением сеток из металлов платиновой группы в качестве катализатора – 2,8 до 3,8 кг N_2O / т HNO_3 ($\pm 10\%$) в зависимости от степени конверсии аммиака. Крупные азотно-кислотные установки в мире выбрасывают около 400 тыс. т N_2O в год. Это предопределяет необходимость исследования и разработки возможных путей сокращения образования N_2O по всей технологической линии производства HNO_3 : непосредственно в контактном аппарате окисления аммиака, в газовом потоке между контактными аппаратами и абсорбционной колонной и на выходе из абсорбционной колонны в отходящем газовом потоке. Производство неконцентрированной азотной кислоты имеет технологическую схему без рецикла, поэтому отходящие газы в полном объёме сбрасываются в атмосферу. Таким образом, узел очистки "хвостовых" газов в производстве неконцентрированной азотной кислоты имеет большое значение, так как он должен обеспечивать экологическую безопасность производства в соответствии с современными требованиями.

Очистка "хвостовых" газов в производстве азотной кислоты осуществляется методами каталитического разложения или восстановления оксидов азота до элементарного азота. Наибольшее распространение получили два метода: в первом – газом-восстановителем является метан, во втором – аммиак [9].

Результаты и обсуждение. Каталитическое восстановление N_2O аммиаком



вместе с остальными реакциями процесса очистки хвостовых нитрозных газов



позволяют моделировать кинетику процесса селективной каталитической очистки отходящих газов от оксидов азота следующей системой дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dC_{N_2O}}{dt} &= -1,5w_1; & \frac{dC_{NO_2}}{dt} &= -0,75w_2; & \frac{dC_{NO}}{dt} &= -1,5w_3; \\ \frac{dC_{O_2}}{dt} &= -1,5w_4; & \frac{dC_{N_2}}{dt} &= 2w_1 + 0,875w_2 + 1,25w_3 + 0,5w_4; \\ \frac{dC_{NH_3}}{dt} &= -(w_1 + w_2 + w_3 + w_4); & \frac{dC_{H_2O}}{dt} &= 1,5(w_1 + w_2 + w_3 + w_4), \end{aligned} \quad (3)$$

где скорости реакций имеют вид $w_1 = k_1(C_{NH_3})^{n_1}(C_{N_2O})^{n_2}$; $w_2 = k_2(C_{NH_3})^{n_3}(C_{NO_2})^{n_4}$; $w_3 = k_3(C_{NH_3})^{n_5}(C_{NO})^{n_6}$; $w_4 = k_4(C_{NH_3})^{n_7}(C_{O_2})^{n_8}$; а решение системы уравнений (3) проводят методом численного интегрирования задачи Коши одношаговым методом Рунге-Кутты четвертого порядка, используя в качестве подгоночных параметров константы скоростей k_i , ($i=1 \div 4$) и показатели степени n_j , ($j=1 \div 8$) [10]. Примером такого рода численного кинетического моделирования является зависимость степени конверсии аммиака и оксидов азота α от времени контактирования τ (рис. 1(a)).

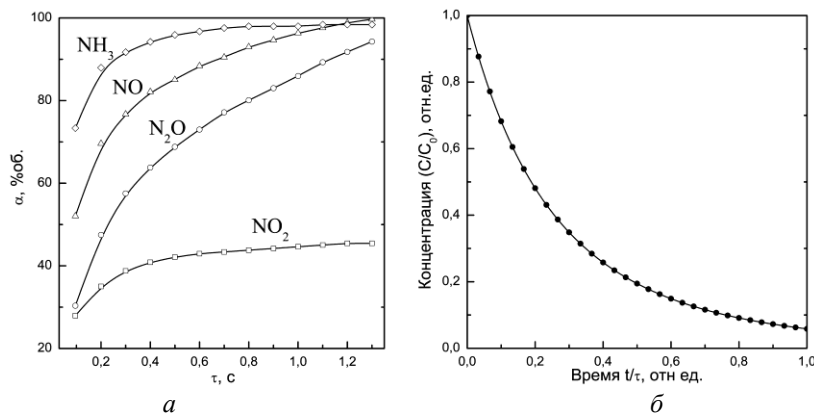
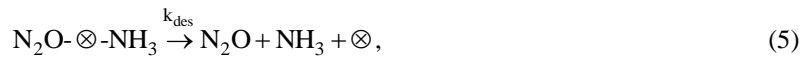
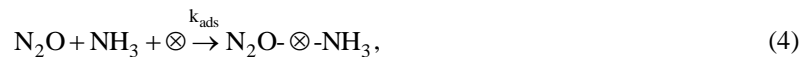


Рисунок 1 – Кинетическое моделирование каталитической очистки хвостовых нитрозных газов: а – зависимость степени конверсии от времени контактирования; б – кинетическая кривая разложения закиси азота

На рис. 1(б) точками представлена кинетическая кривая разложения закиси азота в нормированных координатах: по оси ординат – C/C_0 – концентрация N_2O , нормированная на начальную концентрацию; по оси абсцисс – t/τ – время реакции, нормированное на время контактирования. Эта кинетическая кривая разложения закиси азота в ходе реакции (1) на поверхности катализатора может быть достаточно хорошо интерполирована в рамках предложенной в предыдущей работе нестационарной кинетической модели (nonsteady kinetic model, NSK-модель) [11]. Мы можем представить элементарный акт разложения молекулы N_2O как комбинацию трёх процессов



Процесс (4) отображает иммобилизацию молекул реагентов на активном центре (\otimes) на поверхности катализатора с константой скорости k_{ads} (adsorption) и формирование возбуждённого метастабильного локального комплекса, $N_2O-\otimes-NH_3$. Затем либо молекулы реагентов в процессе (5) десорбируют с активного центра (\otimes) катализатора с константой скорости k_{des} (desorption) и система возвращается в исходное состояние, либо, в соответствии с реакцией (1), на активном центре (\otimes) в процессе (6) с константой скорости k_{dec} происходит каталитическое разложение (decomposition) метастабильного комплекса $N_2O-\otimes-NH_3$ на продукты RP (reaction products). В этом случае, как было показано в работе [11], кинетика разложения закиси азота описывается выражением

$$C = \frac{k_{ads} C_{N_2O}^0 C_{\otimes}^0}{k_{ads} C_{\otimes}^0 + k_{des} + k_{dec}} - \frac{k_{ads} C_{N_2O}^0 C_{\otimes}^0}{k_{ads} C_{\otimes}^0 + k_{des} + k_{dec}} \exp\left[-(k_{ads} C_{\otimes}^0 + k_{des} + k_{dec}) \cdot t\right], \quad (7)$$

где $C_{N_2O}^0$ – начальная концентрация закиси азота; C_{\otimes}^0 – начальная концентрация незанятых активных центров катализатора. В нормированных координатах C/C_0 и t/τ кинетика разложения сводится к выражению

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left[-\tau(k_{ads} C_{\otimes}^0 + k_{des} + k_{dec}) \cdot \frac{t}{\tau}\right]. \quad (8)$$

Аппроксимация кинетической кривой разложения закиси азота по формуле (8), представленная на рис.1(б) сплошной линией, демонстрирует применимость предлагаемой модели для описания кинетики рассматриваемого процесса, что может быть основой для разработки на основе NSK-модели аналитического метода сравнения результатов экспериментов с различными катализаторами [8,12,13].

Другим применением NSK-модели является анализ дозовых кривых процессов стимулированной модификации биоматериалов электронными возбуждениями [11], применительно к системам, реакционная активность которых существенно зависит от наличия закиси азота. Как было показано в работе [14], в атмосфере закиси азота электронно-стимулированные процессы диссоциации биополимеров ДНК идут в 1,5–1,9 раз эффективнее, чем в атмосфере O_2 или N_2 [15]. Причём эффективность именно электронно-стимулированных процессов, в которых образуются реакционно-активные азотсодержащие соединения, RNS (reactive nitrogen species), возрастает в 7,2 раза в присутствии N_2O .

Исследования биологической активности RNS существенным образом интенсифицировались после открытия в 1989-1994 гг. трёх основных изоформ фермента NO-синтаза: нейрональной (nNOS или NOS-1), индуцируемой (iNOS или NOS-2) и эндотелиальной (eNOS или NOS-3). На рис. 2 представлена общая схема образования из субстрата L-аргинина (Arg) ферментами NOS L-цитруллина (Cit) и RNS, регулируемого коферментом тетрагидробиоптерин (BH_4), и трансформации RNS с участием фермента супероксиддисмутазы (SOD) [6].

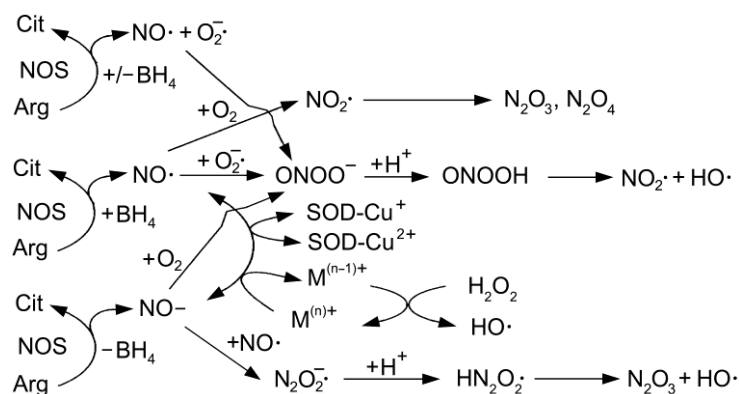


Рисунок 2 – Схема BH_4 -зависимого синтеза RNS ферментами NOS

Большинство RNS, представленных на рис. 2, либо непосредственно, либо во взаимодействии с другими радикалами вызывают разрушение биополимеров ДНК. Так N_2O_3 является сильным дезаминирующим агентом азотистых оснований ДНК, превращающий гуанин в ксантин и оксанозин, аденин в гипоксантин, цитозин в урацил, 5-метилцитозин в тимин. N_2O_3 может взаимодействовать с вторичными аминами, образуя канцерогенные N-нитрозамины, которые разрушают биополимеры ДНК алкилированием. Пероксинитрит-анион ($ONOO^-$), образующийся при взаимодействии супероксид-иона ($O_2^{\cdot-}$) и оксида азота (NO), разрушает ДНК вследствие формирования 8-нитрогуанина. NO^- , синтезируемый NOS в отсутствии BH_4 , стимулирует образование перекиси водорода (H_2O_2) и гидроксильных радикалов ($HO\cdot$), которые и обеспечивают антимикробную и противоопухолевую активность клеток иммунной системы, включая нейтрофилы и макрофаги.

Кроме прямой диссоциации биополимеров ДНК RNS являются генотоксичными, прежде всего за счёт мутаций G:C и A:T вследствие дезаминирования ДНК [16]. Образование RNS стимулирует эпигенетические нарушения, прежде всего вследствие нитрирования аминокислоты тирозин с образованием 3-нитротирозина (NTYR). NTYR-белки являются маркерами множества патогенных состояний, включая диабет, гастрит и рак лёгких. Посттрансляционная модификация дезактивирует антионкобелки p53 за счёт формирования дисульфидных связей и, одновременно, активирует протоонкогены gas-p21 посредством S-нитрозилирования (образования тионитритов) и образования NTYR. Кроме того, RNS ингибируют репарационные ферменты ДНК; активируют некоторые ген-супрессорные ферменты, такие, как ДНК-метилтрансфераза, которые подавляют экспрессию генов; стимулируют ангиогенез и супрессию иммунитета, ингибируя пролиферацию лимфоцитов [6].

Альтернативой энзиматическому формированию RNS является образование RNS непосредственно в биопрепарате, стимулированное электронными возбуждениями. Так, диссоциативное присоединение DEA (dissociative electron attachment) к N_2O низкоэнергетичных электронов LEE (low energy electrons) с энергиями 0–30 эВ приводит к образованию O^- в реакции $e^- + N_2O \rightarrow N_2 + O^-(^3P)$ с энергией диссоциации ~ 1 эВ, что более чем в шесть раз меньше, чем аналогичная энергия для генерации ионов кислорода при DEA кислородом [14].

В свою очередь ионы кислорода инициируют образование RNS в реакциях $O^- + N_2O \rightarrow NO_2^- + N$ и $O^- + N_2O \rightarrow NO^- + NO$. Далее NO^- в ион-молекулярной реакции $NO^- + N_2O \rightarrow NO_2^- + N_2$ конвертируется в NO_2^- . Аналогично, при взаимодействии O^- и NO^- с N_2O образуются $N_2O_2^-$ и $N_3O_2^-$. Кроме RNS результатом DEA к N_2O может быть образование реакционно-активные кислородсодержащих соединений, ROS (reactive oxygen species), например, O_2^- в реакции $O^- + N_2O \rightarrow N_2 + O_2^-$ или молекулярного кислорода $N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2$, который разрушает ДНК, стимулируя образование пероксирадикалов ДНК- O_2^- [17].

На рис. 3(а) представлены результаты экспериментов по радиационно-стимулированной диссоциации биополимеров ДНК в атмосфере N_2O при облучении X-лучами (треугольники) или комбинированном воздействии X-лучей и LEE (квадраты) [14].

Исходно плазмиды ДНК находились в суперспирализованной SC-конформации (supercoiled Cf). Одноцепочечный разрыв ДНК-нити SSB (single strand break) в такой плазмиде переводил плазмиду в релаксированную кольцевую конформацию – С-конформацию (circular Cf). Одновременный разрыв двух нитей ДНК DSB (double strand break) переводил плазмиду в линейную L-конформацию (LC).

На рис. 3(а) представлена кинетика синхронного уменьшения процентного содержания ДНК в SC-конформации и увеличения процентного содержания ДНК в С-конформации вследствие SSB-диссоциации двойной спирали ДНК для случаев облучения образца X-лучами (1,5 кэВ) (треугольники) или одновременного облучения как X-лучами (1,5 кэВ), так и низкоэнергетичными электронами LEE (0–30 эВ) (квадраты) в атмосфере N_2O . На рисунке 3(б) представлены экспериментальные результаты исследования кинетики роста ДНК в L-форме вследствие DSB-диссоциации ДНК при облучении в атмосфере N_2O образца X-лучами (1,5 кэВ) (окружности) или при одновременном облучении как X-лучами (1,5 кэВ), так и низкоэнергетичными электронами LEE (0–30 эВ) (чёрные круги) [14]. Плотности потока X-фотонов, J, падающих на образец, отображены на рис.3 на осях абсцисс.

Поглощение X-лучей и LEE образцом в атмосфере N_2O приводит к формированию RNS и ROS, которые соответствуют мобильным локализованным возбуждениям MTE (mobile trapped excitations), кинетика которых в модели NSK рассматривалась в предыдущих работах как для случая модельных кристаллов [18], так и для случая биополимеров ДНК [11].

В NSK-модели кинетика накопления продуктов диссоциации описывается уравнением

$$C = C_{\max} \left(1 - \exp \left[- \left(k_{\text{лок}} C_{\text{DNA}}^0 + k_{\text{дел}} + k_{\text{дис}} \right) \cdot t \right] \right), \quad (9)$$

где $k_{\text{лок}}$ – константа скорости локализации возбуждения на ДНК; $k_{\text{дел}}$ – константа скорости делокализации возбуждения с ДНК; $k_{\text{дис}}$ – константа скорости диссоциации ДНК; C_{DNA}^0 – исходная концентрация ДНК [11]. Сплошные кривые на рис. 3 представляют результат моделирования процесса электронно-стимулированной диссоциации биополимеров ДНК в NSK-модели. Из сравнения результатов

моделирования с экспериментальными данными можно определить фактор усиления EF (enhancement factor) процессов диссоциации ДНК за счёт низкоэнергетичных электронов

$$EF = \frac{K_{X+LEE}}{K_X}, \quad (10)$$

где $K = k_{\text{лок}} C_{\text{DNA}}^0 + k_{\text{дел}} + k_{\text{дис}}$. Для SC-конформации ДНК: $EF_{\text{SC}} = 1,88 \pm 0,05$ (кривые 1 и 2 на рис. 3(a)). Для C-конформации ДНК: $EF_{\text{C}} = 1,59 \pm 0,07$ (кривые 3 и 4 на рис. 3(a)). Для L-конформации ДНК: $EF_{\text{L}} = 1,51 \pm 0,08$ (рисунок 3(б)). Эти значения в пределах погрешности совпадают с экспериментально полученными значениями для SC, C и L конформаций ($1,9 \pm 0,2$, $1,6 \pm 0,3$ и $1,5 \pm 0,4$, соответственно) [14].

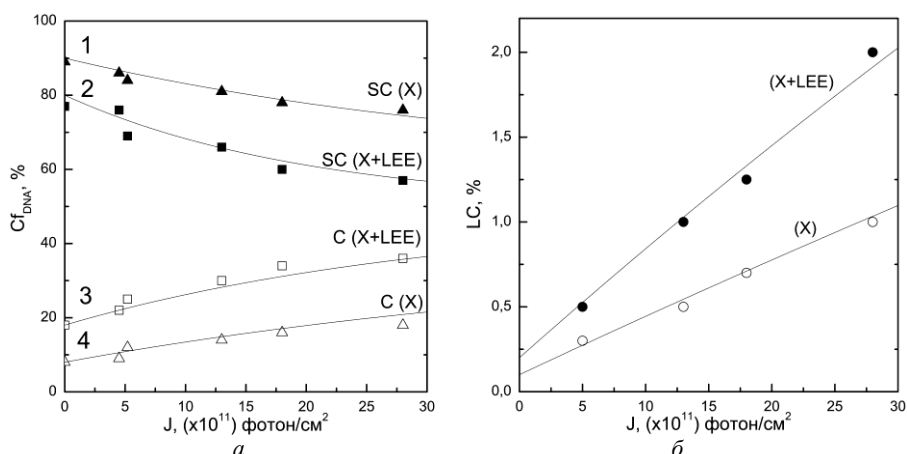


Рисунок 3 – Кинетика электронно-стимулированной диссоциации ДНК в атмосфере N_2O :
 а – SC и C-формы ДНК; б – линейная форма ДНК

Выводы. Разработка новых высокоэффективных технологий радиационной модификации материалов электронными возбуждениями принадлежит к актуальным направлениям современного поиска в области высоких технологий, и использование облучения пучками фотонов и низкоэнергетичных частиц для управляемой модификации свойств молекулярных материалов позволяет как непосредственно стимулировать разрыв межатомных связей за счёт локализации электронного возбуждения на этой связи, так и генерировать вблизи атакуемых связей реакционно-активные радикалы, например, атмосферных газов, которые и выполняют функцию молекулярного скальпеля, стимулирующего диссоциацию необходимой связи. Для контроля процессов диссоциации необходим сайт-специфический дистанционный непрерывный аналитический метод контроля состояния образцов под облучением, в качестве составной части которого предлагается использовать предложенный ранее нестационарный кинетический метод, применение которого в данной работе позволило достаточно точно описать как кинетику разложения закиси азота в технологии очистки "хвостовых" газов в производстве азотной кислоты, так и кинетику диссоциации биополимеров ДНК, стимулированную реакционно-активными азотсодержащими соединениями, образующимися в результате электронно-стимулированного разложения молекул закиси азота в образце биопрепарата.

Литература

1. Близнюк О.М. Дослідження кінетичних закономірностей низькотемпературного окиснення аміаку до N_2O на Mn-Ni-Bi-Li-O каталізаторі / О.М. Близнюк, А.С. Савенков, О.М. Огурцов // ІТЕ. – 2011. – №1. – С. 18–22.
2. Nitrous Oxide and Climate Change / Ed. by K. Smith. – London : Earthscan Ltd., 2010. – 232 p.
3. Polymeric Biomaterials / Ed. by S. Dumitriu. – Basel : Marcel Dekker, Inc., 2002. – 1168 p.
4. Modern Biopolymer Science. Bridging the Divide between Fundamental Treatise and Industrial Application / Ed. by S. Kasapis, I.N. Norton, J.B. Ubbink. – London : Elsevier Inc., 2009. – 627 p.
5. Global Anthropogenic Non- CO_2 Greenhouse Gas Emissions: 1990–2030 / Office of Atmospheric Programs. – Washington : Climate Change Division, 2011. – 182 p.

6. Ohshima H. Genetic and Epigenetic Damage Induced by Reactive Nitrogen Species: Implications in Carcinogenesis / H. Ohshima // *Toxicology Letters*. – 2003. – V. 140–141. – P. 99–104.
7. Hussain S.P. Radical Causes of Cancer / S.P. Hussain, L.J. Hoseth, C.C. Harris // *Nature Reviews Cancer*. – 2003. – V. 3. – P. 276–286.
8. Гайдей Т.П. Каталитическая активность металлических и нанесённых оксидных катализаторов в реакции разложения закиси азота / [Т.П. Гайдей, А.И. Кокорин, Н. Пиллет, и др.] // *Журнал Физической Химии*. – 2007. – Т. 81, № 6. – С. 1028–1033.
9. Pérez-Ramírez J. Formation and Control of N₂O in Nitric Acid Production. Where do We Stand Today? / J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – V. 44. – P. 117–151.
10. Близнюк О.Н. Каталитические процессы в технологии оксидов азота и азотной кислоты: дис. на соискание уч. степени доктора тех. наук / О.Н. Близнюк. – Х., 2009. – 375 с.
11. Огурцов А.Н. Моделирование нестационарной кинетики радиационной модификации материалов электронными возбуждениями: Эволюция характеристической люминесценции модельных кристаллов и диссоциация биополимеров ДНК / А.Н. Огурцов, О.Н. Близнюк, Н.Ю. Масалитина // *ITE*. – 2012. – № 1. – С. 43–51.
12. Kondratenko E.V. Micro-kinetic Analysis of Direct N₂O Decomposition over Steam-activated Fe-silicalite From Transient Experiments in the TAP Reactor / E.V. Kondratenko, J. Pérez-Ramírez // *Catalysis Today*. – 2007. – V. 121. – P. 197–203.
13. Xu W. Single-Molecule Kinetic Theory of Heterogeneous and Enzyme Catalysis / W. Xu, J.S. Kong, P. Chen // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113, № 6. – P. 2393–2404.
14. Alizadeh E. Induction of Strands Breaks in DNA Films by Low Energy Electrons and Soft X-ray Under Nitrous Oxide Atmosphere / E. Alizadeh, L. Sanche // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2012. – V. 81. – P. 33–39.
15. Alizadeh E. Soft X-ray and Low Energy Electron-Induced Damage to DNA under N₂ and O₂ Atmospheres / E. Alizadeh, P. Cloutier, D. Hunting, L. Sanche // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – V. 115. – P. 4523–4531.
16. Огурцов А.Н. Основы молекулярной биологии : в 2-х ч. – Ч. 2. Молекулярные генетические механизмы / А.Н. Огурцов. – Харьков : НТУ "ХПИ", 2011. – 240 с.
17. Bertout J.A. The Impact of O₂ Availability on Human Cancer / J.A. Bertout, S.A. Patel, M.C. Simon // *Nature Reviews Cancer*. – 2008. – V. 8, № 12 – P. 967–975.
18. Огурцов А.Н. Модификация кристаллов электронными возбуждениями: монография / А.Н. Огурцов. – Харьков : НТУ "ХПИ", 2009. – 368 с.

УДК 544.542.2; 577.34; 661.566

Огурцов О.М., Близнюк О.М.

**КІНЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РОЗКЛАДУ НІТРОГЕН (I) ОКСИДУ
В ТЕХНОЛОГІЯХ ОЧИСТКИ ХВОСТОВИХ ГАЗІВ ТА СТИМУЛЬОВАНОЇ
ДИСОЦІАЦІЇ БІОПОЛІМЕРІВ ДНК**

За допомогою нестационарного кінетичного методу досліджено кінетику розкладу нітроген (I) оксиду в технології очистки хвостових газів у виробництві нітратної кислоти та кінетику дисоціації біополімерів ДНК, стимульовану реакційно-активними нітрогеновмісними сполуками, що утворюються внаслідок розкладу молекул N₂O в зразках. Одержані значення фактору підсилення дисоціації низькоенергійними електронами, що добре узгоджуються з експериментально отриманими даними.

Ogurtsov A.N., Bliznjuk O.N.

**KINETIC MODELING OF NITROUS OXIDE DECOMPOSITION
IN TECHNOLOGIES OF TAIL GAS CLEANING AND STIMULATED
DISSOCIATION OF DNA BIOPOLYMERS**

Kinetics of nitrous oxide decomposition in cleaning technologies of tail gases from nitric acid production and kinetics of DNA biopolymer dissociation, stimulated by reactive nitrogen species produced by N₂O decomposition in samples, were studied using nonsteady kinetic method. The values of low energy electrons dissociation enhancement factors were obtained which are in good agreement with experimental data.