

УДК 661.938(075.8)

ПІДВИЩЕННЯ ЕКОНОМІЧНОЇ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИРОБНИЦТВА АДИПІНОВОЇ КИСЛОТИ ШЛЯХОМ ФОТООКИСНЕННЯ N₂O ДО NO

Кравченко І. В.

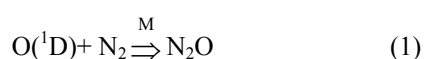
IMPROVING ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL EFFICIENCY OF THE PRODUCTION OF ADIPIC ACID BY PHOTO-OXIDATION OF N₂O TO NO

Kravchenko I. V.

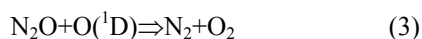
Проведено дослідження залежності перетворення NO₂ від довжини хвилі когерентного опромінення, що дозволяє оцінити ефективність фотоокиснення N₂O до NO ртутними лампами та скоротити витрату нітратної кислоти на 16,6 тис.т/рік у виробництві адипінової кислоти. Екологічна ефективність полягає у скороченні викидів парниковоутворюючого газу N₂O у кількості 10000 т/рік.

Ключові слова: некогерентне опромінення, синглетний атом кисню, вихід NO, ефективність виробництва.

1. Вступ. Відомо, що атоми кисню основного триплетного стану O(³P) і молекули N₂ при температурах 520-900°C не реагують [1]. N₂O, виявлений у міжзоряному газі, утворюється приєднанням атома кисню збудженого синглетного стану O(¹D) до молекулярного азоту [2, 3]:

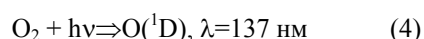


У стратосфері N₂O руйнується внаслідок взаємодії з реакційноздатним O(¹D) при УФ-опроміненні (λ≈340 нм) за реакціями:



N₂O - відход виробництва адипінової кислоти і можливість його знешкодження або промислового виробництва NO з атмосферного азоту за реакціями (1, 2) залежить від економічно ефективного отримання збуджених атомів O(¹D).

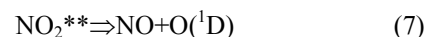
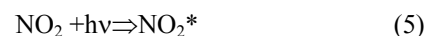
Атоми O(¹D) в атмосфері утворюються при фотолізі молекулярного кисню, наприклад, за реакцією:



Реакція (4) у промислових умовах важко здійсненна й вимагає великих витрат енергії (873 кДж/моль) [3]. Тому бажано атоми O(¹D) отримувати у більш м'яких умовах та, ймовірно, з

інших реагентів. Вигідним реагентом для синтезу O(¹D) може виявитися оксид нітрогену (IV) збудженого стану, що при фотолізі утворює O(¹D) і NO; останній окиснюється молекулярним киснем і може бути повернений в цикл, тобто NO₂ у процесі отримання O(¹D) не витрачається.

Автори роботи [4] виявили, що оксид нітрогену (IV) здатний до послідовного поглинання 2-х фотонів на довжинах хвиль 432 і 449 нм з утворенням O(¹D):



Можна припустити, що при додаванні у систему N₂ утворюватиметься N₂O за реакцією (1), і далі спливатимуть реакції (2, 3), тобто оксид нітрогену (II) можна отримати при збудженні NO₂ у присутності молекулярного азоту.

У великотоннажних виробництвах використання лазерного когерентного опромінення газових середовищ невідомо і, ймовірно, на даному етапі буде проблематичним, тому доцільно розглянути процес із некогерентним опроміненням, наприклад, ртутною лампою.

Метою роботи є визначення чинників, що дозволять отримати вихід NO з N₂O чи з N₂ при некогерентному опроміненні на рівні виходу, що досягається від когерентного опромінення.

Актуальність теми полягає в тому, що опромінення суміші NO₂ з молекулярним азотом чи з N₂O ртутною лампою відкриває можливість отримання нітратної кислоти, не використовуючи коштовний аміак.

2. Основний розділ. Завдання промислового одержання NO з N₂ або з N₂O в умовах низьких температур може бути вирішено шляхом установлення механізму перетворень окисника NO₂ при когерентному опроміненні в діапазоні всіх

Таблиця 1

Дані квантово-хімічного розрахунку електронної структури й термодинамічних параметрів молекули NO₂ у різних електронних станах (²A₁, ²B₂, ²B₁, ²A₂"') і молекул N₂ і O₂ основних станів

Позначення молекулярної системи в стані	Геометричні характеристики (Å, град)	Стан	Термодинамічні характеристики		
			Δ _r H ^o ₂₉₈ , кДж/моль	S ^o ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	C ^o _{p,298} , Дж/(моль·К)
NO ₂ (² A ₁)	r(N-O)=1,190 (1,193) <ONO=134,5 (134,1)	основний	34,2	240,17	36,7
NO ₂ (² B ₂)	r(N-O)= 1,254 <ONO=101,85	перший	130,7	244,0	40,16
NO ₂ (² B ₁)	r(N-O)= 1,195 <ONO=179,90	другий	188,6	192,12	39,4
NO ₂ (² A ₂ "')	r(N-O1)=1,5075 r(N-O2)=1,1562 <ONO=110,01	третій	229,9	254,1	42,7
N ₂ (¹ Σ _g)	r(N-N)=1,090 (1,097)	основний	0,0 0,0	191,35 191,50	29,10 29,12
O ₂ (³ Σ _g)	r(O-O)=1,203 (1,207)	основний	0,0 0,0	204,90 205,04	29,28 29,37

УФ-довжин хвиль, що надасть змогу спрогнозувати результати перетворень при некогерентному опроміненні ртутними лампами, діапазон довжин хвиль яких різний.

Молекула-радикал NO₂ при опроміненні електромагнітними хвилями різних енергій може переходити у три збуджені метастабільні стани, структура й термодинамічні дані яких визначені раніше в роботах [5, 6] і представлені в табл. 1.

Для N₂ і O₂ показані термодинамічні розрахункові й відомі експериментальні дані, які практично збігаються, що надає впевненості у точності даних для збуджених молекул NO₂*.

Як видно з табл. 1, переходи молекули NO₂ з основного стану в збуджені стани здійснюються з підвищенням ентальпії утворення, яке відображене у табл. 2.

Таблиця 2

Зміни ентальпії утворення в переходах NO₂ з основного у збуджені стани

Перехід	Величина підвищення ентальпії утворення, кДж
NO ₂ (² A ₁)⇒NO ₂ (² B ₂)	130,7-34,2=96,5
NO ₂ (² A ₁)⇒NO ₂ (² B ₁)	188,6-34,2=154,4
NO ₂ (² A ₁)⇒NO ₂ (² A ₂ "')	229,9-34,2=195,7

Практична енергія збудження (E_{практ}) через екранування зв'язку та інші причини повинна бути дещо більшою. Відомо, що третій збуджений стан молекули NO₂(²A₂"') утворюється з NO₂(²A₁) основного стану при лазерному опроміненні, ймовірно, з довжиною хвилі λ=430 нм [4] (хвильове число ω=23255,8 см⁻¹). Тобто

$$E_{\text{практ}}\text{NO}_2(^2A_2'')=23255,8-11,963=278,21 \text{ кДж/моль,}$$

де 11,963 Дж/моль = 1 см⁻¹ [7].

Практичні значення енергій збудження NO₂ основного стану для переходів у перший та другий збуджені стани в доступній нам літературі не

виявлені. Тому для наближеної оцінки цих значень можна застосувати співвідношення між E_{практ} і величиною підвищення ентальпії при переході у третій збуджений стан NO₂(²A₂"'), яке дорівнює 278,21/195,7=1,42. Застосувавши цей коефіцієнт для інших станів, знаходимо

$$E_{\text{практ}}\text{NO}_2(^2B_2)=96,5 \cdot 1,42=137,2 \text{ кДж/моль,}$$

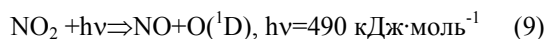
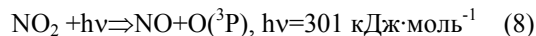
що відповідає довжині хвилі λ=872 нм, а

$$E_{\text{практ}}\text{NO}_2(^2B_1)=154,4 \cdot 1,42=219,48 \text{ кДж/моль,}$$

що відповідає довжині хвилі λ=545,6 нм (перший збуджений стан виникає при ПЧ-опроміненні).

У роботі [4] зазначено, що послідовне поглинання 2-х фотонів NO₂ відбувається також при λ=435 нм, а при λ=532 нм атоми O(¹D) не утворюються. Таким чином, можна зрозуміти, що для утворення O(¹D) довжина хвилі першого фотону може бути в межах 432- 435 нм, а другого фотону – 435-449 нм.

При лазерному УФ-опроміненні NO₂ встановлено [3], що при граничній довжині хвилі λ=398 нм відбувається фотоліз з утворенням атома кисню основного стану O(³P), а при λ=244 нм – фотоліз з утворенням O(¹D):

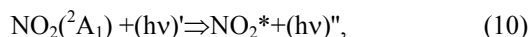


При термічній дисоціації збуджених молекул NO₂* утворення атомів O(¹D) не відбувається.

Застосування когерентного УФ-опромінення з більш короткими довжинами хвиль, ніж λ=244 нм, для подальшого переходу на некогерентне опромінення з метою утворення атомів O(¹D) технічно й економічно не доцільно, тому нами не розглядається.

У роботі [8] опромінення молекул NO₂(²A₁) основного стану проводили за допомогою лазерного джерела при варіюванні довжин хвиль із метою вивчення часу життя збуджених молекул. Було

встановлено, що збуджені в інтервалі довжин хвиль 399-416 нм молекули NO₂* за тривалістю життя можна об'єднати у три групи: 35-82, 80-120 і близько 0,1 мкс. При лазерних опроміненнях у діапазоні 423-462 нм ці групи збуджених молекул мали час життя відповідно 39-48, 1-6 і близько 0,1 мкс. Порівнюючи розрахований час життя збуджених молекул NO₂* [9] та наведені вище експериментальні значення, знайдено, що зазначені групи можна віднести до метастабільних збуджених станів (відповідно перший – NO₂(²B₂) (гранична довжина хвилі λ=872 нм), другий – NO₂(²B₁) (гранична λ=545,6 нм), і третій – NO₂(²A₂') (гранична λ=435 нм), які утворюються з основного стану NO₂(²A₁). Наявність усіх можливих збуджених станів при опроміненні NO₂ в УФ-діапазонах довжин хвиль 399-416 нм і 423-462 нм свідчить про те, що при значеннях довжин хвиль нижче граничних у реакціях фотозбудження фотон з великою енергією сприяє утворенню збудженої молекули NO₂* та фотону з меншою енергією:



де (hν)' – енергія будь-якого фотона з довжиною хвилі 399-462 нм, кДж;

NO₂* – молекула одного з трьох збуджених станів; (hν)'' – енергія фотона, що утворюється, кДж.

Напевно, фотони з малою енергією (hν)'' можуть поєднуватися та утворювати фотон з більшою енергією або перетворитися з променевої енергії у теплову. При перетворенні (hν)'' у теплову енергію необхідно реакцію (10), подібно реакції (1), зображувати за участю реагенту (M):



де реагент (M) не змінюється, але поглинає енергію, що виділяється (hν)''.

Реакції фотолізу (8, 9) при значеннях довжин хвиль нижче граничних значень будуть спливати подібно перетворенням (10, 11). Можливі перетворення NO₂ при когерентному опроміненні в інтервалі довжин хвиль 872-230 нм представлені у табл. 3.

Перетворення NO₂ при некогерентному опроміненні теоретично також можуть бути отримані, тільки якщо некогерентне опромінення дає такий самий спектр випромінювання 872-230 нм з такою ж відносною енергією кожної довжини хвилі.

Таблиця 3

Перетворення NO₂ основного стану при когерентному опроміненні

Довжина хвилі, нм	Перетворення з основного стану	Час перетворення, с
<i>у перший збуджений стан</i>		
872	NO ₂ (² A ₁) + hν → NO ₂ (² B ₂)	
871-546	$\text{NO}_2(^2\text{A}_1) + (h\nu)' \begin{cases} \rightarrow \text{NO}_2(^2\text{B}_2) + (h\nu)'' \\ \xrightarrow{+\text{M}} \text{NO}_2(^2\text{B}_2) + \text{M}^* \end{cases}$	10 ⁻¹⁷ -10 ⁻¹⁵
<i>у другий збуджений стан</i>		
545,6	NO ₂ (² A ₁) + hν → NO ₂ (² B ₁)	
545-436	$\text{NO}_2(^2\text{A}_1) + (h\nu)' \begin{cases} \rightarrow \text{NO}_2(^2\text{B}_1) + (h\nu)'' \\ \xrightarrow{+\text{M}} \text{NO}_2(^2\text{B}_1) + \text{M}^* \end{cases}$	10 ⁻¹⁷ -10 ⁻¹⁵
<i>у третій збуджений стан</i>		
435	NO ₂ (² A ₁) + hν → NO ₂ (² A ₂)	
434-399	$\text{NO}_2(^2\text{A}_1) + (h\nu)' \begin{cases} \rightarrow \text{NO}_2(^2\text{A}_2'') + (h\nu)'' \\ \xrightarrow{+\text{M}} \text{NO}_2(^2\text{A}_2'') + \text{M}^* \end{cases}$	10 ⁻¹⁷ -10 ⁻¹⁵
<i>фотоліз з утворенням O(³P)</i>		
398	NO ₂ (² A ₁) + hν → NO + O(³ P)	
397-245	$\text{NO}_2(^2\text{A}_1) + (h\nu)' \begin{cases} \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P}) + (h\nu)'' \\ \xrightarrow{+\text{M}} \text{NO} + \text{O}(^3\text{P}) + \text{M}^* \end{cases}$	10 ⁻¹⁵ -10 ⁻¹³
<i>фотоліз з утворенням O(¹D)</i>		
244	NO ₂ (² A ₁) + hν → NO + O(¹ D)	
243-230	$\text{NO}_2(^2\text{A}_1) + (h\nu)' \begin{cases} \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^1\text{D}) + (h\nu)'' \\ \xrightarrow{+\text{M}} \text{NO} + \text{O}(^1\text{D}) + \text{M}^* \end{cases}$	10 ⁻¹⁵ -10 ⁻¹³

З даних табл. 3 видно, що в початковий період часу при некогерентному опроміненні ртутними лампами фотохімічні реакції утворення атомів кисню з NO_2 основного стану в інтервалі довжин хвиль 398-230 нм не повинні протікати з причини їх тривалого часу перетворення. У процесі некогерентного опромінення при окисненні N_2 в інтервалі довжин хвиль 872-399 нм спочатку мають місце тільки дуже швидкі переходи молекул NO_2 з основного в збуджені стани. Таким чином, при некогерентному опроміненні NO_2 ртутними лампами атоми кисню $\text{O}({}^1\text{D})$ можуть утворитися тільки із збудженого стану NO_2^* (переважно із третього збудженого стану) за реакціями (6, 7), для чого NO_2^* має поглинути ще один фотон. Розрахунками встановлюється, що довжина хвилі другого фотона (який можна отримати від додаткового джерела некогерентного випромінювання) для поглинання при довжинах хвиль першого поглиненого фотона (399-462 нм) повинна відповідно становити 491-420,6 нм. Завжди процеси збудження молекул NO_2 у деякій мірі практично одночасно супроводжуються й процесами утворення $\text{O}({}^1\text{D})$.

Фотохімічні реакції селективні і фотон певної довжини хвилі може взаємодіяти тільки зі зв'язком відповідної енергії.

Зазвичай взаємодія фотона з молекулою при її збудженні здійснюється миттєво за 10^{-15} - 10^{-17} с [10].

При одночасній взаємодії фотонів всього спектру довжин хвиль і молекули NO_2 переважно проходять більш швидкі фотохімічні реакції, а лише потім повільніші тінюві реакції, які представлені в табл. 4.

Таблиця 4

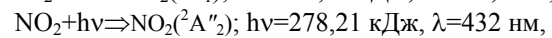
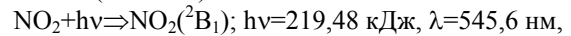
Тінюві екзотермічні реакції

Реакція	Час перетворення, с
$2\text{O}({}^3\text{P}) \Rightarrow \text{O}_2$	10^{-3} - 10^{-10}
$2\text{NO}_2^* \Rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	10^{-3} - 10^{-10}
$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{N}_2 \Rightarrow \text{N}_2\text{O}$	10^{-3} - 10^{-10}
$2\text{NO}_2({}^2\text{B}_1) \Rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	10^{-3} - 10^{-10}
$2\text{NO} + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{NO}_2$	10^2 - 10^1

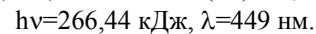
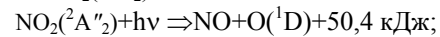
З даних табл. 3 зрозуміло, що реакція дисоціації NO_2 до NO та $\text{O}({}^3\text{P})$ в інтервалі довжин хвиль 365-429 нм спливає практично на три порядки повільніше, ніж реакції збудження NO_2 в інтервалах 430-435 та 450-579 нм відповідно до третього збудженого стану NO_2^* і другого збудженого стану $\text{NO}_2({}^2\text{B}_1)$, час перетворення яких становить у середньому 10^{-16} с. Тому реакцію фотолізу NO_2 до NO та $\text{O}({}^3\text{P})$ з розгляду можна виключити. Потрібна нам реакція дисоціації молекули NO_2^* третього збудженого стану при 435-449 нм, що залежить від перебігу реакції збудження й спливає за 10^{-16} - 10^{-13} с, є останнім можливим вторинним фотохімічним процесом серед фотохімічних реакцій. Таким чином, з урахуванням даних табл. 4 бажаний процес двофотонного поглинання оксидом нітрогену (IV)

супроводжуватиметься наступними проміжними реакціями:

- миттєві ($\tau=10^{-16}$ с) з селективністю по 50%:



- дуже швидка ($\tau=10^{-16}$ - 10^{-13} с), залежить від реакції утворення $\text{NO}_2({}^2\text{A}''_2)$:



3. Рішення задачі. В діючих виробництвах адипінової кислоти потужністю 30 тис.т/рік утворюється 1315 кг/годину парниковоутворюючого та озоноруйнуючого відходу N_2O . Існуючий промисловий спосіб знешкодження N_2O у полум'ї при спалюванні природного газу призводить до суттєвого підвищення собівартості цільового продукту та утворення інших шкідливих газів (CO_2 , CO , NO , CH_4 , H_2O). Результати даної роботи дозволяють запропонувати більш економічний та безпечний спосіб знешкодження N_2O шляхом його фотоокиснення до NO , тобто у нітратну кислоту.

Окисниками закису нітрогену можуть виступати не лише атоми кисню $\text{O}({}^1\text{D})$, як показано у реакціях (2, 3), а й молекули третього збудженого стану $\text{NO}_2({}^2\text{A}''_2)$ [11]. Очевидно, що пріоритетним джерелом випромінювання має бути обраний пристрій, у робочому спектрі випромінювання якого відсутні довжини хвиль, що утворюють перший та другий збуджені стани NO_2^* . Тобто кращою ртутною лампою серед ПРК-2 (579,1-365 нм), ПРК-4 (546,1-253,7 нм) та ДРТ-125 (454-230 нм) є лампа ДРТ-125.

Згідно з регламентом виробництва адипінової кислоти на регенерацію нітратної кислоти подається газ, який на вході до колони абсорбції має наступний кількісний склад (табл. 5):

Таблиця 5

Склад газів, що надходять на абсорбцію

Газ	кмоль/год	кг/год	% мас.
O_2	31,63	1012	13,89
CO_2	5,84	257	3,53
N_2O	29,89	1315	18,05
NO	2,67	80	1,10
NO_2	18,50	851	11,68
N_2	126,79	3550	48,73
H_2O	12,22	220	3,02
Разом	227,54	7285	100

З даних табл. 5 видно, що у суміші газів безперервного виробництва адипінової кислоти необхідне для процесу фотоокиснення мольне співвідношення $\text{NO}_2:\text{N}_2\text{O}:\text{O}_2=1:1:1$ не витримується. Тому суміш реагентів варто готувати окремо після стадії абсорбції діючої установки регенерації нітратної кислоти. Кількісний склад газів, що не поглинаються в абсорбері та направляються на спалювання, наведено у табл. 6.

З суміші газів, яка наведена в табл.6, можна видалити O_2 , N_2 та NO , оскільки при тиску близько 8 МПа і температурі 303 К N_2O зріджується [12].

Тобто в сепараторі така суміш газів розділиться на рідинний та газовий потоки, склад яких наведено в табл. 7.

Таблиця 6

Склад відкидних газів на спалювання

Газ	кмоль/год	кг/год	% мас.
CO ₂	5,84	257,0	4,2
NO	0,26	7,9	0,1
H ₂ O	9,39	169,1	2,8
O ₂	25,20	806,4	13,2
N ₂	126,79	3550,0	58,1
N ₂ O	29,89	1315,0	21,5
Разом	197,37	6105,4	100

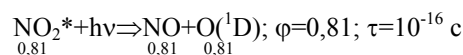
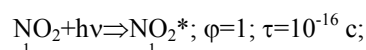
Оскільки рідкий потік в сепараторі знаходиться під тиском до 8 МПа, то цю рідину можна дроселювати в другу ємність-сепаратор до тиску 1-3 МПа, де в газову фазу перейде чистий N₂O, а з решти рідини (CO₂+H₂O) аналогічним дроселюванням можна отримати чистий CO₂.

Чистий N₂O можна використовувати в медицині, в харчовій промисловості, у двигунах внутрішнього згоряння.

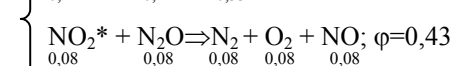
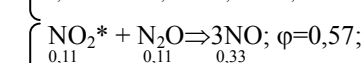
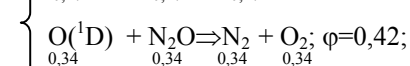
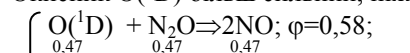
В початковий період організації процесу опромінення N₂O діоксид нітрогену можна відбирати з трубопроводу перед абсорбційною колоною.

Матеріальний баланс стадії опромінення суміші NO₂:N₂O:O₂=1:1:1 ртутною лампою

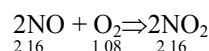
λ=230÷454 нм розрахований за нижчеказаними реакціями та зведений у табл. 8 (φ - селективність):



Окисник O(¹D) більш сильний, ніж NO₂*



Матеріальний баланс стадії окиснення NO до NO₂ в доокиснювачі зведений у табл. 9:



Для перерахунку матеріального балансу (табл. 10, 11) на годинну потужність перерахунковий коефіцієнт дорівнює 1250/44=28,4. Кисень береться з повітря, склад якого, % об.: N₂ – 78,09, O₂ – 20,95, Ar – 0,932.

Таблиця 7

Продукти розділення в сепараторі (годинні витрати)

Рідина на переробку	кмоль	кг	% мас.	Гази на спалювання	кмоль	кг	% мас.
CO ₂	5,68	250	15,06	CO ₂	0,16	7	0,16
H ₂ O	8,89	160	9,64	NO	0,27	8	0,18
N ₂ O	28,41	1250	75,3	H ₂ O	0,50	9	0,20
Разом	42,98	1660	100	O ₂	25,19	806	18,13
				N ₂	126,79	3550	79,87
				N ₂ O	1,48	65	1,46
				Разом	154,39	4445	100

Таблиця 8

Матеріальний баланс фотоокиснення N₂O

Прихід	кмоль	м ³	кг	% об.	Витрата	кмоль	м ³	кг	% об.
1) NO ₂ *	1	22,4	46	33,3	1) O ₂	1,42	31,8	45,44	35,49
2) N ₂ O	1	22,4	44	33,3	2) NO	2,16	48,4	64,8	54,02
3) O ₂	1	22,4	32	33,3	3) N ₂	0,42	9,4	11,76	10,49
Разом	3	67,2	122	100	Разом	4	89,6	122	100

Таблиця 9

Матеріальний баланс окиснення NO до NO₂ в доокиснювачі

Прихід	кмоль	м ³	кг	%об.	Витрата	кмоль	м ³	кг	%об.
1) O ₂	1,42	31,8	45,44	35,49	1) O ₂	0,34	7,6	10,88	11,62
2) NO	2,16	48,4	64,8	54,02	2) NO ₂	2,16	48,4	99,36	74,01
3) N ₂	0,42	9,4	11,76	10,49	3) N ₂	0,42	9,4	11,76	14,37
Разом	4	89,6	122	100	Разом	2,92	65,4	122	100

Таблиця 10

Матеріальний баланс фотоокиснення N₂O ртутною лампою λ=230-454 нм

Прихід	кмоль	м ³	кг	%об.	Витрата	кмоль	м ³	кг	%об.
1) NO ₂	28,39	636	1306,03	14,77	1) O ₂	40,33	903,4	1290,56	19,28
2) N ₂ O	28,39	636	1249,25	14,77	2) NO	61,34	1374	1840,20	29,32
3) O ₂	28,39	636	908,54	14,77	3) N ₂	106,25	2380	2975,00	50,79
4) N ₂	105,83	2370,6	2963,24	55,03	4) Ar	1,26	28,3	50,46	0,60
5) Ar	1,26	28,3	50,46	0,66	Разом	209,18	4685,7	6156,22	100
Разом	192,27	4306,9	6477,53	100					

Таблиця 11

Матеріальний баланс окиснення NO до NO₂

Прихід	кмоль	м ³	кг	%об.	Витрата	кмоль	м ³	кг	%об.
1) O ₂	40,33	903,4	1290,56	19,28	1) O ₂	9,66	216,29	309,12	5,41
2) NO	61,34	1374	1840,20	29,32	2) NO ₂	61,34	1374,11	2821,64	34,36
3) N ₂	106,25	2380	2975,00	50,79	3) N ₂	106,25	2380	2975,00	59,52
4) Ar	1,26	28,3	50,46	0,60	4) Ar	1,26	28,3	50,46	0,71
Разом	209,18	4685,7	6156,22	100	Разом	178,51	3998,7	6156,22	100

Економічна ефективність. Додатково може бути отримано NO₂

$$2821,64 - 1306,03 = 1515,61 \text{ кг/годину}$$

$$\text{або } 1,5156 \cdot 8000 = 12124,9 \text{ т/рік,}$$

(де 8000 – річний фонд робочого часу, години), що у розрахунку на HNO₃ (100%-ву) становить

$$12124,9 \cdot 63 / 46 = 16605,8 \text{ т/рік}$$

Екологічна ефективність. За рік у існуючому виробництві адипінової кислоти утворюється парниковоутворюючого та озоноруйнуючого викиду N₂O (який шляхом опромінення буде знешкоджуватись):

$$1250 \times 8000 = 10000000 \text{ кг} = 10000 \text{ т N}_2\text{O/рік,}$$

що у перерахунку на квоту (еквівалент) за CO₂ становить:

$$10000 \times 310 = 3,1 \text{ млн. т CO}_2\text{/рік.}$$

Висновки. З'ясовані залежності перетворення NO₂ від довжини хвилі когерентного опромінення дозволяють оцінити ефективність фотоокиснення N₂O ртутними лампами. Показано, що економічна ефективність при опроміненні закису азоту, який видаляється з газу, що спалюють, складає 16605 т/рік 100%-ї нітратної кислоти. Екологічна ефективність полягає у скороченні викидів шкідливого газу N₂O у перерахунку на CO₂ в кількості 3,1 млн.т/рік.

Література

1. К вопросу о термостойкости оксида азота (I) / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, О. И. Захарова, И. И. Захаров // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: наук.-вироб. зб. – Горлівка, 2006. – № 2 (3). – С. 128-132.
2. Современная химия оксида азота (I) / А. В. Леонтьев, О. А. Фомичева, М. В. Проскурнина, Н. С. Зефирова // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 107-121.
3. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. – NASA Panel for Data Evaluation, 2011. – № 17. – Р. 4А-4.
4. John N. Crowley. OH Formation in the Photoexcitation of NO₂ beyond the Dissociation Threshold in the Presence of

Water Vapor / John N. Crowley and Shaun A. Carl // J.Phys. Chem. – A 1997. – Vol. 101. – P. 4178-4184.

5. The density of reactive levels in NO₂ unimolecular decomposition / S. I. Ionov, H. F. Davis, K. Mikhaylichenko, L. Valachovic, R. A. Beaudet, C. Witting // J.Chem. Phys. – 1994. – Vol. 101. – № 6. – P. 4809-4818.
6. Исследование реакционной способности диоксида азота в окислительных процессах / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, О. И. Захарова, И. И. Захаров // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 2006. – № 11. – С. 75-82.
7. Полинг Л. Общая химия: [науч. ред. М. Х. Карапетьянц]. – М.: Мир, 1974. – 846 с.
8. Sivakumar V. Lifetime measurement of NO₂ at 423-462 nm. Lifetime measurement of NO₂ in the predissociation region 399-416 nm / V. Sivakumar, K. P. Subramanian, V. Kumar // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2001. – Vol. 69, № 4. – P. 513-524.
9. Оценка времени жизни возбужденных частиц / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, Н. А. Бережная, Н. Ф. Тюпало // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 2010. – № 6 (148), Ч. 2. – С. 51-56.
10. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа / В. М. Байрамов. – М.: Изд. центр «Академия», 2003. – 256 с.
11. Кравченко И. В. Окисление N₂ и N₂O до NO оксидом азота (IV) в присутствии озона / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, Н. Ф. Тюпало // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2011. – № 15 (169), ч. 2. – С. 55-64.
12. Близнюк О. М. Каталітичні процеси в технології нітроген оксидів та нітратної кислоти: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук: спец. 05.17.01 „Технологія неорганічних речовин” / О. М. Близнюк – Харків, 2009. – 40 с.

References

1. К вопросу о термостойкости оксида азота (I) / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, О. И. Захарова, И. И. Захаров // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: наук.-вироб. зб. – Горлівка, 2006. – № 2 (3). – С. 128-132.

2. Sovremennaya khimiya oksida azota (I) / A. V. Leontyev, O. A. Fomicheva, M. V. Proskurnina, N. S. Zefirov // Uspekhi khimii. – 2001. – Т. 70, № 2. – S. 107-121.
3. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. – NASA Panel for Data Evaluation, 2011. – № 17. – P. 4A-4.
4. John N. Crowley. OH Formation in the Photoexcitation of NO₂ beyond the Dissociation Threshold in the Presence of Water Vapor / John N. Crowley and Shaun A. Carl // J. Phys. Chem. - A 1997. – Vol. 101. – P. 4178-4184.
5. The density of reactive levels in NO₂ unimolecular decomposition / S. I. Ionov, H. F. Davis, K. Mikhaylichenko, L. Valachovic, R. A. Beaudet, C. Witting // J.Chem. Phys. - 1994. – Vol. 101. – № 6. – P. 4809-4818.
6. Issledovaniye reaktivnoy sposobnosti dioksida azota v oksidatsionnykh protsessakh / I. V. Kravchenko, V. I. Dyshlovoy, O. I. Zakharova, I. I. Zakharov // Vistnik natsionalnogo tekhnichnogo universitetu «KHPI», 2006. – № 11. – S. 75-82.
7. Poling L. Obshchaya khimiya: [nauch. red. M. K. Karapetyants]. – М.: Mir, 1974. – 846 s.
8. Sivakumaran V. Lifetime measurement of NO₂ at 423-462 nm. Lifetime measurement of NO₂ in the predissociation region 399-416 nm. / V. Sivakumaran, K. P. Subramanian, V. Kumar // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. - 2001. – Vol. 69, № 4. – P. 513-524.
9. Otsenka vremeni zhizni vzbuzhdennykh chastits / I. V. Kravchenko, V. I. Dyshlovoy, N. A. Berezhnaya, N. F. Tyupalo // Visnik Skhidnoukrainskogo natsionalnogo universitetu imeni Volodimira Dalya, 2010. – № 6 (148), ch. 2. – S. 51-56.
10. Bayramov V. M. Osnovy khimicheskoy kinetiki i kataliza / V. M. Bayramov. – М.: Izd. tsentr «Akademiya», 2003. – 256 s.
11. Kravchenko I. V. Okisleniye N₂ i N₂O do NO oksidom azota (IV) v prisutstvii ozona / I. V. Kravchenko, V. I. Dyshlovoy, N. F. Tyupalo // Visnik SNU. – 2011. – № 15 (169), ch. 2. – S. 55-64.
12. Bliznyuk O. M. Katalitichni protsesi v tekhnologii nitrogen oksidiv ta nitratnoi kisloti: avtoref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya doktora tekhn. nauk: spec. 05.17.01 “Tekhnologiya neorganichnykh rechovyn” / O. M. Bliznyuk – Kharkiv, 2009. – 40 s.

Кравченко И. В. Повышение экономической и экологической эффективности производства адипиновой кислоты путем фотоокисления N₂O до NO

В статье рассматривается возможность получения NO фотохимическим окислением закиси азота в отходящих газах производства адипиновой кислоты с помощью некогерентного излучения.

Показано, что в качестве окислителя может использоваться диоксид азота, способный к двухфотонному поглощению с образованием синглетного атома кислорода O(¹D) и NO. Последний, окисляясь, компенсирует расход NO₂, и, таким образом, наблюдается прирост солеобразующего оксида азота.

Расчетом материального баланса установлена целесообразность применения фотоокисления закиси азота, что подтверждается дополнительным получением азотной кислоты и снижением выброса парникового оксида азота (I).

Ключові слова: некогерентне облучение, синглетный атом кислорода, выход NO, эффективность производства.

Kravchenko I. V. Improving economic and environmental efficiency of the production of adipic acid by photo-oxidation of N₂O to NO

The article discusses the possibility of obtaining NO photochemical oxidation of nitrous oxide from outgoing gas adipic acid production using incoherent radiation.

It is shown that as the oxidant can be use nitrogen dioxide, capable of two-photon absorption with the formation of singlet atom O(¹D) and NO. Nitrogen oxide are oxidized, compensates for the consumption of NO₂, and thus, there has been an increase of salt-forming nitrogen oxide.

The mass balance calculations established the feasibility of using photo-oxidation of nitrous oxide, which is confirmed by the additional formation of nitric acid and the reduction of greenhouse nitrogen oxide (I).

Key words: incoherent radiation, singlet oxygen atom, the NO output, the production efficiency.

Кравченко Інна Василівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк). nitrouxide@ukr.net

Рецензент: Глікін М. А. - д.т.н., професор

Стаття подана 09.10.2014