

УДК 539.192; 66.097.004.18÷66

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ УТВОРЕННЯ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ КАВІТАЦІЄЮ ПЕРОКСИДА ВОДНЮ

Фєдотов Р.М., Захаров І.І., Ліщишина Т.П.

INTENSIFICATION OF NITRIC ACID FORMATION UNDER THE EFFECT OF HYDROGEN PEROXIDE CAVITATION

Fedotov R.N., Zakharov I.I., Lishchyshyna T.P.

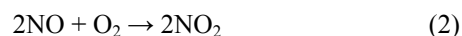
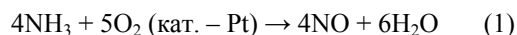
У даній роботі детально описаний новий підхід до інтенсифікації процесу утворення нітратної кислоти при взаємодії оксидів нітрогену (NO_x) з гідроокисильними та гідропероксидними радикалами ($\bullet\text{OH}$ й $\bullet\text{OOH}$) під дією ультразвукової кавітації. Експериментальне підтвердження такого радикального механізму доведено нашими лабораторними дослідженнями. Даний метод, який можна вважати простим, ефективним, енергозберігаючим, може бути реалізований у промисловості у якості нового шляху отримання нітратної кислоти із збільшенням конверсії оксидів нітрогену ($\approx 20\%$). Для порівняння механізмів утворення кислоти розраховано енергетичний профіль реакції: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ в присутності води. Розрахунки проведено з використанням методу теорії функціонала щільності (DFT) у базисі B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Цим розрахунком ми продемонстрували, що класичний механізм утворення кислоти йде через димеризацію NO_2 (асиметричний транс-ізомер ONONO_2), а потім утворюється нітрат нітрозонію NO^+NO_3^- - ключовий інтермедіат цього процесу.

Ключові слова: нітратна кислота, поглинання окислів нітрогену, інтенсифікація утворення нітратної кислоти, гідроокисильні радикали, пероксид водню, кавітація.

1. Вступ. Нітратна кислота, безперечно, є другою найбільш поширеною за обсягом виробництва неорганічною сполукою, яка також використовується в якості напівфабрикату для неорганічного синтезу в хімічній промисловості [1]. Проте інтенсифікація цього виробництва є однією з найбільш важливих теоретичних і практичних проблем, з якими стикаються інженери-хіміки у сьогоденні.

На даний час виробництво нітратної кислоти засновано на каталітичному окисленні синтетичного амоніаку з використанням платино-родієвого каталізатору. Продукт реакції окислення амоніаку (дуже високошвидкісний каталітичний процес [1]) - окис нітрогену NO далі окислюється до диоксиду нітрогену NO_2 (слід зазначити, що цей процес відбувається спонтанно [2-3]). Отримані нітрозні

гази (суміш оксидів нітрогену NO_x) проходять етап поглинання водою. Це виробництво може бути представлено у вигляді хімічних реакцій [рівняння (1-3)]:



З процесу (1-3) можна побачити, що стадія абсорбції є незбалансованою через неселективність по продукту реакції (3). Ця стадія (реакція (3)) стала основою для нашого дослідження з використанням квантово-хімічного підходу [4]. Варто зазначити, що на амоніак в якості сировини припадає близько 30% від загальної собівартості вироблення нітратної кислоти. Крім того, використання NH_3 у виробництві HNO_3 може призводити до екологічних проблем. Саме тому, на основі квантово-хімічного підходу [5], ми запропонували екологічно чисту технологію (без викидів NO_x й N_2O), яка може бути корисною для проектування прямого окислення молекулярного азоту в нітратну кислоту у промислових масштабах [6]. Тим не менш, зростання попиту на нітратну кислоту у різних галузях економіки стимулює необхідність розробки сучасного промислового методу виробництва нітратної кислоти. Таким чином, мета даної роботи полягає в деталізації процесу поглинання окислів нітрогену його квантово-хімічного моделювання та пошуку можливостей для інтенсифікації цього процесу.

2. Теорія та розрахунки.

2.1 Механізм поглинання. Незважаючи на відмінності в розчинності газів у воді, вони зазвичай, підкоряються закону Генрі: розчинність газу в рідині прямо пропорційна його парціальному тиску над рідиною; крім того, при нагріванні розчинність газів, як правило, зменшується [7].

Тим не менш, деякі гази в інших розчинниках не обов'язково стають менш розчинними при

високій температурі. Наприклад, розчинність двоатомних газів, таких як H₂, N₂, CO, а також He, Ne фактично зростає з підвищенням температури у звичайних органічних розчинниках, таких як чотирихлористий вуглець, бензол, ацетон. Крім того, це також відбувається у випадку, коли кисень, наприклад, розчиняють в рідкому діоксиді сірки й справедливо для розчинності ·NO₂ або N₂O₄ у воді (спостерігається збільшення розчинності від 20°C до 67°C [1]). Максимальна розчинність досягається при 60% молярної концентрації N₂O₄:

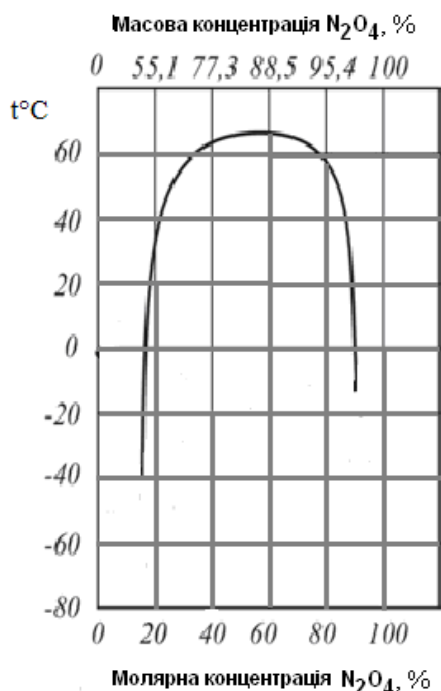
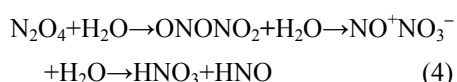


Рис. 1. Розчинність дінитрогентетраоксиду (N₂O₄) у воді

З нашої точки зору така схожість в розчинності ·NO₂ або N₂O₄ у воді вказує на можливість протікання хімічного процесу (по реакції (3)). На розчинність газів можна впливати електролітами або шляхом висолування (зменшення розчинності), або засолування (збільшення розчинності). Таке явище називають ефектом Сеченова [8].

Гетерогенна реакція ·NO₂ з водою на її поверхні була досліджена у лабораторних умовах й був знайдений новий механізм цієї реакції завдяки Фінлайсон-Пітс та ін. [9]. В цьому механізмі симетрична форма N₂O₄ (димера ·NO₂) при осіданні на поверхні плівки води ізомеризується у димер асиметричної форми (ONONO₂), а потім автоматично іонізується до NO⁺NO₃⁻ [9].



Асиметрична структура димера ·NO₂ (N₂O₄) з транс-ізомерною конфігурацією, розрахованою за методом теорії функціонала щільності (DFT) [10] показана на рис. 2.

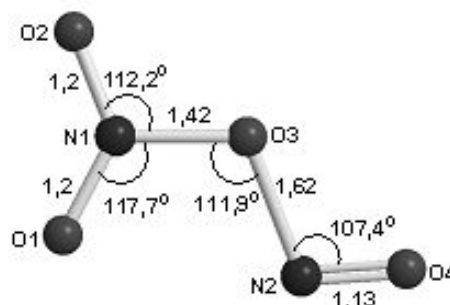
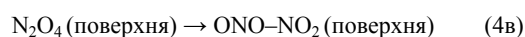
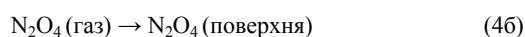
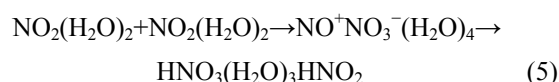


Рис. 2. Транс-ізомерна конфігурація ONO-NO₂, B3LYP/6-311++G(3df) розрахунок. Довжини зв'язків приведені в ангстремах (Å)

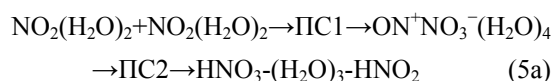
Згідно [9], формування асиметричного дінитрогенатetraоксиду ONO-NO₂ відбувається на поверхні тонкої плівки води (процес, який можна називати як *поверхневий механізм*). У присутності високо полярних молекул води (μ ≈ 1,8 Д), тетраоксид NONO₃ автоматично іонізується щоб сформувати нітрат нітрозонію (NO⁺NO₃⁻), який є ключовим інтермідіатом у процесі формування нітратної кислоти [9]:



За допомогою метода DFT ми розрахували енергетичні профілі реакцій (4a - 4д), а також енергетичний профіль цього процесу у присутності молекул води [рівняння (5)]. Для моделювання процесу поверхневого механізму ми розрахували аквакомплекси реагентів й продуктів реакції кислотоутворення у кластерах води (H₂O)_m, з m=2-4:



Наші квантово-хімічні розрахунки проводились з повною оптимізацією геометрії. Розрахунок коливальних частот проводили протягом кожної стаціонарної точки на поверхні потенційної енергії. Відсутність уявних частот характеризує молекулярну структуру як стабільну (стаціонарну). Наявність однієї уявної частоти в спектрі інфрачервоного випромінювання (ІЧ) відповідає структурі перехідного стану (ПС). У таблиці 1 та на рис. 4 наведені результати B3LYP/6-311++ G(3df,3pd) розрахунку енергетичного профілю та структури проміжних сполук реакції кислотоутворення у присутності води [реакція (5a)]:



Розрахована структура перехідного стану ПС1 для димеризації мономерів аквакомплексів представлена на рис. 4б. Результати розрахунків

(таблиця 1) показують, що енергія активації димеризації з отриманням асиметричного трансізомера ONONO_2 в присутності води дорівнює 73,0 кДж/моль. А розрахунок перехідного стану ПС2 для реакції утворення кислоти (рис. 4) з нітратом нітронія NO^+NO_3^- вказує на малу енергію активації (19,0 кДж/моль).

Якщо розрахункова структура нітронія нітрату для реакції утворення кислоти (рис. 4, в) використовується в якості початкової геометрії для N_2O_4 у газовій фазі (без молекул води), оптимізація геометрії призводить до утворення молекулярної структури - нового ізомеру N_2O_4 [11], який представлений на рис. 3.

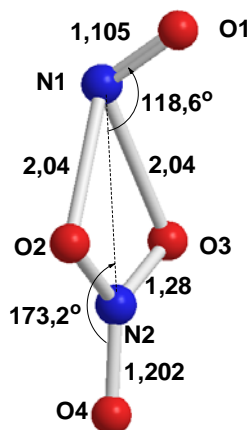


Рис. 3. Структура NONO_3 нового ізомеру N_2O_4 з найвищим дипольним моментом ($\mu = 4.1$ Д), B3LYP/6-311++G(3df) розрахунок. Довжини зв'язків приведені в ангстремах (Å)

Молекулярна структура NONO_3 характеризується значним негативним зарядом на NO_3 фрагменті ($q = -0.41e$) і позитивним зарядом на NO фрагменті ($q = +0.41e$). Розрахований дипольний момент в газовій фазі становить 4,13 Д і є найбільшим з усіх значень μ для ізомерів N_2O_4 [11]. Стабілізаційна енергія NONO_3 нового ізомеру порівнювалась з транс-ізомером O_2NONO . На наш погляд, автоіонізації цього ізомеру $\text{NONO}_3 \rightarrow \text{ON}^+\text{NO}_3^-$ в присутності води сприяє реакції утворення кислоти (5).

Аналіз результатів розрахунку утворення кислоти в присутності води (табл. 1) чітко вказує на те, що лімітуючою стадією реакції є димеризація диоксиду нітрогену до асиметричного трансізомеру ONONO_2 . У той же час утворення нітрату нітронія ON^+NO_3^- в присутності води протікає з автоматичною само-іонізацією, а утворення кислотних продуктів потребує невеликої енергії активації. В підведенні підсумків наших квантово-хімічних розрахунків, можна зробити висновок, що, відповідно до припущень Фінлейсон-Питтс та ін. [9], реакція (3) в присутності води або на поверхні її тонких плівок, повинна проходити через попередню димеризацію $\bullet\text{NO}_2$, з отриманням транс-ізомеру ONONO_2 й подальшим утворенням нітрату

нітронія NO^+NO_3^- , який є ключовим інтермедіатом в цій реакції.

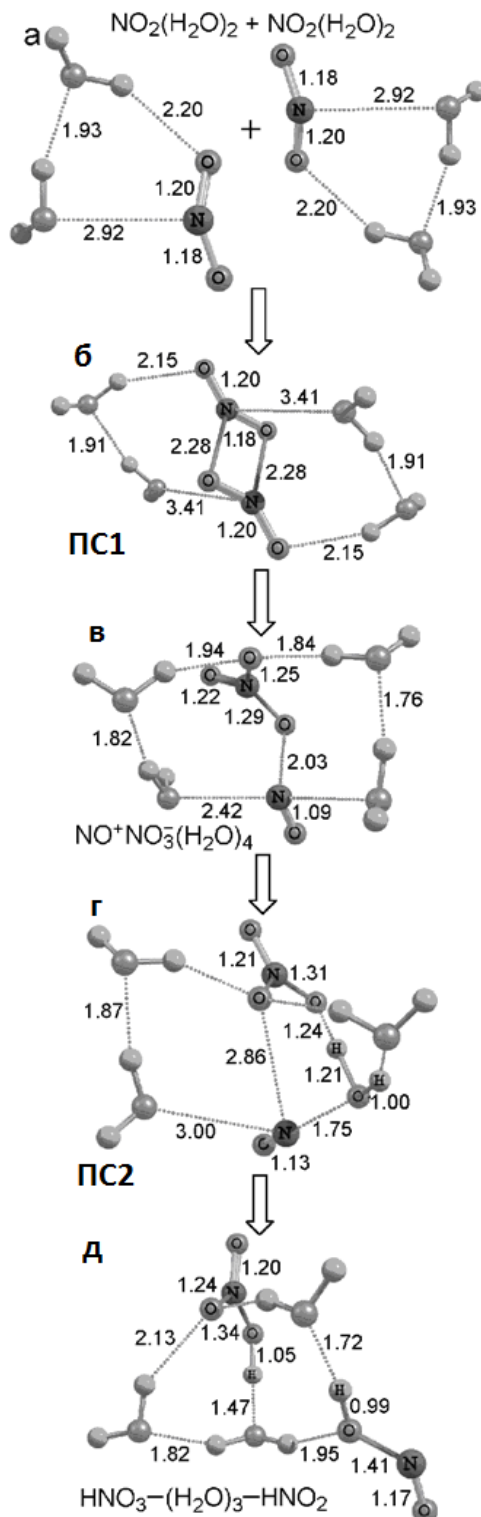


Рис. 4. B3LYP/6-311++G(3df,3pd) розрахована структура: (а) - аква комплекс $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$; (б) - перехідний стан ПС1; (в) - димеризація $\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ з утворенням нітронія нітрат $\text{NO}^+\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_4$; (г) - перехідний стан ПС2; (д) - утворення кислот з $\text{HNO}_3-(\text{H}_2\text{O})_3-\text{HNO}_2$ в присутності чотирьох молекул води. Довжини зв'язків вказані в ангстремах (Å)

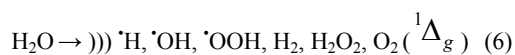
Т а б л и ц я 1

Результати квантово-хімічних розрахунків повної енергії E_{total} , нульової вібраційної енергії E_0 , й абсолютної ентропії S_{298}^0 для NO_2 мономерів та H_2O , перехідного стану (ПС), продуктів ONOH та HNO_3 , й такі термодинамічні показники як $\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$, й $\Delta_r S_{298}^0$ для реакції кислотоутворення в газовій фазі:
 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ПС} \rightarrow \text{ONOH} + \text{HONO}_2$

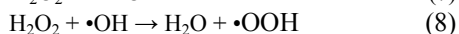
Молекулярна система (електронний стан)	V3LYP/6-311++G(3df,3pd)			Експериментальні значення ^б	
	E_{total} , ат. од.	E_0^a , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль
$\text{NO}_2 (^2A_1)$ +	-205,15530	23,1 (0)	239,7	240,2	+34,2
$\text{NO}_2 (^2A_1)$ +	-205,15530	23,1 (0)	239,7	240,2	+34,2
$\text{H}_2\text{O} (^1A_1)$	-76,46451	55,9 (0)	188,6	188,8	-241,8
ПС (1A) Рис. 3	-486,72876 $E_a = 130.8$ кДж/моль	112,1 (1) $i\omega = 866 \text{ см}^{-1}$	373,4	-	-
$\text{ONOH} (^1A')$ +	-205,78652	53,1 (0)	248,1	249,4	-76,7
$\text{HNO}_3 (^1A')$	-281,00018	69,3 (0)	265,9	266,4	-134,3
$\Delta_r G_{298}^0 =$ + 35.8 кДж	$\Delta_r H_{298}^0 =$ -10.1 кДж ^б		$\Delta_r S_{298}^0 =$ -154.0 Дж/К	$\Delta_r S_{298}^0 =$ -153.4 Дж/К	$\Delta_r H_{298}^0 =$ -37,6 кДж/моль

Примітка. ^аКількість уявних частот в спектрі коливань молекули приведені в дужках. Відсутність удаваних частот характеризує молекулярну структуру як стабільну (реальну). Наявність однієї уявної частоти ($i\omega$) характеризує структуру як ПС; ^бекспериментальні значення термодинамічних параметрів узяті з бази даних NIST: <http://webbook.nist.gov/chemistry>; ^втеплота реакції $\Delta_r H = \Delta_r E_{total} + \Delta_r E_0$; the energy units used: 1 ат. одиниця = 627.544 ккал., 1 ккал. = 4.184 кДж.

2.2 Явище кавітації. Кавітація є генерація подальше зростання та імплзійний крах бульбашок, заповнених газом або паром в рідинах при різких перепадах тиску з високою енергією від 1 до 10^{18} кВт/м³ [12]. В певний момент в фазі компресії зростання бульбашок припиняється і вони починають руйнуватися з виходом енергії. Проста схема кавітації молекули води представлена реакцією (6):

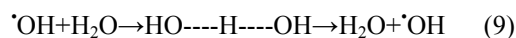


Реалізувати явище, приведене в реакції (6), можна двома способами: або за допомогою акустичної хвилі (ультразвук або звукова кавітація) або механічного впливу (гідродинамічна кавітація або динамічна кавітація). Як показано раніше [13], динамічна кавітація є більш прийнятним варіантом для генерації радикалів $\cdot\text{OH}$ з перекису водню (але не з води). Схема генерації радикалів з перекису водню під дією динамічної кавітації наведена в рівняннях (7) - (8):



Механізм цих реакцій обговорювався в роботі Сатерфілда та Штейна [14]. Кварцеве скло використовувалося як основний матеріал для стінок

реактору, бо добре відомо, що гідроксильні радикали через високу реакційну здатність і малий час життя ($\tau \approx 10^{-8}$ с) можуть взаємодіяти тільки з реагентами його оточення. З нашої точки зору, присутність води сприяє передачі гідроксильних радикалів й збільшує термін її служби τ завдяки ефекту спіловера [15-16]:



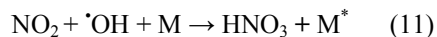
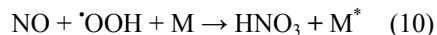
Термін спіловер (перелив) був вперше запропонований М. Бударом [17] для транспортного процесу (дифузія) адсорбованого водню на поверхні каталізатора. Механізм такого транспорту по реакційному простору можна пов'язати з переносом радикалу $\cdot\text{OH}$ у водному середовищі й охарактеризувати як реакцію спіловера (9).

На основі цих ідей ми провели V3LYP/6-311++G(3df,3pd) розрахунок для перехідного стану (ПС) реакції (11). Розрахований результат для $\cdot\text{OH}$ радикального процесу спіловера в газовій фазі з водяною парою [15] дає низьку енергію активації ($E_a = 14,7$ кДж), яка, очевидно, вказує на можливість $\cdot\text{OH}$ радикальної передачі по всьому реакційному простору.

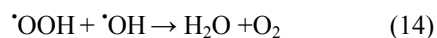
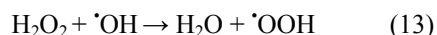
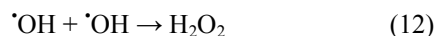
2.3 Інтенсифікація утворення нітратної кислоти. Щоб вирішити проблеми, які характерні

для утворення нітратної кислоти, необхідно активізувати виробничі процеси за рахунок ефективного оптимізування фази поглинання окислів нітрогену NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$). Добре відомо, що NO не солетворний оксид, він повинен пройти подальше окислення до NO_2 , проте сам NO_2 мономер й тому у газовій фазі не має достатньої реакційної здатності для утворення кислоти. З нашої точки зору процес модернізації синтезу HNO_3 слід розглядати не тільки як оптимізацію рідиннофазного поглинання NO_2 [18], але й зазначити також можливість поглинання NO . Слід вказати, що утворення нітритної кислоти (реакція (3)), яка в подальшому розкладається до води і окислів NO_x за схемою: $2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$, відбувається тільки в газовій фазі.

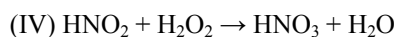
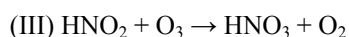
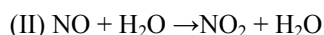
Таким чином, на відміну від стадії поглинання, де гідроліз NO_2 відбувається через поверхневий механізм на поверхні тонких плівок води, запропонований процес інтенсифікації йде через взаємодію окислів нітрогену з гідроксильними радикалами ($\cdot\text{OH}$) та гідропероксидними радикалами ($\cdot\text{OOH}$) як показано у рівняннях (10) - (11):



Як вже згадувалося вище, ці радикали ефективно генеруються звуковою кавітацією з розчину перекису водню [рівняння. (7) - (8)]. Раніше Мороз [18] теоретично обґрунтував й експериментально підтвердив можливість інтенсифікації утворення HNO_3 при використанні ефекту ультразвукової кавітації води при поглинанні NO_x . Мороз [18] правильно зазначає, що основний ефект поглинання кавітації води пов'язаний з реакціями [рівняння. (12) - (14)]:



Водночас, у роботі зазначене збільшення ступеня конверсії NO_x в нітратну кислоту близько $\approx 20\%$ (див. рис.2, в [18]). Мороз [18] також пропонує механізм формування кислоти в результаті впливу ультразвукової кавітації на поглинання NO_x :



На наш погляд, цей механізм утворення нітратної кислоти не витримує жодної критики, оскільки:

- утворення озону в гідродинамічній кавітації не виявлено [12], отже, рівняння (I) невірне;

- добре відомо, що NO не солетворний оксид й не вступає в реакцію з водою, рівняння (II) невірне;

- реакції (III) і (IV) можуть ефективно відбуватися тільки в газовій фазі, а не при поглинанні.

Тут ми розглянемо, що NO_2 і NO є ефективними акцепторами $\cdot\text{OH}$ та $\cdot\text{OOH}$ радикалів, утворення HNO_3 пояснюється радикальним механізмом [рівняння (10) - (11)], радикали $\cdot\text{OH}$ формуються як первинні продукти звукової кавітації HO_2H [рівняння (7)] і $\cdot\text{OOH}$ радикали утворюються в якості вторинних продуктів [рівняння. (8)]. Експериментальними доказами такого радикального механізму є наші лабораторні дослідження.

3. Результати лабораторних досліджень.

3.1 Експериментальна установка (рис 5.)

складається з: (1) - генератор NO_x , (2) - реактор, (3) - кришка, (4) - кварцове скло, (5) - електрична піч з металовою поверхнею (6) - холодильник конденсатор, (7) - теплообмінник, (8) - контейнер для аналізу, (9) - компресор.

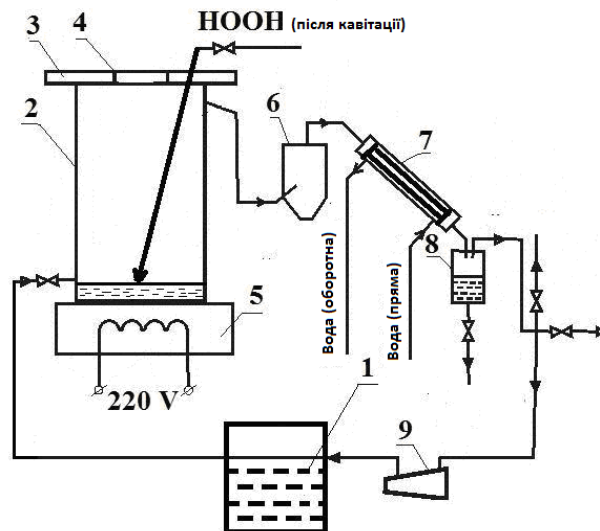
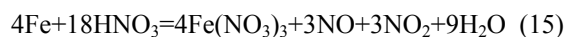


Рис. 5. Схема експериментальної установки

3.2 Реактиви: перекис водню (33%), металеве залізо Fe (5,18 г) та нітратна кислота (56%) - це співвідношення реагентів забезпечувало генерацію еквівалентної кількості NO й NO_2 :



3.3 Виконання експерименту. Перекис водню після звукової кавітації по краплях додають у реактор й нагрівають до температури 140°C , що вище температури кипіння перекису водню ($T = 108^\circ\text{C}$) та кислоти ($T = 122^\circ\text{C}$). Під дією звукової кавітації з акустичною інтенсивністю ($0,5 - 0,7 \text{ Вт}\cdot\text{см}^2$) генеруються радикали $\cdot\text{OH}$ й $\cdot\text{OOH}$ з перекису водню [рівняння. (7) - (8)]. Ці радикали потім взаємодіють [рівняння (10) - (11)] з оксидами NO_x (генерованих пристроєм Кіпа), які прокачуються через реактор за допомогою компресора. Отриману газову суміш подають через теплообмінник, щоб ефективно передавати тепло від неї до навколишнього середовища, у вимірвальний

посуд для аналізу. Тривалість експерименту ≈ 30 хв. Протягом цього часу залізо було повністю розчинено. Концентрація кислоти зменшилася з 56% до 42%.

4. Результати та обговорення. Кількість нітратної кислоти, утвореної в експерименті з використанням пероксиду водню під дією звукової кавітації, відповідає ступеню конверсії NO_x в кислоту $\approx 14,4\%$ (таблиця 2): 4 моль нітрату заліза (III), по 3 моль оксид нітрогену й діоксиду, а також 9 моль води отримують шляхом взаємодії металевого заліза (5,18 г) і 56%-ної нітратної кислоти (рівняння 15). Варто відзначити, що ця комбінація спрямована на забезпечення еквівалентної кількості NO й NO_2 . Кількість вихідних речовин за рівнянням (15), розчин кислоти і радикали, які не приймають участь в хімічній реакції, показані у підсумковій таблиці матеріального балансу (таблиця 2). Кількість кислоти визначали за допомогою методу титрування з систематичною похибкою $\approx 5\%$.

Таблиця 2

Теоретичний та експериментальний матеріальні баланси утворення HNO_3 в газовій фазі за радикальним механізмом [рівняння (10) - (11)]

Прихід		Витрата	
Речовина	Маса, (г)	Речовина	Маса, (г)
Fe	5,18	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	22,38
HNO_3	66,74	HNO_3	40,52
H_2O	52,44	H_2O	56,19
H_2O_2	4,72	HNO_3	1,26
H_2O	9,58	H_2O	10,83
		•OH	1,01
		•OOH	1,96
		•NO	1,78
		• NO_2	2,73
ЗАГАЛОМ	138,66	ЗАГАЛОМ	138,66

Добре відомо, що при нормальних умовах NO_2 існує в рівновазі з його димером, динітроцотириоксид нітрогену (N_2O_4) ($\Delta H_{\text{dim}} = -57,3$ кДж/моль). Зі збільшенням температури рівновага зміщується в сторону діоксиду й N_2O_4 майже повністю дисоціює при 140°C . Важливо відзначити, що при цій температурі NO_2 , як мономер, не бере участі в реакції з водою через дуже високу енергію активації ($E_a = 130,8$ кДж/моль) [4] й NO також не реагує з водою. Для порівняння варто відзначити,

що ніяких слідів кислоти не виявлено при заміні перекису водню на воду в якості сировини у реакторі. Отже, це підтверджує вище зазначені факти.

Теоретичний та експериментальний матеріальні баланси утворення HNO_3 в газовій фазі за радикальним механізмом [рівняння (10) - (11)] добре узгоджуються з експериментальними даними [18]. Основний продукт - нітратна кислота, з конверсії оксидів $14,4 \pm 5\%$ в нашому експерименті може бути порівняним з конверсією NO_x в кислоту під дією ультразвукової кавітації води $\approx 20\%$ [18].

5. Висновки. Результати квантово-хімічних розрахунків з використанням методу DFT у базисі B3LYP/6-311++G(3df,3pd) показали, що класичний механізм утворення кислоти за рівнянням (3) протікає через димерізацію NO_2 (асиметричний транс-ізомер ONONO₂), а потім формується нітрат нитрозонію ON^+NO_3^- . Слід зазначити, що описаний в роботі [19] експеримент та його результати (вихід кислоти $\approx 15\%$) не суперечать нашим отриманим даним, а описаний реакційний механізм має суттєві відмінності від представленого в даній роботі. Ця робота описує новий підхід до утворення нітратної кислоти при взаємодії оксидів (NO_x) з гідроксильними й гідропероксидними радикалами (•OH й •OOH) під дією кавітації. Експериментальні докази такого радикального механізму наведені у лабораторному дослідженні. Цей метод, який можна вважати простим, ефективним, енергозберігаючим і який може бути реалізованим в промисловості, був досліджений в якості нового шляху інтенсифікації класичного процесу синтезу нітратної кислоти зі збільшенням конверсії оксидів ($\approx 20\%$).

6. Подальше дослідження. Наступні дослідження з цього напрямку будуть зосереджені на посиленні стадії поглинання оксиду нітрогену в системі газ-рідина за допомогою гідродинамічної кавітації.

Подяка. Робота була виконана з використанням обчислювальних засобів спільного обчислювального кластеру ДНУ «Інститут монокристалів» та Інституту сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України, включеного в єдину енергосистему України.

Література

1. Атрошенко В. И. Производство азотной кислоты / Атрошенко В. И., Каргин С. И. – М. : ГОСТИХИМЛИТ, 1962. – 524 с.
2. Zakharov I. I. DFT calculations of intermediate and transition state of the NO oxidation reaction in the gas phase / Zakharov I. I., Minaev B. F. – Theor. Experim. Chem. – 2011. – № 47. – P. 93-100.
3. Zakharov I. I. Quantum chemical study of the structure of $\text{O}=\text{NO}-\text{ON}=\text{O}$ peroxide and the reaction mechanism of NO oxidation in the gas phase / Zakharov I. I., Minaev B. F. – J. Struct. Chem. – 2012. – № 53. – P. 1-11.
4. Zakharov I. I. Quantum-Chemical Modeling of the Mechanism for Formation of HNO_3 from NO_2 and Water / Theor. Exp. Chem. – 2012. – № 48. – P. 233-239.

5. Zakharov I. I. Quantum Chemistry of Nitric Acid: Electronic Structure and Reactivity of its Decomposition Products. // *Advances in Chemistry Research*, Taylor J. C. (Ed.) - New York, 2012. – P. 1-51.
6. Zakharov I. I. Ecologically Pure Technology for the Direct Oxidation of Molecular Nitrogen to Nitric Acid / Zakharov I. I., Ijagbuji A. A., Tselishev A. B., Loriya M. G., Volkov V. V., Fedotov R. N., Tyulpinov K. A. // *Advances in Quantum Systems Research*. Ezziiane Z. (Ed.). – New York, 2014. – P. 253-271.
7. Battino R. The Solubility of Gases in Liquids, / Battino R., Clever H. L. // *Chem. Rev.* – 1966. – № 66. – P. 395–463.
8. Clever H. L. Setchenov salt-effect parameter // *J. Chem. Eng. Data.* – 1983. – № 28. – P. 340–343.
9. Finlayson-Pitts B. J. The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism / Finlayson-Pitts B. J., Wingen L. M., Sumner A. L., Syomin D., Ramazan K. A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – № 5. – P.223–242.
10. Захарова О. И. Квантовая химия азотной кислоты. / О. И. Захарова, И. И. Захаров. – [S. I.] : Saarbrucken LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co., Germany, 2011. – 124 с.
11. Zakharov I. I. Quantum-Chemical evidence for the possible existence of a new isomer of dinitrogen tetraoxide / Zakharov I. I., Kolbasin A. I., Zakharova O. I., Kravchenko I. V., Dyshlovoi V. I. // *Theor. Exp. Chem.* – 2008. – № 44. – P. 27-31.
12. Shah Y. T. Cavitation reaction engineering, Kluwer Academic / Shah Y. T., Pandit A. B., Moholkar V. S. Plenum Publishers. – New York, 1999.
13. Wang X. Degradation of rhodamine B in aqueous solution by using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂ / Wang X., Wang J., Guo W., Wang C. // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – № 169. – P. 486–491.
14. Satterfield N. C. Homogeneous Decomposition of Hydrogen Peroxide Vapor / Satterfield N. C., Stein W. T. // *J. Phys. Chem.* – 1957. – № 61. – P. 537–540.
15. Zakharov I. I. Structure of the HOO-N=N-OOH Intermediat in Hydrogen Peroxide Activation of N₂: Quantum Chemical DFT Calculations / Zakharov I. I., Loriya M. G., Tselishev A. B. // *J. Struct. Chem.* – 2013. – № 54. – P. 17–25.
16. Fedotov R. N. The spillover of OH radicals and cavitation of HOOH solution / Fedotov R. N., Atiskova M. V., Romenskay N. Y., Lishchyshyna T. P., Ijagbuji A. A., Zakharov I. I. // 5th International Symposium on Methods and Applications of Computational Chemistry (MACC–5): Book of Abstracts, 1st -5th July, 2013, Institute of Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv. – Institute of Single Crystals, Kharkiv. – 2013. – P. 79.
17. Boudart M. Ad-lineation, portholes and spillover / Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E. // *J. Phys. Chem.* – 1969. – № 64. – P. 171–177.
18. Мороз М. О. Вплив гідродинамічної кавіації на абсорбцію NO_x // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 240-246.
19. Kinetics of nitrous acid formation in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound / Venault L., Moisy Ph., Nikitenko S. I., Madic C. // *Ultrason. Sonochem.* – 1997. – № 4. – P. 195-204.

References

1. Atroshchenko V. I. Proizvodstvo azotnoy kisloty / Atroshchenko V. I., Kargin S. I. - M. : GOSNTIKHIMLIT, 1962. - 524 s.
2. Zakharov I. I. DFT calculations of intermediate and transition state of the NO oxidation reaction in the gas phase / Zakharov I. I., Minaev B. F. – *Theor. Experim. Chem.* – 2011. – № 47. – P. 93-100.
3. Zakharov I. I. Quantum chemical study of the structure of O=NO—ON=O peroxide and the reaction mechanism of NO oxidation in the gas phase / Zakharov I. I., Minaev B. F. – *J. Struct. Chem.* – 2012. – № 53. – P. 1-11.
4. Zakharov I. I. Quantum-Chemical Modeling of the Mechanism for Formation of HNO₃ from NO₂ and Water / *Theor. Exp. Chem.* – 2012. – № 48. – P. 233-239.
5. Zakharov I. I. Quantum Chemistry of Nitric Acid: Electronic Structure and Reactivity of its Decomposition Products. // *Advances in Chemistry Research*, Taylor J. C. (Ed.) - New York, 2012. – P. 1-51.
6. Zakharov I. I. Ecologically Pure Technology for the Direct Oxidation of Molecular Nitrogen to Nitric Acid / Zakharov I. I., Ijagbuji A. A., Tselishev A. B., Loriya M. G., Volkov V. V., Fedotov R. N., Tyulpinov K. A. // *Advances in Quantum Systems Research*. Ezziiane Z. (Ed.). – New York, 2014. – P. 253-271.
7. Battino R. The Solubility of Gases in Liquids, / Battino R., Clever H. L. // *Chem. Rev.* – 1966. – № 66. – P. 395–463.
8. Clever H. L. Setchenov salt-effect parameter // *J. Chem. Eng. Data.* – 1983. – № 28. – P. 340–343.
9. Finlayson-Pitts B. J. The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism / Finlayson-Pitts B. J., Wingen L. M., Sumner A. L., Syomin D., Ramazan K. A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – № 5. – P.223–242.
10. Zakharova O. I. Kvantovaya khimiya azotnoy kisloty / O. I. Zakharova, I. I. Zakharov. - Saarbrucken : LAMBERT akademicheskaya izdatel'skaya GmbH & Co., Germaniya. - 2011. - 124 s
11. Zakharov I. I. Quantum-Chemical evidence for the possible existence of a new isomer of dinitrogen tetraoxide / Zakharov I. I., Kolbasin A. I., Zakharova O. I., Kravchenko I. V., Dyshlovoi V. I. // *Theor. Exp. Chem.* – 2008. – № 44. – P. 27-31.
12. Shah Y. T. Cavitation reaction engineering, Kluwer Academic / Shah Y. T., Pandit A. B., Moholkar V. S. Plenum Publishers. – New York, 1999.
13. Wang X. Degradation of rhodamine B in aqueous solution by using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂ / Wang X., Wang J., Guo W., Wang C. // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – № 169. – P. 486–491.
14. Satterfield N. C. Homogeneous Decomposition of Hydrogen Peroxide Vapor / Satterfield N. C., Stein W. T. // *J. Phys. Chem.* – 1957. – № 61. – P. 537–540.
15. Zakharov I. I. Structure of the HOO-N=N-OOH Intermediat in Hydrogen Peroxide Activation of N₂: Quantum Chemical DFT Calculations / Zakharov I. I., Loriya M. G., Tselishev A. B. // *J. Struct. Chem.* – 2013. – № 54. – P. 17–25.
16. Fedotov R. N. The spillover of OH radicals and cavitation of HOOH solution / Fedotov R. N., Atiskova M. V., Romenskay N. Y., Lishchyshyna T. P., Ijagbuji A. A., Zakharov I. I. // 5th International Symposium on Methods and Applications of Computational Chemistry (MACC–5): Book of Abstracts, 1st -5th July, 2013, Institute of Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv. – Institute of Single Crystals, Kharkiv. – 2013. – P. 79.
17. Boudart M. Ad-lineation, portholes and spillover / Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E. // *J. Phys. Chem.* – 1969. – № 64. – P. 171–177.
18. Мороз М. О. Вплив гідродинамічної кавіації на абсорбцію NO_x // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2013. – № 761. – С. 240-246.
19. Kinetics of nitrous acid formation in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound / Venault L., Moisy Ph., Nikitenko S. I., Madic C. // *Ultrason. Sonochem.* – 1997. – № 4. – P. 195-204.

- Ukraine, Kharkiv. – Institute of Single Crystals, Kharkiv. – 2013. – P. 79.
17. Boudart M. Ad-lineation, portholes and spillover / Boudart M., Vannice M. A., Benson J. E. // J. Phys. Chem. – 1969. – № 64. – P. 171–177.
 18. Moroz M. O. Vplyv hidrodynamichnoyi kavitatsiyi na absorbtivnu NO_x // Visnyk Natsionalnoho universytetu "L'vivska politekhnika". Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya. – 2013. – № 761. – S. 240-246.
 19. Kinetics of nitrous acid formation in nitric acid solutions under the effect of power ultrasound / Venault L., Moisy Ph., Nikitenko S. I., Madic C. // Ultrason. Sonochem. – 1997. – № 4. – P. 195-204.

Федотов Р. Н., Захаров И. И., Лищишина Т. П.
Интенсификация получения азотной кислоты
кавитацией перекиси водорода

В данной работе подробно описан новый подход к интенсификации процесса образования азотной кислоты при взаимодействии оксидов азота (NO_x) с гидроксильными и гидропероксидными радикалами (•OH и •OOH) под действием ультразвуковой кавитации. Экспериментальное подтверждение такого радикального механизма доказано нашими лабораторными исследованиями. Данный метод, который можно считать простым, эффективным, энергосберегающим, может быть реализован в промышленности в качестве нового пути получения азотной кислоты с увеличением конверсии оксидов азота (≈20%). Для сравнения механизмов образования кислоты, рассчитали энергетический профиль реакции: 2NO₂ + H₂O → HNO₃ + HNO₂ в присутствии воды, рассчитанный с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в базе V3LYP/6-311++G(3df,3pd). Этим расчетом мы продемонстрировали, что классический механизм образования кислоты идет через димеризацию NO₂ (асимметричный транс-изомера ONONO₂), а затем образуется нитрат нитрозона NO⁺NO₃⁻ - ключевой интермедиат этого процесса.

Ключевые слова: азотная кислота, поглощение окислов азота, интенсификация образования азотной кислоты, гидроксильные радикалы, перекись водорода, кавитация.

Fedotov R. N., Zakharov I. I., Lishchyshyna T. P.
Intensification of nitric acid formation by hydrogen peroxide cavitation

This paper has described in details, a novel approach for the intensification process of nitric acid formation by the interaction of nitrogen oxides (NO_x) with radicals of hydrogen peroxide (•OH and •OOH) under the effect of sonic cavitation. Experimental evidence of such radical mechanism is proved by the laboratory investigations. The application of this methodology, which is considered simple, efficient, energy-saving, and which can be implemented in the industry, has been investigated as a possible route to intensify the formation process of nitric acid with increase in nitric oxides conversion (≈20%). To compare the mechanisms of acid formation, the energy profile of reaction: 2NO₂ + H₂O → HNO₂ + HNO₃ in the presence of water was calculated using density functional theory (DFT) method at the B3LYP/6-311++G(3df,3pd) level. It is revealed that the classical acid formation mechanism proceeds via dimerization of NO₂ (asymmetric trans-isomer ONONO₂) and then to form nitrosonium nitrate NO⁺NO₃⁻.

Keywords: Nitric acid; absorption of nitrogen oxides; intensification of nitric acid formation; hydroxyl radicals; hydrogen peroxide; sonic cavitation.

Федотов Роман Миколайович – аспірант кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), deadweasel@mail.ru

Захаров Іван Іванович – д.х.н., професор, професор кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк), zvonu@rambler.ru

Лищишина Тетяна Павлівна – аспірант кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)..

Рецензент: Кондратов С. О. – д.х.н., професор

Стаття подана 20.11.2014