

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ**

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

**ПРИВАТНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
«СЄВЕРОДОНЕЦЬКИЙ ОРГХІМ»**

**ТЕХНОЛОГІЯ ЗВ'ЯЗАНОГО НІТРОГЕНУ.
СИНТЕЗ П'ЯТИОКСИДУ ДІНІТРОГЕНУ**

Навчальний посібник

Сєвєродонецьк 2019

УДК 661.56: 628.54

Т 38

*Рекомендовано до друку Вченою радою Східноукраїнського
національного університету імені Володимира Даля
(протокол №5 від 25.01.2019 р.)*

Рецензенти:

- Панасенко В.О.,** доктор технічних наук, професор, начальник науково-технічного відділу, вчений секретар ДУ «НІОХІМ»
- Ворожбіян М.І.,** доктор технічних наук, професор, професор кафедри охорони праці та екології Харківської державної академії залізнодорожного транспорту
- Близнюк О.М.,** доктор технічних наук, професор, професор кафедри фізичної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»

Авторський колектив:

В.Г. Созонтов, Г.І. Гринь, М.В. Кошовець,
В.В. Казаков, О.В. Суворін, Є.І. Зубцов, М.І. Азаров

Т 38 **Технологія зв'язаного нітрогену. Синтез п'ятиоксиду динітрогену:** навчальний посібник / В.Г. Созонтов, Г.І. Гринь, М.В. Кошовець та ін. – Северодонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2019. – 256 с., 72 рис., 71 табл., бібліогр. 262 назв. DOI: [https://doi.org/10.33216/TutorialSNU\(978-617-11-0121-0\)-2019-256](https://doi.org/10.33216/TutorialSNU(978-617-11-0121-0)-2019-256)

ISBN 978-617-11-0121-0

Навчальний посібник присвячений питанням теорії і практики отримання п'ятиоксиду динітрогену і складних нітруючих сумішей, як одного з перспективних напрямів розвитку азотної промисловості.

Видання розраховане на здобувачів вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія». Книга може бути корисною для молодих вчених, наукових співробітників й працівників підприємств та організацій, які займаються проблемами отримання та використання оксидів нітрогену та нітратної кислоти в різних галузях науки і техніки.

УДК 661.56: 628.54

© В.Г. Созонтов, Г.І. Гринь, М.В. Кошовець,
В.В. Казаков, О.В. Суворін, Є.І. Зубцов,
М.І. Азаров, 2019

ISBN 978-617-11-0121-0

© Східноукраїнський національний університет
імені Володимира Даля, 2019
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут», 2019
Приватне акціонерне товариство
«Северодонецький ОРГХІМ», 2019

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
ВСТУП	8
Розділ 1. Фізико-хімічні властивості компонентів, що входять до складу і використовуються для отримання нітруючих сумішей $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$	10
1.1. Фізико-хімічні властивості безводної нітратної кислоти.....	10
1.2. Фізико-хімічні властивості водних розчинів нітратної кислоти.....	16
1.3. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV)	26
1.4. Фізико-хімічні властивості розчинів концентрованої нітратної кислоти і оксиду нітрогену (IV).....	51
1.5. Фізико-хімічні властивості пентаоксиду динітрогену.....	63
1.6. Фізико-хімічні властивості розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$	96
1.7. Фізико-хімічні властивості озону	104
1.8. Способи отримання N_2O_5 і розчинів $HNO_3-N_2O_5$	109
Розділ 2. Термодинамічні і кінетичні розрахунки реакцій, що перебігають при отриманні нітруючих сумішей	111
2.1. Термодинаміка процесу утворення розчинів $HNO_3-N_2O_5$	111
2.2. Хімічні рівноваги в реакціях отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$	115
2.2.1. Розрахунки рівноважної реакції окислення оксиду нітрогену (IV) озonom і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою	116
2.2.2. Хімічні рівноваги реакцій розкладу нітратної кислоти.	119
2.3. Кінетика хімічних реакцій отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$	121
2.3.1. Кінетика і механізм реакцій окислення оксиду нітрогену (IV) озonom і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою	121
2.3.2. Кінетика і механізм термічного розкладу нітратної кислоти	126

Розділ 3. Фізико-хімічні основи технології отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$.....	128
3.1. Методи отримання і вивчення властивостей п'ятиоксиду динітрогену.....	128
3.2. Вивчення способів отримання і фізико-хімічних властивостей п'ятиоксиду динітрогену і його розчинів в нітратній кислоті.....	131
Розділ 4. Технологічні схеми отримання нітруючих сумішей $HNO_3-N_2O_5$.....	188
4.1. Технологічна схема газорідного окислення оксиду нітрогену (IV) озonom і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою.....	188
4.2. Дослідно-промислові випробування технологічної схеми розкладу концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються.....	194
4.3. Техніко-економічне обґрунтування схем отримання складних нітруючих сумішей на основі нітратної кислоти	201
ПРИКЛАДИ ТА ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РІШЕННЯ	204
Додаток А	234
Додаток Б.....	238
ЛІТЕРАТУРА	240

ПЕРЕДМОВА

Розвиток хімічної промисловості України значною мірою буде пов'язаний із створенням нових сполук нітрогену і речовин. В умовах науково-технічного прогресу складні нітруючі суміші на основі нітратної кислоти, які мають значні переваги в порівнянні з традиційними композиціями, забезпечать отримання широкого асортименту нових продуктів. Вирішення цієї важливої і актуальної проблеми можливе тільки шляхом створення теоретичних основ отримання нових сполук нітрогену, якими є N_2O_5 і розчини $HNO_3-N_2O_5$, визначення фізико-хімічних властивостей нових речовин, розробки і створення нових технологій, фізико-хімічних основ процесів, впровадження в промислове виробництво і проведення дослідно-промислових випробувань.

Для отримання нітропохідних широкого поширення набула нітратна кислота, що містить сірчану кислоту або оцтовий ангідрид. Відомі композиції, що використовуються в даний час для процесів нітрації, володіють рядом недоліків, які ускладнюють технологічну схему виробництва, підвищують капітальні і енергетичні витрати і, в окремих випадках, не дозволяють отримувати потрібні речовини. Однією з перспективних нітруючих композицій є розчин N_2O_5 в нітратній кислоті. Аналіз літературних даних, теоретичні дослідження і наявність сировинних ресурсів показали, що розчини $HNO_3-N_2O_5$ необхідної якості доцільно отримувати з використанням технічного тетраоксиду динітрогену, озono-кисневої суміші і технічної концентрованої нітратної кислоти.

Перспективним і економічним способом отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ є газорідне окислення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою.

Технологічний процес може включати наступні стадії:

- отримання озону з кисню;
- окислення оксиду нітрогену (IV) озоном в реакторі за умов, що запобігають розкладу O_3 і N_2O_5 , що утворюється, а також його кристалізації на охолоджуваних поверхнях теплообмінників;
- поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою в колоні абсорбції з метою отримання цільового насиченого розчину.

Отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ необхідної якості може бути засноване на термічному розкладі концентрованої нітратної кислоти при

температурі її кипіння під атмосферним тиском з подальшою ректифікацією продуктів, що утворюються. Цей спосіб в порівнянні з попереднім, який може бути вдало реалізований тільки з прив'язкою до цеху виробництва концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу, не залежить від інших джерел допоміжних матеріалів і його доцільно включати безпосередньо в технологічний процес отримання нітропохідних, що дуже важливе з погляду транспортування нестабільних розчинів $HNO_3-N_2O_5$.

Одним з важливих етапів є вивчення умов окислення оксиду нітрогену (IV) озоном, оскільки реакція перебігає порівняно швидко і для створення оптимального температурного режиму необхідний ефективний розподіл реагентів в реакційній камері.

Поглинання оксидів нітрогену, що містять NO , NO_2 і N_2O_4 в нітрозному газі, концентрованою нітратною кислотою всебічно вивчено, але не може бути використано для створення виробництва розчинів $HNO_3-N_2O_5$. Тому процес абсорбції N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою займає важливе місце в даній роботі.

Важливе значення має вивчення кінетики розпаду концентрованої HNO_3 і розчинів $HNO_3-N_2O_5$, умов термічного розкладу HNO_3 і розділення продуктів, що утворюються при цьому, в колоні ректифікації з подальшою конденсацією пари.

У даному навчальному посібнику представлений матеріал поділений на чотири змістовні частини. Авторами даного навчального посібника прийнятій монографічний виклад матеріалу.

У розділі 1 приведені фізико-хімічні властивості компонентів, що входять до складу нітруючих сумішей, різних систем, що утворюються при взаємодії цих компонентів, і продуктів, що застосовуються для отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$. На підставі представлених матеріалів визначені можливості і шляхи вирішення проблеми отримання нітруючих сумішей на основі розчинів концентрованої нітратної кислоти і пентаоксиду динітрогену.

Розділ 2 присвячений теоретичним основам отримання нітруючих сумішей різними способами. Термодинамічними розрахунками реакцій окислення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою показана можливість отримання насиченого розчину $HNO_3-N_2O_5$ за рахунок створення певних умов процесу на кожній стадії. На підставі термодинамічних розрахунків і механізму розкладу нітратної кислоти встановлена вірогідність отримання N_2O_5 з HNO_3 і утворення оксиду нітрогену (IV) за рахунок побічних реакцій, що знижують вихід продукту.

У розділі 3 представлені фізико-хімічні основи технології отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$. Показано, що отримання продукту необхідної якості значною мірою залежить від технологічних і гідродинамічних параметрів. Експериментально встановлені концентрації початкових реагентів, температурний режим на всіх стадіях процесів, лінійні швидкості пари, щільності зрошення, значення флегмового числа і числа теоретичних тарілок. Запропоновані математичні моделі газорідного окислення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою, термічного розкладу HNO_3 і ректифікації продуктів, що утворюються.

У розділі 4 описані технологічні схеми отримання нітруючих сумішей і представлені результати дослідно-промислових випробувань виробництва розчинів $HNO_3-N_2O_5$. Розглянуті техніко-економічні показники технологічних схем отримання нітруючих сумішей і показано, що їх підвищення може бути досягнуто при створенні установок у складі виробництва концентрованої HNO_3 методом прямого синтезу.

Автори навчального посібника будуть вдячні всім, хто висловить зауваження і пропозиції з вдосконалення змісту і поліпшенню викладення матеріалу.

ВСТУП

Для розвитку сучасного суспільства необхідні нові речовини, матеріали і продукти, які не можуть бути виготовлені традиційними способами. Отримання широкого спектру органічних і неорганічних сполук нерозривно пов'язане з процесами нітрації. Нітратна кислота в сукупності з такими водовіднімаючими речовинами, як сірчана кислота і октловий ангідрид вже давно застосовувалася при отриманні нітросполук.

Використання відомих нітруючих сумішей приводить до утворення багатьох небажаних побічних продуктів, що вимагають додаткових витрат на їх регенерацію і утилізацію, і не дозволяє отримувати речовини, що мають різні специфічні властивості: безводні нітрати, комплекси ніtrato-металів, нітроамід.

Значний інтерес для перспективних напрямів хімічної промисловості представляють пентаоксид динітрогену і його розчини в нітратній кислоті, які в порівнянні з традиційними нітруючими сумішами володіють рядом переваг, що дозволяють інтенсифікувати процеси нітрації і створювати виробництва нових продуктів. N_2O_5 і його розчини в нітратній кислоті, річна потреба в яких складає близько 5000 т, є надзвичайно активними, ефективними і безпечними нітруючими реагентами для аліфатичних амінів, крохмалів, пектинів і інших органічних і неорганічних сполук.

N_2O_5 є ангідридом нітратної кислоти і є порівняно стійким оксидом нітрогену. Для ефективного застосування в технологічних процесах його необхідно розчинити в якому-небудь абсорбенті, який би дозволив значно знизити швидкість розкладу N_2O_5 . Одним з таких абсорбентів є концентрована нітратна кислота, в якій швидкість розкладу N_2O_5 у багато разів менше в порівнянні з швидкістю його розкладу в газовій фазі.

До теперішнього часу N_2O_5 і розчини $HNO_3-N_2O_5$ в промисловому масштабі не виробляли. Наявні в літературі відомості носять загальний характер, не розкривають фізико-хімічних основ процесу і можуть бути використані тільки для отримання N_2O_5 і його розчинів в нітратній кислоті в лабораторних умовах. В той же час аналіз літературних даних вказує на можливість організації технологічних процесів в промислових умовах різними способами.

Необхідність створення промислових установок для отримання складних нітруючих сумішей потребує всебічного дослідження фізико-хімічних властивостей багатокomпонентних систем і технологічних па-

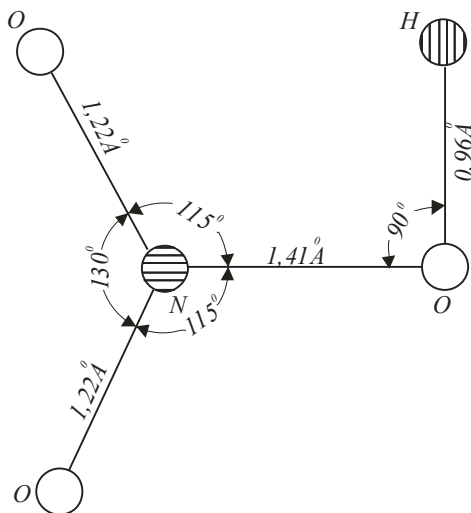
раметрів процесів. Оскільки реакція синтезу N_2O_5 перебігає в рідкій і газовій фазах, то це ускладнює вибір умов, які забезпечують максимальний вихід продукту. На вихід N_2O_5 істотно впливають концентрація озону в газовій суміші і співвідношення вихідних компонентів реакції, температура процесу, швидкість газового потоку, полімеризація NO_2 . Не вивчені процеси витягнення N_2O_5 з нітрозного газу і кінетика його абсорбції концентрованою нітратною кислотою, кінетика термічного розкладу HNO_3 і розчинів $HNO_3-N_2O_5$, процеси ректифікації багатокомпонентних сумішей. У даному навчальному посібнику авторами зроблена спроба узагальнити існуючу науково-технічну інформацію, необхідну для розробки і проектування і досвід створення агрегатів для отримання складних нітруючих сумішей.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОНЕНТІВ, ЩО ВХОДЯТЬ ДО СКЛАДУ І ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НІТРУЮЧИХ СУМІШЕЙ $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$

1.1. Фізико-хімічні властивості безводної нітратної кислоти

Чиста безводна нітратна кислота – безбарвна, легкорухома рідина з їдким запахом, малостійка, розкладається при звичайних температурах, димить. Вона є сильною одноосновною кислотою, що існує в трьох агрегатних станах. Молекула HNO_3 має наступну будову:



Відносна молекулярна маса HNO_3 при $0^\circ C$ і $101,3 \text{ кПа}$ складає $63,016 \text{ кг/кмоль}$, а молярний об'єм пари – $24,58 \text{ м}^3/\text{кмоль}$.

У газовій фазі молекула HNO_3 є плоскою. Температура кристалізації HNO_3 дорівнює $-41,58^\circ C$. При цій температурі кристали мають білосніжний вигляд. Елементарна ячейка кристалічної решітки нітратної ки-

слоти містить 16 молекул HNO_3 . Щільність кристалічної HNO_3 1895 $кг/м^3$.

У межах від -30 до $+50^\circ C$ густину нітратної кислоти можна визначити за рівнянням, запропонованим Г.Л. Антипенком і ін. [1]:

$$\rho = 1549,2 - 1,83 \cdot t \quad (1.1)$$

де: ρ – густина, $кг/м^3$;
 t – температура, $^\circ C$.

Густина рідкої HNO_3 збільшується з підвищенням тиску. При $20^\circ C$ і тиску 0,1; 10,2 і 34,0 МПа вона складає відповідно 1512,6; 1526,4 і 1547,0 $кг/м^3$.

В'язкість рідкої HNO_3 за нормальних умов складає 1,105 $кПа\cdot c$, а поверхневий натяг – 4,356 $Н/м$. В'язкість і поверхневий натяг безводної нітратної кислоти з підвищенням температури знижується.

Температура кипіння чистої безводної нітратної кислоти при атмосферному тиску складає $82,6^\circ C$. З таблиці 1.1 видно, що температура кипіння 99,7%-ої нітратної кислоти істотно підвищується із зростанням тиску. І якщо при тиску, рівному 6,266 $кПа$, вона складає $22,0^\circ C$, то при 101,325 $кПа$ досягає $86,9^\circ C$.

Таблиця 1.1
Залежність температури кипіння 99,7%-ої HNO_3 від тиску

$P, кПа$	6,266	7,999	14,665	27,064	38,663	66,661	89,992	101,325
$t, ^\circ C$	22,0	26,0	36,4	50,0	57,0	72,6	82,4	86,9

Питома ізобарна теплоємність пари HNO_3 за нормальних умов складає 53,38 $Дж/моль\cdot град$, а рідкої HNO_3 – 110,87 $Дж/моль\cdot град$ [2].

Молярну теплоємність пари HNO_3 в інтервалі температур $230\div 300^\circ C$ можна визначити за рівнянням:

$$C_{P_{пара}} = 12,05 + 16,94 \cdot 10^{-2} \cdot T - 10,08 \cdot 10^{-5} \cdot T^2, \quad (1.2)$$

а теплоємність рідкої HNO_3 за рівнянням:

$$C_{P_{рідина}} = 107,35 + 5,975 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,712 \cdot 10^{-5} \cdot T^2, \quad (1.3)$$

де: C_p – молярна теплоємність HNO_3 , $Дж/моль\cdot град$;
 T – температура, K .

Тиск насиченої пари чистої безводної нітратної кислоти при 0, 10, 20, і 30°C складає відповідно 1,93; 3,57; 60,32 і 10,18 кПа.

Густина, в'язкість, тиск пари і поверхневий натяг рідкої безводної нітратної кислоти при різній температурі можуть бути знайдені на рис. 1.1 з робіт [3÷9].

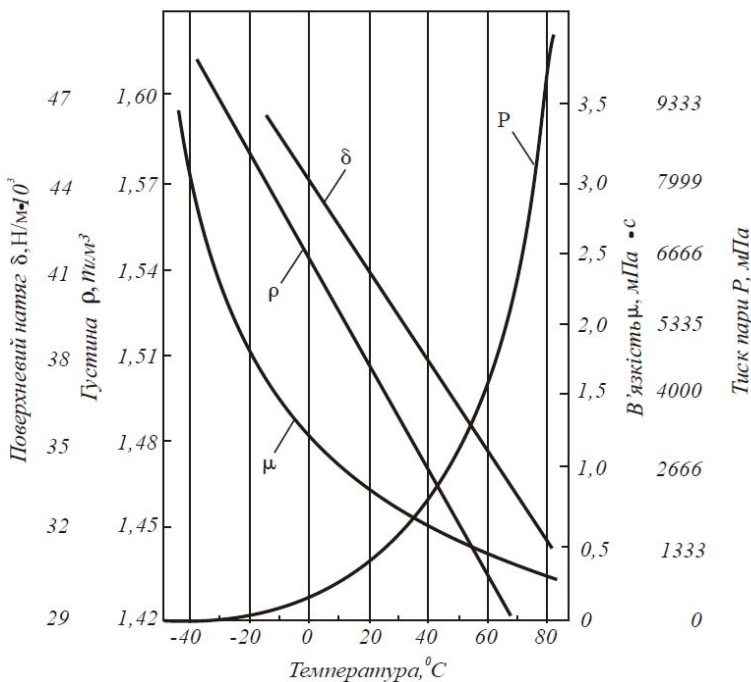


Рис. 1.1. Залежність густини, в'язкості, тиску пари і поверхневого натягу безводної нітратної кислоти від температури

Теплота плавлення безводної нітратної кислоти при 20°C і атмосферному тиску складає 10,48 кДж/моль, теплота випару – 39,47 кДж/моль і теплота розбавлення – 31,60 кДж/моль. Стандартні термодинамічні константи для агрегатних станів безводної нітратної кислоти представлені в таблиці 1.2 [10].

Коефіцієнт теплопровідності безводної нітратної кислоти при 17°C дорівнює 0,244 Вт/м·град. У таблиці 1.3 представлена залежність коефіцієнта теплопровідності 95÷99%-ої HNO₃ від температури. Як слі-

дує з приведених даних, підвищення температури збільшує теплопровідність, яка в інтервалі $-34,4 \div 149^\circ\text{C}$ змінюється від 0,826 до 1,128 $\text{Вт/м}\cdot\text{град}$.

Таблиця 1.2

Значення стандартних термодинамічних констант безводної HNO_3

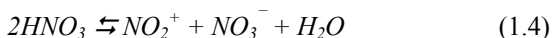
Агрегатний стан	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔG^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль·град
Газ	-135,15	-73,495	265,19
Рідина	-173,12	-79,675	155,70
Кристали	-176,68	—	—

Таблиця 1.3

Вплив температури на коефіцієнт теплопровідності 95÷99%-ої HNO_3

Температура, $^\circ\text{C}$	-34,4	-17,8	10,0	37,8	65,6	93,3	121,0	149,0
Коефіцієнт теплопровідності, $\text{Вт/м}\cdot\text{град}$	0,826	0,861	0,895	0,930	0,988	1,035	1,081	1,128

З таблиці 1.4 видно, що питома електропровідність безводної нітратної кислоти незначно залежить від зміни температури. Зміна питомої електропровідності безводної HNO_3 залежно від температури пояснюється її самоіонізацією, що перебігає за реакцією з утворенням іонів нітронію і нітрату:



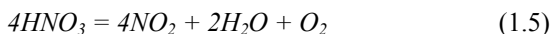
Ступінь самоіонізації при 0°C досягає приблизно 5%.

Таблиця 1.4

Залежність питомої електропровідності безводної нітратної кислоти від температури

Температура, $^\circ\text{C}$	0	10	15	25	30
Електропровідність, См/м	3,558	3,653	3,678	3,735	3,690

Розклад нітратної кислоти відбувається з виділенням води, оксидів нітрогену і кисню:



Термічний розклад безводної нітратної кислоти за реакцією (1.5) в рідкій фазі перебігає тим глибше, чим вище температура. Енергія акти-

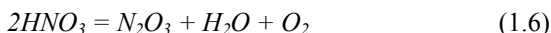
вації розкладу HNO_3 складає $134\div 155$ кДж/моль [11, 12]. Рівноважний ступінь рідиннофазного розкладу нітратної кислоти в замкнутому об'ємі приведений в таблиці 1.5 [4, 5].

Т а б л и ц я 1.5

**Вплив температури на рівноважний ступінь розкладу
нітратної кислоти в рідкій фазі**

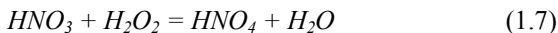
Температура, °C	86	100	130	160	190	220	250	256
Ступінь розкладу, %	9,53	11,77	18,19	28,96	49,34	72,07	93,03	100,0

При нагріванні безводна нітратна кислота розкладається інтенсивніше за реакцією:

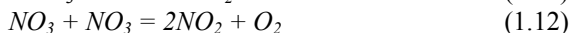
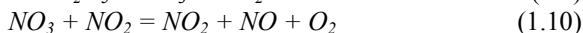


При температурі близько $256^\circ C$ (таблиця 1.5) вона розкладається повністю. Нітратну кислоту концентрацією вище за $99,55\%$ мас. HNO_3 при $160^\circ C$ неможливо отримати шляхом простої дистиляції. Присутність в нітратній кислоті невеликої кількості води додає їй підвищену стійкість.

Існує також наднітратна кислота HNO_4 , яку отримують при обробці 100% -ої HNO_3 перекисом водню за низьких температур:



Наднітратна кислота розкладається з вибухом. Швидкість розкладу нітратної кислоти різко збільшується при підвищенні температури і концентрації HNO_3 . За даними деяких авторів механізм розкладу нітратної кислоти в газовій фазі можна представити наступним чином:



З приведених реакцій (1.9÷1.11) слідує, що NO_3 є проміжною сполукою.

Безводна нітратна кислота може бути отримана розкладом нітратів сірчаною кислотою, ректифікацією концентрованої нітратної кислоти і дробною кристалізацією.

Для отримання безводної нітратної кислоти з нітратів застосовують чисті безводні $NaNO_3$ і KNO_3 і 100%-у H_2SO_4 . Реакції ведуть при температурі близько $0^\circ C$ і нижче без доступу повітря в апаратурі, захищеній від дії світла.

Ректифікація концентрованої HNO_3 проводиться у вакуумі за умови охолодження дистилату нижче за точку замерзання. Кислота має вид білих кристалів, які плавляться з утворенням безбарвної рідини, концентрація якої складає 99,95÷100%. Ректифікація концентрованої нітратної кислоти ведеться при 2÷3 об'ємах 100%-ої H_2SO_4 і температурі $0^\circ C$.

При дробній кристалізації 98,5%-ої нітратної кислоти отримують 99,67÷99,79%-у HNO_3 .

В процесі зберігання безводної HNO_3 в закритій посудині через деякий час в ній підвищується тиск, що є наслідком часткового розкладу кислоти. Вводячи в кислоту деяку кількість води і NO_2 , можна зменшити ступінь розкладу HNO_3 і звести до мінімуму виділення кисню.

По Д. Мезону [3], димляча нітратна кислота найбільш стійка при вмісті NO_2 , рівному 12÷14%, і води, рівному 2,0÷3,5%.

При продуванні через нітратну кислоту повітря, що містить близько 5% озону, кислота стає прозорою і впродовж багатьох місяців не розкладається. Озонована кислота зберігає стійкість до термічного і фотохімічного розкладу.

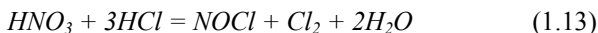
Нітратна кислота має сильні окислювальні властивості за рахунок віддачі кисню. За винятком платини, паладію, іридію і золота всі метали, які часто використовуються на практиці, перетворюються при взаємодії з концентрованою нітратною кислотою у відповідні оксиди або нітрати. Деякі метали (залізо, алюміній і хром) через деякий час взаємодії з концентрованою HNO_3 перестають розчинятися, що пояснюється утворенням на їх поверхні шару оксиду, який не піддається дії кислоти.

Концентрована нітратна кислота також енергійно діє на неметали. Багато органічних речовин при дії концентрованої HNO_3 руйнуються, обвуглюються і навіть здатні до займання (папір, солома, деякі масла і ін.).

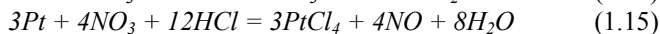
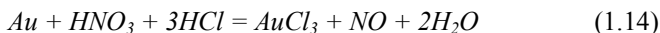
Концентрована нітратна кислота (або в суміші з сірчаною кислотою) діють на циклічні сполуки, утворюючи нітросполуки.

При дії концентрованої HNO_3 на органічні сполуки, що мають гідроксильну групу, утворюються нітрогенокислі естери.

При змішуванні 1 частки концентрованої нітратної кислоти з 3,6 частками концентрованої соляної кислоти утворюється розчин "царська вода", що є сильним окислювачем внаслідок утворення нітрозилхлориду і хлору за реакцією:



Під дією "царської води" благородні метали – золото і платина розчиняються з утворенням відповідних хлористих сполук:



Нітратна кислота утворює цілком стійкі в звичайних умовах і, які добре кристалізуються, солі – нітрати розчинні у воді.

Безводна нітратна кислота є добрим розчинником для деяких солей і вільних кислот. Розчини, що утворюються, майже завжди мають високу електропровідність, що вказує на наявність іонізації:



Реакції окислення за допомогою нітратної кислоти відносяться до автокаталітичних процесів. Роль каталізатора відіграє діоксид нітрогену.

1.2. Фізико-хімічні властивості водних розчинів нітратної кислоти

Діаграма кристалізації бінарної системи HNO_3-H_2O , представлена на рис. 1.2, вказує на існування тригідрату $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (53,8% HNO_3) з температурою кристалізації $-18^\circ C$ і моногідрату $HNO_3 \cdot H_2O$ (77,8% HNO_3) з температурою кристалізації $-38^\circ C$ [5].

Досить переконливо обґрунтовано існування напівгідрату $HNO_3 \cdot 0,5H_2O$ (87,5% HNO_3) і чверть гідрату $HNO_3 \cdot 0,25H_2O$ (92,5% HNO_3).

На кривій кристалізації бінарної системи HNO_3-H_2O є три евтектичні точки: при $-66,3^\circ C$ (89,95% HNO_3), при $-42^\circ C$ (70,5% HNO_3) і при $-43^\circ C$ (32,7% HNO_3).

Температура кипіння водних розчинів нітратної кислоти (рис. 1.3) при збільшенні концентрації HNO_3 підвищується, досягаючи максимального значення, рівного $121,9^\circ C$ при 68,4% HNO_3 ($P = 0,1$ МПа), потім знову знижується.

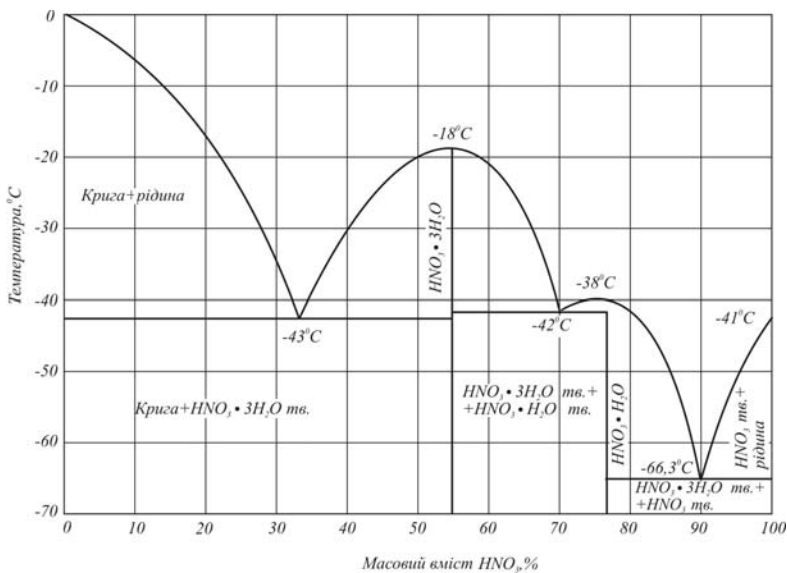


Рис. 1.2. Діаграма кристалізації бінарної системи HNO_3-H_2O

Розчин, що містить 68,4% HNO_3 , є азеотропним, оскільки парова фаза має такий же склад, як і рідка фаза.

Тиск пари над водними розчинами HNO_3 з підвищенням концентрації HNO_3 зменшується, досягаючи мінімуму при вмісті 68,4% HNO_3 , а потім знову підвищується (рис. 1.4).

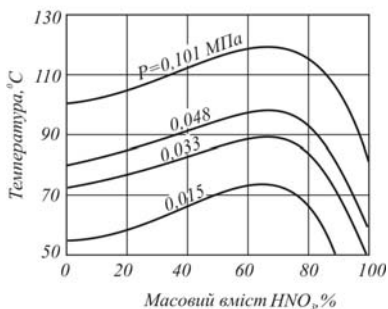


Рис. 1.3. Залежність температури кипіння водних розчинів нітратної кислоти від вмісту HNO_3 при різному тиску

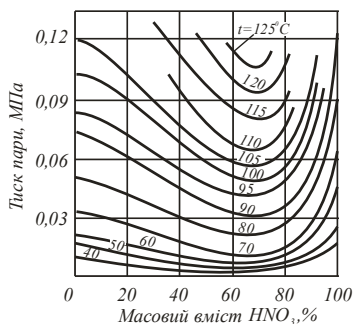


Рис. 1.4. Залежність загального тиску пари над водними розчинами нітратної кислоти при різних температурах

Парціальний тиск пари HNO_3 і H_2O залежно від температури і складу рідкої фази представлений на рис. 1.5.

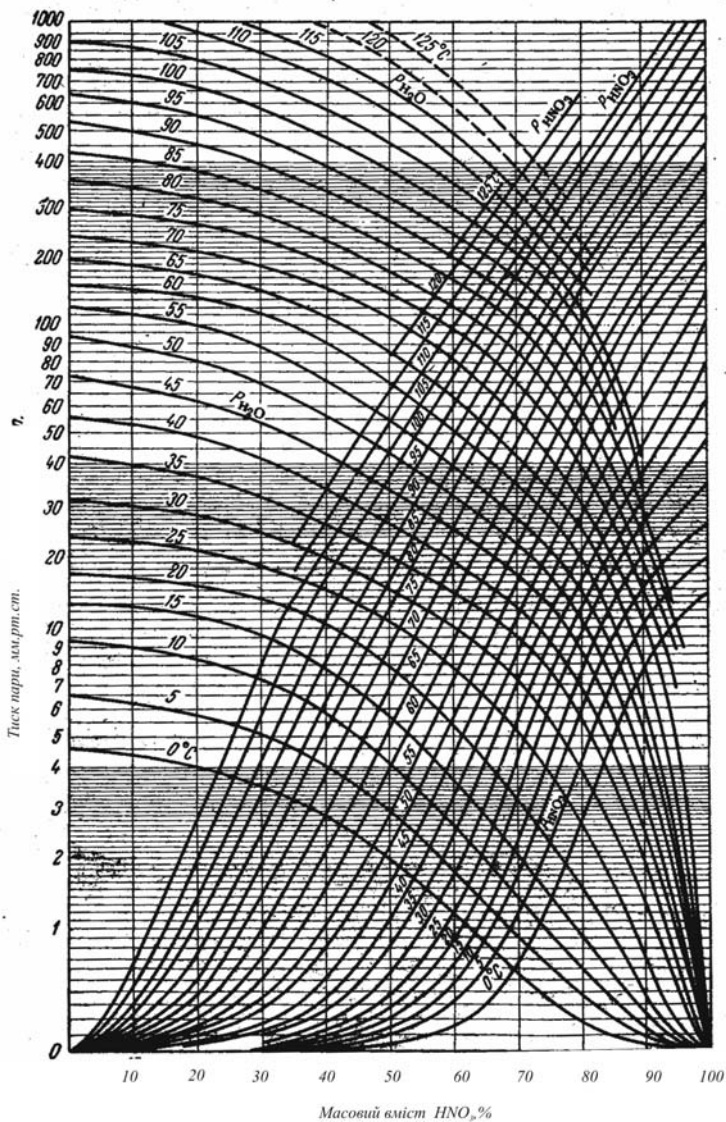


Рис. 1.5. Залежність парціального тиску HNO_3 і H_2O над водними розчинами нітратної кислоти при різних температурах

У таблиці 1.6 і на рис. 1.6 та 1.7 представлені залежності температур кипіння і масового складу парової фази від масового вмісту рідкої фази бінарної системи HNO_3-H_2O [8].

Як слідує з даних таблиці 1.6 і приведених на рис. 1.6 та 1.7 при кипінні розчину, що містить менше 68,4% HNO_3 , в паровій фазі знаходиться більше пари води і менше пари нітратної кислоти. Якщо концентрація нітратної кислоти в розчині вище 68,4%, то при кипінні в паровій фазі буде більше пари нітратної кислоти, чим води. Таким чином, при ректифікації нітратної кислоти вище за азеотропний склад в дистилаті буде отримана концентрована HNO_3 , а кубовому відходить 68,4%-а HNO_3 .

Таблиця 1.6

Вплив складу рідкої фази бінарної системи HNO_3-H_2O на температуру кипіння і склад парової фази при атмосферному тиску

Температура кипіння, °C	Масовий вміст HNO_3 , %		Температура кипіння, °C	Масовий вміст HNO_3 , %	
	рідина	пара		рідина	пара
100,0	0	0	120,05	68,4	68,4
104,0	18,5	1,25	116,1	76,8	90,4
107,0	31,8	5,06	113,4	79,1	93,7
111,8	42,5	13,4	110,8	81,0	95,3
114,8	50,4	25,6	96,1	90,0	99,2
117,5	57,3	40,0	88,4	94,0	99,9
119,9	67,6	67,0	83,4	100,0	100,0

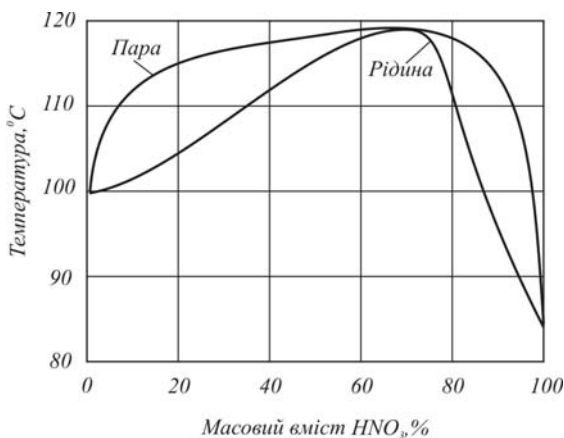


Рис. 1.6. Залежність температури кипіння і масового вмісту HNO_3 в паровій фазі від масового вмісту HNO_3 в рідкій фазі при атмосферному тиску

Зміна тиску при ректифікації водного розчину нітратної кислоти практично не впливає на співвідношення складів парової і рідкої фаз. З таблиці 1.7 видно, що при підвищенні тиску від 15,0 до 101,3 *кПа*, склад азеотропної суміші змінюється від 66,8% до 68,4% HNO_3 .

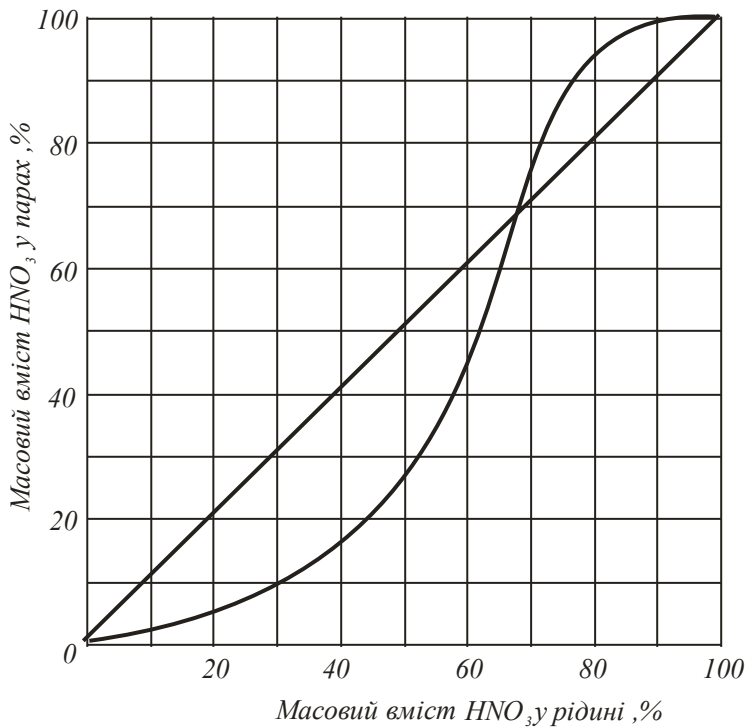


Рис. 1.7. Залежність складу парової фази від складу рідкої фази в системі HNO_3-H_2O при атмосферному тиску

Т а б л и ц я 1.7

Вплив тиску на температуру кипіння і склад азеотропної суміші HNO_3-H_2O

Тиск, <i>кПа</i>	15,0	48,0	98,0	101,3
Температура, °C	74,2	89,9	120,5	121,7
Масовий вміст HNO_3 , %	66,80	67,15	68,0	68,4

Фізико-хімічні властивості системи HNO_3-H_2O , які можуть бути використані при інженерних розрахунках або в науковій практиці, приведені на рис. 1.8÷1.12 і в таблицях 1.8 і 1.9.

Теплоти розбавлення нітратної кислоти різної концентрації (0÷100% HNO_3) представлені на рис. 1.8.

Розрізняють інтегральну і диференціальну теплоти розчинення. Інтегральна теплота розчинення – кількість тепла, виділена при розчиненні 1 кг-моль речовини в n кг-моль розчинника, з утворенням розчину

з молярним вмістом речовини $X = 1/(1+n)$. Виражають інтегральну теплоту розчинення в ккал/кг (кДж/кг, кДж/моль) розчину.

Диференціальна теплота розчинення (теплота розбавлення) – кількість тепла, що виділяється при розчиненні 1 кг-моль речовини в нескінченно великій кількості розчину складу $X = 1/(1+n)$. Виражають диференціальну теплоту розчинення в ккал/кг розчиненої речовини (або на моль речовини).

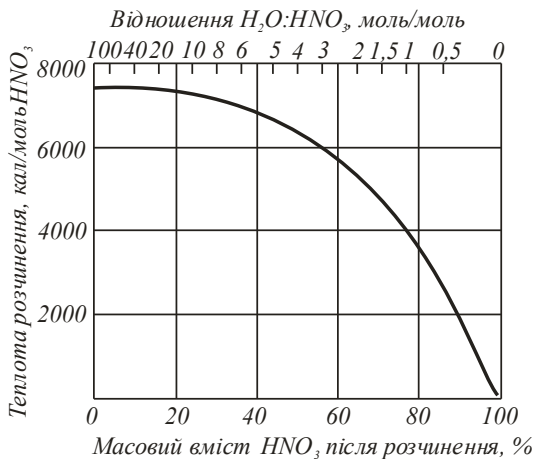


Рис. 1.8. Залежність теплоти розбавлення нітратної кислоти водою від масового вмісту HNO_3 в розчині після розбавлення

Теплоту розчинення HNO_3 у воді визначають за формулою:

$$Q = m \cdot \frac{8,974 \cdot n}{n + 1,737} \quad (1.17)$$

- де Q – теплота розчинення HNO_3 у воді, кал/моль;
 m – число моль HNO_3 , що підлягають розчиненню у воді, г/моль;
 n – число моль H_2O , що приходять на 1 г/моль HNO_3 , г/моль.

Зміна теплоємності водних розчинів нітратної кислоти залежно від концентрації HNO_3 показана на рис. 1.9 [13], з якого видно, що при під-

вищенні температури і зниженні вмісту HNO_3 в розчині відбувається закономірне збільшення теплоємності.

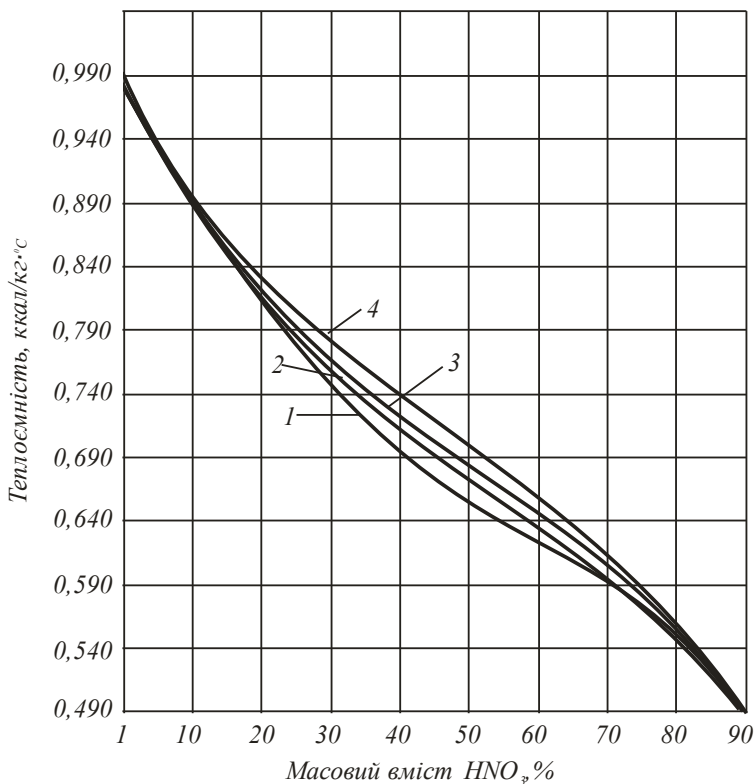


Рис. 1.9. Залежність теплоємності від масового вмісту нітратної кислоти в системі HNO_3-H_2O при різних температурах ($^{\circ}C$): 1 – 2,53; 2 – 21,07; 3 – 39,49; 4 – 61,11

На рис. 1.10 представлена залежність питомої електропровідності водних розчинів нітратної кислоти від масового вмісту HNO_3 і температури [14, 15]. Максимальну електропровідність мають водні розчини нітратної кислоти, що містять 30÷42% HNO_3 . За межами цих концентрацій електропровідність розчинів зменшується. Закономірним є підвищення електропровідності розчинів HNO_3-H_2O залежно від зростання температури.

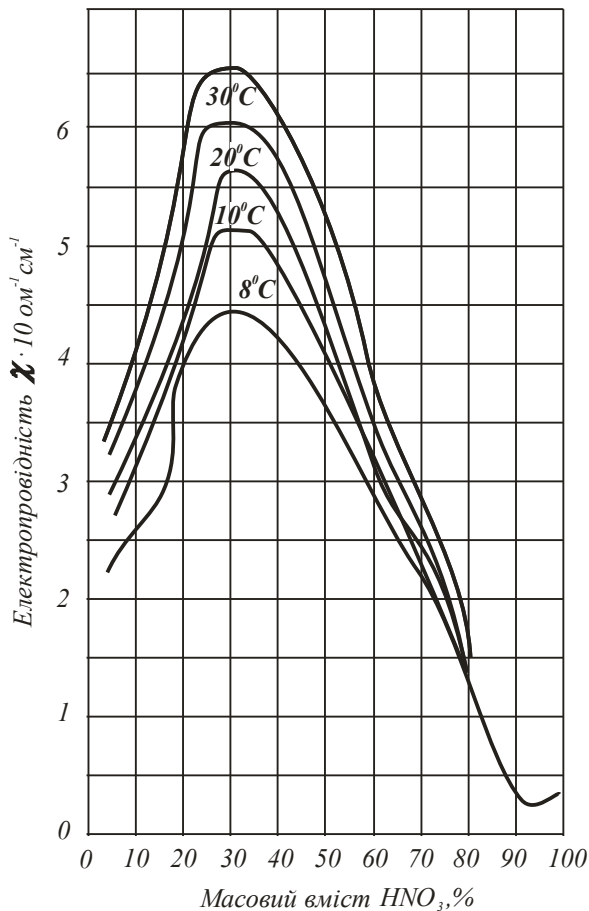


Рис. 1.10. Залежність питомої електропровідності водних розчинів нітратної кислоти від масового вмісту HNO_3 і температури

З таблиці 1.8 видно, що підвищення концентрації HNO_3 і зниження температури приводить до збільшення густини водних розчинів нітратної кислоти [11].

Крива в'язкості водних розчинів нітратної кислоти за даними різних авторів [3, 14, 16, 17, 18] представлена на рис. 1.11. При постійній температурі в'язкість водних розчинів нітратної кислоти зростає з підвищенням концентрації HNO_3 , сягаючи максимального значення при 60÷70%-ій кислоті. В інтервалі температур 80÷100°C вплив концентрації

HNO_3 на в'язкість водних розчинів нітратної кислоти значно менший, ніж при низьких температурах. Із зростанням температури в'язкість водних розчинів нітратної кислоти знижується.

Таблиця 1.8

Вплив концентрації HNO_3 і температури на густину ($кг/м^3$) водних розчинів нітратної кислоти

Масова концентрація HNO_3 , %	Температура, °C							
	5	10	20	30	40	60	80	100
5	1029,0	1028,2	1025,6	1022,2	1018,2	1008,4	996,5	892,9
10	1059,4	1057,8	1054,3	1053,3	1045,5	1034,7	1022,1	1008,3
20	1123,4	1120,6	115,0	1109,4	1103,1	1089,9	1075,4	1059,8
30	1191,7	1187,6	1180,0	1172,7	1164,5	1148,2	1130,7	1112,2
40	1261,3	1256,0	1246,3	1237,0	1227,0	1206,9	1185,8	1163,8
50	1327,7	1321,5	1310,0	1298,7	1286,7	1262,8	1237,7	1211,8
60	1386,8	1380,1	1366,7	1353,3	1339,8	1312,4	1283,9	1254,7
65	1412,8	1405,5	1391,3	1377,0	1363,0	–	–	–
70	1436,2	1428,5	1413,4	1398,3	1383,7	–	–	–
75	1457,3	1449,4	1433,7	1418,0	–	–	–	–
80	1476,4	1468,3	1452,1	1435,7	–	–	–	–
85	1493,6	1485,2	1468,6	1451,8	–	–	–	–
90	1508,5	1499,7	1482,6	1465,6	–	–	–	–
95	1519,8	1510,9	1443,2	1476,1	–	–	–	–
100	15,37	1529,3	1512,6	1494,8	–	–	–	–

У таблиці 1.9 приведена залежність поверхневого натягу водних розчинів нітратної кислоти від температури і концентрації HNO_3 . Із зростанням температури і вмісту HNO_3 в розчині поверхневий натяг зменшується.

Таблиця 1.9

Вплив температури і концентрації HNO_3 на поверхневий натяг ($мН/м$) водних розчинів нітратної кислоти

Масова концентрація, HNO_3 , %	Температура, °C							
	-20	0	20	40	60	80	100	120
100	48,3	44,8	41,4	38,2	35,2	32,4	29,8	27,4
50	–	68,2	65,4	62,2	58,8	55,2	51,5	47,5
0	–	75,6	72,8	69,6	66,6	62,6	58,9	54,5

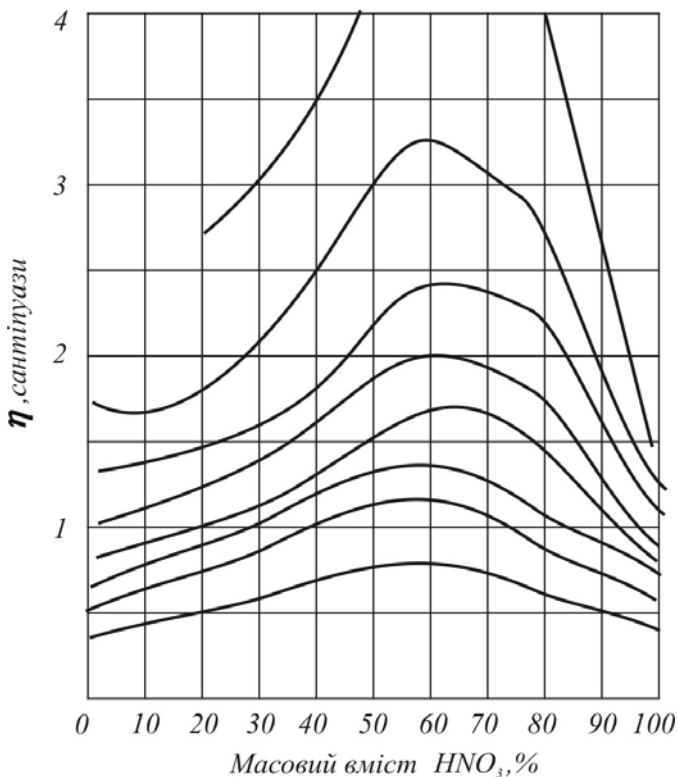


Рис. 1.11. Залежність в'язкості водних розчинів нітратної кислоти від масового вмісту HNO_3 при різних температурах

Криві теплопровідності водних розчинів нітратної кислоти приведені на рис. 1.12.

За даними роботи [19] теплопровідність водних розчинів нітратної кислоти до масової концентрації HNO_3 , рівної 75%, з підвищенням температури зростає, а при масовій концентрації HNO_3 , рівній 75÷100%, – зменшується. За даними роботи [20] з підвищенням температури значення теплопровідності водних розчинів нітратної кислоти зростає для всіх концентрацій HNO_3 .

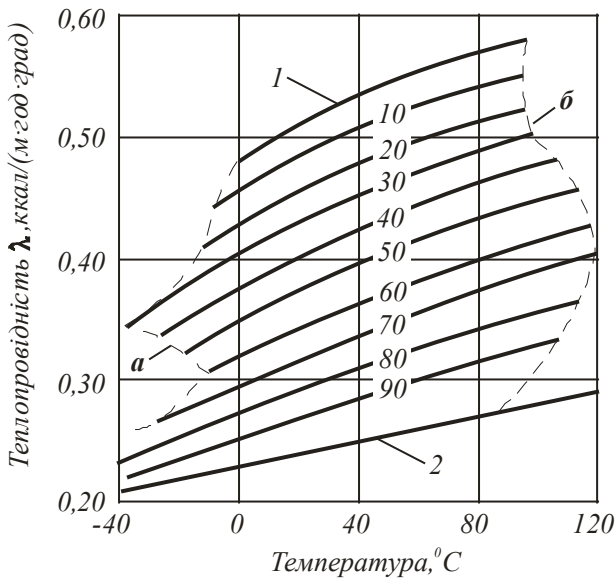


Рис. 1.12. Залежність теплопровідності водних розчинів нітратної кислоти від температури при різних масових концентраціях HNO_3 :
 1 – 0% HNO_3 (100% H_2O); 2 – 100% HNO_3 (0% H_2O)

1.3. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV)

Оксид нітрогену (IV), що має характерний задушливий запах, існує у вигляді коричнево-червоної сполуки NO_2 і його безбарвного димеру – N_2O_4 , що пов'язане з процесом полімеризації діоксиду нітрогену:



Охолоджений при атмосферному тиску до $21,5^\circ C$ тетраоксид динітрогену конденсується в рідину коричнево-червоного кольору. При $10^\circ C$ рідина набуває жовтий колір, при $-10,8^\circ C$ утворюються безбарвні кристали.

Молекула NO_2 в основному електронному стані є нелінійною симетричною молекулою і відноситься до типу асиметричних волчків (рис. 1.13). Всі три невироджені основні частоти NO_2 активні і в спектрі комбінаційного розсіяння і в інфрачервоному спектрі [21].

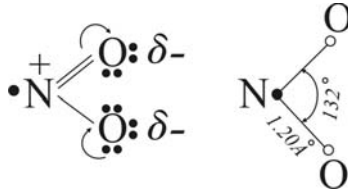


Рис. 1.13. Структура молекули NO_2

Кожна молекула NO_2 має один неспарений електрон при атомі азоту, внаслідок чого вона знаходиться у збудженому активному стані. З цим, мабуть, пов'язана наявність коричнево-червоного забарвлення діоксиду нітрогену.

Молекула N_2O_4 в газовій фазі – плоска нелінійна симетрична молекула (рис. 1.14) [22]. Зв'язок $N-N$ не міцний, для розриву однієї молекули N_2O_4 на дві молекули NO_2 потрібно всього 56,9 кДж. Але, все таки, молекула тетраоксиду динітрогену стійкіша і тому менш активна, чим молекула діоксиду нітрогену.

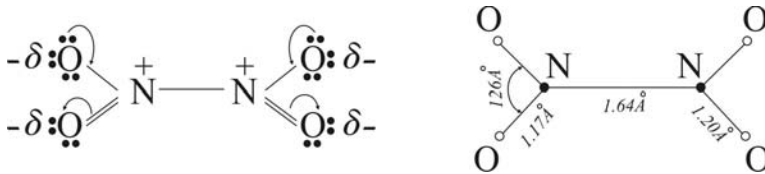


Рис. 1.14. Структура молекули N_2O_4

Деякі автори вважають, що тетраоксид динітрогену відповідно до структури нітропохідного органічних сполук $R-NO_2$ має будову O_2N-NO_2 , а відповідно до структури нітритних сполук $R-ONO$ може мати структуру O_2N-ONO . Стабільною формою є перша.

Залежно від концентрації діоксиду нітрогену, тиску і температури газу співвідношення NO_2 і N_2O_4 в газовій фазі мінятиметься. Рівновагу реакції (1.18) в межах $9 \div 13^\circ C$ вивчав М. Боденштейн [23] шляхом вимірів тиску, який змінюється при дисоціації N_2O_4 . Залежність знайденої в такий спосіб константи рівноваги:

$$K = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \quad (1.19)$$

від температури виражається наступним рівнянням:

$$\lg K = -\frac{2692}{T} + 1,75 \cdot \lg T + 4,84 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,144 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,062 \quad (1.20)$$

де K – константа рівноваги, *атм*;
 P_{NO_2} – парціальний тиск NO_2 , *атм*;
 $P_{N_2O_4}$ – парціальний тиск N_2O_4 , *атм*;
 T – температура, *К*

Ф. Ферхок і Ф. Данієльс [24] встановили, що константи рівноваги залежать не лише від температури, але і значною мірою і від вмісту оксидів нітрогену в газі:

$$\text{при } 25^\circ\text{C} \quad K = 0,1426 - 0,7588 \cdot C_{N_2O_4} \quad (1.21)$$

$$\text{при } 35^\circ\text{C} \quad K = 0,3183 - 1,591 \cdot C_{N_2O_4} \quad (1.22)$$

$$\text{при } 45^\circ\text{C} \quad K = 0,6706 - 3,382 \cdot C_{N_2O_4} \quad (1.23)$$

де $C_{N_2O_4}$ – вміст оксидів нітрогену в перерахунку на N_2O_4 , *кмоль/м³*.

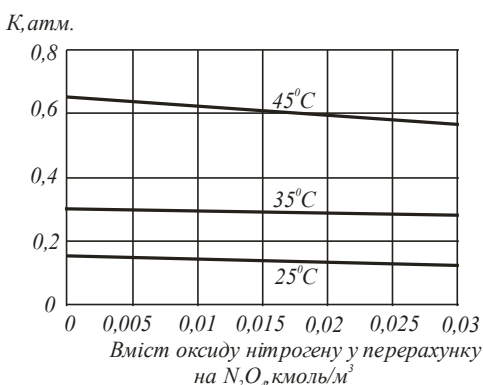


Рис. 1.15. Залежність константи рівноваги реакції полімеризації NO_2 від концентрації оксидів нітрогену при різних температурах

Залежність константи рівноваги реакції полімеризації діоксиду нітрогену від початкової концентрації оксидів нітрогену зображена на рис. 1.15.

Ступінь дисоціації чистого тетраоксиду динітрогену при атмосферному тиску приведена в таблиці 1.10, з якої виходить, що полімеризація NO_2 починається при температурі нижче за 200°C .

**Вплив температури на ступінь дисоціації чистого
тетраоксиду динітрогену при атмосферному тиску**

Температура, °C	-20	-10	0	10	30	70	100	150	200	290
Ступінь дисоціації, %	8,0	9,0	11,0	13,0	22,16	61,99	87,48	98,65	99,35	99,96

Швидкість дисоціації N_2O_4 або полімеризації NO_2 дуже велика:

$$\frac{dp_{N_2O_4}}{d\tau} = k \cdot p_{NO_2}^2 \quad (1.24)$$

За деякими даними, при $25^\circ C$ і атмосферному тиску рівновага встановлюється за 10^{-4} с.

Детальний аналіз експериментальних результатів з кінетики і механізму зворотної реакції (1.18) виконаний в роботах [25, 26]. Реакція (1.18) в газовій фазі є мономолекулярним процесом, що перебігає за механізмом:

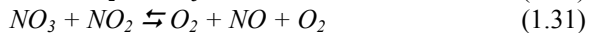
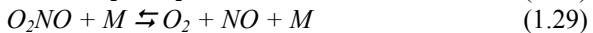
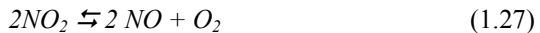


де $N_2O_4^*$ – збуджена молекула N_2O_4 ;

M – молекула N_2O_4 , NO_2 або атом інертного газу, що активують молекулу N_2O_4 при зіткненні.

Відповідно до розрахунків [27, 28] час релаксації за реакцією (1.18) в газовій фазі при $T \geq 300$ K і $P \geq 0,1$ МПа складає $\tau \leq 10^{-6}$ с, тобто цей процес перебігає практично квазірівноважно. Тому при розгляданні різних термодинамічних процесів кінетичні характеристики реакції (1.18) можна не враховувати і всі розрахунки проводити в припущенні про існування термохімічної рівноваги між N_2O_4 і NO_2 .

Термічна дисоціація діоксиду нітрогену в газовій фазі – істотно триваліший процес. Встановлено [27, 28], що це гомогенний процес, який перебігає за механізмом:



Як показано в роботі [25], вклади реакцій (1.27)÷(1.31) залежать від температури і співвідношення в парціальному тиску NO і NO_2 . При $P_{NO} \ll P_{NO_2}$ ($P_{NO}/P_{NO_2} < 10^{-2}$) основний вклад в швидкість зворотної реакції дисоціації NO_2 дає механізм (1.30), (1.31), що перебігає через утворення проміжної сполуки нітрат – радикалу NO_3^* , що має високу фізичну і не високу хімічну стабільність. При $P_{NO} \sim P_{NO_2}$ і $T \sim 300K$ основну роль грає механізм за участю фізично нестабільного пероксирадикалу O_2NO^* , тобто реакційний шлях (1.28), (1.29).

В області середніх і високих температур ($T > 600\div 700 K$) основний вклад в швидкість сумарного процесу дає реакційний шлях (1.27).

Час встановлення рівноваги за оборотною дисоціацією NO_2 змінюється від 10^3 с при $P \sim 0,1$ МПа і $T \sim 300 K$ до 10^{-3} с при $P \sim 10$ МПа і $T \sim 1000 K$ [28, 29].

Особливістю системи, що полімеризується, $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ є те, що її компоненти в роздільному вигляді не існують. Вони завжди складають рівноважну суміш і тому не можна експериментально визначити критичні параметри NO_2 і N_2O_4 і вивчити їх теплофізичні і фізико-хімічні властивості. У зв'язку з цим у всіх експериментальних дослідженнях теплофізичних і фізико-хімічних властивостей оксиди нітрогену (IV) в діапазоні перебігу реакції (1.18) отримані дослідні дані відносяться до системи, що полімеризується. Хімічно реагуюча система поводить як єдина речовина, а не як суміш двох видів молекул, тобто вона має однакові точки плавлення і кипіння, критичні параметри, єдину лінію насичення і так далі.

Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV), що є рівноважною сумішшю NO_2 і N_2O_4 , приведені в таблиці 1.11.

Густина тетраоксиду динітрогену в твердій фазі визначалася безпосереднім виміром з допомогою γ -променів при температурах 20; 78; 104; 194; 233 K і рівна відповідно 2000; 1981; 1940; 1902; 1950 $кг/м^3$ [30÷32].

Експериментальне дослідження густини рідкого оксиду нітрогену (IV) проведене в роботах [33÷35] методом безбаластного п'єзометру постійного об'єму. Згідно даним роботи [33] густина рідкого оксиду нітрогену (IV) при тиску 1÷42 МПа і температурах 294÷428 K складає 1510÷580 $кг/м^3$. У роботі [37] автор встановив, що при тиску 2,6÷60 МПа і температурах 299÷510 K густина рідкого оксиду нітрогену (IV) змінюється від 1450 до 800 $кг/м^3$. За даними роботи [35] при тиску 2,3÷6,0 МПа і температурах 262÷327 K значення густини рідкого оксиду нітрогену (IV) знаходяться в інтервалі 1540÷1400 $кг/м^3$.

Результати робіт [33÷35] узгоджуються між собою в межах похибки експериментальних вимірів, рівних 0,13÷0,20%. Максимальне відхилення (більше 1%) даних робіт [33, 34] спостерігається в одній точці на ізотермі 410,93 K. Аналіз, проведений в роботі [36], при аналітичному

описі результатів [33] показав, що ізотерма 410,93 K внаслідок незадовільної графічної обробки поблизу лінії насичення має конфігурацію, відмінну від загальної закономірності ходу ізотерм.

Таблиця 1.11

Основні фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV)

Фізико-хімічний параметр і назва речовини	Одиниця виміру	Значення
Відносна молекулярна маса	<i>кг/кмоль</i>	
NO_2		46,008
N_2O_4		92,016
Молярний об'єм N_2O_4 при н.у.	$m^3/кмоль$	22,370
Густина рідкого оксиду нітрогену (IV) при $^{\circ}C$	$кг/m^3$	1490,5
Стандартна енергія Гіббса	$кДж/моль$	
NO_2 (газ)		51,87
N_2O_4 (газ)		97,89
N_2O_4 (р)		97,51
N_2O_4 (кр)		99,58
Стандартна енергія	$Дж/моль \cdot град$	
NO_2 (газ)		240,32
N_2O_4 (газ)		304,38
N_2O_4 (р)		209,34
N_2O_4 (кр)		150,39
Ізобарна теплоємність за стандартних умов	$Дж/моль \cdot град$	
NO_2 (газ)		37,93
N_2O_4 (газ)		79,13
N_2O_4 (р)		142,80
Критичні параметри		
температура	$^{\circ}C$	158,2
тиск	$МПа$	9,807
об'єм	$m^3/кг$	$1,817 \cdot 10^{-3}$
густина	$кг/m^3$	557,0
Температура при 0,1013 МПа	$^{\circ}C$	
плавлення		-11,2
кипіння		21,15
Теплота при $-11^{\circ}C$	$кДж/кг$	
плавлення		159,10
випаровування		414,49
Питома теплоємність рідини при $-10 \div 20^{\circ}C$	$кДж/кг \cdot град$	1,5072
В'язкість при $0^{\circ}C$	$мПа \cdot с$	0,5275
Тиск насиченої пари	$Па$	
при $0^{\circ}C$		35010
при $20^{\circ}C$		93163
Поверхнєве натягнення при $20^{\circ}C$	$Н/м$	$2,65 \cdot 10^{-2}$

Густина рідкого оксиду нітрогену (IV) при температурах $0 \div 21^\circ\text{C}$ і атмосферному тиску може бути розрахована за рівнянням:

$$\rho = 1490,5 - 2,15 \cdot t \quad (1.32)$$

де ρ – густина, $\text{кг}/\text{м}^3$;
 t – температура, $^\circ\text{C}$.

Експериментальному дослідженню густини оксиду нітрогену (IV) в газовій фазі методом безбаластного п'єзometру постійного об'єму присвячені роботи [37÷41]. Точність експериментальної методики достатньо висока і в дослідженні використовувався очищений оксид нітрогену (IV). Середня похибка дослідних точок не перевищувала 0,5%.

У роботі [40] була зроблена спроба розширити діапазон виміру густини в області температур до 830 K. Проте тривала витримка оксиду нітрогену (IV) при температурах вище 650 K приводила до термічного розкладу досліджуваної речовини, появи у ньому нітрогену, оксиду нітрогену (I), кисню. Отримані результати погано узгоджувалися з даними [37÷39]. Розбіжності до 3% значно перевищували розрахункову похибку роботи [40].

Авторами роботи [39] були проведені дослідження при температурах до 608 K і тиску до 60 МПа з похибкою в середньому 0,3%. При зіставленні результатів робіт [37÷39] спостерігалися розбіжності до 1% і більше. Аналіз даних [39] показав, що при роботі поблизу лінії насичення до газової області віднесені точки, що лежать на лінії насичення в двофазній області. Найбільш точними слід визнати результати [41], в якій похибка дослідних даних складала 0,25%.

Густина оксиду нітрогену (IV) на лінії насичення представлена в таблиці 1.12.

Таблиця 1.12

**Вплив температури на густину оксиду нітрогену (IV)
в рідкій і паровій фазах на лінії насичення**

Температура, K	Тиск, МПа	Густина, $\text{кг}/\text{м}^3$	
		рідина	пара
295	0,104	1440	3,4
317	0,271	1390	7,8
333	0,521	1344	14,2
345	0,782	1316	20,7
378	3,339	1201	58,4
400	4,480	1087	114,6
411	6,070	1005	163,0
422	8,140	887	248,0
431	10,300	–	552,0

Густина газоподібного оксиду нітрогену (IV) при різних температурах і тиску показана в таблицях 1.13 і 1.14.

Таблиця 1.13

Залежність густини ($\text{кг}/\text{м}^3$) газоподібного оксиду нітрогену (IV) від температури при різному тиску

Температура, K	Тиск, кПа			Температура, K	Тиск, кПа		
	101,3	74,98	33,44		101,3	74,98	33,44
290	3,414	3,352	3,152	400	1,428	1,422	1,411
300	3,130	3,053	2,819	420	1,346	1,343	1,339
320	2,540	2,449	2,216	440	1,280	1,278	1,276
340	2,043	1,974	1,828	460	1,221	1,221	1,220
360	1,726	1,688	1,621	490	1,145	1,145	1,145
380	1,542	1,526	1,499				

Таблиця 1.14

Вплив температури і тиску на ортобаричну густину оксиду нітрогену (IV)

Температура, K	Тиск, МПа	Густина, $\text{кг}/\text{м}^3$
329,6	0,442	14,29
349,3	0,909	24,27
365,8	1,580	40,42
377,4	2,220	57,99
391,5	3,445	87,49
400,5	4,470	116,1
413,6	6,359	177,6
414,3	6,486	182,5
423,2	8,204	256,4

В'язкість дисоційованого оксиду нітрогену (IV) досліджена в інтервалі температур $254\div 1280\text{ K}$ і тиску $0,003\div 40\text{ МПа}$ в рідкій і газовій фазах різними методами: 1) кулі, що котиться; 2) падаючого вантажу; 3) спірального капіляру; 4) диску, що коливається [42÷51]. Найбільш точні результати отримані методом падаючого вантажу.

Порівняння наявних даних з в'язкості рідкого оксиду нітрогену (IV) показало, що розбіжність експериментальних значень носить систематичний характер і збільшується з підвищенням температури. При 320 K дані практично збігаються. На дослідній ізотермі $410,9\text{ K}$ при тиску 6 МПа в'язкість дорівнює $0,663 \cdot 10^{-4}\text{ Па}\cdot\text{с}$ [42]. Інтерполяція по таблиці дослідних величин [43] дає значення в'язкості при цих же параметрах $0,11 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$, тобто розбіжність складає $65,9\%$. Дані з в'язкості [42] при високій температурі бралися під сумнів, так екстраполяція їх на лінію насичення не узгоджується з результатами розрахунку в'язкості сухої насиченої пари [50].

Значення в'язкості в рідкій фазі в діапазоні температур 280÷425 K і тиску 0,1÷140 МПа, включаючи лінію насичення з боку рідини, розраховані за системою рівнянь:

$$P = P_S + (T - T_S) \cdot \sum_{i=0}^4 a_i (\mu - 0,385 \cdot 10^{-4})^i \quad (1.33)$$

$$T_S = 431,35 + (\mu - 0,385 \cdot 10^{-4})^2 \cdot \sum_{i=1}^5 \frac{A_i}{\mu^i} \quad (1.34)$$

де μ – в'язкість, Па·с;

P – тиск, МПа;

P_S – тиск насичення, МПа, відповідає температурі T , K;

T_S – температура насичення, K для ізолінії в'язкості ($\mu = const$), яка визначається з рівняння (1.34).

Коефіцієнти рівнянь (1.33) і (1.34) приведені в таблиці 1.15.

Система рівнянь (1.33) і (1.34) описує прийняті за основу дослідні дані з похибкою 2,7%. Похибка даних [42] з в'язкості при температурі 280 K складає не менше 8%.

Таблиця 1.15

Коефіцієнти i , a_i , A_i в рівняннях (1.33) і (1.34)

i	a_i	A_i
0	0,2333738	–
1	$0,1065330 \cdot 10^5$	$-0,5198257 \cdot 10^5$
2	$-0,8989857 \cdot 10^5$	$-0,1985251 \cdot 10^5$
3	$0,3336955 \cdot 10^{12}$	$0,2262255 \cdot 10^{-1}$
4	$-0,3608091 \cdot 10^{15}$	$-0,3481852 \cdot 10^{-6}$
5	–	$-0,2723510 \cdot 10^{-10}$

Розрахунок в'язкості за системою рівнянь (1.33) і (1.34) при тиску вище 14 МПа дає результати, які добре узгоджуються з графічною екстраполяцією дослідних ізотерм. Значення в'язкості в області температур 430÷480 K при надкритичному тиску отримані графічним узгодженням різних ізоліній. Похибка даних в цій області досягає 10%.

У газовій фазі значення в'язкості розраховані з використанням найбільш надійних експериментальних даних [46], на підставі яких отримані мікропараметри σ і ε/k компонентів N_2O_4 і NO_2 [52] (таблиця 1.6), а також результатів роботи [48] в діапазоні температур 300÷700 K і тиску 0,1÷14,0 МПа з погрішністю 3%.

Значення мікропараметрів компонентів системи
 $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$

Компоненти	$\varepsilon/k, K$	$\sigma, нм$
N_2O_4	516,4	4,306
NO_2	273,3	3,546
NO	64,9	3,709
O_2	108,8	3,446

Область в'язкості в газовій фазі в діапазоні температур 600–700 K і тиску 0,1–14,0 МПа описується двопараметричним поліномом:

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{\mu_{\text{відн}}} = 1 + \sum_{i=1}^5 a_i \cdot \rho_i^* + \frac{1}{T^*} \cdot \sum_{i=1}^5 b_i \cdot \rho_i^* + \\ + \frac{1}{T^* \cdot 2} \cdot \sum_{i=1}^5 c_i \cdot \rho_i^* + \frac{1}{T^* \cdot 3} \cdot \sum_{i=1}^5 d_i \cdot \rho_i^* \end{aligned} \quad (1.35)$$

де $\rho^* = \frac{\sigma_{\text{сум}}^3}{M_{\text{сум}}}$

$$T^* = \frac{T}{\left(\varepsilon/k\right)_{\text{сум}}}$$

$$M_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^4 x_i \cdot M_i$$

$$\mu_{\text{відн}} \cdot 10^7 = 26,69 \cdot \frac{\sqrt{T \cdot M_{\text{сум}}}}{\sigma_{\text{сум}}^2 \cdot \Omega^{*2,2} \cdot T^*}$$

$$\left(\varepsilon/k\right)^{1/2} \cdot \sigma_{\text{сум}}^{2/3} = \sum_{i=1}^4 x_i \cdot \left(\varepsilon/k\right)_i^{1/2} \cdot \sigma_i^{2/3}$$

$$\sigma_{ij} = 0,5 \cdot (\sigma_i + \sigma_j)$$

$$\sigma_{\text{сум}}^3 = \sum_{i=1}^4 \cdot \sum_{i=1}^4 x_i \cdot x_j \cdot \sigma_{ij}^2$$

Молярні долі компонентів N_2O_4 , NO_2 , NO і O_2 (x_1 , x_2 , x_3 і x_4) визначалися через ступінь дисоціації α_{10} і α_{20} першої і другої стадії реакцій

для випадку ідеального газового стану. Коефіцієнти поліному (1.35) приведені в таблиці 1.17.

Таблиця 1.17

Коефіцієнти i , a_i , b_i , c_i і d_i в поліномі (1.35)

i	a_i	b_i	c_i	d_i
1	$0,30511 \cdot 10^1$	$0,86695 \cdot 10^1$	$-0,27417 \cdot 10^2$	$0,12377 \cdot 10^2$
2	$-0,64257 \cdot 10^3$	$0,10523 \cdot 10^4$	$0,48854 \cdot 10^2$	$-0,28907 \cdot 10^3$
3	$0,20054 \cdot 10^3$	$-0,45795 \cdot 10^3$	$0,31552 \cdot 10^3$	$-0,91020 \cdot 10^4$
4	$-0,16724 \cdot 10^6$	$0,19969 \cdot 10^6$	$0,20770 \cdot 10^6$	$-0,23427 \cdot 10^6$
5	$0,40022 \cdot 10^6$	$0,96054 \cdot 10^6$	$-0,43603 \cdot 10^7$	$0,31666 \cdot 10^7$

Похибка опису експериментальних значень в'язкості, отриманих авторами в роботі [45] складає 1,8%.

В області температур $700 \div 1000$ K і тиску $14 \div 20$ МПа в'язкість оксиду нітрогену (IV) розрахована за методикою, запропонованою в роботі [49], з урахуванням реального складу дисоційованого газу за рівнянням:

$$\Delta\mu^* = \mu_{pc}^* - \mu_{від}^* = \sum_{i=1}^5 a_i \rho_i^* \quad (1.36)$$

$$\text{де } \mu_{відн}^* = \frac{5 \cdot \sqrt{T^*}}{16 \cdot \sqrt{\pi} \cdot \Omega^{*2,2} \cdot (T^*)} \cdot f_{\mu}^*(T^*)$$

Максимальна похибка значень в'язкості у вказаному діапазоні параметрів складає 7%. Коефіцієнти рівняння (1.36) представлені в таблиці 1.18.

Таблиця 1.18

Коефіцієнти i , ρ^* в рівнянні (1.36)

i	$\rho^* \leq 0,1$	$\rho^* > 0,1$
1	0,19365	0,21766
2	0,65487	0,30772
3	1,2544	4,9815
4	137,67	12,503
5	1035,4	10,333

В'язкість оксиду нітрогену (IV) при атмосферному тиску і різних температурах представлена в таблиці 1.19, а при різному тиску в таблиці 1.20.

Таблиця 1.19

Вплив температури на в'язкість (μ) NO_2 при атмосферному тиску

Температура, <i>K</i>	В'язкість, $\mu \cdot 10^5$, <i>Па·с</i>	Температура, <i>K</i>	В'язкість, $\mu \cdot 10^5$, <i>Па·с</i>
300	1,33	900	4,03
400	2,13	1000	4,34
500	2,58	1100	4,64
600	2,98	1200	4,92
700	3,35	1280	5,15
800	3,70		

Таблиця 1.20

Вплив тиску на в'язкість (μ) оксиду нітрогену (IV) при 300 і 600 K

Тиск, <i>Па</i>	В'язкість, $\mu \cdot 10^5$, <i>Па·с</i>	
	300 <i>K</i>	600 <i>K</i>
1013,25	1,62	2,98
10132,5	1,49	2,98
$0,1013 \cdot 10^6$	1,33	2,98
$0,98067 \cdot 10^6$	1,25	2,98
$9,8067 \cdot 10^6$	1,23	2,98

Поверхневий натяг оксиду нітрогену (IV) вивчений достатньо детально [53÷62]. Перші роботи, присвячені експериментальному дослідженню поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV), проводилися при температурах до точки нормального кипіння. У роботі [53] автори методом піднімання рідини в капілярі отримали дві експериментальні точки при температурах 274,75 і 293 K. Автором роботи [54] було набуто декілька експериментальних значень при температурах до 293 K. У роботі [55] статичним методом визначення максимального тиску бульбашки в рідині виміряний поверхневий натяг в області температур 263,15÷288,15 K. Експериментальні значення описані виразом:

$$\sigma = 76,45 \cdot 10^{-3} \cdot \left(1 - \frac{T}{431,2}\right)^{0,939}, \quad (1.37)$$

де σ – поверхневий натяг, *H/м*;
 T – температура, *K*.

У роботі [62] при дослідженні розчинів оксидів нітрогену і нітратної кислоти вимірян поверхневий натяг оксиду нітрогену (IV) при 263,15; 273,15 і 293,15 K методом продавлювання повітряної бульбашки через поверхню розділу. Похибка методу оцінюється в 6% при зіставленні результатів паралельних визначень, а також при порівнянні знайдених значень з даними [11].

Дослідження поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) при температурах вище за точку нормального кипіння проведене в роботах [59, 60]. Вимір поверхневого натягу N_2O_4 і його сумішей з HNO_3 і NO в інтервалі температур 293,2÷353,2 K проводився авторами [59] методом капілярного піднімання. Поверхневий натяг розраховувався за формулою:

$$\sigma = 0,5 \cdot h \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot r_k \cdot \cos\theta \quad (1.38)$$

де σ – поверхневий натяг, H/m
 h – висота піднімання рідини в капілярі, m ;
 $\Delta\rho$ – різниця ортобаричних густин рідини і пари, kg/m^3 ;
 g – прискорення сили тяжіння, m/c^2 ;
 r_k – радіус капіляру, m ;
 $\cos\theta$ – краєвий кут змочування, $од$.

Вивчення капілярної постійної a^2 трикапілярним варіантом диференціального капілярного методу, що дозволив набути два незалежні значення a^2_{12} і a^2_{13} , проведено в роботі [60] при температурах 295÷407 K. Поверхневий натяг розраховувався в припущенні повного змочування за рівнянням:

$$\sigma = 0,5 \cdot a^2 \cdot \Delta\rho \cdot g \quad (1.39)$$

Дані з поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) при температурах до точки нормального кипіння приведені в таблиці 1.21. Як слідує з таблиці, в експериментах отримані величини, що значно різняться між собою. Значення поверхневого натягу [59, 60] (таблиця 1.22), отримані при вищих температурах, добре узгоджуються між собою і є найбільш надійними і повними. З аналізу експериментальних даних слідує, що при низьких температурах $T \leq 293$ K найбільш достовірні результати робіт [53, 55, 56].

Таблиця 1.21

**Поверхневий натяг ($\sigma \cdot 10^3$ Н/м) оксиду нітрогену (IV)
при температурах до точки нормального кипіння**

T, K	Література							
	[54]	[62]	[53]	[55]	[55]	[55]	[11]	[63]
263,15	26,24	25,3	–	31,6	31,2	32,1	–	–
273,15	24,63	25,2	–	29,8	29,4	30,3	–	–
274,75	–	–	29,52	–	–	–	31,0	30,6
283,15	–	–	–	28,0	27,6	28,5	–	–
292,95	–	–	26,56	–	–	–	28,0	27,5
293,15	21,58	24,3	–	26,25	25,9	26,8	–	–

Таблиця 1.22

**Поверхневий натяг ($\sigma \cdot 10^3$ Н/м) оксиду нітрогену (IV)
на границі розділу рідина – пара**

T, K	Література					
	[59]	[60]	[61]	[55]	[66]	[64]
262	–	–	–	31,38	32,7	31,36
270	–	–	30,4	29,95	30,6	29,94
280	–	–	28,8	28,17	28,5	28,15
290	26,3	–	27,1	26,40	26,2	26,35
300	24,5	24,56	25,4	24,61	24,0	24,54
310	22,7	22,76	23,6	–	21,7	22,73
320	20,9	20,96	21,8	–	19,5	20,92
330	19,10	19,15	20,0	–	17,4	19,10
340	17,30	17,33	18,0	–	15,4	17,28
350	–	15,48	15,9	–	13,4	15,43
360	–	13,60	13,9	–	11,4	13,55
370	–	11,67	11,7	–	9,4	11,62
380	–	9,68	9,5	–	7,6	9,63
390	–	7,64	7,3	–	5,8	7,57
400	–	5,54	5,3	–	4,2	5,47
410	–	3,42	3,5	–	2,6	3,36
420	–	1,53	1,8	–	1,2	1,49
425	–	0,71	–	–	–	–
430	–	–	0,2	–	0,1	0,10

Аналіз даних вказує на складну поведінку поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) залежно від температури, що обумовлене термодинамічними властивостями дисоційованої системи $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, наявністю хімічної взаємодії між компонентами, змінністю складу, складним характером відхилень від ідеальності. Тому спроби напівемпіричного опису поверхневого натягу досліджуваної системи рівняннями, виведе-

ними і вживаними для простих речовин, не можуть дати достовірних значень в широкому температурному інтервалі. У роботах [65, 66] прийнято рівняння Гуггенгейма:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^n, \quad n = 11/9, \quad (1.40)$$

але воно не дає задовільного ні кількісного, ні якісного опису поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) (таблиця 1.22). Розбіжність навіть з опорними значеннями досягає 3%. Як вказують автори роботи [60], обробка їх експериментальних даних методом найменших квадратів з використанням рівняння апроксимації (1.40) дає значення показника ступеня $n \approx 1$, відмінне від приписуваного чистим рідинам $n = 1,20 \div 1,29$. Значення $n = 0,8992$ для виразу:

$$\sigma = 0,362 \cdot 10^{-3} \cdot (T_{кр} - T - 8)^n \quad (1.41)$$

наведено в [58], а в [55] за своїми експериментальними даними $n = 0,939$ для виразу (1.37).

У роботі [61] для розрахунку поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) було використано рівняння Вайнауґа, Рено і Каца, теоретично обґрунтоване і таке, що добре підтвердилося на практиці в широкому діапазоні температур стосовно рідких сумішей:

$$\sigma_{сум}^{1/4} = \frac{\rho_p}{M_p} \cdot \sum_{i=1}^2 x_i \cdot p_i - \frac{\rho_n}{M_n} \cdot \sum_{i=1}^2 y_i \cdot p_i \quad (1.42)$$

Для системи, що розглядається:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{(1 - \alpha_p)}{(1 + \alpha_p)} \\ x_2 &= \frac{2 \cdot \alpha_p}{(1 + \alpha_p)} \\ y_1 &= \frac{(1 - \alpha_n)}{(1 + \alpha_n)} \end{aligned} \quad (1.43)$$

$$y_2 = \frac{2 \cdot \alpha_n}{(1 + \alpha_n)}$$

$$M_p = \frac{M_1}{(1 + \alpha_p)}$$

$$M_n = \frac{M_1}{(1 + \alpha_n)}$$

де $\sigma_{сум}$ – поверхневий натяг суміші, H/m ;
 ρ_p – густина рідини, $кг/м^3$;
 M_p – молекулярна вага рідини, $кг/кмоль$;
 ρ_n – густина пари, $кг/м^3$;
 M_n – молекулярна вага пари, $кг/кмоль$;
 p_i – паражори компонентів, $МПа$;
 x_i – молярні долі компонентів в рідині, *од.*;
 y_i – молярні долі компонентів в парі, *од.*;
 M_1 – молекулярна вага N_2O_4 , $кг/кмоль$;
індекс 1 відноситься до N_2O_4 ;
індекс 2 відноситься до NO_2 .

Підставляючи (1.43) в (1.42), отримуємо:

$$\sigma_{сум}^{1/4} = \frac{\rho_p}{M_1} \cdot [p_1 \cdot (1 - a_p) + 2 \cdot p_2 \cdot a_p] -$$

$$- \frac{\rho_n}{M_1} \cdot [p_2 \cdot (1 - a_n) + 2 \cdot p_2 \cdot a_n] \quad (1.44)$$

При $p_1 = 2 \cdot p_2$ рівняння (1.44) набуває вигляд:

$$\sigma_{сум}^{1/4} = \frac{p_1}{M_1} \cdot (\rho_p - \rho_n) \quad (1.45)$$

У роботі [61] по рівнянню (1.44) з використанням співвідношення Леннарда-Джонса і Корнера [65]:

$$\frac{p_1}{p_2} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^{1/4} \cdot (d_1 - d_2)^{5/2}, \quad (1.46)$$

де ε_i і d_i – коефіцієнти міжмолекулярної взаємодії потенціалу Леннарда-Джонса, були визначені за експериментальними даними [53] p_1 і p_2 і розраховані величини поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV). Проведені авторами робіт [59, 60] експериментальні дослідження підтвердили достовірність цих величин в широкому інтервалі рівноваги рідина – пара.

Використовуючи найбільш надійні дослідні дані [59, 60], що добре узгоджуються між собою, із залученням розрахункової методики [61] і експериментальних даних [53, 56], автором [64] уточнені парахори p_1 та p_2 і набуті значення поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) у всьому інтервалі рівноваги рідина–пара. Достовірність отриманих даних (таблиця 1.22) в області експериментально досліджених температур [59, 60] лежить в межах похибки цих експериментів. В області низьких температур похибка оцінюється в 1%.

Експериментальні роботи [67, 68] з виміру теплоємності оксиду нітрогену (IV) в газовій фазі при атмосферному тиску, проведені потоковим методом, детально аналізуються в роботах [65, 69]. Ізобарна теплоємність при вищих параметрах досліджувалася в роботах [70, 74] методом потокового калориметрування.

Експериментальні дані з дослідження ізобарної теплоємності рідкого оксиду нітрогену (IV) приведені в роботах [35, 75÷78]. Автори роботи [75] проводили дослідження при атмосферному тиску методом безпосереднього нагріву в замкнутому об'ємі. У роботі [77] методом потокового калориметрування за розімкненою схемою була вимірена ізобарна теплоємність рідкого оксиду нітрогену (IV) при атмосферному тиску в інтервалі температур 277÷286 K. У роботі [76] визначалася теплоємність рідкого оксиду нітрогену (IV) на лінії насичення виміром ізохорної теплоємності. У роботі [78] досліджена ізобарна теплоємність рідкого оксиду нітрогену (IV) методом стаціонарної потокової калориметрії в замкнутому контурі з динамічним виміром витрати.

Таблиці ізобарної теплоємності оксиду нітрогену (IV) в газовій фазі складені на підставі експериментальних даних [70÷73], отриманих в діапазоні температур T_s –760 K і 370÷760 K для докритичних (0,981; 2,452; 4,903; 7,355; 8,826 МПа) і надкритичних ізобар (11,376; 11,768; 12,749; 14,710; 17,162 МПа) відповідно методом потокової калориметрії.

Рекомендовані значення ізобарної теплоємності оксиду нітрогену (IV) набуті шляхом аналізу всіх результатів вимірів, заново оброблених з урахуванням значень теплоємності в рідкій фазі. Для складання докладних таблиць ізобарної теплоємності газової фази в області параметрів

вдалині від лінії насичення і критичної точки застосовувалася графічна інтерполяція за ізобарами і ізотермами теплоємності.

У надкритичній області максимумів теплоємності для інтерполяції дослідних даних використовувалася графоаналітична обробка з побудовою ізоліній $P = const$ і $C_p/C_{pm} = const$ в діаграмах $C_p/C_{pm} - (T - T_m)$, $P - (T - T_m)$. Максимальне значення теплоємності на ізобарах C_{pm} описане з відхиленням $0,4 \cdot 10^{-4}$ кДж/кг·град:

$$C_{pm}^{-1} = \sum_{i=1}^3 a_i \cdot (\pi - 1)^i, \quad (1.47)$$

де $\pi = P/P_{кр}$;
 $a_1 = 0,13638720$;
 $a_2 = -0,03512695$;
 $a_3 = -0,02331234$.

При цьому лінія координат максимальних значень T_m побудована з відхиленням $0,017$ К у вигляді:

$$\ln \tau_m = \sum_{i=1}^3 b_i \cdot (\pi - 1)^i, \quad (1.48)$$

де $\tau_m = T_m/T_{кр}$;
 $b_1 = 0,082762300$;
 $b_2 = -0,006766428$;
 $b_3 = -0,008675625$.

Поблизу лінії конденсації використовувався аналітичний опис дослідних ізобар в діапазоні $T - T_s \approx 10$ К дрібно лінійною залежністю:

$$C_p^{-1} \cdot [1 + A_p \cdot (T - T_s)] = B_p + D_p \cdot (T - T_s), \quad (1.49)$$

з екстраполяцією до точки $T - T_s = 0$, де коефіцієнти A_p , B_p , D_p і відхилення σ для кожної з дослідних ізобар представлені нижче:

$P, \text{МПа}$	A_p	B_p	D_p	σ
4,903	0,043	0,1169847	$0,8536324 \cdot 10^{-2}$	0,052
7,355	0,073	0,0793035	$1,334962 \cdot 10^{-2}$	0,040
8,826	0,087	0,0505443	$1,633111 \cdot 10^{-2}$	0,048

Дослідні ізобари 2,452 і 0,981 МПа поблизу лінії насичення графічно згладжувалися. Теплоємність на лінії конденсації для цих ізобар визначена графічною екстраполяцією. Набуті значення теплоємності на кривій насичення з боку газу інтерполювалися для тиску менше 0,5 МПа із залученням даних, розрахованих за рівнянням стану [34].

На підставі даних, отриманих диференціюванням дослідних ізобар ентальпії [79, 80] з подальшою графічною інтерполяцією, складені таблиці ізобарної теплоємності оксиду нітрогену (IV) в рідкій фазі в області температур 290÷420 К і тиску 1÷18 МПа. У закритичній області ці дані спрягалися за ізобарами з даними теплоємності в газовій фазі на лівих схилах її максимумів. Дані з ізобарної теплоємності оксиду нітрогену (IV) приведені в таблицях 1.23÷1.28.

Парціальний тиск насиченої пари оксиду нітрогену (IV) за різних температур показаний в таблиці 1.28.

Таблиця 1.23

**Вплив температури і тиску на ізобарну теплоємність
(кДж/кг·град) оксиду нітрогену (IV)**

T, K	Тиск, МПа					
	0,1	1	4	8	12	16
300	5,3989	1,585	1,577	1,567	1,558	1,550
400	1,8125	5,370	7,670	3,390	3,150	2,980
500	0,9697	1,725	2,181	2,946	3,720	4,580
600	1,0078	2,630	2,146	2,042	–	–
700	1,0551	2,692	3,054	2,739	–	–
800	1,0365	–	–	–	–	–
900	1,1237	–	–	–	–	–
1000	1,1484	–	–	–	–	–
1100	1,1660	–	–	–	–	–
1200	1,1815	–	–	–	–	–
1280	1,1928	–	–	–	–	–

Таблиця 1.24

**Максимальне значення ізобарної теплоємності (C_{pm})
оксиду нітрогену (IV) у закритичній області**

P, МПа	11	12	13	14	15	16	17	18
T, K	434,40	437,87	441,26	444,55	447,73	450,75	453,61	456,26
C_{pm} кДж/кг·град	87,42	41,96	28,34	21,89	18,23	15,95	14,48	13,55

Таблиця 1.25

**Вплив тиску на ізобарну теплоємність оксиду нітрогену (IV)
на лінії кипіння (C_p') і на лінії конденсації (C_p'')**

$P, \text{МПа}$	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
$C_p', \text{кДж/кг}\cdot\text{град}$	1,565	1,795	2,022	2,431	2,876	3,431
$C_p'', \text{кДж/кг}\cdot\text{град}$	4,805	5,52	5,98	6,68	7,28	7,90
$P, \text{МПа}$	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$C_p', \text{кДж/кг}\cdot\text{град}$	4,115	4,975	6,05	7,49	10,20	40,0
$C_p'', \text{кДж/кг}\cdot\text{град}$	8,63	9,64	11,20	13,99	22,42	188,7

Таблиця 1.26

**Вплив температури на ізобарну теплоємність (C_p'')
оксиду нітрогену (IV) на лінії конденсації**

T, K	$C_p'', \text{кДж/кг}\cdot\text{град}$	T, K	$C_p'', \text{кДж/кг}\cdot\text{град}$	T, K	$C_p'', \text{кДж/кг}\cdot\text{град}$
261,9	3,631	320	5,27	380	6,97
270	3,929	330	5,46	390	7,47
280	4,300	340	5,68	400	8,17
290	4,661	350	5,93	410	9,39
300	4,945	360	6,22	420	12,48
310	5,10	370	6,56	430	71,4

Таблиця 1.27

**Вплив температури на теплоємність оксиду нітрогену (IV)
в твердій і рідкій фазах**

T, K	$C_p, \text{Дж/моль}\cdot\text{град}$	T, K	$C_p, \text{Дж/моль}\cdot\text{град}$	T, K	$C_p, \text{Дж/моль}\cdot\text{град}$
20	8,499	140	73,813	240	104,21
40	28,721	160	79,842	260	110,36
60	42,705	180	85,66	270	137,87
80	52,586	200	91,775	280	139,34
100	60,750	220	98,013	290	141,14

Таблиця 1.28

Залежність тиску насиченої пари оксиду нітрогену (IV) від температури

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Тиск, Па	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Тиск, кПа
-100	146,65	21	101,32
-80	706,60	38	207,53
-30	3502,4	66	627,50
-25	9332,5	93	1620,3
-11	18638	121	3750,1
1	35464	149	7997,6
10	60528	159	101280
15	75913	–	–

За даними роботи [81] залежність тиску пари оксиду нітрогену (IV) від температури в межах від -20 до $+20^{\circ}\text{C}$ виражається рівнянням:

$$\lg P = 14,6 \cdot \lg T - 33,15726 \quad (1.50)$$

де P – парціальний тиск, *мм.рт.ст.*;
 T – температура, *К*.

Автори робіт [82, 83] проаналізували дослідні дані про криву пружності пари оксиду нітрогену (IV) і показали, що найбільш надійними є дані роботи [75] при $T = 262 \div 295 \text{ К}$ і роботи [33] при $T = 294 \div 431,5 \text{ К}$. У роботі [41] отримані дані про криву пружності пари при $T = 294 \div 298 \text{ К}$. В результаті проведених графічних узгоджень даних, відображених в роботах [33, 41, 75], і аналітичної обробки отриман поліном, що описує експериментальні дані з середньоквадратичним відхиленням, рівним $0,34\%$:

$$P = \frac{6,671574 \cdot 10^4}{(T/100)^5} - \frac{1,248080 \cdot 10^5}{(T/100)^4} - \frac{9,655810 \cdot 10^4}{(T/100)^3} - \frac{3,956010 \cdot 10^4}{(T/100)^2} - \frac{9,021148 \cdot 10^3}{(T/100)} - 1088,574 + 55,808 \cdot (T/100) \quad (1.51)$$

де P – тиск пари, *МПа*;
 T – температура, *К*.

Дані з теплоти випаровування рідкого оксиду нітрогену (IV) при різному тиску і температурах представлені в таблиці 1.29, з якої видно, що з підвищенням вказаних параметрів теплота випаровування зменшується.

Експериментальні дослідження теплопровідності оксиду нітрогену (IV) методом коаксіальних циліндрів представлені в роботі [84]. Необхідність уточнення значень теплопровідності рідкого N_2O_4 , приведені в роботі [85], була обґрунтована критичним аналізом в роботі [86], де показана можлива методична помилка [85]. Проведені дослідження теплопровідності підтвердили цей висновок. Нова серія дослідів дозволила провести подальше уточнення теплопровідності рідкого оксиду нітрогену (IV).

**Вплив тиску і температури на теплоту випаровування
рідкого оксиду нітрогену (IV)**

Тиск, МПа	Температура, °C	Теплота випаровування, кДж/кг	Тиск, МПа	Температура, °C	Теплота випаровування, кДж/кг
0,1013	21	410,73	2,7164	110	418,68
0,1667	32	430,00	3,7461	121	381,84
0,2158	38	435,85	4,3934	127	376,81
0,4119	54	443,38	5,9526	138	330,34
0,6276	66	444,19	7,9924	149	245,77
0,9316	77	461,39	9,2084	154	167,05
1,3533	88	441,29	10,1303	158	0,0
1,9417	99	433,33	–	–	–

Більшість досліджень теплопровідності оксиду нітрогену (IV) в газовій фазі відносяться до області невисокого тиску. У роботі [88] експерименти проведені при підвищеному тиску ($P = 0,1 \div 15$ МПа; $T = 315 \div 760$ К). Проте ці дані отримані в діапазоні параметрів, в якому вплив неідеальності системи на теплопровідність незначний. Основним результатом роботи [88] є визначення впливу кінетики хімічних реакцій на величину теплопровідності за конкретних умов досліджу.

Експериментальні дані з теплопровідності рідкого оксиду нітрогену (IV), відбиті в роботі [87], описані з похибкою 1,4% поліномом:

$$\begin{aligned} \lambda = & 0,39221 - 0,119862 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0,12485 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + \\ & + 0,9157 \cdot 10^{-3} \cdot P - 0,3812 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot P + \\ & + 0,7836 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \cdot P \end{aligned} \quad (1.52)$$

де λ – теплопровідність, Вт/м · град;
 T – температура, К.

З рівняння розраховані значення теплопровідності рідкого оксиду нітрогену (IV), що рекомендуються, в діапазоні температур 300–400 К і тиску 2–16 МПа, включаючи лінію насичення з боку рідини і газу (таблиця 1.30 і 1.31).

Похибка рекомендованих даних з теплопровідності рідкого N_2O_4 не перевищує 3%.

У газовій фазі через обмежену кількість експериментальних даних таблиці теплопровідності N_2O_4 отримані розрахунково. Схема розрахунку приведена в роботі [89]. Рекомендовані дані відрізняються від зна-

чень теплопровідності, приведених в роботі [89], поблизу і на лінії насичення з боку пари через уточнення розрахунку теплового ефекту реакції дисоціації N_2O_4 . Методика розрахунку поправки на неідеальність в ентальпії компонентів, використана в роботі [89], приводить до помилкового заниження теплового ефекту в області низьких температур і підвищеного тиску.

Вимірювана теплопровідність визначається не лише температурою і тиском, а залежить від конкретних умов досліду. Для дисоційованого N_2O_4 теплопровідність може мінятися від значення, відповідного випадку, коли обидві реакції дисоціації рівноважні, до значення, відповідного випадку повністю "замороженої" реакції дисоціації NO_2 . Тому в таблиці 1.30 при кожній температурі і тиску приводяться два значення теплопровідності: λ_{12} , отримане в припущенні, що обидві реакції дисоціації є рівноважними, і λ_1 , що не враховує вклад другої реакції в реакційну складову ефективної теплопровідності.

Через відсутність експериментальних даних і методів розрахунку теплопровідності в критичній області в таблиці 1.30 не приводяться значення теплопровідності поблизу критичної точки. Теплопровідність на лінії насичення з боку пари λ'' (таблиця 1.31) отримана графічною екстраполяцією значень, розрахованих поблизу лінії насичення. Табличні значення теплопровідності в газовій фазі узгоджуються з експериментальними [88], які охоплюють область параметрів, де практично слабо виявляється неідеальність суміші. Дослідні дані з теплопровідності оксиду нітрогену (IV) в області сильної неідеальності в даний час в літературі відсутні.

Таблиця 1.30

Залежність теплопровідності ($\lambda \cdot 10^3$, Вт/м·град) оксиду нітрогену (IV) від температури і тиску

T, K	P, МПа											
	0,1		1		4		8		12		16	
	λ_{12}	λ_1	λ_{12}	λ_1	λ_{12}	λ_1	λ_{12}	λ_1	λ_{12}	λ_1	λ_{12}	λ_1
270	159	159	159	159	160	160	162	162	164	164	166	166
300	115	115	146	146	148	148	149	149	151	151	153	153
400	50	43	119	117	139	139	119	119	121	121	123	123
500	86	36	63	40	69	56	99	93	108	103	120	117
600	186	45	123	44	97	46	88	49	86	53	85	57
700	229	53	193	53	157	53	139	54	130	55	124	57
800	175	61	207	60	195	61	182	61	172	62	165	63
900	122	67	172	67	189	67	189	68	186	69	182	70
1000	99	73	135	73	161	74	170	74	173	75	174	76

Рекомендовані значення теплопровідності (*Вт/м·град*)
 оксиду нітрогену (IV) на лінії насичення з боку рідини λ' і газу λ''

T, K	300	310	320	330	340	
$\lambda' \cdot 10^{-3}$	145	140	136	132	128	
$\lambda'' \cdot 10^{-3}$	106	114	120	125	130	
T, K	350	360	370	380	390	400
$\lambda' \cdot 10^{-3}$	125	122	120	118	116	115
$\lambda'' \cdot 10^{-3}$	134	136	137	137	136	135

Оксид нітрогену (IV) реагує з багатьма солями, утворюючи, наприклад, сполуки: $BiCl_3 \cdot NO_2$; $FeCl_3 \cdot NO_2$ і так далі. Як правило, неорганічні солі в оксиді нітрогену (IV) не розчиняються.

З рідким аміаком оксид нітрогену (IV) при температурі $-80^\circ C$ реагує з вибухом. Рідкий оксид нітрогену (IV) і вода взаємно розчиняються лише обмежено. При цьому перебігають наступні реакції:

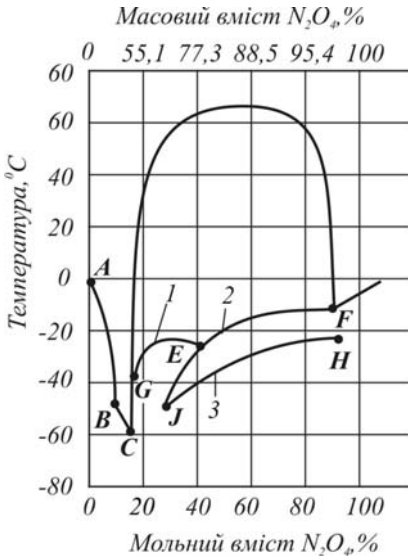


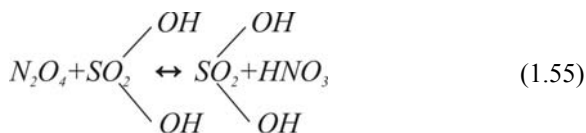
Рис. 1.16. Діаграма розчинності системи $N_2O_4-H_2O$:
 1 – $HNO_3 \cdot 3H_2O$; 2 – N_2O_4 (стійк.);
 3 – N_2O_4 (нестійк.)

Діаграма розчинності системи $N_2O_4-H_2O$ приведена на рис. 1.16, з якого видно, що при $0^\circ C$ два рідких шари містять 47 і 98% N_2O_4 , а при $20^\circ C$ масова концентрація N_2O_4 складає відповідно 52 і 97,5%.

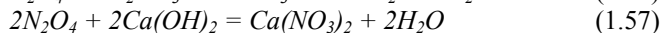
Критична температура розчинення рівна $67^\circ C$, якій відповідає масовий вміст оксиду нітрогену (IV), рівний 89%.

З однорідних водних розчинів при температурах до $-50^\circ C$ кристалізуються лід і оксиди нітрогену, що містять до 33% N_2O_4 . З шару зрідженого газу кристалізується N_2O_4 . У звичайній стабільній формі і в нестійкій формі, яка плавиться при температурі на $11^\circ C$ нижче першої.

Оксид нітрогену (IV) легко поглинається концентрованою сірчаною кислотою з утворенням нітрозил сірчаної кислоти:



При взаємодії з лугами утворюються солі нітритної і нітратної кислот:



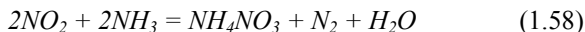
Вапно-пушонка (CaO) поглинає оксид нітрогену (IV) при $300\div 400^\circ C$. При цьому в основному утворюється нітрат кальцію.

Активоване вугілля при $20^\circ C$ поглинає N_2O_4 в кількості близько 20% своєї ваги. Десорбція N_2O_4 при $150^\circ C$ супроводжується частковим окисленням вугілля.

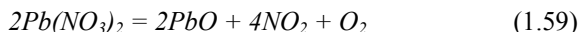
Газова суміш $CO-NO_2$ у присутності водню займається. Чистий оксид нітрогену (IV) стійкий при атмосферному тиску в інтервалі температур від точки замерзання, рівної $-11,2^\circ C$, до точки кипіння, рівної $21,15^\circ C$.

Деякі неметали добре розчиняються в N_2O_4 ; бром змішується з N_2O_4 в усіх співвідношеннях; йод розчиняється добре; сірка малорозчинна; хлор, розчиняючись, слабо реагує з N_2O_4 .

Амоніак реагує бурхливо навіть з твердим N_2O_4 , внаслідок вторинних екзотермічних реакцій розкладу йде до кінця. Реакція між NH_3 і N_2O_4 приводить до утворення H_2O , NO , N_2 , NH_4NO_3 , N_2O і NH_4NO_2 . Газофазна реакція між NH_3 і NO_2 при $150\div 200^\circ C$ перебігає за рівнянням:



Отримання оксиду нітрогену в лабораторних умовах зручніше проводити шляхом розжарювання сухого нітрату свинцю в суміші з рівним об'ємом прожареного піску:



1.4. Фізико-хімічні властивості розчинів концентрованої нітратної кислоти і оксиду нітрогену (IV)

Оксид нітрогену (IV) в розчині концентрованої нітратної кислоти дисоціює з утворенням іонів нітрату і нітронію:



При знижених температурах в розчині утворюється досить стійка сполука $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$. У системі існує наступна рівновага, що змінюється залежно від температури:



Масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в асоційованій сполуці складає 42%. Утворення цієї сполуки підтверджується характером залежності густини розчину $HNO_3-N_2O_4$ від концентрації оксиду нітрогену (IV).

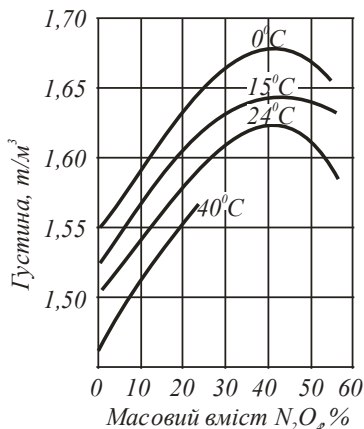


Рис. 1.17. Залежність густини розчинів $HNO_3-N_2O_4$ від масового вмісту оксиду нітрогену (IV) при різних температурах

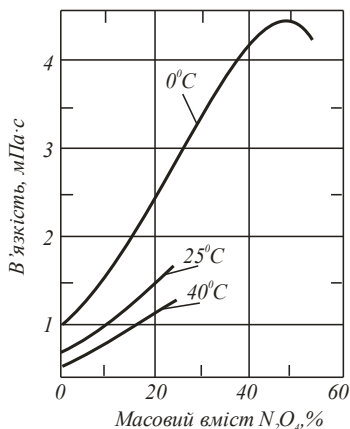


Рис. 1.18. Залежність в'язкості розчинів $HNO_3-N_2O_4$ від масового вмісту оксиду нітрогену (IV) при різних температурах

Густина розчинів оксиду нітрогену (IV) в концентрованій нітратній кислоті в інтервалі температур від 0 до 40°C представлена на рис. 1.17 [90], звідки видно, що максимальна густина розчину відповідає вмісту в ньому приблизно 42% N_2O_4 . Це дозволяє стверджувати, що при взаємодії оксиду нітрогену (IV) з концентрованою нітратною кислотою

відбувається не просто розчинення, а утворюється асоційована сполука за реакцією (1.61).

В'язкість розчинів $HNO_3-N_2O_4$ при 0,25 і 40°C представлена на рис. 1.18, з якого видно, що при температурі 0°C максимальне значення в'язкості розчину досягається при масовому вмісті оксиду нітрогену (IV), рівному близько 42%. Це також підтверджує утворення стійкої сполуки $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$. На рис. 1.19 показана залежність температури кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_4$ від концентрації N_2O_4 , а в таблиці 1.32 – температура кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_4-H_2O$.

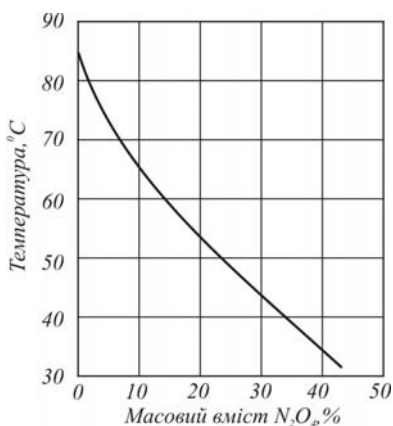
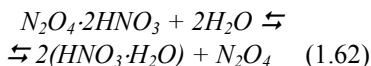


Рис. 1.19. Залежність температури кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_4$ при атмосферному тиску

Присутня в кислоті вода (таблиця 1.32) знижує температуру кипіння розчину, збільшує парціальний тиск оксидів нітрогену і знижує парціальний тиск пари HNO_3 внаслідок великої розчинності води в нітратній кислоті і витіснення молекул N_2O_4 молекулами H_2O із сполуки $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$:



У таблиці 1.33 і на рис. 1.20 приведена залежність температури кипіння розчинів оксиду нітрогену (IV) в концентрованій нітратній кислоті і складу парової фази від складу рідкої фази при різному тиску.

Таблиця 1.32

Вплив концентрацій N_2O_4 і H_2O на температуру (°C) кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_4-H_2O$

Масове співвідношення $N_2O_4 : HNO_3$	Масовий вміст H_2O в розчині, %					
	0	1	2	3	4	5
0,15	63,8	63,6	63,3	63,1	62,8	62,6
0,20	59,2	58,0	56,8	55,6	54,4	53,3
0,25	54,4	53,3	52,2	51,1	50,0	48,9
0,30	50,9	50,2	49,5	48,8	48,1	47,5
0,35	47,7	47,2	46,5	45,9	45,3	44,6
0,40	45,6	45,0	44,4	43,8	43,2	42,7

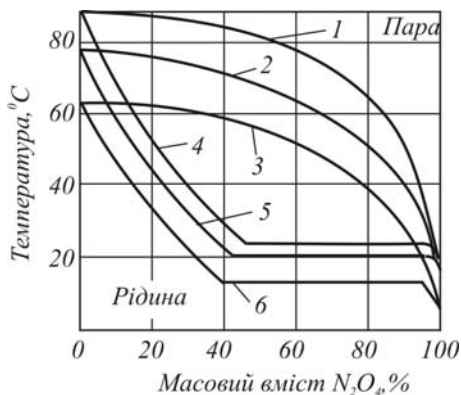


Рис. 1.20. Діаграма кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_4$ при різному тиску, МПа: 1 – 0,101; 2 – 0,080; 3 – 0,047; 4 – 0,101; 5 – 0,080; 6 – 0,047

Якщо нагрівати нітратну кислоту, що містить 30% N_2O_4 , вона закипить при 0,101 МПа і температурі біля 40°C і в парах міститиметься 96,5% оксидів нітрогену і 3,5% HNO_3 . При концентрації N_2O_4 вище 45% температура кипіння розчину залишається незмінною для кожного тиску. При концентраціях N_2O_4 вище 95% температура кипіння розчину знижується до точки кипіння оксиду нітрогену (IV). Рідина при цих концентраціях складається з двох шарів: шару нітратної кислоти, насиченої оксидами

нітрогену і шару оксиду нітрогену (IV), насиченого HNO_3 .

Таблиця 1.33

Вплив концентрації оксиду нітрогену (IV) і тиску в системі $HNO_3-N_2O_4$ на температуру кипіння і масовий вміст N_2O_4 в парах

Масовий вміст N_2O_4 в рідкій фазі, %	Загальний тиск, МПа					
	0,101		0,080		0,047	
	Температура кипіння, °C	Масовий вміст N_2O_4 в парах, %	Температура кипіння, °C	Масовий вміст N_2O_4 в парах, %	Температура кипіння, °C	Масовий вміст N_2O_4 в парах, %
4	77	59	67	54	56	50
8	68	80	60	74	50	65
12	62	88	54	84	45	74
16	54	92	49	88	40	81
20	51	93	44	92	35	86
24	46	95	39	93	31	90
28	42	96	35	94	26	93
32	37	97	31	96	22	95
36	33	98	27	97	19	96
40	29	98	23	98	18	97
44	25	99	20	99	14 два шари	98
49	24,5	99	20	99		98

При нагріванні розчину, що містить 80% оксиду нітрогену (IV), до тих пір, поки їх вміст не досягне 45%, розчин кипітиме при постійній температурі і виділятиме пари постійного складу. Після цього температура почне підвищуватися, і пари збагачуватимуться нітратною кислотою. Якщо, наприклад, розчин, що містить 10% N_2O_4 , до температури кипіння при тиску 0,101 МПа, то в парах знаходитиметься 85% N_2O_4 і 15% HNO_3 . При кип'ятінні цього ж розчину при 0,080 МПа пари міститимуть 78% N_2O_4 і 22% HNO_3 . Дані про рівноважний тиск пари оксидів нітрогену і нітратної кислоти над розчинами $HNO_3-N_2O_4$ при різних температурах представлені на рис. 1.21.

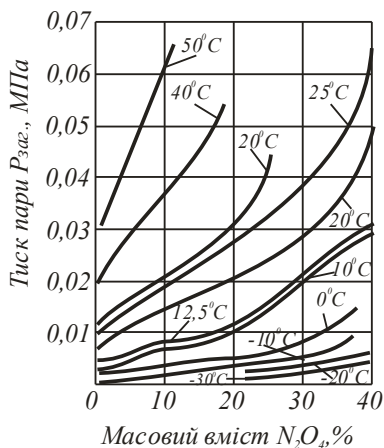


Рис. 1.21. Залежність загального тиску пари над розчинами $HNO_3-N_2O_4$ при різних температурах

Парціальний тиск пари оксидів нітрогену і нітратної кислоти над розчинами $HNO_3-N_2O_4$ при різному тиску приведені в таблиці 1.34, з якої видно, що у міру збільшення вмісту оксиду нітрогену (IV) в розчині тиск пари HNO_3 знижується, а тиск пари оксидів нітрогену зростає. При молярному вмісті N_2O_4 в розчині більше 10% парціальний тиск пари нітратної кислоти із зменшенням тиску від 0,101 до 0,047 МПа змінюється незначно, тоді як тиск пари оксиду нітрогену (IV) знижується достатньо сильно. У зв'язку з цим, підвищений тиск більш сприятливий для розділення розчину $HNO_3-N_2O_4$ на складові

частини, проте воно обумовлює вищі температури кипіння і, отже, сприяє посиленій корозії апаратури промислових установок.

Фазова рівновага рідина–пара в системі $HNO_3-N_2O_4$ розглянута в роботах [91÷93]. Найбільш достовірними прийнято рахувати ізотерми кипіння, отримані в роботі [94] в діапазоні температур $-10\div 10^\circ C$. Низка інших досліджень в меншому діапазоні концентрацій [95, 96] привела до результатів, що задовільно узгоджуються з даними [94]. Проте виконані в інтервалі температур $-30\div 80^\circ C$ і концентрацій від чистої HNO_3 до чистого оксиду нітрогену (IV) виміри загального тиску [97] перевищують дані роботи [94] на 18-20% і свідчать про наявність гетероазетропу

при температурі нижче 18°C. З іншого боку, мінімум тиску пари на ізотермах 70°C і вище 92°C дозволяють передбачити існування гомогенного азеотропу.

Таблиця 1.34

Вплив концентрації оксиду нітрогену (IV), розчиненого в нітратній кислоті, і загального тиску пари на парціальний тиск пари HNO_3 , NO_2 і N_2O_4

Молярний вміст N_2O_4 в розчині, %	Загальний тиск пари, МПа								
	0,101			0,080			0,047		
	Парціальний тиск пари, МПа								
	HNO_3	NO_2	N_2O_4	HNO_3	NO_2	N_2O_4	HNO_3	NO_2	N_2O_4
4	0,048	0,042	0,011	0,035	0,038	0,007	0,027	0,018	0,002
8	0,026	0,050	0,025	0,023	0,042	0,015	0,019	0,023	0,005
12	0,016	0,053	0,032	0,015	0,045	0,020	0,015	0,026	0,006
16	0,011	0,056	0,034	0,011	0,047	0,022	0,011	0,029	0,007
20	0,009	0,057	0,035	0,009	0,048	0,023	0,009	0,030	0,008
24	0,008	0,058	0,035	0,007	0,049	0,024	0,007	0,031	0,009
28	0,006	0,059	0,036	0,006	0,049	0,025	0,005	0,031	0,011
32	0,006	0,059	0,036	0,005	0,050	0,025	0,004	0,031	0,012
36	0,005	0,059	0,037	0,004	0,050	0,026	0,004	0,031	0,012

Використовуючи рівняння Дюгема-Маргуліса і умову рівноваги дисоціації N_2O_4 , можна визначити парціальний тиск компонентів в рівноважній суміші за рівнянням:

$$\frac{dP''}{dP} = \frac{(1-X) \cdot (2 \cdot P'' + \sqrt{P''/K_p})}{(2 \cdot P'' - 2 \cdot P \cdot X - 0,5 \cdot K_p + \sqrt{P''/K_p}) \cdot \frac{4+X}{2} - \frac{P \cdot X}{2 \cdot \sqrt{K_p \cdot P''}}} \quad (1.63)$$

де P'' – парціальний тиск N_2O_4 , кПа;

P – загальний тиск в системі, кПа;

K_p – константа рівноваги асоціації NO_2 в парі;

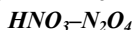
X – мольна частка N_2O_4 в рідкій фазі, Па⁻¹.

Автор роботи [94] виконав графічну обробку ізотерм і отримав значення парціального тиску пари компонентів в інтервалі концентрацій від чистої HNO_3 до границі кривої розшарування в системі. У роботах [98, 99] також був використаний цей метод для концентрованого нітроолеуму. Проте використання наближеного аналога рівняння (1.63) і початок вирішення від чистого оксиду нітрогену (IV) привело до термодинамічно неузгоджених результатів. Парціальний тиск компонентів і від-

носні формальні частки NO_2 в парах залежно від формальної частки NO_2 в розчині приведені в таблиці 1.35.

Т а б л и ц я 1.35

Загальний і парціальний тиск пари над розчинами



Формальна мольна частка NO_2 в рідині, од.	Масовий вміст N_2O_4 в рідині, %	Загальний тиск в системі, $кПа$	Парціальний тиск компонентів, $кПа$		Формальна мольна частка NO_2 в парах, од.	Масовий вміст N_2O_4 в парах, %	Відхилення розрахункових даних від інтерпольованих в роботі [94]
			NO_2	HNO_3			
0,10	7,5	2,27	0,48	1,66	0,309	24,7	+14,4
0,30	23,8	5,0	1,86	1,19	0,829	78,0	+1,1
0,4	32,7	8,47	2,87	0,94	0,928	90,4	+0,7
0,6	52,3	32,0	6,63	0,39	0,9931	99,06	–
0,604	52,7	33,6	6,82	0,38	0,9937	99,13	–
0,966	95,4	33,6	6,82	0,38	0,9937	99,13	–
0,98	97,3	33,8	6,85	0,32	0,9948	99,22	–
0,99	98,6	34,4	6,94	0,14	0,9978	99,70	–
1,00	100	35,01	7,02	0,00	1,00	100	–

Як слідує із залежності логарифмів коефіцієнтів активності компонентів ($\ln \gamma_i$) від формальної частки NO_2 в розчині (рис. 1.22), розбавлені розчини $HNO_3-N_2O_4$ характеризуються негативними відхиленнями від закону Рауля, що незвично для систем з верхньою критичною температурою розшарування [100].

Лише при концентраціях NO_2 понад 40% коефіцієнт активності NO_2 перевищує одиницю. Коефіцієнт активності нітратної кислоти перевищує одиницю тільки усередині області розшарування і при мольній частці NO_2 в розчині порядку одиниці. До абсолютно аналогічних результатів можна прийти, якщо використовувати для розрахунку рівняння:

$$\bar{X}_1 \cdot d \ln p_{NO_2} + (1 - \bar{X}_1) \cdot d \ln (P - p_{NO_2} - K_p \cdot p_{NO_2}^2) = 0 \quad (1.64)$$

де \bar{X}_1 – формальна мольна частка NO_2 в рідині, отримана в припущенні відсутності дисоціації N_2O_4 в розчині [100], од.;

p_{NO_2} – парціальний тиск NO_2 , $кПа$;

P – загальний тиск в системі, $кПа$;

K_p – константа рівноваги асоціації NO_2 в парі, $Па^{-1}$.

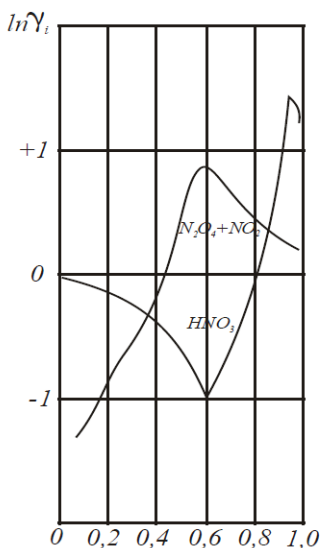


Рис. 1.22. Залежність коефіцієнтів активності оксиду нітрогену (IV) і нітратної кислоти від формальної мольної частки NO_2 в розчині $HNO_3-N_2O_4$

Масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в безводній нітратній кислоті при температурах 33; 40; 50; 69; 70; 78,5°C складає відповідно 27,0; 21,5; 14,2; 7,8; 3,1; 0%. Максимальна розчинність N_2O_4 може сягати 54%. При вищому вмісті оксиду нітрогену (IV) в розчині відбувається його розшарування, тобто система $HNO_3-N_2O_4$ обмежено взаємно розчинна і схильна до утворення двох шарів: верхнього – розчину HNO_3 в N_2O_4 ; і нижнього – розчину N_2O_4 в HNO_3 . Склад рідких шарів в системі $HNO_3-N_2O_4$ приведений в таблиці 1.36, з якої видно, що масовий вміст N_2O_4 в шарах змінюється при підвищенні температури.

Критична точка взаємного розчинення двох шарів, що не змішуються, для безводної HNO_3 рівна $61,0 \pm 0,5^\circ C$ і відповідає масовому вмісту N_2O_4 в розчині, рівному 68,3%.

Таблиця 1.36
Вплив температури на вміст оксиду нітрогену (IV) у рідких шарах системи $HNO_3-N_2O_4$

Температура, °C	Масовий вміст N_2O_4 , %		Температура, °C	Масовий вміст N_2O_4 , %	
	у нижньому шарі	у верхньому шарі		у нижньому шарі	у верхньому шарі
-15	47,3	97,3	25	57,9	92,0
-10	48,1	96,5	30	60,2	91,5
-5	49,1	95,8	35	62,5	90,8
0	50,3	95,3	40	64,9	90,0
+5	51,8	94,8	45	67,4	88,0
+10	53,3	94,2	50	70,0	84,7
+15	54,9	93,6	55	76,1	80,0
+20	55,8	92,9	56	77,8	77,8

З пониженням концентрації нітратної кислоти розчинність оксиду нітрогену (IV) в системі $HNO_3-N_2O_4-H_2O$ різко знижується. Система також обмежено розчинна і утворює дві рідкі фази. Вода і кислота переважно знаходяться в нижньому шарі. Вода, що додається до розчину $HNO_3-N_2O_4$, витісняє оксид нітрогену (IV) у верхній шар, що містить переважно N_2O_4 . Дані про рівновагу рідина-рідина в системі $HNO_3-N_2O_4-H_2O$ приведені в таблиці 1.37.

Таблиця 1.37

Залежність вмісту оксиду нітрогену (IV) в рідких шарах системи $HNO_3-N_2O_4-H_2O$ від концентрації нітратної кислоти при 20°C

Масова концентрація вихідної HNO_3 , %	Масовий вміст компонентів, %					
	у нижньому шарі			у верхньому шарі		
	HNO_3	N_2O_4	H_2O	HNO_3	N_2O_4	H_2O
90,5	49,6	46,3	4,0	16,0	84,1	–
85,3	47,4	44,3	8,3	14,8	85,3	–
78,5	46,9	34,3	18,8	11,1	89,7	0,2
70,2	56,3	26,5	17,3	10,5	89,6	–

Для 88,6%-ої HNO_3 критична точка взаємного розчинення двох шарів, що не змішуються, рівна $43,0 \pm 0,5^\circ C$ і відповідає масовому вмісту N_2O_4 в розчині, рівному 68,3%. Критична точка для кислот в інтервалі концентрацій від 88,6 до 100% може бути знайдена інтерполяцією [90].

На рис. 1.23 представлена діаграма стану системи $HNO_3-N_2O_4$, яка вказує на існування двох евтектичних точок, що відповідають $-65^\circ C$ і масовому вмісту оксиду нітрогену, рівному 25,6% і $-45,7^\circ C - 43,0\%$. Тверда сполука має склад $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$, яка існує в α - і β -кристалічних модифікаціях.

У таблиці 1.38 показані значення поверхневого натягу в розчинах $HNO_3-N_2O_4$ [62], які із збільшенням вмісту оксиду нітрогену (IV) зменшуються. Для суміші, що розшаровується, поверхневий натяг шару кислоти і шару оксидів нітрогену знаходиться приблизно на одному і тому ж рівні.

З пониженням температури поверхневий натяг розчинів $HNO_3-N_2O_4$ збільшується. Математично залежність поверхневого натягу від температури можна виразити формулою:

$$\sigma_t = \sigma_{20} - A \cdot (t - 20) \quad (\text{при } t = -15 \div 80^\circ C) \quad (1.65)$$

де σ_t – поверхневий натяг, н/м;

σ_{20} – поверхневий натяг при $20^\circ C$, н/м;

t – температура, °C;

A – коефіцієнт, залежний від складу розчину і температури. Для чистої HNO_3 : $\sigma_{20} = 41,2 \cdot 10^{-3}$ н/м, $A = 128$.

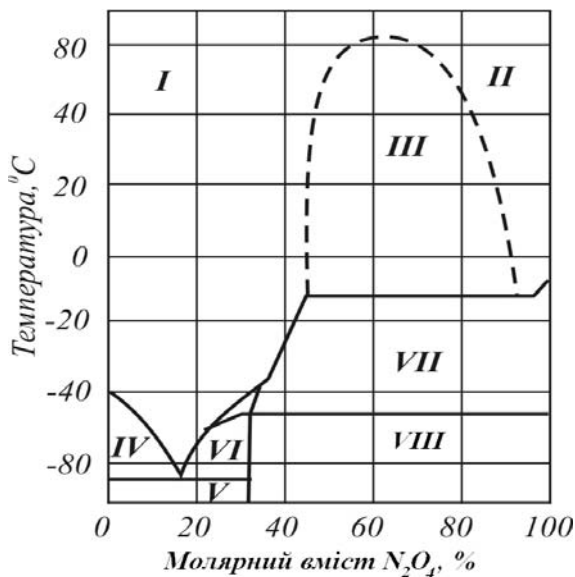


Рис. 1.23. Діаграма стану системи $HNO_3-N_2O_4$ при тиску 0,1013 МПа:

I – Рідина «А»; II – Рідина «В»; III – Рідина «А»+«В»;
 IV – HNO_3 (тв.) – «А»(р.); V – HNO_3 (тв.) + N_2O_4 (тв.);
 VI – N_2O_4 (тв.) · $2HNO_3$ + «А»(р.) VII – N_2O_4 (тв.) + «А»(р.);
 $VIII$ – N_2O_4 (тв.) + N_2O_4 (р.) $2HNO_3$

Таблиця 1.38

**Вплив температури і концентрації оксиду нітрогену (IV)
на поверхневий натяг ($\sigma \cdot 10^{-3}$ н/м) розчинів $HNO_3-N_2O_4$**

Масовий вміст N_2O_4 , %	Температура, °C						
	-15	-10	0	20	40	60	80
0,2	44,5	44,1	–	41,3	39,4	35,4	32,2
25	–	40,8	–	38,3	–	–	–
53	–	30,8	–	29,0	–	–	–
92,9	–	30,9	–	27,5	–	–	–
94,3	–	–	–	26,5	–	–	–
95,6	–	26,9	–	–	–	–	–
99,5	–	25,3	25,2	24,3	–	–	–

Диференціальна і інтегральна теплоти розчинення оксиду нітрогену (IV) в 98%-ій нітратній кислоті при 0 і 20°C приведені в таблиці 1.39 [101].

Т а б л и ц я 1.39

Вплив концентрації оксиду нітрогену (IV) на теплоту його розчинення в 98%-ій нітратній кислоті за різних температур

Масова концентрація N_2O_4 , %	Диференціальна теплота, кДж/кг N_2O_4		Інтегральна теплота, кДж/кг розчину	
	при 0°C	при 20°C	при 0°C	при 20°C
0	247,4	270,5	0	0
10	215,2	216,4	23,36	23,53
20	164,9	130,6	42,50	39,52
30	108,0	68,2	55,89	46,51
40	55,7	18,4	63,97	43,88
50	17,6	–	67,45	43,88
52	2,1	–	–	–

Диференціальна теплота розчинення оксидів нітрогену (IV) в нітратній кислоті зменшується із зростанням масової концентрації N_2O_4 від 0 до 52% і може бути виражена рівнянням:

$$Q_d = 6,0 - 0,153 \cdot C_{N_2O_4} \quad (1.66)$$

де Q_d – диференціальна теплота розчинення, ккал/моль;

$C_{N_2O_4}$ – масова концентрація розчинення N_2O_4 , %.

Інтегральна теплота розчинення оксидів нітрогену в нітратній кислоті при збільшенні масової концентрації N_2O_4 від 0 до 52% при 0°C зростає. При 20°C спостерігається підвищення концентрації N_2O_4 , рівної 30%, а потім відбувається її пониження.

Ізобарна теплоємність розчинів $HNO_3-N_2O_4$ представлена на рис. 1.24. За даними роботи [19] ізобарна теплоємність системи, що містить 95÷97% HNO_3 і ~2% H_2O , не змінюється в межах 34÷148°C і дорівнює 1,771 кДж/кг·град.

Питома електропровідність розчинів оксиду нітрогену (IV) в концентрованій нітратній кислоті показана в таблиці 1.40 [102]. Електрична провідність HNO_3 , розчиненої в N_2O_4 , близька до провідності рідкого нітрогену (IV), а розчину N_2O_4 і в HNO_3 після розшарування системи близька до величини, яка спостерігається при граничному насиченні нітратної кислоти перед розшаруванням.

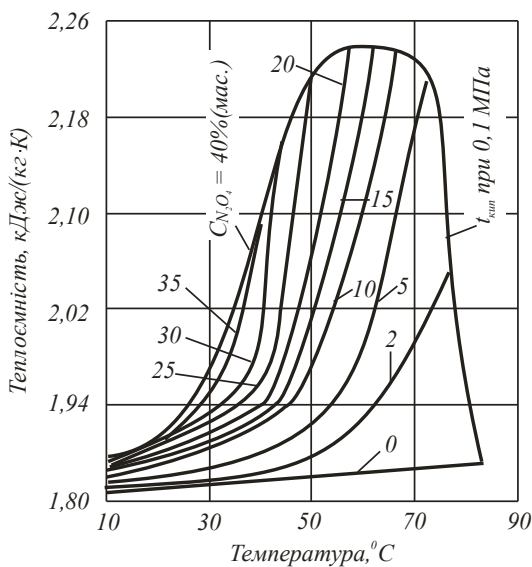


Рис. 1.24. Залежність ізобарної теплоємності розчинів $HNO_3-N_2O_4$ від температури при різному масовому вмісті оксиду нітрогену (IV)

При додаванні води до розчину $HNO_3-N_2O_4$ питома електропровідність зростає. Залежність електричної провідності від складу розчину $HNO_3-N_2O_4-H_2O$ при $0^\circ C$ зображена на рис. 1.25.

Таблиця 1.40

Вплив масового вмісту оксиду нітрогену (IV) на питому електропровідність (χ) розчинів $HNO_3-N_2O_4$ при $0^\circ C$

Масовий вміст N_2O_4 , %	$\chi \cdot 10^2$, $(\text{ом} \cdot \text{см})^{-1}$	Масовий вміст N_2O_4 , %	$\chi \cdot 10^2$, $(\text{ом} \cdot \text{см})^{-1}$	Масовий вміст N_2O_4 , %	$\chi \cdot 10^2$, $(\text{ом} \cdot \text{см})^{-1}$
0	0,377	12	1,17	24	1,56
2	0,522	14	1,26	25	1,59
4	0,668	16	1,35	26	1,61
6	0,807	18	1,41	27	1,64
8	0,937	20	1,46	28	1,66
10	1,06	22	1,51	30	1,70

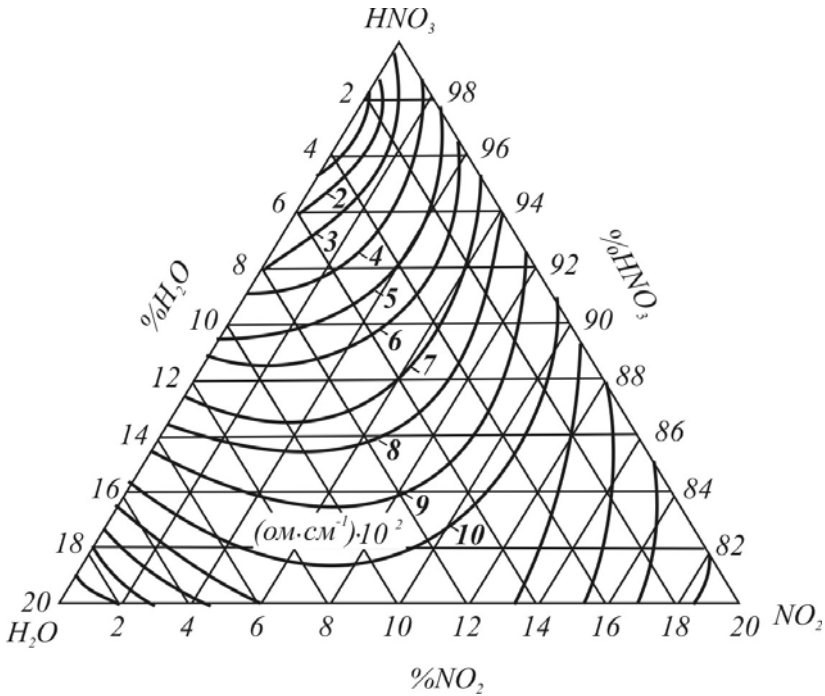


Рис. 1.25. Залежність питомої електропровідності $(\text{ом}\cdot\text{см})^{-1}$, розчинів HNO_3 – N_2O_4 – H_2O від масових концентрацій оксиду нітрогену (IV) і води при 0°C

Коефіцієнт теплопровідності розчину, що містить 95÷97,5% HNO_3 ; 2,5÷5,0% N_2O_4 і не більше 2,0% H_2O при температурах від -40 до 160°C можна визначити з рівняння:

$$\lambda = 0,268 + 5,143 \cdot 10^{-3} \cdot t \quad (1.67)$$

де λ – теплопровідність, $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{град}$;
 t – температура, $^\circ\text{C}$.

З рівняння (1.67) видно, що з підвищенням температури коефіцієнт теплопровідності розчину HNO_3 – N_2O_4 – H_2O збільшується і залежність носить прямолінійний характер.

1.5. Фізико-хімічні властивості пентаоксиду динітрогену

Вивченню фізико-хімічних властивостей оксидів нітрогену, які є проміжними продуктами при виробництві нітратної кислоти, присвячена досить велика кількість робіт [21÷90, 103÷118]. Фізико-хімічні властивості N_2O_5 досліджені порівняно мало.

Відносно незначна інформація з фізичних властивостей пентаоксиду динітрогену обумовлена, ймовірно, температурною нестійкістю цієї сполуки, яка в значній мірі розкладається при температурі вище $0^\circ C$. При $0^\circ C$ тверда речовина має високий тиск пари ($6,9 \text{ кПа}$), який збільшується до $37,7 \text{ кПа}$ при $20^\circ C$ і досягає однієї атмосфери при температурі $32,5^\circ C$.

У роботах [119÷120] вказано, що пентаоксид динітрогену є безбарвними прозорими кристалами у вигляді ромбічних пластинок, які при підвищенні температури забарвлюються до початку плавлення в жовтий колір, а при плавленні колір кристалів стає коричневим.

Автором роботи [120] встановлено, що кристали плавляться при $20\div 30^\circ C$, а рідина починає кипіти при $45\div 50^\circ C$ з розкладом на діоксид нітрогену і кисень:



Період напіврозпаду N_2O_5 складає 10 діб при $0^\circ C$ і 10 годин при $20^\circ C$. При температурі не більш $-10^\circ C$ кристали зберігаються без розкладу протягом місяця, а при $25^\circ C$ на сонячному світлі вони плавляться і розкладаються з вибухом.

У роботі [121] показано, що кристали N_2O_5 можуть зберігатися протягом декількох діб без помітного розкладу, а в роботі [122] автор указував, що N_2O_5 розкладається швидко при освітленні сонячними променями, але він не вибухає, а ні в твердому, а ні в газоподібному стані.

При взаємодії з водою N_2O_5 утворює нітратну кислоту високої концентрації. Питома вага кристалів N_2O_5 , дорівнює $1630\div 1640 \text{ кг/м}^3$, є найбільшою в порівнянні з іншими оксидами нітрогену. Теплота плавлення N_2O_5 складає $321,3 \text{ кДж/кг}$, а теплота випаровування при $0^\circ C$ – $495,6 \text{ кДж/кг}$, теплота розчинення у воді – $70,5 \text{ кДж/моль}$ [11].

Величини тепла сублимації, розраховані за допомогою рівняння Клапейрона-Клаузіуса, складають від $50,4$ до 1512 кДж/кг при $-10^\circ C$ [123].

Виміри питомої теплоємності і ентропії N_2O_5 в межах температур від -263°C до -23°C описані в роботі Грея [124], які представлені в таблиці 1.41.

Таблиця 1.41

Залежність питомої теплоємності (*Дж/моль·град*) і ентропії (*Дж/моль·град*) N_2O_5 від температури ($^\circ\text{C}$)

Температура, $^\circ\text{C}$	-263	-223	-173	-123	-73	-23
Питома теплоємність, <i>Дж/моль·град</i>	2,10	30,45	64,68	90,72	110,88	126,42
Ентропія, <i>Дж/моль·град</i>	1,38	19,74	52,08	83,16	112,14	139,02

Теплота реакції утворення N_2O_5 в газовій фазі була визначена по теплу прямої реакції N_2O_5 з монооксидом нітрогену, яка створює рівноважну суміш NO_2 з N_2O_5 [125]. Теплота утворення газоподібного N_2O_5 з елементів при 25°C є ендотермічною і складає $14,07$ *кДж/моль*, вільна енергія утворення – $118,35$ *кДж/моль*, ентропія – 357 *Дж/моль·град*, питома теплоємність – $84,84$ *Дж/моль·град* [126]. Теплота і ентропія сублімації при температурі $32,4^\circ\text{C}$ складають відповідно $57,3$ *кДж/моль* і $186,9$ *Дж/моль·град*. Висока леткість N_2O_5 обумовлюється його прихованою теплою сублімації, яка низька в порівнянні з прихованими теплотами більшості іонних кристалів. При сублімації N_2O_5 енергія, що виділилася в процесі утворення ковалентного зв'язку $N-O$ з подальшим перерозподілом електронів, повинна по суті компенсуватися витратою енергій в ґратках. Дослідним шляхом встановлено, що енергія атомізації N_2O_5 складає 2252 *кДж/моль*, а розрахунками показано, що енергії атомізації можуть бути відтворені з середнім відхиленням $46,6$ *кДж/моль*.

Теплота розчинення газоподібного N_2O_5 у воді складає $84,8$ *кДж/моль*. Існування чистого N_2O_5 в рідкій фазі викликає сумнів, оскільки температура плавлення лежить вище за температуру сублімації і дана система ускладнюється унаслідок забруднення N_2O_4 , що утворюється, пригнічуючи дійсну температуру плавлення. Температура плавлення за даними авторів роботи [127] змінювалася від $37,3^\circ\text{C}$ до $40,7^\circ\text{C}$. Автори вважають, що температура плавлення N_2O_5 складає 41°C , але вони не можуть категорично стверджувати, що плавлення перебігає при повній відсутності продуктів розкладу, і указують, що будь-яка температура плавлення нижче 40°C несумісна з належною чистотою N_2O_5 .

Авторами [127] була ретельно вивчена температура кристалізації системи $N_2O_5-N_2O_4$. Результати досліджень представлені в таблиці 1.42, з якої видно, що евтектична точка, дорівнює $-15,8^\circ\text{C}$, відповідає масовому вмісту $10,8\%$ N_2O_5 .

Т а б л и ц я 1.42

Температура кристалізації системи $N_2O_5-N_2O_4$

Масовий склад		Евтектична температура, °C	Точка замерзання, °C	Тверда фаза	Точка замерзання, °C	Тверда фаза
N_2O_5	N_2O_4					
4,29	95,71	–	-11,8	N_2O_5	–	–
16,12	83,88	-15,8	-18,2	N_2O_5	-10,1	N_2O_5
19,46	80,54	-15,6	-19,1	N_2O_5	-6,4	N_2O_5
29,31	70,69	-15,7	-23,2	N_2O_4	1,1	N_2O_5
39,86	60,14	-15,8	–	–	8,0	N_2O_5
50,05	49,55	-15,7	–	–	12,9	N_2O_5

Тиск пари над твердим N_2O_5 представлений в таблиці 1.43, закономірно підвищується із зростанням температури [11]. Залежність тиску насиченої пари від температури виражається рівнянням Клапейрона–Клаузіуса і носить експоненціальний характер. Орієнтовні значення критичного тиску і молярного об'єму N_2O_5 розраховані Бенко [128], які відповідно дорівнюють $5,8 \text{ МПа}$ і $6,75 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$.

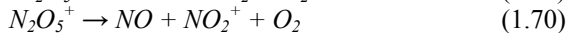
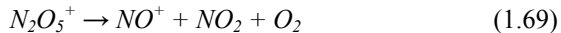
Т а б л и ц я 1.43

Залежність тиску пари N_2O_5 від температури

Температура, °C	-20	-10,7	0	10,5	32,5
Тиск пари, $\kappa\text{Па}$	1,3	2,5	6,9	17,6	101,3

У роботі [129] представлені розробки в хімії N_2O_5 , приділяється велика увага використанню цієї сполуки як препаративного засобу. Включена також бібліографія з фізичних властивостей, причому найдокладніший розгляд приділяється тим властивостям, які мають значення при роботі з N_2O_5 в лабораторії і при використанні його в реакціях.

У даній роботі показані результати досліджень мас-спектру N_2O_5 , які свідчать про утворення осколкових іонів NO^+ і NO_2^+ при номінальній іонізуючій енергії електронів $11,5 \text{ eV}$. Процеси, які можуть викликати зростання дроблення зразків, що вимірювалося, такі:



Романовська спектроскопія показала, що структура N_2O_5 в твердому стані відрізняється від структури в паровій фазі або в розчині чотирхлористого вуглецю, хлороформу або хлороокису фосфору. Вивчення спектру Романовського твердого N_2O_5 при -40°C , підтвердило, що кристали мають іонну будову нітрату нітронію, оскільки спостерігалися дві

різкі лінії на довжині хвилі 1394 см^{-1} та 1047 см^{-1} , що виникають в результаті повністю симетричних розтягнутих видів коливань лінійних іонів NO_2^+ і плоских трикутних іонів NO_3^- відповідно.

Рентгенографічні дослідження на безбарвних шестигранних призмах також підтвердили структуру твердого N_2O_5 , зображену на рис. 1.26.

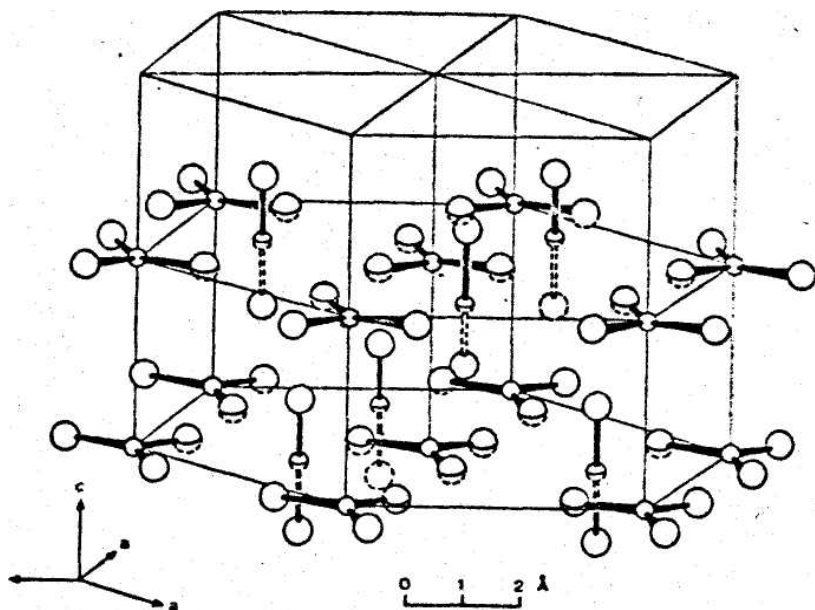


Рис. 1.26. Будова кристалічного пентаоксиду динітрогену ($1\text{ \AA} = 0,1\text{ нм}$)

Знайдено, що кристал володіє досить незвичайною структурою шару, в якій кожен іон оточений трьома сусідами з протилежним зарядом замість звичайної сфери координації з 6 або 8 сусідів. Лінійні іони нітронію паралельні шестикратній осі "C", а плоскі іони нітратів перпендикулярні цій осі. Атом нітрогену поруч з кожним іоном нітронію оточений трьома іонами нітратів в тій же площині, кожен з яких розташовує два зі своїх атомів кисню симетрично по відношенню до нітрогену нітронію. Такий кристал має дуже яскраво виражену площину розщеплювання, перпендикулярну до осі "C". Очевидно, тяжіння між іонами значно слабкіше уздовж цієї осі, чим у напрямі осі "A".

Представляє інтерес симетрично двозубе розташування нітратних аніонів близько катіону нітронію, оскільки воно, очевидно, є переваж-

ною орієнтацією нітратної групи щодо катіонів металів, за умови, що вони мають сферичні або циліндрові симетричні конфігурації електронів. При такому розташуванні оптимізуються взаємодії катіону з киснем, і воно особливо важливе для дрібних катіонів, що сильно поляризуються.

Куртіс і Вільсон [130], використовуючи значення теплоти утворення нітрат-іону, визначили енергію кристалічної решітки для N_2O_5 , яка дорівнює -659 ± 8 кДж/моль, і показали, що електростатична енергія N_2O_5 в значній мірі залежить від розподілу заряду усередині двох іонів. Розподіл зарядів, оцінений методом Хюккеля, приводить до значення електростатичної енергії, майже рівної ентальпії ґратки -647 ± 21 кДж/моль, що відповідає даній іонній моделі N_2O_5 .

Інфрачервоне дослідження кристалів N_2O_5 при температурі рідкого нітрогену дало дві не основні смуги в спектрі комбінаційного розсіяння іону нітронію, а також три основні смуги іонів нітрату, активних в інфрачервоному спектрі. Було відмічено також, що сублімація і швидка конденсація N_2O_5 при температурі рідкого нітрогену веде до утворення прозорого скловидного матеріалу, що має спектр, який нагадує спектр ковалентної молекули в газовій фазі [131]. Подальше дослідження цього явища показало, що при нагріванні проби до -80°C , спочатку сконденсованою при температурі -180°C , з подальшим повторним охолодженням до нижчої температури, спектр по суті такий, як і в іонного нітрату нітронію, а біля твердих зразків є також багато слабких смуг, які відсутні в спектрі газу. Автори передбачають, що ці смуги можуть походити від якоїсь проміжної смуги, яка приводить до глибоких структурних змін від ковалентної в іонну форму.

На рис. 1.27 зображені інфрачервоні спектри ковалентних і іонних форм твердого пентаоксиду динітрогену при температурі -175°C в області хлористого натрію. Для порівняння представлений спектр газу при температурі 25°C .

Спектр *A* типовий для аморфного твердого N_2O_5 , отриманого при швидкій конденсації з газу.

Різкіші смуги спектру *B* пов'язані з наявністю великої кількості кристалічних форм ковалентної твердої N_2O_5 .

Конденсація N_2O_5 при температурах рідкого гелію, аргону і діоксиду вуглецю дає єдину ковалентну форму твердої N_2O_5 .

Пентаоксид динітрогену був також вивчений при низьких температурах в матрицях аргону і діоксиду вуглецю. N_2O_5 міг зберігатися в CO_2 протягом 12 годин в ковалентній формі при температурі рідкого нітрогену. Дані коливань спектроскопічного аналізу газоподібного і твердого N_2O_5 з наявністю молекули $O_2N-O-NO_2$ і виміри дипольних моментів в

розчині чотирихлористого вуглецю показали, що ковалентна молекула повинна мати зігнутий скелет $N-O-N$.

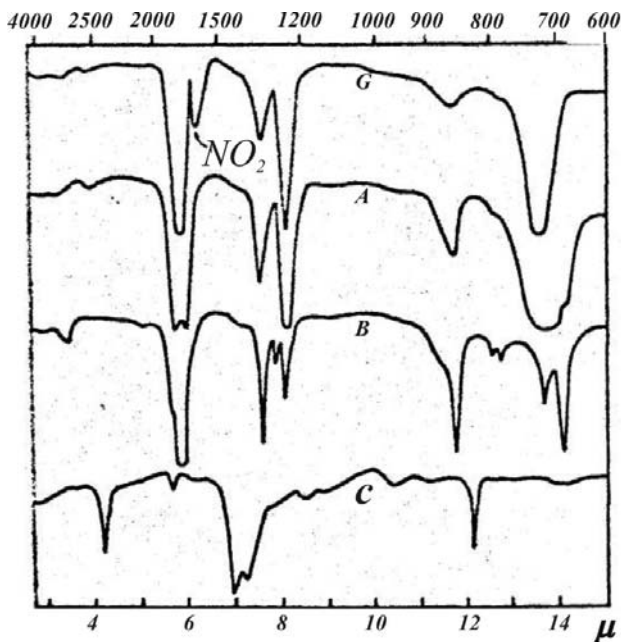


Рис. 1.27. Інфрачервоний спектр пентаоксиду динітрогену

На основі вібраційного розподілу було зроблено припущення, що бар'єр для груп NO_2 з внутрішнім обертанням низький, а розрахунки ентропії орієнтовної нормальної координати показують, що частота деформації кута $N-O-N$ повинна з'явитися приблизно при $0,85 \text{ м}^{-1}$, хоча експериментально це не підтвердилося. Дослідження дифракції електронів пари N_2O_5 дало зразок, відповідний кисневому мосту між двома групами NO_2 .

Електроннографічно на основі візуальної оцінки інтенсивності досліджена будова молекул $O_2N-O'-NO_2$ [132]. Аналіз експериментальних даних по методу радикального розподілу і послідовних наближень приводить до значень міжатомних відстаней $N=O - 1,21 \text{ Å}$, $N-O' - 1,46 \text{ Å}$ і куту між $ONO - 134^\circ \pm 5^\circ$. Кут між площинами двох груп NO_2 складає $95^\circ \pm 3^\circ$. На рис. 1.28 схематично зображені отримані результати.

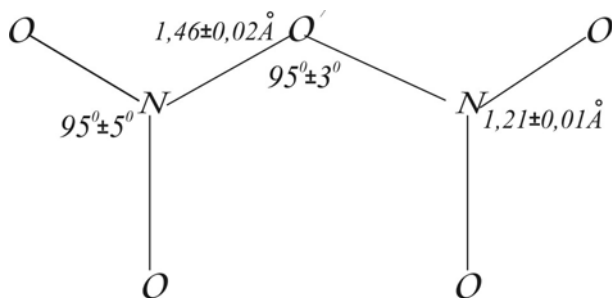


Рис. 1.28. Структура пентаоксиду дінітрогену в газовій фазі

Орієнтовний аналіз звичайної координати N_2O_5 в структурних одиницях надав допомогу в розподілі коливального спектру газу. Отримані результати представлені в таблиці 1.44. Основні частоти груп NO_2 розщеплюються приблизно при 1720, 1240 і 740 $см^{-1}$ на два компоненти в спектрі ковалентного твердого N_2O_5 . Вони були приписані комбінаціям у фазі і поза фазою коливань обох нітрогруп. За допомогою відомих частот коливань були визначені потенційні функції молекулярного N_2O_5 по змішаних амплітудах коливань, вимірюваним методом електронної фракції газів.

Таблиця 1.44

**Коливальний спектр газоподібного N_2O_5
(передбачувана точка групової симетрії C_{2v})**

Симетрія і орієнтовний вид коливань	Частота, $см^{-1}$
A_1 Y_1 несиметричне розтягування $N-O$	1728
Y_2 симетричне розтягування $N-O$	1338
Y_3 нітродеформація	743
Y_4 нітро в плоскій породі	~ 614
Y_5 симетричне розтягування $N-O$ (NON)	~ 353
Y_6 деформація $N-O-N$	~ 85
A_2 Y_7 нітровзмах за межі площини	–
Y_8 нітрокрутіння	–
Y_9 нітровзмах за межі площини	577
Y_{10} нітрокрутіння	–
B_2 Y_{11} несиметричне розтягування $N-O$	1728
Y_{12} симетричне розтягування $N-O$	1247
Y_{13} несиметричне розтягування $N-O$ (NON)	860
Y_{14} нітродеформація	743
Y_{15} нітро в плоскій породі	~ 353

Вивчення фотоелектронних спектрів молекул N_2O_5 показало, що вони мають плоску будову з кутом $ONO \sim 120^\circ$ [133].

Класично важливим є добре відомий температурний розклад N_2O_5 , оскільки це була перша гомогенна газова реакція першого порядку. Експериментально доведено, що швидкість розкладу газоподібного N_2O_5 не змінюється від поверхневих ефектів, не каталізується і на нього не робить вплив присутність великої кількості чужорідних речовин. Це підтверджено при вивченні швидкостей розкладу N_2O_5 в різних розчинниках [134], констант швидкості першого порядку ($k_{\text{уявн}}$) і енергій активації (E), які показані в таблиці 1.45.

Приведене в роботі [119] значення константи швидкості розпаду газоподібного N_2O_5 при 35°C складає $1,32 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Константа швидкості розкладу N_2O_5 , розчиненого в нітратній кислоті, зменшується в 23 рази, а розчиненого в хлористому пропілені – в 7 разів.

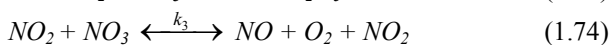
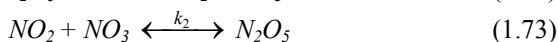
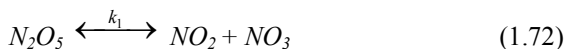
Т а б л и ц я 1.45

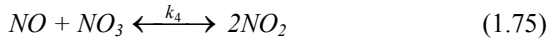
Значення констант швидкості першого порядку ($k_{\text{уявн}}$) і енергії активації (E) при розкладі пентаоксиду динітрогену в різному середовищі

№ п/п	Середовище	$k_{\text{уявн}}$ (сек^{-1}) $\cdot 10^5$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
1	Газова фаза	3,38	103,7
2	Чотирихлористий вуглець	4,09–4,69	107,1–102,5
3	Хлороформ	3,72–5,54	102,5–103,3
4	Хлористий етилен	4,79–6,56	102,5–104,6
5	Пентахлоретан	4,30	105,0
6	Нітрометан	3,13	102,9
7	Бром	4,27	100,8
8	Тетраоксид динітрогену	7,05	105,0
9	Нітратна кислота	0,147	118,9
10	Хлористий пропілен	0,510	113,4

Значення констант швидкостей при початковому тиску від 4,3 до 90,5 кПа складають $2,03 \cdot 10^{-1} \text{ хв}^{-1}$ при 25°C , $29,9 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ при 45°C і $292 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$ при 65°C [11]. Реакція розкладу є реакцією першого порядку аж до дуже низького тиску, проте, виявилось, що вона швидше комплексна, ніж одномолекулярна.

Прийнятий на сьогодні механізм може бути представлений у вигляді чотирьох елементарних реакцій:





де $k_2 \gg k_3$, $k_4 \gg k_3$.

Цей механізм, який був підтверджений рядом незалежних досліджень, проявляє унікальну властивість в тому, що реакції (1.73) і (1.74) є конкуруючими бімолекулярними реакціями між двома ідентичними, простими реагуючими речовинами. При дуже малій концентрації присутній нестійкий радикал NO_3^\bullet за кімнатної температури. Передбачається, що сума всіх способів руйнування NO_3^\bullet дуже приблизно врівноважує всі способи його утворення, а концентрація не змінюється з часом. При таких обставинах таке наближення до стійкого стану було б справедливе для таких груп в разі яких:

$$\frac{d[NO_3^\bullet]}{d\tau} = k_1 \cdot [N_2O_5] - k_2 \cdot [NO_2] \cdot [NO_3^\bullet] - k_3 \cdot [NO_2] \cdot [NO_3^\bullet] - k_4 \cdot [NO] \cdot [NO_3^\bullet], \quad (1.76)$$

а для інших реагуючих проміжних речовин, наприклад NO :

$$\frac{d[NO]}{d\tau} = k_3 \cdot [NO_2] \cdot [NO_3^\bullet] - k_4 \cdot [NO] \cdot [NO_3^\bullet]. \quad (1.77)$$

Таким чином:

$$[NO_3^\bullet] = \frac{k_1 \cdot [N_2O_5]}{(k_2 + 2 \cdot k_3)} \cdot [NO_2], \quad (1.78)$$

тепер:

$$\frac{d[O_2]}{d\tau} = k_3 \cdot [NO_2] \cdot [NO_3^\bullet], \quad (1.79)$$

отже:

$$\frac{d[O_2]}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [N_2O_5]}{(k_2 + 2 \cdot k_3)}. \quad (1.80)$$

Передбачається, що ця реакція буде реакцією першого порядку, як спостерігалось з константою швидкості:

$$k_{уявн} = \frac{k_1 \cdot k_3}{(k_2 + 2 \cdot k_3)}. \quad (1.81)$$

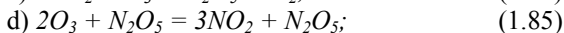
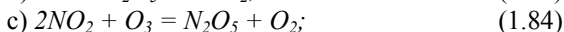
Переконливий доказ прийнятого механізму ґрунтується на обміні NO_2 з N_2O_5 в розчині CCl_4 і NO_2 з N_2O_5 в газовій фазі, реакції NO з N_2O_5 і розпадом N_2O_5 , що каталізує розклад озону [135].

Слідуге відзначити, що у присутності озону N_2O_5 не піддається розкладу. Таким чином, атмосфера озону повинна буде використовуватися в тих реакціях N_2O_5 , в яких необхідно уникнути отримання $N_2(N_2O_4)$.

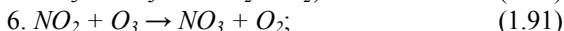
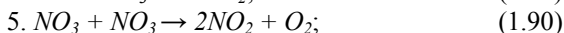
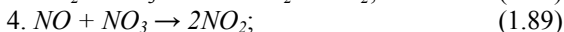
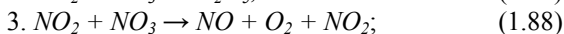
Одне з найбільш значних досліджень з розкладу N_2O_5 включало ударний піроліз у присутності аргону при температурах $180 \div 830^\circ C$.

За таких умов був отриманий кількісний вихід NO_2 і NO_3 , що підтвердило присутність проміжного реагуючого NO_3 при низьких концентраціях і звичайних температурах. Отже, рівновага між N_2O_5 , NO_2 і NO_3 є ключовим в кінетиці багатьох реакцій N_2O_5 при кімнатній температурі.

Подальше підтвердження механізму розкладу N_2O_5 просліджувалося спектрометрично в процесі піролізу N_2O_5 при температурі $83^\circ C$. Термодинамічні функції для рівноваги дисоціації $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$ були визначені на основі даних, отриманих в дослідгах ударного піролізу, а також на основі вібраційних спектрометричних і обмежених кінетичних і термохімічних даних. Знайдена істотна відповідність між величинами, отриманими за допомогою цих різних методів. Нижче приведені реакції (1.82)÷(1.85):



можуть бути виражені з погляду наступних елементарних стадій (1.86)÷(1.91):



і ці механізми підсумовані, як:

a) 1, 2, 3, 4, із стійким станом NO , NO_3 ;

b) 1, 2, 4 із стійким станом NO_3 ;

- с) 2, 6 із стійким станом NO_3 ;
 д) 1, 2, 5, 6 із стійким станом NO_2 , NO_3 .

При дослідженнях гамма-радіолізу рідкого N_2O_4 , N_2O і N_2O_5 , був розкритий механізм процесу температурного розкладу N_2O_5 . Проте, розклад N_2O_5 стабілізується, оскільки гамма-промені примушують продукти N_2O_4 і O_2 повторно утворювати N_2O_5 в розчині N_2O_4 .

Розчинність N_2O_5 в нітратній кислоті обмежена і в розчині явно видні лінії Романовського NO_2^+ і NO_3^- , а молекулярного N_2O_5 не виявлено. Оскільки чистий N_2O_5 неможливо отримати в рідкому вигляді, то виключено застосування як самоіонізуючого безводний розчинник.

Різними фізико-хімічними методами був вивчений склад розчинів N_2O_5 в сірчаній кислоті. У розбавленому розчині перебігає реакція:



У більш концентрованих розчинах утворюється молекулярна нітратна кислота:



Дослідження спектрів Романовського деяких рідких фаз системи N_2O_5 – SeO_3 – H_2O довело, що рівновага відбувається при молярних концентраціях N_2O_5 до 30%.



При концентраціях вище за цю відбувається полімеризація селенової кислоти:



Оскільки в сірчаній і селеновій кислотах присутній всього лише один з іонних компонентів N_2O_5 і жодна з молекулярних форм, їх не можна розглядати як дійсні розчинники для N_2O_5 , оскільки він зазнає значні перетворення в цьому середовищі. Аналогічні зауваження характерні для розчинів N_2O_5 в безводному фтористому водні, спектри Романовського яких показують одну єдину сильну і різку лінію, що приписується іону NO_2^+ при частоті 1400 см^{-1} .

Романівський спектр розчину N_2O_5 в хлороокису фосфору містить характерні смуги при частоті 1243 і 1337 см^{-1} , які можуть бути приписані молекулярній формі N_2O_5 . Пентаоксид динітрогену розчиняється в хлористому сульфурілі і він також молекулярний в цьому розчиннику.

Вивчення фаз сумішей $N_2O_5-N_2O_4$ не дають доказу відносно утворення сполуки між обома оксидами і система показує одну просту евтектику [32]. N_2O_5 утворює стійкі розчини в рідкому діоксиді сірки.

У деяких органічних розчинниках розклад N_2O_5 відбувається швидко при температурі 20°C . Розклад перебігає за допомогою первинної дисоціації на радикали NO_2^+ і NO_3^- , як і в газовій фазі. Розчинність N_2O_5 в хлороформі декілька вище, ніж в чотирихлористому вуглеці. Спектри Романовського указують на молекулярну природу N_2O_5 в цих двох розчинниках, а також в етилнітраті і інших аліфатичних естерах нітратної кислоти. Оскільки розчини в $POCl_3$, CCl_4 і $CHCl_3$ можна розглядати, як повністю неіонізовані, окрім системи розчинника N_2O_5 . Проміжний ступінь самоіонізації міг би очікуватися в нітрометані або сульфолані. На підставі досліджень ядерно-магнітного резонансу отриманий подальший доказ щодо характеру розчинів N_2O_5 в CCl_4 і безводною HNO_3 . Результати досліджень зведені в таблиці 1.46, в якій дані хімічні зрушення (*ppm*) щодо водного іону нітрату як зовнішній стандарт (δNO_3^-). Для кожного дослідженого розчину спостерігалася єдина резонансна лінія.

Т а б л и ц я 1.46

Хімічні зв'язки ^{14}N , *ppm*

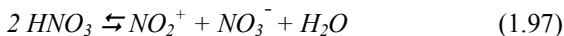
Видова категорія	Розчинник	δNO_3^-	Ширина ліній, Гц	Умови
NO_3^-	H_2O	0	8	Насичений розчин
N_2O_5	CCl_4	62	40	100 % Мольне співвідношення $HNO_3:N_2O_5 \sim 3:1$
HNO_3	—	43	10	
N_2O_5	HNO_3	48	30	
NO_2^+	H_2SO_4	126	29	80% H_2SO_4 ; 20% HNO_3 ; 80°C

В разі розчину CCl_4 вона збігається з магнітною еквівалентністю обох атомів нітрогену в молекулярній формі O_2NONO_2 . Було знайдено, що положення резонансних ліній для розчинів в безводній нітратній кислоті залежить від концентрації N_2O_5 , зміщуючись від 43 *ppm* в чистій кислоті у напрямі отримання резонансу іону нітронію. Були проведені виміри хімічного зрушення в різних розчинниках NO_3^- , NO_2^+ і N_2O_5 або CCl_4 . Проте, якщо зробити звичайне припущення про те, що для ^{14}N зрушення розчинника незначні, близько ковалентного N_2O_5 зрушення відбувається майже точно при середньому положенні значень NO_3^- і NO_2^+ .

У розчинах $HNO_3-N_2O_5$ рівновагу реакції:



повністю зрушено вправо. Супроводжуюча самодисоціація нітратної кислоти:



приводить до швидкого обміну між HNO_3 , NO_2^+ і NO_3^- в таких розчинах. У таких розчинниках, як нітрометан, в яких може мати місце часткова іонізація N_2O_5 , не спостерігається явище швидкого обміну з розчинником. Реакції між N_2O_5 і діоксаном, діізопропіл- і діетилестером перебігають швидко і з вибухом.

Ароматичні сполуки, наприклад, бензол, толуол, анілін, і навіть нітробензол бурхливо нітруються твердим N_2O_5 при кімнатній температурі. Така висока реакційна здатність твердого N_2O_5 може виникати або завдяки присутності NO_2^+ , або групам NO_2 , NO_3 і N_2O_5 , які є компонентами пари при рівновазі з твердою фазою при звичайних температурах. У неіонізованих розчинниках всі групи N_2O_5 , NO_2 і NO_3 є потенційно реагуючими речовинами по відношенню до органічних сполук.

Пентаоксид динітрогену, як реагент по відношенню до елементів металів, неметалів і неорганічних сполук, застосовувався у вигляді чистої речовини, розчину в нітратній кислоті, розчину в HNO_3 і N_2O_4 ("рідкий п'ятиоксид динітроген"), розчину в органічних розчинниках (CCl_4 , CHCl_3 , CH_3NO_2). На початковій стадії механізму термічного розкладу молекулярної форми з'являються незначні концентрації NO_2 і NO_3 . NO_2^+ і NO_3^- можуть бути також присутніми при низьких концентраціях в органічних розчинниках з високою діелектричною константою, наприклад, CH_3NO_2 . Продуктами реакції між N_2O_5 з елементами металів або сполуками є зазвичай безводні нітрати або комплекси ніtrato-металів. Ці продукти проявляють деякі характерні особливості: структурні, термодинамічні і хімічні.

Спочатку їх часто отримували у вигляді комплексних сполук з пентаоксидом динітрогену, наприклад, $\text{Th}(\text{MO}_3)_4 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5$.

Продукти реакцій N_2O_5 з неметалами і їх сполуками більш різні по характеру і вони непридатні для спрощення класифікації.

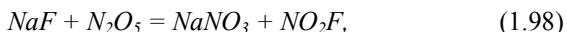
Встановлено, що "рідкий п'ятиоксид динітрогену" реагує безпосередньо з рядом металів: *Na*, *K*, *Mg*, *Fe*, *Cu*, *Zn*, *Cd* і *Hg*, з утворенням безводних нітратів. Цей реагент на відміну від чистої нітратної кислоти розчинятиме протягом декількох днів металеве золото при температурі 20°C. Сполука $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ може кристалізуватися з отриманого розчину, якщо не буде високого вмісту N_2O_4 . За наявності в розчині великої кількості N_2O_4 утворюється сполука $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$. Продукт приєднання пентаоксиду динітрогену отримується виключно у тому випадку, коли золото розчиняється в сумішах HNO_3 - N_2O_5 . За допомогою вібра-

ційної спектроскопії і досліджень провідності показано, що продукти приєднання N_2O_5 до $Au(NO_3)_3$ виражаються у вигляді формули солей нітронію і аніону нітрозонію тетранітрату аурату, тобто $NO_2^+Au(NO_3)_4^-$ і $NO^+Au(NO_3)_4^-$, а структура аніону була встановлена за допомогою кристалографічного дослідження солі калію рентгенівськими променями.

Основними групами, які відповідальні за руйнування металів під дією "рідкого N_2O_5 ", є, мабуть, іони NO_2^+ і NO^+ . Деякі благородні метали (*Ru*, *Ir* і *Pt*) навіть в порошкоподібному вигляді інертні по відношенню до цих сильно окислювальних груп. Мало вивчені реакції металів з чистим твердим N_2O_5 або його розчинами в таких розчинниках, як CCl_4 .

Наведені вище реакції мають велике значення для синтезу комплексів нітратів і безводних нітратів металів. У багатьох випадках при використанні N_2O_5 або N_2O_4 отримані однакові продукти. Проте в деяких випадках N_2O_5 дає явні переваги. Це може бути застосовано, зокрема, там, де метал може утворювати прості нітрати або нітрати оксидів. Перші легше можуть бути отримані в реакціях з N_2O_5 . Галоїдні сполуки титану або цирконію реагують з N_2O_4 , утворюючи нітрати оксидів $TiO(NO_3)_2$ і $ZrO(NO_3)_2$, а при використанні N_2O_5 отримані нітрати $Ti(NO_3)_4$ і $Zr(NO_3)_4$. Зазвичай в реакціях з N_2O_5 утворюється "нітрованний" продукт. Таким чином, реакція суміші N_2O_4 -ацетонітрил з роздрібненими шматочками ванадію дає сполуку VO_2NO_3 , а реакція N_2O_5 з пентаоксидом диванадію дає тринітрат оксиду $VO_2(NO_3)_3$. Тільки при використанні N_2O_5 можуть бути отримані наступні безводні нітрати металів або нітрати оксидів: $Al(NO_3)_3$, $SbO(NO_3)_3$, $Sn(NO_3)_4$, $Ti(NO_3)_3$, $Zr(NO_3)_3$, $Th(NO_3)_4$, $VO(NO_3)_3$, $NbO(NO_3)_3$, $TaO(NO_3)_3$, $Cr(NO_3)_3$, $CrO_2(NO_3)_2$, $MoO_2(NO_3)_2$, ReO_3NO_3 , $Co(NO_3)_3$, $[Ir_3O(NO_3)_9]^+NO_3^-$, $Pd(NO_3)_4$, $Pt(NO_3)_4$.

Реакції безводних галоїдних сполук металів з N_2O_5 за типом схожі з реакціями фтористого натрію:



тобто виходить передбачуваний нітрат металу і галоїд нітрилу. Реакції фторидів металів фторо-комплексів з N_2O_5 не були вивчені в такому ступені, як реакції з групами хлору. Проте отримання $Co(NO_3)_3$ з CoF_3 і N_2O_5 показує, що фториди мають дуже велике значення для синтезу нітратів металів, які мають високий ступінь окислення, оскільки у фтористих системах відсутні потенційно відновні групи.

Реакція чистого твердого N_2O_5 і бурого безводного CoF_3 дає темно-зелений продукт при нагріванні до кімнатної температури. Після видалення надлишку N_2O_5 в потоці сухого нітрогену з подальшою сублима-

цією залишку при 35°C отримують нітрат кобальту у вигляді темно-зелених кристалів, які розчинні навіть в неполярних розчинниках, таких як CCL_4 . Рентгенівська кристалографія показує, що така властивість може бути обумовлена присутністю переривистих молекул $Co(NO_3)_3$ в кристалічній ґратці, що володіють сильними внутрішньомолекулярними і слабкими міжмолекулярними силами. Цю структуру $Co(NO_3)_3$ можна порівняти із структурою $Ti(NO_3)_4$ і $Sn(NO_3)_4$ і протиставити високополімерну ґратку $Cu(NO_3)_2$. Іншим основним продуктом реакції $CoF_3 + N_2O_5$ є фтористий нітрал, хоча утворюється також фтористий нітрозил. Реакції аніонів фторметалів в стані сильного окислення з N_2O_5 забезпечують потенційні шляхи синтезу відповідних нітратометалів. До цих пір на такі реакції звертали мало уваги, але вони заслуговують на широке дослідження. Так був отриманий $K_3Co(NO_3)_6$ з K_3CoF_6 .

Реакції безводних галоїдних сполук металів з N_2O_5 супроводжуються утворенням нітрату металу і галоїду нітрилу. Фториди металів з N_2O_5 разом з нітратом металу і фторидом нітрилу можуть утворювати фтористий нітрозил.

Оскільки чистий N_2O_5 є кристалічною сполукою при звичайних температурах, реакції із сполуками металів часто є взаємодією двох твердих речовин. При використанні хлоридів металів відбувається реакція, що дає відповідні нітрати, в тому випадку, якщо хлориди складаються з дрібних (одно- або двоядерних) переривистих молекул ($TiCl_4$, $ZrCl_4$, $SnCl_4$). Якщо структура хлору містить 3-х розмірні ґратки ($FeCl_3$, $CrCl_3$), то реакція з N_2O_5 часто дуже сповільнена і відбувається тільки часткове заміщення хлориду нітратом. Проте якщо таку структуру ґраток можна буде зруйнувати конверсією до більш простої по структурі похідної, то тоді реакція, можливо, піде до завершення. Наприклад, безводний $FeCl_3$ слабо реагує з N_2O_5 як твердим, так в розчині CCL_4 . Однак, сіль $NO^+FeCl_4^-$, отримана шляхом розчинення заліза в рідкому хлористому нітрозилі, взаємодіє з N_2O_5 в CCL_4 і перетворюється в комплекс $NO_2^+Fe(NO_3)_4^-$.

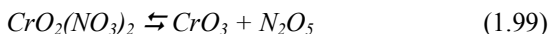
Твердий п'ятихлористий молібден, що має відносно просту димірну структуру, легко реагує з чистим N_2O_5 з утворенням $MoO_2(NO_3)_2$. В ході реакцій шестихлор комплексів з "рідким N_2O_5 " були виділені гексанітрато-комплекси $Sn(IV)$ і $Pd(V)$. Аналогічні реакції хлоридів олова, паладію, ніобію, танталу дали тільки комплекси нітратних оксидів, наприклад, $Ta(NO_3)_4$ з тенденцією утворювати біля цих металів оксогрупи $M(V)$.

Молекулярні рідини $VOCl_3$ і CrO_2Cl_2 плавно перетворюються на відповідні рідкі нітрати при взаємодії з чистим N_2O_5 . Реакції ReO_3Cl з чистим N_2O_5 , а також $NbCl_5$ і $TaCl_5$ з "рідким N_2O_5 " ведуть до повного

видалення хлору і утворення сполук ReO_3NO_3 , $NbO(NO_3)_3$, $TaO(NO_3)_3$, відповідно, але ці продукти нелеткі і, можливо, полімерні, подібні $MoO_2(NO_3)_2$.

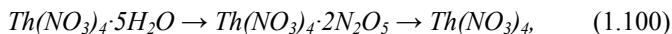
Багато оксидів в стані окислення безпосередньо реагують з чистим N_2O_5 , утворюючи комплекси нітратних оксидів. Таким чином, V_2O_5 , CrO_3 , MoO_3 , UO_3 і Re_2O_7 перетворюються на $VO(NO_3)_3$, $CrO_2(NO_3)_2$, $MoO_2(NO_3)_2$, $UO_2(NO_3)_2$ і ReO_3NO_3 , відповідно. Проте, навіть після повторного введення N_2O_5 залишаються сліди Re_2O_7 , що не прореагував.

Нітрати оксидів хрому, ренію, молібдену і урану спочатку отримані у вигляді продуктів приєднання оксиду металу з N_2O_5 . Цим сполукам можна дати інше найменування: або сіль нітронію, або продукт приєднання оксиду металу з N_2O_5 , тобто альтернативним позначенням для $CrO_2(NO_3)_2$ є $(NO_2^+)_2CrO_4^{2-}$ або $CrO_3N_2O_5$. Проте, отриманий доказ на основі вібраційної спектроскопії вказує на нітратне формулювання, не дивлячись на те, що $CrO_2(NO_3)_2$ знаходиться в рівновазі з оксидами:



Реакції між оксидами цих металів і N_2O_5 можна вважати за кислотно-основні. N_2O_5 не реагує з OsO_4 (переривисті молекули тетраедрів), Cr_2O_3 або Fe_2O_4 (нескінченні ґраткові структури), хоча очевидно, мабуть, що з N_2O_5 реагують багато інших ще не вивчених оксидів, які створюють нітрати. Внаслідок чого стадія початкової дисоціації в оксид металу і N_2O_5 може мати більш загальний характер термічного розкладу біля деяких нітратів, ніж до цих пір вважалося.

Одна з основних переваг N_2O_5 як препаративного реагенту слідує з його здатності перетворювати гідратовані нітрати або нітрати гідрооксидів на безводні нітрати і нітратну кислоту. Були отримані сполуки $Cu(NO_3)_2$, $Be_4O(NO_3)_6$, $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$ і $Pd(NO_3)_2$ при взаємодії "рідкого N_2O_5 " з відповідними гідратами. Перетворення на першій стадії:

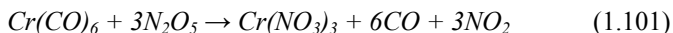


може здійснюватися за допомогою розчину з надлишком N_2O_5 в безводній HNO_3 при $25^\circ C$, а стадія 2 при нагріванні до $150 \div 160^\circ C$ і тиску 10^{-5} мм.рт.ст. впродовж 4÷5 годин. Дія N_2O_4 на ряд гідратованих нітратів призводить до відновлення ряду молекул води на один моль, але повного зневоднення не відбувається. $Pd(NO_3)_4$ і $Pt(NO_3)_4$ були отримані при реакціях сполук $Pd(NO_3)_2(OH)_2$ і $PtO_2 \cdot 3H_2O$ з чистим N_2O_5 .

Реакції між карбонілами металів і N_2O_5 мають велике значення в хімії безводного нітрату, оскільки групи CO добре заміщаються, а надлишок N_2O_5 і оксиду вуглецю легко випаровуються. Досить бурхливі

реакції, що спостерігалися при прямому контакті карбонілів з чистим N_2O_5 , перебігають помірно, якщо розчиняти реагуючі речовини в сухому CCl_4 і при необхідності охолоджувати.

Реакції гексакарбонілів хрому, молібдену і вольфраму проявляють зовсім інші властивості, які показують відносні тенденції таких металів утворювати солі оксианітів типу нітратів в ступенях окислення +3 і +6. Якщо додавати по краплях розчин гексакарбонілу хрому в CCl_4 до перемішаного розчину з надлишком N_2O_5 в тому ж розчиннику, відбувається миттєва реакція з газом, що виділився. При цьому утворюється зелений осад, який, як встановлено дослідом, після фільтрації і просушування має точний склад $Cr(NO_3)_3$:



Не дивлячись на присутність надлишкового N_2O_5 , а також NO_2 , що утворився при окисленні $Cr(0)$ до $Cr(III)$, не вказує на те, що виходить продукт приєднання оксиду нітрогену на будь-якій стадії цієї реакції.

Представляє інтерес з погляду того факту, що пряма реакція $Cr(CO)_6$ з N_2O_4 дає вихід продукту приєднання $Cr(NO_3)_3 \cdot 2N_2O_4$, з якого не можна видалити N_2O_4 з метою отримання чистого тринітрату хрому. Проте, можливо, що присутність CCl_4 до деякої міри уповільнює асоціацію саме цього продукту з N_2O_4 і N_2O_5 . Цього не відбувається з нітратом заліза (III), якщо його отримують з $Fe(CO)_5$ або $Fe_2(CO)_9$ і N_2O_5 . Тільки окислення $Cr(0)$ до $Cr(III)$ N_2O_5 знаходиться відповідно із нестійким (окислювальним) характером $Cr(VI)$. N_2O_5 підтримуватиме Cr в стані окислення +6, якщо як початковий продукт застосовуватиметься сполука з валентністю +6, наприклад CrO_2Cl_2 , оскільки вона відновлюється N_2O_4 .

В протилежність реакціям гексакарбонілу молібдену з чистим N_2O_5 : "рідкий" N_2O_5 або N_2O_5 в розчині CCl_4 дає вихід сполуці $MoO_2(NO_3)_2$, яка утворюється також в реакціях MoO_3 і $MoCl_6$ з N_2O_5 . Цей продукт цілком стійкий в сухому повітрі, що вказує на перевагу шестивалентного стану окислення молібдену у присутності нітрогену (+5) в безводних умовах.

Заслугує на увагу також те, що не було знайдено відповідного методу для отримання простих продуктів при реакції молібденових сполук з N_2O_4 . Реакції шестикарбонілу вольфраму за тих умов, що вказані вище для $Mo(CO)_6$, дали в кожному випадку продукт, який постійно втрачав оксиди нітрогену навіть при $-20^\circ C$, визначений як WO_3 , що містить N_2O_4 .

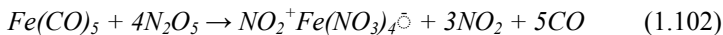
Неочищені зразки сполуки $WO_2(NO_3)_2$ можуть бути отримані при взаємодії WCl_4 і WCl_6 з N_2O_5 в CCl_4 . Проте, судячи за карбонільними

результатами, виявляється, що $WO_2(NO_3)_2$ нестійкий за своєю природою, звідси вольфрам не може утворювати солі оксианіонів.

При взаємодії N_2O_5 з декакарбоніл дирениєм не видаляються карбонільні групи, але перебігає плавна конверсія в сполуку $Re(CO)_5NO_3$, яка легко сублімується при $60^\circ C$, нерозчинна у воді і інертна до неї. Та ж сама сполука виділяється виключно при реакції між $Re_2(CO)_{10}$ і N_2O_4 (як з чистим, так і в суміші з органічним донорним розчинником, наприклад, ацетонітрилом). Така поведінка вказує на високу стабільність сполук $Re(CO)_5X$.

При нагріванні у вакуумі ($55^\circ C$, 102 мм.рт.ст.) $Mn(CO)_5NO_3$ перетворюється на сублімований $Mn_2(CO)_{10}$ і залишок, $Mn(NO_3)_2$, що містить, і оксиди марганцю.

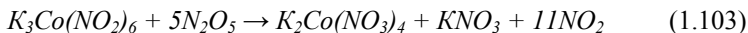
Спочатку сіль нітронію $NO_2^+Fe(NO_3)_4^-$ визначалася як продукт вакуумної сублімації відповідної солі нітронію, а також був запропонований можливий механізм цього вельми незвичайного перетворення. В процесі приготування солі нітронію методом прямого синтезу була вивчена реакція взаємодії пентакарбонілу заліза з N_2O_5 в розчині CCl_4 . Передбачалося, що вона перебігає за рівнянням:



Проте, не дивлячись на запобіжні заходи при видаленні NO_2 з системи шляхом безперервного пропускання озону через розчин реагуючих речовин було знайдено, що продукт має склад $Fe(NO_3)_3 \cdot 0,5N_2O_5 \cdot 0,5N_2O_4$. Інфрачервоне спектроскопічне дослідження цієї твердої речовини показало ґратку катіонів нітронію і нітронію разом з аніонами тетранітроферрату (III) і відсутність молекулярних оксидів нітрогену. Навпаки, реакція $Fe_2(CO)_9$ за таких же умов дала чистий $NO_2^+Fe(NO_3)_4^-$, хоча було отримано велику кількість NO_2 і не було зроблено ніяких спеціальних дій для усунення цього. Очевидно, що на характер продуктів таких реакцій роблять значний вплив сполуки металів, вибраних як початкова сировина. Тетранітроферрат (III) нітронію можна легко приготувати із сполуки $NO^+FeCl_4^-$. Слід зазначити, що $Fe_2(CO)_9$ займається у контакті з чистим N_2O_5 навіть при температурі рідкого азоту. Про реакцію $Fe_3(CO)_{12}$ з N_2O_5 ще не повідомлялося. Додавання $Ru_3(CO)_{12}$ до надлишку N_2O_5 не видаляє всіх карбонільних груп, а в продукті містяться також координовані нітро- і нітрозильні групи разом з молекулярним N_2O_5 .

Особливий інтерес представляють деякі реакції аніонних комплексів Co (III) і Cr (III) з чистим твердим N_2O_5 . В кожному випадку повністю видаляються нітро-, оксолато- і карбонатоліганди в комплексах $Na_3Co(NO_2)_6$, $K_3Co(C_2O_4)_3$ і $K_3Co(CO_3)_3$, даючи вихід суміші відповідно-

го лужного металу тетранітрокобальту (II) $M_2Co(NO_3)_4$ і нітрату відповідного лужного металу, наприклад:



Вони є прикладами реакцій тверда речовина–тверда речовина, що без зусиль перебігають до кінця, не дивлячись на те, що ні в одному з цих прикладів не отриманий аніон $Co(NO_3)_6^{\ominus}$.

Заслугує на увагу відновлення сполук кобальту (III) до кобальту (II) у присутності N_2O_5 , оскільки вони є єдиними прикладами, в яких реакція сполучення металу з N_2O_5 веде до відновлення в стані окислення металу. Ця властивість може бути приписана присутності деяких потенційно відновних груп в системах, наприклад, лігандам нітриту або оксолату, які, у свою чергу, приведуть до утворення N_2O_4 при взаємодії з N_2O_5 . Гексанітрокобальт (III) піддається незначному відновленню у контакті з іоном нітриту або N_2O_4 . Кобальт (III) відновлюється в тих групах, в яких відбувається часткове або повне заміщення вищезгаданих лігандів нітратом, наприклад $[Co(NO_2)_6 - X(NO_3)_x]^{3-}$.

Через низьке розташування нітрату в спектрохімічному ряді, таке заміщення зменшить значення параметру розщеплення поля ліганду Δ , а, отже, енергію стабілізації (L. F. S. E.) поля ліганду з низькою конфігурацією спини t_{2g}^6 , полегшуючи при цьому відновлення кобальту (II). І навпаки, отримання комплексу $K_3Cr(C_2O_4)_3$ з твердим N_2O_5 можна приписати стійкості і сприятливій енергії стабілізації ліганду Cr (III) щодо інших станів і очевидно, несприятливій стехіометрії CrL_4^- (L – ліганд) для комплексів хрому (III).

При реакції N_2O_5 з карбонілами деяких металів групи CO повністю не заміщаються, але сполуки, що утворюються, $Me(CO)_nNO_3$ легко сублімуються при підвищенні температури, а в залишку міститься безводний нітрат.

Реакції N_2O_5 з металами або їх сполуками часто дають продукти, в яких N_2O_5 пов'язаний з нітратом безводного металу ($Me(NO_3)_n \cdot N_2O_5$). Вивчені такі сполуки: $Al(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$; $Ca(NO_3)_2 \cdot N_2O_5$; $Fe(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$; $In(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$; $Hf(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$; $ReO_3NO_3 \cdot N_2O_5$; $Au(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$; $Bi(NO_3)_3 \cdot N_2O_5$; $Th(NO_3)_4 \cdot 2N_2O_5$; $UO_2(NO_3)_2 \cdot N_2O_5$; $Np(NO_3)_4 \cdot N_2O_5$. Визначальною особливістю таких сполук є присутність сильних смуг в інфрачервоному спектрах на хвилях близько 2350 і 570 cm^{-1} , які можуть бути приписані несиметричному розташуванню і двічі вираженим частотам вигину іону NO_2^+ , що свідчить про структурну характеристику солей нітронію нітратокомплексів. Проте, інші фізичні методи спираються на іонне формулювання для продукту приєднання золота (III) і сполуки

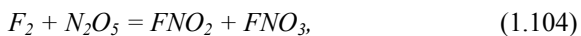
заліза (III). Передбачають, що у будь-якому випадку N_2O_5 видалити не можна для отримання безводного нітрату. Така поведінка різко суперечить поведінці $UO_2(NO_3)_2 \cdot N_2O_5$, який піддається розкладу при температурі $125 \div 130^\circ C$, утворюючи $UO_2(NO_3)_2$. Це найкращий препаративний метод отримання безводного нітрату уранілу, оскільки умови для видалення N_2O_4 з продукту $UO_2(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ без одночасного розкладу нітрату дуже критичні. Чинники, які диктують силу деяких продуктів приєднання N_2O_4 і слабкість інших не зовсім ясні. Проте, для сполук урану відмінності в стійкості продуктів приєднання N_2O_5 і N_2O_4 можуть бути віднесені до переваги з препаративної точки зору. Продукти приєднання N_2O_5 мають багато рис спільних з їх тетраоксидними дублікатами. Продукти приєднання можуть бути біля будь-якого оксиду слабкими або сильними, стехіометричними або нестехіометричними, а тип отриманого продукту приєднання залежить від металу або спочатку вибраної сполуки. У системах, що містять обидва оксиди, продукт приєднання, що виділився, мабуть, залежить від того, який компонент оксиду нітрогену знаходиться в надлишку, а також були визначені змішані продукти приєднання, наприклад $Fe(NO_3)_3 \cdot 0,5N_2O_5 \cdot 0,5N_2O_4$.

Оскільки N_2O_5 є сильним окислювачем, можна передбачити, що він реагуватиме з неметалами, утворюючи оксид неметала і оксиди нітрогену з нижчим ступенем окислення. При таких реакціях також могли б утворюватися ковалентні нітрати в перехідній формі.

Вуглець не взаємодіє з твердим N_2O_5 , але яскраво горить в його парах. Графіт поглинає N_2O_5 , утворюючи тонкі включення сполук із спільною формулою $C_n \cdot N_2O_5$, де $n = 2, 3$ і 4 .

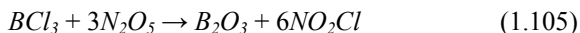
Фосфор плавиться в "рідкому N_2O_5 " з виділенням газу і вмиє згорає при легкому нагріванні, миш'як бурхливо окислюється, тоді як стибій пасивний. Пентаоксид динітрогену каталізує розклад озону, а при контакті з сіркою відбувається бурхлива реакція, в результаті якої виділяються бурі пари і утворюється білий продукт сублимації приблизного складу $SO_3 \cdot N_2O_3$ або $(NO^+)_2SO_4^{2-}$. Телур пасивний. У холодному вигляді і за відсутності катализаторів водень, хлор і бром інертні по відношенню до N_2O_5 , тоді як йод швидко перетворюється на I_2O_5 [134]. У розчині чотирихлористого вуглецю остання реакція практично закінчується через декілька хвилин, якщо її проводити при температурі $0^\circ C$, а I_2O_5 осідає. При вищих температурах відбувається деяке виділення кисню.

Можна передбачити, що реакція фтору з N_2O_5 пербігає за рівнянням:



оскільки утворюється нітрит фтору при взаємодії F_2 з безводною HNO_3 або KNO_3 . Таким чином, реакційна здатність N_2O_5 відносно неметалів безсумнівно залежатиме від чистоти і фізичного стану реагуючих речовин, а також фізичних умов.

Реакція BCl_3 і N_2O_5 перебігає за рівнянням:



Реакція трифтористого бору і N_2O_5 перебігає з утворенням тетрафторборату нітронію і триоксиду дибору, а як проміжний продукт з'являвся тетрафторборат нітрозонію. Реакція проводилася в розчині CCl_4 , а білий твердий продукт, чутливий до вологи, виражався у вигляді формули $NO_2^+[F_3BO\ NO_2]^-$.

В той же час, використовуючи як реакційне середовище діоксид сірки і нітрометан, визначили за допомогою вібраційної спектроскопії і порошкової рентгенографії, що переважаючим продуктом реакції є тетрафторборат нітронію – $NO_2^+BF_4^-$. Зовнішній вигляд вказував на сполуку $NO^+BF_4^-$, яка могла утворюватися унаслідок розкладу N_2O_5 до N_2O_4 . При цьому малося на увазі отримання B_2O_3 , хоча він прямо виявлений не був. Фізичні властивості виділеного продукту – наслідок присутності вологи. Реакція вивчалася кількісно за відсутності розчинників. Реагуючі речовини знаходилися в контакті при $-10^\circ C$ протягом 1 години, а інфрачервоний спектр твердого продукту відповідав суміші $NO_2^+BF_4^-$ і B_2O_3 , що містить невелику кількість $NO^+BF_4^-$. Взаємодія N_2O_5 і BF_3 може перебігати за рівнянням:

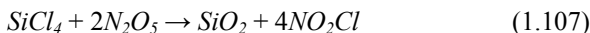


Ця реакція перебігає ідентично як в розчинниках, так при їх відсутності. При цьому не було отримано доказів отримання груп $[FBO\cdot NO_2]$, проте, на одній з елементарних стадій механізму реакції можлива поява проміжного продукту такого типу.

$NO_2^+BF_4^-$ був отриманий з N_2O_5 , HF і BF_3 з 89%-им виходом; 0,5 моль N_2O_5 і 1,0 моль безводного HF були розчинені в 200 г нітрометану при температурі $-5^\circ C$. Потім цей розчин насичували BF_3 при температурі нижче $0^\circ C$. Білий осад фільтрували, промивали нітрометаном і фреоном і сушили у вакуумі при $100^\circ C$. Сіль нітронію містила близько 5% $NO^+BF_4^-$ у вигляді домішки.

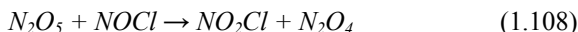
Сірковуглець піддається повільному окисленню N_2O_5 в діоксид сірки і діоксид вуглецю. PF_5 і SbF_5 з N_2O_5 дають сполуки $NO_2^+PF_6^-$ і $NO_2^+SbF_6^-$ з виходом 87 і 92% відповідно.

Реакційна здатність чотирихлористого кремнію ідентична реакційній здатності трихлористого бору з виходом діоксиду кремнію і хлористого нітрилу:



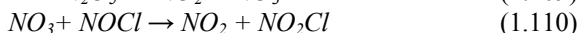
Реакція комплексу Cs_2GeCl_6 з "рідким N_2O_5 " дала суміш діоксиду германію з нітратом цезію, а реакція $GeCl_4$ з цим же реагентом – продукт, що не містить нітрат. Ці реакції показують, що германій не утворює солі окси-кислот.

При взаємодії N_2O_5 з хлористим нітрозилем утворюється хлористий нітрин і N_2O_4 :



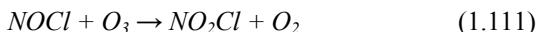
Дослідним шляхом встановлено, що ця реакція першого порядку по відношенню до N_2O_5 і нульового порядку по відношенню до $NOCl$.

Основними елементарними стадіями механізму реакції є:

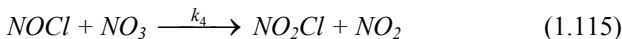
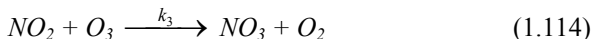
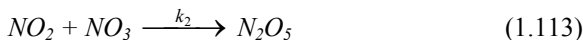
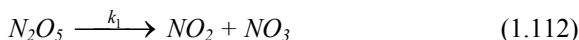


Така ж стехіометрія знайдена при проведенні реакції в розчині $C_2F_3Cl_3$.

Слід зазначити те, що хоча повністю очищений хлористий нітрозил і озон не реагують, після додавання невеликої кількості N_2O_5 реакція перебігає відповідно стехіометрії:



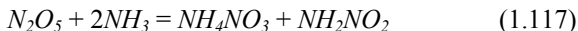
Пропонований механізм такий:



Рівняння швидкості реакції має вигляд:

$$-\frac{d[NOCl]}{d\tau} = \left(\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_4}{k_2} \right)^{0,5} \cdot [NOCl]^{0,5} \cdot [O_3]^{0,5} \cdot [N_2O_5]^{0,5} \quad (1.116)$$

Реакція N_2O_5 з рідким аміаком при $-196^\circ C$ перебігає з утворенням нітроаміду і нітрату амонію [136 137]. Вихід NH_2NO_2 складає близько $25\div 30\%$:



Встановлено, що при взаємодії PCl_5 , $POCl_3$ і PBr_3 з N_2O_5 нітрато-комплекси фосфору не утворюються. Добре відомі органометалічні сполуки стибію і вісмуту із спільною формулою $R_3M(NO_3)_2$, що містять ковалентні групи нітратів.

При взаємодії 2 грам-молей N_2O_5 з однією грам-молекулою дибромистої сполуки фосфору в CCl_4 утворюється тільки оксид фосфіну. Дія великого надлишку N_2O_5 на цю сполуку за відсутності розчинника і температури $0^\circ C$ або $-15^\circ C$ веде до нітрації фенільних груп без заміщення атомів бромів. Таким чином виходить нітратна кислота і оксид нітрофенілфосфіну, а проміжними сполуками є продукти приєднання. Вивчені також реакції фосфонітрилів: $(PNCl_2)_3$, $(PNCl_2)_4$ і $(PNBr_2)_3$ з N_2O_5 за різних умов як можливі альтернативні способи отримання сполук, що містять стійкі зв'язки фосфор-нітрат. Проте, реакція з $(PNCl_2)_3$ в рідкому N_2O_4 , як розчиннику, який нереакційно здатний відносно фосфоро-нітрилів, веде до утворення хлористих фосфорилів закису нітрогену і хлористого нітрилу. Ця реакція є заміщенням S_N^2 іонами нітрату з подальшим перегрупуванням групи NO_2 в азотному кільці з подальшим витісненням нітрогену в кільці киснем і видаленням закису нітрогену. За певних умов $(PNCl_2)_3$ реагує з трьома молями N_2O_5 з утворенням сполук $(PO_2Cl)_3$. Проте, було показано, що відбувалася реорганізація, а передбачуване збереження структури кільця не могло бути підтверджене. Ця реакція дуже складна. В деяких випадках N_2O_4 також реагує з цим продуктом. При цьому перебігають побічні реакції, наприклад, міжмолекулярне ударяння NO_2Cl або N_2O_5 , якщо утворюються місткові полімерні сполуки.

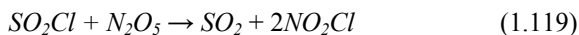
Більш реактивні $(PNCl_2)_4$ і $(PNBr_2)_3$ нелегко реагують з N_2O_5 , але ні в одній з цих реакцій не було отримано доказів утворення груп нітратів.

Пятихлористий стибій при взаємодії з N_2O_5 утворює сполуку $SbO(NO_3)_3$. Інфрачервона спектроскопія і рентгенівська порошкова фотографія показали, що реакції пентафторидів миш'яку, стибію і фосфору з N_2O_5 дають змішані продукти. Реакція:



пояснює утворення груп, що спостерігалися, за винятком того, що у випадку з стибієм утворюється також сполука $NO_2^+Sb_2F_{11}^-$. У отриманих продуктах цих реакцій не спостерігалось утворення нітрато-груп.

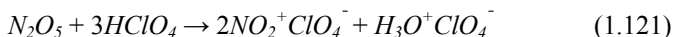
Реакції триоксиду сірки фтор- і хлорсульфонової кислоти з N_2O_5 дають солі нітронію: $(NO_2^+)_2S_2O_7^{2-}$, $(NO_2^+)_2S_3O_{10}^{2-}$, $NO_2^+SO_3F^-$ і $NO_2^+SO_3Cl^-$. При взаємодії SO_3 з N_2O_5 в рідкому SO_2 як розчиннику, утворюється продукт приєднання $N_2O_5 \cdot 4SO_3$ (імовірно $(NO_2^+)_2S_4O_{13}^{2-}$). Обробку чистої рідкої SO_3 газоподібним N_2O_5 в сухому азоті при температурі навколишнього середовища можна використовувати для приготування великих кількостей продуктів приєднання $N_2O_5 \cdot nSO_3$ ($n = 2, 3, 4$). Інертність хлористого сульфурилу і SO_2 доцільно використовувати як розчинники для N_2O_5 . Хлористий тіоніл реагує з N_2O_5 навіть при $-78^\circ C$:



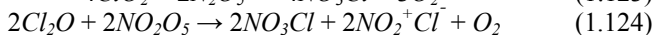
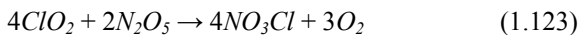
Для рідкого хлористого водню на N_2O_5 дає кількісний вихід нітрилу і нітратної кислоти:



В разі хлорної кислоти були встановлені наступні реакції:



Реакції оксидів хлору в рідкій і газовій фазах не відрізняються і перебігають згідно рівнянь:



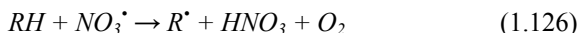
$Br(NO_3)_3$ був приготований з BrF_3 і N_2O_5 в розчині Cl_3F при температурі від $-30^\circ C$ до $-50^\circ C$. Відомості про взаємодію йодистих сполук з N_2O_5 в літературі відсутні.

При вивченні реакцій деяких аліфатичних і ароматичних вуглеводнів, а також амінів з N_2O_5 в чотирихлористому вуглеці було виявлено, що вони перебігають бурхливо, а окремі з вибухом при кімнатній температурі. Початкове руйнування вуглеводнів відбувається під дією радикалу NO_3^\cdot . У присутності надлишку нітрат-іонів, доданих у вигляді тетраетиламоній нітрату для придушення утворення іонів нітронію і для зменшення процесів окислення відбувається цисприєднання N_2O_5 .

Реакції N_2O_5 з циклогексаном, н-гептаном і н-октаном перебігають в CCl_4 швидко навіть при $0^\circ C$, утворюючи головним чином мононітросполуку і складний естер нітрату відповідного спирту:



Окислення н-алканів відбувається в основному в метиленовій групі, що примикає до кінцевої метильної групи. Початкове руйнування вуглеводню здійснюється під дією радикалу NO_3^* , отриманого при гомолітичній дисоціації N_2O_5 :



Такий механізм з радикалом ґрунтувався на дослідженні кінетики реакції N_2O_5 з циклогексаном в розчині CCl_4 при $0^\circ C$ і $20^\circ C$. Циклогексан був вибраний для кількісних вимірів через еквівалентності метиленових груп. Було встановлено, що при бімолекулярних паралельних реакціях циклогексилового радикалу, утвореного при первинній дії NO_3 , з NO_2 виходять основні продукти нітроциклогексан і нітрат циклогексилу, а нітрит циклогексилу є перехідним проміжним продуктом при утворенні нітрату циклогексилу.

Участь насичених вуглеводнів в швидких реакціях при кімнатній температурі і нижче вказують на високу реакційну здатність N_2O_5 по відношенню до органічних молекул. Додавання суміші P_2O_5 і безводної HNO_3 до циклогексану в розчині CCl_4 дає аналогічні результати, отримані з розчинами чистого N_2O_5 в розчині CCl_4 . Також встановлено, що легкість руйнування алканів під дією концентрованої нітратної кислоти безпосередньо пов'язано з вмістом в ній N_2O_5 . Руйнування відбувається у вуглеводневій фазі оскільки передбачається, що в неполярному органічному середовищі, такому як н-октан, існує рівновага $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$. Показано також, що в реакції N_2O_5 з пергідроантраценом переважає руйнування на вторинних атомах вуглецю. За реакційною здатністю N_2O_5 можна легко прослідити по змінах в інфрачервоному спектрі пастоподібного N_2O_5 в алкані. Вивчений зовнішній вигляд продуктів реакції, наприклад, нітроалканів і алкілнітратів, аналогічний зразкам N_2O_5 і ковалентних нітратів металу, таких як $Ti(NO_3)_4$ і $Sn(NO_3)_4$. В кожному випадку реакції приписується отримання радикалів NO_3^* .

Дослідження реакцій між N_2O_5 і олефінами показали, що відповідний динітрат є основним продуктом, а також виходять динітроалкани, нітроспирти і нітронітрати. Проте в більшості випадків не були ясно встановлені ні ідентичність продуктів, ні співвідношення, при якому вони були отримані. Вивчення отримуваних продуктів і механізму їх утворення при взаємодії N_2O_5 з моно-олефінами в інертних розчинниках (дихлористий метилен, хлороформ, нітрометан) при температурах від $0^\circ C$ до $-30^\circ C$ показало, що реакції перебігають легко з виділенням тепла. Прості ацеклічні олефіни дають 1,2-нітронітрати і суміш α - і β -

нітроолефінів. Циклогексан реагує швидше і дає комплексну суміш, в яку входять 1,3 і 1,4-нітронітрати, приписувані нітрації іоном нітронію. У присутності надлишку нітрат-іонів, доданих у вигляді тетраетиламоній нітрату для придушення утворення іонів нітронію і для зменшення процесів окислення, відбувається дисприєднання N_2O_5 . За відсутності приєднаного нітрат-іону відбувається разом із звичайною нітрацією олефінів значна нітрація ароматичних речовин.

З приєднаним нітрат-іоном майже повністю пригнічується нітрація ароматичних речовин і відбувається приєднання чистого олефіну. Якщо утворення нітробензолу приписати нітрації іону нітронію, то виявляється, що приєднаний нітрат-іон ефективно пригнічує іон нітронію і, що нітрація олефіну молекулярним N_2O_5 перебігає значно швидше, ніж нітрація ароматики з тими ж групами. Передбачається, що процес дисприєднання сполуки містить в циклічній перехідній стадії молекулярний N_2O_5 . Цей процес переважає в реакціях цис- або транс-стильбену (у присутності тетраетиламоній нітрату), хоча для транс-ізомеру процес приєднання перебігає повільно.

Пряма взаємодія N_2O_5 з ароматичними сполуками (A_r) перебігає бурхливо і з вибухом. Мононітросполуки з бензолу і бромбензолу можна отримати при використанні розбавлених розчинів N_2O_5 в CCl_4 :



Таке середовище з додаванням P_2O_5 має цінне значення для нітрації органічних сполук в безводних умовах, наприклад, хлористий бензол можна нітрувати без гідролізу. Кінетика нітрації ряду галогенів і карбоксил-заміщених бензолів пентаоксидом динітрогену була вивчена або в розчині CCl_4 або в суміші з нітрометан-чотирихлористий вуглець при співвідношенні 1:9. Дана суміш значно покращує розчинність деяких реагуючих речовин без надмірного збільшення швидкості реакцій. Початкова концентрація N_2O_5 складає приблизно 0,1 M, а реакції проводять при температурах від -25 до +25 °C. Кінетика є складною, але аналіз показує, що існує проста обмежувальна форма кінетики, яка відрізняється, як некаталітична реакція. Вона є реакцією другого порядку:

$$\frac{dc}{d\tau} = k \cdot [ArH] \cdot [N_2O_5] \quad (1.128)$$

Швидкість реакції має нормальний температурний коефіцієнт. Вона збільшується в полярніших розчинниках, але цей ефект незначний. Таке вираження швидкості реакції збіглося б з нітрацією ковалентної

N_2O_5 , іонною парою $[NO_2^+ NO_3^-]$ радикалами $NO_2\cdot$ і $NO_3\cdot$ або іонами вільного нітронію, утворених за рахунок дисоціації іонної пари. Додавання тетраетиламоній нітрату надає прискорюючу дію на цю реакцію. Кожна сполука $Et_4N^+ \cdot NO_3^-$ і $Et_4N^+ \cdot HSO_4^-$ прискорюють майже в тому ж ступені. Додавання HNO_3 до даного середовища при $20^\circ C$ спочатку збільшує швидкість реакції без зміни кінетичної форми. При підвищенні кількості HNO_3 реакція стає автокаталітичною. Первинне збільшення швидкості набагато помітніше при знижених температурах, тому концентрація HNO_3 , необхідна для виникнення автокаталізу має бути значно нижче. Таку поведінку можна зрозуміти, якщо рівняння швидкості матиме додатковий член. При цьому зміна k_2' залежно від температури має бути набагато нижче, ніж зміна k_2 .

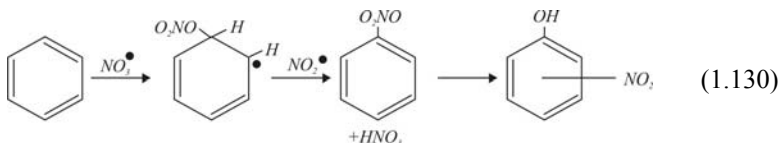
$$\frac{dc}{d\tau} = k_2 \cdot [ArH] \cdot [N_2O_5] + k_2' \cdot [ArH] \cdot [N_2O_5] \cdot [HNO_3] \quad (1.129)$$

Щоб встановити залежність впливу температури на ступінь каталізу нітратною кислотою, необхідно виходити з двох членів. Величина експоненти рівна ~ 3 . Це означає, що швидкість каталітичної реакції швидко збільшується залежно від початкової концентрації HNO_3 . Оскільки в процесі нітрації пентаоксидом динітрогену в CCl_4 утворюється HNO_3 , то очікується автокаталіз, а ступінь автокаталізу залежатиме від початкової концентрації HNO_3 .

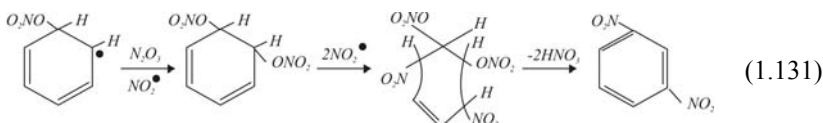
Обидва члени рівняння швидкості розумілися, як результат руйнування під впливом молекули N_2O_5 і іонної пари $[NO_2^+ NO_3^-]$. Передбачається, що іонна пара вимагає сольватації молекулами HNO_3 і тому другий механізм пов'язаний з другим членом. У міру збільшення вмісту HNO_3 в середовищі другий механізм постійно перетворюватиметься в перший, в якому впливаючою групою є якийсь вільний іон нітронію. Цей вивід підтверджується тим, що відношення, при якому утворюються ізомерні хлорнітробензоли під дією N_2O_5 , в основному таке ж, як і відношення, при якому вони утворюються при нітрації хлорбензолу нітратною кислотою.

Реакція бензолу (200 г) з N_2O_5 (5 г) в CCl_4 (50 г) в CCl_4 (50 мл) при $70^\circ C$ протягом 40 хвилин дає 0,9 г змішаних нітрофенолів (головним чином 2,4-динітро-), 1,25 г нітробензолу і 1,21 г змішаних динітробензолів (головним чином мета- і пара-). При температурах $0 \div 20^\circ C$ було утворено більше нітробензолу і менше динітробензолів. Подібна реакція з хлорбензолом дає нітрохлорфеноли, включаючи тринітро-мета-хлорфенол.

В даному випадку має місце механізм з радикалами, що виявляється при переважанні таких продуктів як нітрофеноли і полінітропохідні, не дивлячись на присутність великого надлишку A,H . Першою стадією при нітрації ароматичних сполук N_2O_5 в неполярному середовищі є приєднання NO_3 . При цьому гомолітична дисоціація N_2O_5 перебігає сприятливо при підвищених температурах. Наступними стадіями є дегідрогенізація продуктів приєднання під дією NO_2 з утворенням акрилнітрату, а потім нітрофенолів, як основних продуктів реакції:

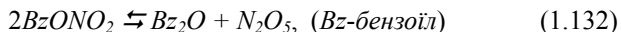


Механізм утворення пара-динітробензолу можна представити наступним чином:



При взаємодії N_2O_5 з фенантrenom в циклогексані або хлороформі при температурі $0 \div 5^\circ\text{C}$ утворюється суміш 3-, 4- і 9-нітрофенантренів і 3-нітрофенантрохінону. Безсумнівно, що за вищезгаданих умов відбувалося швидке руйнування розчинника циклогексану під дією N_2O_5 .

Нітрація розчинами нітратного бензоїлу в CCl_4 йде повільніше, ніж N_2O_5 за аналогічних умов, але перша реакція може бути сильно пригнічена шляхом додавання невеликих кількостей бензойного ангідриду. Обидва факти можна пояснити, якщо допустити рівноважне утворення N_2O_5 :

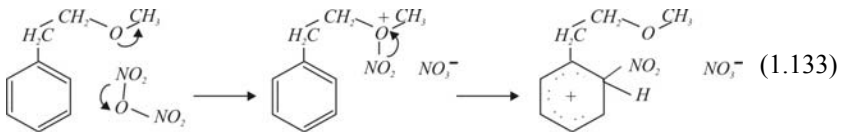


що є джерелом нітруючих властивостей нітратного бензоїлу. Нітрація під дією нітратних ацилів відбувається головним чином через іон нітро-нію, який утворюється шляхом гетеролізу N_2O_5 в полярному середовищі. Доказ такого механізму витікає частково з кінетики і частково з розгляду відношень орто:пара, які для субстратів, таких як толуол, дійсно ідентичні для нітрації нітратним бензоїлом в ацетонітрилі, N_2O_5 в ацетонітрилі і HNO_3 , HNO_3 в оцтовому ангідриді (таблиця. 1.47).

Розподіл ізомерів при нітрації деяких ароматичних сполук

Субстрат	Розподіл ізомеру, %		Нітруюче середовище	Температура, °C
	орто	пара		
Толуол	57	40	HNO_3	30
	56	41	HNO_3 в Ac_2O	25
	59	37	$BzONO_2$ в $MeCN$	0
	60	37	N_2O_5 в $MeCN$	0
Метил-фенетиловий естер	32	59	$HNO_3-H_2SO_4$	25
	40	53	HNO_3	25
	64	32	HNO_3 в Ac_2O	0
	62	34	HNO_3 в Ac_2O	25
	66	30	$AcONO_2$ в $MeCN$	0
	66	31	$BzONO_2$ в $MeCN$	0
Анізол	31	67	$HNO_3-H_2SO_4$	45
	40	58	HNO_3	45
	71	28	HNO_3 в Ac_2O	10
	75	25	$BzONO_2$ в $MeCN$	0
Ацетаніліт	19	79	$HNO_3-H_2SO_4$	20
	24	77	HNO_3 (90%)	-20
	68	30	HNO_3 в Ac_2O	20

Встановлено, що нітрація метилфенетилового естеру ($PhCH_2CH_2OCH_3$) в середовищі, яке може діяти як джерело N_2O_5 , дає високі співвідношення орто:пара щодо величин, отриманих з нітратною кислотою або сумішами $HNO_3-H_2SO_4$. Доведено, що підвищену орто-реакційну здатність (орто-ефект) можна віднести до двох видів реакцій N_2O_5 . По-перше, гетероліз до іону NO_2^+ здійснює нітрацію при орто-, пара- і мета-положеннях в тих же самих пропорціях, що і нітратна кислота. Другий вид за допомогою молекулярного N_2O_5 приводить до специфічного орто-заміщення. Це походить з первинної дії на атом кисню або етеру під дією ковалентного N_2O_5 , створюючого іон оксонію, який перерозподіляється через шестичленний стан циклічного переходу в звичайну проміжну орто-нітрацію.



Нітрація в середовищі, що містить або створюючого N_2O_5 також дає незвично високі співвідношення орто:пара в анізолі і ацетанліді. Це могло бути також обумовлено первинною дією N_2O_5 на гетероатом, приєднаний до ароматичного кільця з подальшим міжмолекулярним перерозподілом, оскільки нітрація аніліну в оцтовому ангідриді дає розподіл ізомеру, аналогічний розподілу, який було отримано при перестановці нітроаміного фенілу, але що відрізняється від перестановки, отриманої при нітрації, отриманій в іншому середовищі. Була визначена швидкість конверсії 2,4-динітробензильного спирту в його етерному нітраті під дією HNO_3 і в деяких сумішах оцтовий ангідрид–оцтова кислота.

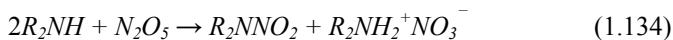
Орто-нітрація перебігала до завершення і ніякого ацетилювання спирту не спостерігалось. Ця реакція є реакцією другого порядку по відношенню до HNO_3 , а це ще раз підтверджує, що N_2O_5 , що частково утворився в невеликій кількості, є активним нітруючим реагентом.

При використанні як розчинника сульфонового тетраметилу (сульфолану) для нітрації ароматичних речовин галоїдними сполуками нітрилу, N_2O_4 , N_2O_5 і стійкими солями нітронію, зокрема, тетрафторборату нітронію було виявлено, що N_2O_5 є дуже ефективним нітруючим реагентом в цьому розчиннику у присутності каталізаторів кислоти Льюїса (Bf_3 , $TiCl_4$ і Pf_5). Розчин N_2O_5 і каталізатор кислоти Льюїса (у еквімолекулярних кількостях) подають в перемішаний і охолоджений розчин ароматичної сполуки в сульфолані. До кінця такого додавання реакція практично завершується, після чого суміш доводять до кімнатної температури, а потім перемішують протягом 15 хвилин.

Алкілбензоли (бензол, толуол, ксилол, етилбензол, пропілбензол, бутілбензол, мезитилен) нітрують з виходом порядку 87÷95%. При використанні надлишку алкілбензолу кількість динітропродуктів незначна. Галогенбензоли (фтор, хлор, бром, дигалобензоли, бензотрифториди) нітруються з виходом 78÷89%. Якщо вести нітрацію пентаоксидом діоксиду в рідкому безводному розчиннику HF з використанням таких каталізаторів, як BF_3 , SbF_5 , PF_5 , As , SiF_4 , NbF_5 , TaF_5 , WF_6 і так далі, то відбувається кількісне утворення відповідної солі нітронію. Оскільки HF діє так само як хороший іонізуючий розчинник, то отримують дуже активне середовище для нітрації. Нітробензол і бензотрифторид нітруються з виходом понад 90% при температурах від -20 до 0°C.

На жаль, HF є досить поганим розчинником для ароматичних речовин (розчинність нижче 2%) і, отже, реакції слід здійснювати при інтенсивному перемішуванні гетерогенних реакційних сумішей.

Вторинні аліфатичні аміни реагують з N_2O_5 , даючи хороший вихід нітроамінів:



Ці реакції перебігають при додаванні N_2O_5 в розчині CCl_4 до надлишку аміну в тому ж розчиннику при $\sim 25^\circ C$. Нітрація первинних амінів минає декілька іншим шляхом. *N*-октиламін дає вихід нітратному октилу як основному виділеному продукту з утворенням слідів нітроаміну. Також не утворюється значних кількостей нітроаміну з циклогексиламіну або гексиламіну. Встановлено, що N_2O_5 розкладає первинні нітроаміни, каталізованих кислот, але експериментальні дані були недостатні, щоб уточнити, чи є нітроамін початковим продуктом реакції N_2O_5 – первинний амін. Нерозчинні комплекси, утворені з третинного аміну і N_2O_5 , імовірно є сіллю нітрату нітронію і були б хорошими реагентами для нітрації.



Проте, було встановлено, що комплекси, отримані з піридину, 2-хлорпіридину або триетиламіну і N_2O_5 , не нітрували вторинних амінів. N_2O_5 перетворює ряд амідів і імідів на їх *N*-нітропохідні [138]. Початкові речовини обробляються якийсь час N_2O_5 в інертних розчинниках при температурі нижче $0^\circ C$. Отримані результати досліджень представлені в таблиці 1.48.

N-нітросукцинімід і *N*-нітрофталімід були отримані раніше за допомогою безводної HNO_3 в оцтовому ангідриді.

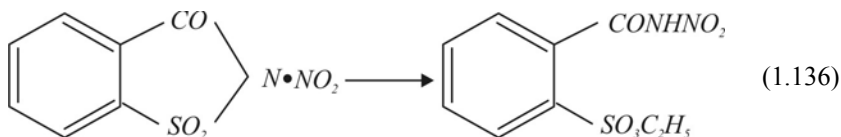
Фталімід і сульфамід о-бензойної кислоти в CCl_4 реагують з N_2O_5 незначно. Навіть у нітрометані, в якому умови розчинності сприятливіші, виходи *N*-нітросполук і при тривалішій взаємодії залишаються невисокими.

Таблиця 1.48

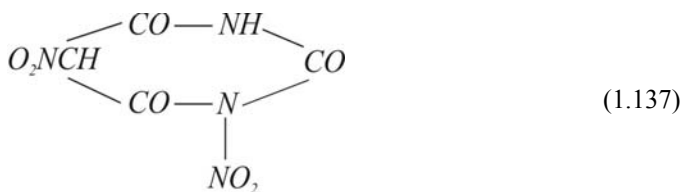
Отримання *N*-нітропохідних за допомогою N_2O_5

Вихідна сировина	<i>N</i> -нітропохідне	Температура плавлення, $^\circ C$	Вихід, %
Сукцинімід	<i>N</i> -нітросукцинімід	92–93	62,5
Глутарімід	<i>N</i> -нітроглутарімід	98–99	88,0
Фталімід	<i>N</i> -нітрофталімід	214 (розклад)	10,0
Сульфамід орто-бензойної кислоти	<i>N</i> -сульфамід нітробензойної кислоти	170 (розклад)	14,7
Барбітурова кислота	1,5-динітробарбітурова кислота	120 (розклад)	76,5
Піперидон-2	<i>N</i> -нітропіперидон-2	–	80,0
Е-капролактан	<i>N</i> -нітрокапролактан	–	80,0

N-сульфід нитробензойної кислоти при короткочасному підігріванні в спирті перетворювався на продукт приєднання етанолу, якому відповідає структура нітроаміду бензойної кислоти – *o*-естеру сульфокислоти:



Оскільки приєднання перебігає значно легше, ніж в *N*-нітрофталіміді, тоді розщеплення повинне відбуватися відповідно на зв'язку *S*–*N*. Абсорбція *C*=*O* при 1695 *см* для етеру арилкарбонної кислоти (1717÷1730 *см*) розташовується дуже глибоко і повинна підходити перш за все до амідної групи з електрофільною групою *NO*₂ (1650 *см*) жовтого кольору. Сильно кисла 1,5-динітробарбітурова кислота кристалізується з 1 молекул діоксану.



Оскільки вона дуже легко займається, точні дані аналізу отримати неможливо. Вона утворює, як 5-нітробарбітурову кислоту (дилітурова кислота), надзвичайно чутливу до вологи 5-бромсполуку.

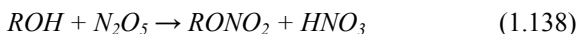
Тринітробарбітурова кислота не була отримана.

Малянисті продукти нітрації δ -валяролактаму і δ -капролактаму неможливо отримати в чистому виді через їх нестійкість. Водний розчин лугу легко переводить їх в δ -нітроаміновалеріанову кислоту, а також в δ -нітроамінокапронову кислоту, які є стійкими двоосновними кислотами:



Їх структура виявлялася в результаті розкладу в кислому середовищі середовищі, при якому у випадку з нітроамінокапроною кислотою зазвичай виходить полі-ε-капролактон, який характеризується як ε-гідрозид гідрокапронової кислоти.

N_2O_5 є надзвичайно швидким, ефективним і безпечним нітруючим реагентом для крохмалів в розчині хлороформу [139]. Реакція перебігає за рівнянням:



HNO_3 , що утворюється, необхідно виводити з системи. Видалення HNO_3 за допомогою P_2O_5 значно покращує процес нітрації крохмалю, але виникають інші труднощі. Ця проблема була вирішена просто і вдало шляхом використання водневого зв'язку, до якого чутлива HNO_3 . Самим електронегативним атомом є фтор, який утворює найсильніші водневі зв'язки. Нерозчинна в пентаоксидному розчиннику фториста сіль діятиме як протонний акцептор, тобто як "основа", і, отже, ефективно адсорбуватиме HNO_3 . Експериментально встановлено, що фтористий натрій надзвичайно ефективний адсорбент HNO_3 і його вплив на концентрацію оксидів нітрогену не значний. Дослідження цілого ряду фтористих солей показало, що жодна сіль, окрім дефіцитного фтористого рубідію, не досягала ефективності фтористого натрію як адсорбенту HNO_3 . Очевидно, що співвідношення радіусів іонів і тип кристалу впливають на приєднання протону.

Реакція бензолу з N_2O_5 в чотирихлористому вуглєці при температурі 70°C дає нітробензол і змішані динітробензоли. Подібна реакція з хлорбензолом – нітрохлорфеноли, включаючи тринітро-метаклорфенол. При взаємодії N_2O_5 з фенантроном в циклогексані або хлороформі утворюється при температурі 0÷5°C суміш нітрофенантронів і 3-нітрофенантрахінону.

Підвищена орто-реакційна здатність характеризується двома видами реакції N_2O_5 : гетеролізом до іону NO_2^+ і нітрацією за допомогою молекулярної N_2O_5 . Алкілбензоли нітрують з виходом близько 87÷95%, а галобензоли – 79÷89%.

Вторинні аліфатичні аміни реагують з N_2O_5 , даючи хороший вихід вторинних нітроамінів. Нітрація первинних амінів приводить до утворення нітратних амінів, оскільки N_2O_5 розкладає первинні нітроаміни. N_2O_5 перетворює ряд амідів на їх *N*-нітропохідні. При використанні N_2O_5 в розчині хлороформу і присутності фтористого натрію перебігає надзвичайно швидко, ефективно і безпечно нітрація крохмалів і пектинів.

Таким чином, аналіз фізико-хімічних властивостей N_2O_5 показує, що існує теоретична і практична можливість його отримання і витягання з нітрозного газу концентрованою HNO_3 в промислових умовах. Одним із завдань, що стоять перед даною роботою, буде визначення конкретних умов синтезу N_2O_5 в реакторі і поглинання в колоні абсорбції.

1.6. Фізико-хімічні властивості розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$

У роботах [91÷99, 140÷158] досліджені фізико-хімічні властивості системи $HNO_3-N_2O_4-H_2O$. Вивченню розчинів $HNO_3-N_2O_5$ присвячене дуже мало робіт унаслідок їх малої стійкості і відсутності гострої необхідності практичного застосування в промисловості. При зберіганні розчинів $HNO_3-N_2O_5$ потрібна підтримка можливо низьких температур. Розклад супроводжується виділенням газоподібного кисню. Найповніше вивчили властивості розчинів $HNO_3-N_2O_5$ Берл і Зенгер [159]. У роботі приведені результати досліджень електропровідності розчинів $HNO_3-N_2O_5$, теплоти розчинення N_2O_5 і корозійної активності розчинів до ряду конструкційних матеріалів.

Дані з електропровідності розчинів $HNO_3-N_2O_5$ представлені в таблиці 1.49.

Таблиця 1.49

**Залежність електропровідності розчинів $HNO_3-N_2O_5$
від масового вмісту N_2O_5 при 18°C**

Масовий вміст N_2O_5 , %	2,98	8,23	13,20	19,08	20,27	24,68	29,86	30,70
$\times 10^{-4}$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	673	1100	1400	1483	1491	1470	1333	1326

Електропровідність розчинів $HNO_3-N_2O_5$ із підвищенням концентрації N_2O_5 зростає, досягає максимуму при масовому вмісті N_2O_5 близько 20%, а потім знижується. Вимір електропровідності в сумішах $H_2O-HNO_3-N_2O_5$ при 0, 18, 25 і 40°C проводили автори робіт [160÷162]. Результати добре узгоджуються з даними [159].

Авторами роботи [161] проведені вимірювання густини і в'язкості розчинів, які відображені в таблиці 1.50.

Таблиця 1.50

**Залежності густини ($кг/м^3$) і в'язкості ($сСт$) розчинів $HNO_3-N_2O_5$
від масового вмісту N_2O_5 при 25°C**

Масовий вміст N_2O_5 , %	0,68	10,80	23,50	27,61	30,52
Густина, $кг/м^3$	1510	1550	1620	1640	1650
В'язкість, $сСт$	0,745	1,01	1,71	2,02	2,35

З представлених даних видно, що із підвищенням концентрації N_2O_5 густина і в'язкість розчинів зростають.

Антипенком Г.Л. [163] вивчена залежність густини розчинів $HNO_3-N_2O_5$ від складу і температури, яка представлена в таблиці 1.51.

Таблиця 1.51

Залежність густини ($\kappa\text{г}/\text{м}^3$) розчинів $HNO_3-N_2O_5$ від складу і температури

Температура, °C	Вміст N_2O_5 , % мас.					
	5	10	15	20	25	30
-40	1624	1655	1686	1717	1748	1760
-20	1588	1619	1650	1681	1712	1722
0	1552	1583	1614	1645	1676	1683
20	1516	1547	1578	1609	1640	1645

При підвищенні температури густина розчинів знижується. Отримані автором результати задовільно узгоджуються з даними [159] і [161]. Температура кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_5$, представлена в таблиці 1.52 за даними [119], безперервно знижується із зростанням концентрації N_2O_5 .

Таблиця 1.52

Залежність температури кипіння розчинів від масового вмісту N_2O_5

Масовий вміст N_2O_5 , %	9,35	14,39	19,08	24,33	27,69	30,7
Температура кипіння, °C	65,0	60,5	52,5	45,5	37,5	35,5

Авторами [159] і [163] досліджена залежність температури кристалізації від складу розчинів $HNO_3-N_2O_5$. Із зростанням масової концентрації N_2O_5 температура кристалізації знижується, досягаючи мінімуму при 22÷24%, а потім починає підвищуватися. Евтектична точка відповідає масовому вмісту N_2O_5 , рівному 24,5%, при -76,5°C. Залежність питомої теплоємності від складу має мінімум при масовій концентрації N_2O_5 , рівній 14,39%, якій відповідає значення питомої теплоємності 1,6 $\kappa\text{Дж}/\kappa\text{г}\cdot\text{град}$.

Теплота розчинення розчинів $HNO_3-N_2O_5$ у воді підвищується із зростанням вмісту N_2O_5 [159]. У роботі [163] наводяться дані з теплоємності, теплопровідності і термостабільності розчинів $HNO_3-N_2O_5$.

Теплоємність при 0°C складає 2,09 і 2,25 $\kappa\text{Дж}/\kappa\text{г}\cdot\text{град}$ в розчинах, що містять 11,5 і 24,8% N_2O_5 відповідно. Теплопровідність розчинів при тих же концентраціях N_2O_5 відповідно дорівнює 0,228 і 0,241 $\text{Дж}/\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{град}$. Дані [159] з тиску пари розчинів представлені в таблиці 1.53.

Тиск пари над розчинами $HNO_3-N_2O_5$

Температура, °C	Масовий вміст N_2O_5 , %					
	1,86	13,48	21,67	24,68	27,69	30,7
0	2,04	–	2,47	3,05	4,64	6,67
5	2,89	3,23	3,49	4,57	6,64	9,60
10	3,79	4,24	4,91	6,32	9,46	13,8
15	5,11	5,52	6,90	8,96	13,6	20,9
20	6,82	7,40	9,73	12,8	20,9	32,1
25	8,57	10,0	13,7	18,9	30,1	43,1
30	10,3	13,3	23,8	28,5	56,4	61,9
35	12,7	18,4	35,4	–	–	92,2
40	16,0	26,3	–	–	–	–

Тиск насиченої пари до масової концентрації N_2O_5 20÷25% зростає повільно, а вище за це значення має місце дуже швидке зростання пружності пари над розчинами $HNO_3-N_2O_5$.

Вивченню тиску пари над сумішами N_2O_5 і HNO_3 присвячені роботи Вандоні [164], Ллойда і Уайта [165, 166]. Дані [165] по тиску і складу пари вказують на існування двох азеотропів: перший (з максимумом тиску) близький по складу до безводної нітратної кислоти; другий (з мінімумом тиску) містить 87÷88% N_2O_5 . При підвищенні температури азеотроп з мінімумом тиску пари зміщується у бік безводної нітратної кислоти. Існування мінімуму тиску є наслідком значної іонізації N_2O_5 в розбавлених розчинах.

Автори роботи [167] на основі аналізу можливих пояснень різкої зміни фізичних властивостей N_2O_5 у присутності невеликих кількостей нітратної кислоти висловили припущення про існування в системі $HNO_3-N_2O_5$ – гетероазеотропної рівноваги $Рідина + N_2O_{5\text{мб}} = пара$. Це припущення дозволило узагальнити експериментальний матеріал, наявний в літературі за системою $HNO_3-N_2O_5$, у вигляді діаграми стану для тиску, рівного 101,3 кПа. Мінімум температури плавлення в системі при -73°C і об'ємному вмісті N_2O_5 – 14,3% відповідає спільній кристалізації нітратної кислоти і її ангідриду. Лінія, проведена на діаграмі при 30°C , відображає наявність в системі запропонованої гетероазеотропної рівноваги. Температура сублімації N_2O_5 відповідає 34°C . Деяким обґрунтуванням ходу кривої складу пари в системі можуть служити дані робіт, з яких виходить, що N_2O_5 плавиться при $30\pm 1^\circ\text{C}$, кипить в інтервалі $45\div 50^\circ\text{C}$, а також дані, згідно яким із збільшенням вмісту N_2O_5 в розчині відбувається швидке збагачення пари цією речовиною. Точний склад гетероазеотропу по наявних в літературі даним визначити неможливо,

але зрозуміло, що масовий вміст нітратної кислоти в ньому має бути невеликий, ймовірно, порядку 1÷2%.

Спектри ядерного магнітного резонансу [168] показують, що в розчині $HNO_3-N_2O_5$ молекули N_2O_5 повністю дисоційовані на іони NO_2^+ і NO_3^- , тому в системі одночасно присутні частки NO_2^+ і NO_3^- та HNO_3 , що мають різний хімічний зсув для ядра нітрогену. Але на досвіді спостерігається лише одна лінія, положення якої збігається з середнім від положень трьох вказаних часток при окремих вимірах, що пояснюється наявністю швидкого хімічного обміну між NO_2^+ і NO_3^- та HNO_3 .

Показники спектрів Романовського і інфрачервоного [169] доводять, що N_2O_5 в нітратній кислоті існує у вигляді нітрату нітронію ($NO_2^+NO_3^-$), тоді як для газоподібного стану і неполярних розчинників характерна молекулярна форма.

Джон і Торн [170] досліджували ультрафіолетові спектри абсорбції сумішей нітратної кислоти, води і N_2O_5 в межах концентрацій, в яких системи показували значну хімічну стабільність. Порівняння спектрів абсорбції розчинів нітратної кислоти, що містить невеликі кількості води, із спектрами розчинів нітратної кислоти, що містить невеликі кількості N_2O_5 передбачає, що остання група кривих демонструє зміни, які починаються з масової концентрації HNO_3 , рівної 95%. Зміни спектрів автори пояснюють тим, що між масовими концентраціями нітратної кислоти 80÷95% домінує молекулярний вид, який викликає максимум абсорбції близько 2600 Å. Ця молекула або іон є в концентраціях від 91 до 92%. Від 95 до 96% у спектрі з'являються зміни, які можна віднести за рахунок присутності "вільного N_2O_5 " в розчині, який піддається іонному розпаду.

Дослідження електропровідності системи $H_2O-HNO_3-N_2O_5$ [161] показали, що еквівалентна провідність мінімальна для 96%-ої кислоти, а потім, різко збільшується у міру того, як масова концентрація кислоти наближається до 100% і продовжує рівномірно підвищуватися при додаванні N_2O_5 . Автори передбачають, що N_2O_5 піддається розкладу на іони нітронію (NO_2^+) і нітрату (NO_3^-).

Ультрафіолетові спектри абсорбції системи $H_2O-HNO_3-N_2O_5$ цілком узгоджуються з гіпотезою електропровідності таких розчинів. У такій системі слабка абсорбція іону нітрату може бути прихована інтенсивнішою абсорбцією N_2O_5 , яка може бути викликана іоном NO_2^+ або вільною молекулою N_2O_5 .

Авторами роботи [171] були отримані і інтерпретовані спектри комбінаційного розсіювання (КР) розчинів нітратної кислоти, що містять 7,15; 11,7; 14,2; 19,2; 24,1% мас. N_2O_5 . Спектри КР вказаних розчинів містять всі лінії молекулярної нітратної кислоти і крім того, лінії

1050 і 1400 $см^{-1}$, що належать нітрат- і нітроній-іонам відповідно. Ці ж дві лінії, але менш інтенсивні, присутні в спектрі безводної нітратної кислоти. Відсутність в спектрах *KP* смуг 860, 1244 і 1355 $см^{-1}$, що належать молекулярній формі N_2O_5 [128], вказує на те, що в нітратній кислоті N_2O_5 повністю дисоціює на NO_2^+ і NO_3^- . Це узгоджується з даними з електропровідності розчинів $HNO_3-N_2O_5$ [161, 162].

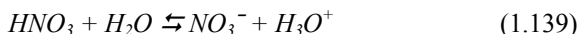
За допомогою калібрувальних графіків зроблена кількісна оцінка вмісту нітрат- і нітроній-іонів в широкому діапазоні концентрацій. Показано, що при концентрації N_2O_5 в розчинах з масовим вмістом більше 15% дисоціація ускладнена розпадом термічно нестабільної молекулярної форми N_2O_5 .

Дослідження властивостей розчинів $H_2O-HNO_3-N_2O_5$ різними методами показує, що N_2O_5 в розчині знаходиться у вигляді нітроній нітрату, який утворюється при розпаді молекулярної форми N_2O_5 за рівнянням (1.96).

Слід відзначити той факт, що в нітратній кислоті масовою концентрацією 95÷100% присутні іони NO_2^+ і NO_3^- , що утворюються в результаті самодисоціації HNO_3 , за рівнянням (1.97).

У роботі [172] автори на основі обчислення парціального тиску води в системі H_2O-HNO_3 вказують, що для сумішей, які містять менше 40% HNO_3 , має місце практично повна дисоціація HNO_3 на іони H_3O^+ і NO_3^- . Отже, в розчинах H_2O-HNO_3 з масовим вмістом нітратної кислоти більше 40% не виключена дисоціація HNO_3 з утворенням іонів NO_2^+ і OH^- , хоча до теперішнього часу вони експериментально не виявлені в цій системі, що містить більше 5% мас. води.

Серед сильних кислот нітратна кислота вважається відносно слабкою і її можна розцінювати залежно від розчинника і реактивів як кислоту або основу [173÷175]. По відношенню до води вона є кислотою:



По відношенню до сірчаної кислоти або її ангідриду [175, 176], це – основа:



По інтенсивності ліній спектру Романовського було визначено, що в безводній нітратній кислоті міститься 0,22 моль NO_2^+ і 0,24 моль NO_3^- при температурі $-15^\circ C$. Виходячи з рівняння (1.97) концентрація молекулярної води при вказаній температурі буде приблизно рівній концентрації іонів нітронію і нітрату, тобто $\sim 0,25$ моль. Оскільки вода не іонізу-

ється при складах, близьких до 100%-ої нітратної кислоти, то безводу HNO_3 можна розглядати як $\sim 0,25$ молярний розчин N_2O_5 і води в нітратній кислоті. Ступінь самодисоціації зменшується у міру збільшення температури [162]. Необхідно відзначити, що нітратна кислота реагує з безводними хлоридами металів, неначе вона є рівноважною сумішшю з вільної кислоти, ангідриду і води.

Вивченню кінетики і механізму розкладу N_2O_5 в газовій фазі і різних розчинниках присвячений цілий ряд робіт [134, 177, 178]. Реакція розпаду, що супроводжується утворенням оксиду нітрогену (IV) і кисню:

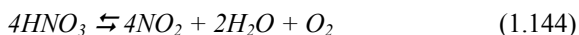


класифікується як гомогенна реакція першого порядку з енергією активації рівною $101,3 \div 106,8$ кДж/моль. Близькість значень констант швидкостей і енергій активації в газовій фазі і деяких розчинниках свідчить про схожість механізму, який був прийнятий без доказів Оггом у вигляді чотирьох елементарних реакцій (1.72)–(1.75).

Температурний коефіцієнт константи швидкості розкладу N_2O_5 , розчиненого в HNO_3 , незвичайно високий і складає $118,5$ кДж/моль, проте розчини HNO_3 – N_2O_5 при $15^\circ C$ відносно стійкі, але при $45^\circ C$ N_2O_5 розкладається досить швидко.

У роботі [179] шляхом виміру приросту тиску по ходу реакції вивчена кінетика рідкофазного розкладу нітратної кислоти, при температурі $54,4 \div 87,8^\circ C$. Автори відзначають, що розклад пари кислоти навіть при опроміненні лампою денного світла перебігає значно повільніше, ніж в рідкій фазі. Добавки води сильно уповільнюють, а добавки N_2O_5 прискорюють розклад. Енергія активації розкладу безводної нітратної кислоти рівна 134 кДж/моль, а при масовому вмісті води 3% складає 155 кДж/моль. Інгібуючу і прискорюючу дію добавок розглянуто відповідно до механізму розкладу нітратної кислоти, що включає як лімітуючу стадію мономолекулярний розпад N_2O_5 при урахуванні можливих рівноваг дисоціації.

Вивченню кінетики розкладу нітратної кислоти в рідкій фазі присвячена робота [180]. Автори при атмосферному тиску і температурі $65 \div 70^\circ C$ визначали кількість кисню, що утворюється за реакцією:

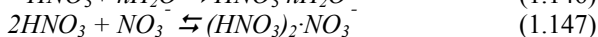
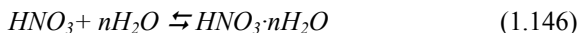


Запропонований механізм розкладу нітратної кислоти, що включає дисоціацію HNO_3 :

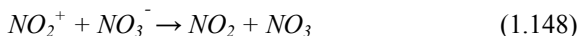


і молекулярний розпад N_2O_5 , що перебігає за рівняннями (1.142) і (1.143) з утворенням кінцевих продуктів. Оскільки N_2O_5 в нітратній кислоті майже повністю іонізований, автори вважають, що запропонований механізм справедливий, якщо в системі міститься молекулярного N_2O_5 не менше 3,2% при 65°C або 5,4% при 70°C.

У термостатованих ампулах за допомогою мікрокалориметру вивчена кінетика термічного розкладу водних розчинів нітратної кислоти об'ємної концентрації 61,71÷98,44% при 60,8÷128,5°C [181] і 15,92÷56,62% в інтервалі 140÷200,2°C [182]. Розчини з об'ємною концентрацією 72% HNO_3 і вище розпадаються без прискорення, падіння швидкості з глибиною реакції декілько повільніше, ніж це повинно відповідати другому порядку. Механізм розкладу нітратної кислоти підтверджений і кількісно обґрунтований на основі дослідження впливу на швидкість реакції концентрації води, величини m/V і температури, виходячи з сукупності рівноваги реакцій (1.96)÷(1.98), а також:



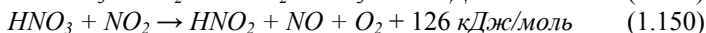
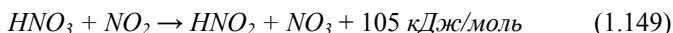
Найбільш вірогідний для розкладу таких розчинів HNO_3 механізм, що включає рівноважні стадії (1.96) і (1.97) з подальшим, або мономолекулярним гомолітичним розривом зв'язку $N-O$ в N_2O_5 за реакцією (1.72), або перенесенням електрону:



Експериментальну енергію активації розкладу розчинів нітратної кислоти автори представляють як суму енергії активації розпаду N_2O_5 в HNO_3 , узятую рівною для розпаду N_2O_5 в газовій фазі, теплот реакцій (1.96) і (1.97), рівних сумарно 20,9 кДж/моль [183] і теплот випаровування кислоти і води з розчину і індивідуальних компонентів. Аналіз складових теплот показує, що енергія активації розкладу розчинів HNO_3 з пониженням їх концентрації росте і в області об'ємного вмісту 100÷72% повинна змінюватися в межах 113÷121 кДж/моль.

У системах з об'ємним вмістом нітратної кислоти менше 72% спостерігається перехід до самоприскорення по ходу реакції і формально описується рівнянням першого порядку з автокаталізом. Аналіз впливу вищезгаданих параметрів (вміст води, температура, m/V) показує, що на початковій стадії реакції зберігається механізм розкладу нітратної кислоти через рівноважне утворення N_2O_5 і його розпад. Реакціями, що приво-

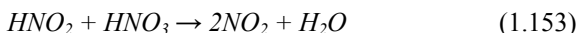
дять до прискорення розкладу, є взаємодія нітратної кислоти з діоксидом нітрогену:



Оксиди нітрогену перетворюються на кінцеві продукти за реакціями:



Нітритна кислота, що утворилася, в розчинах з високою кислотністю нестійка і розпадається:



Автори висловлюють припущення, що молекулярний розпад N_2O_5 не є єдино можливим механізмом розкладу нітратної кислоти. При дуже високих температурах може реалізуватися молекулярний розклад HNO_3 . Розрахункова енергія активації в області об'ємних концентрацій нітратної кислоти $53,4 \div 16,0\%$ повинна змінюватися в межах $130 \div 168$ кДж/моль. Експериментальні енергії активації для розчинів з об'ємною концентрацією більше 35% збігаються з розрахунковими, а в області об'ємних концентрацій менше 35% експериментальні величини незначно перевищують. Різниця пов'язана із зменшенням концентрації молекул N_2O_5 за рахунок додаткової іонізації, яка падає із зростанням температури.

Уайатт [184] показав, що за наявності реакції в паровій фазі можуть застосовуватися рівняння Дюгема-Маргулеса з поправочними членами, що враховують рівноваги реакцій. Виведені рівняння для визначення поправочних членів при визначенні рівноважних концентрацій рідини і пари статичними і динамічними методами для випадків, коли в паровій фазі відбуваються реакції приєднання, димеризації або дисоціації. Умови рівноваги в системі H_2O-HNO_3 розглянуті з урахуванням можливого вмісту надлишку N_2O_5 в парі над безводною нітратною кислотою і реакції в паровій фазі, що перебігає згідно рівнянню (1.139). Частка нітратної кислоти, що дисоціювала по цьому рівнянню, обчислена за тиском пари безводної HNO_3 і загальному тиску, вимірному статичним методом, а також за рівнянням рівноваги реакції. Відмічається, що хороше погодження між величинами, знайденими двома методами, підтверджує правильність припущення про наявність вказаної вище реакції в паровій фазі.

Аналізуючи фізико-хімічні властивості розчинів $H_2O-HNO_3-N_2O_5$, слід зазначити, що N_2O_5 обмежено розчиняється в нітратній кислоті. На відміну від розчинності N_2O_4 , де рівноважною фазою є рідина, в даному випадку в рівновазі знаходиться тверде тіло. Межа розчинності N_2O_5 в HNO_3 знаходиться в області масової концентрації 30% при температурі 25°C. Розглядаючи температуру кристалізації розчинів $HNO_3-N_2O_5$ особливо увагу слід звернути на те, що при масовому вмісті N_2O_5 вище 23% має місце різке зростання температури кристалізації. Цю обставину слід враховувати при розробці технології і використанні таких сумішей.

По мірі наближення до насичення властивості розчину $HNO_3-N_2O_5$ наближаються до властивостей N_2O_5 . Це особливо виразно видно по температурі кипіння, пружності пари і густини цих розчинів.

Багато властивостей системи $HNO_3-N_2O_5$ вказують на наявність слабких хімічних взаємодій з утворенням сполук $N_2O_5 \cdot 12HNO_3$, $N_2O_5 \cdot 6HNO_3$ і $N_2O_5 \cdot 4HNO_3$. Причому, якщо перша сполука мало чим відрізняється від безводної нітратної кислоти, то остання поводить себе майже як чистий N_2O_5 . На кривих теплоємності і електропровідності чітко можна виділити три ділянки, границі яких відповідають цим сполукам. Евтектична точка на кривій замерзання відповідає сполуці $N_2O_5 \cdot 6HNO_3$. На кривих пружності розчинів явно помітний різкий перехід від сполуки $N_2O_5 \cdot 6HNO_3$, пружність якої порівняно невисока, до сполуки $N_2O_5 \cdot 4HNO_3$, пружність пари якої близька до пружності над чистим N_2O_5 . Особливо виразно виявляється утворення двох останніх сполук на теплоті розчинення розчинів $HNO_3-N_2O_5$ у воді. Електропровідність розчинів при переході від сполуки $N_2O_5 \cdot 6HNO_3$ до сполуки $N_2O_5 \cdot 4HNO_3$ падає, що свідчить про посилення ковалентних зв'язків, які в значній мірі властиві і самому N_2O_5 .

1.7. Фізико-хімічні властивості озону

Озон – проста речовина, яка є алотропічною модифікацією кисню. На відміну від двоатомної молекули кисню молекула озону триатомна. За звичайних умов озон – різко пахнучий вибуховий газ синього кольору, що володіє сильною окислюючою дією.

Газоподібний кисень існує в стійкому стані лише в молекулярній формі. Молекула озону отримується в результаті особливого поєднання трьох атомів кисню.

За найбільш вірогідну вважається будова молекули озону у вигляді рівнобедреного трикутника з двома однакової довжини зв'язками $O-O$, рівними $1,278 \pm 0,003 \text{ \AA}$, і кутом між ними $116^\circ 49' \pm 30'$. Моменти інерції

(e/cm^2) складають: $I_A = 7,8749 \cdot 10^{-40}$; $I_B = 62,844 \cdot 10^{-40}$; $I_C = 70,888 \cdot 10^{-40}$; дипольний момент дорівнює $0,53 \pm 0,02$ Д. За аналогією з триатомною сіркою і сульфуристим ангідридом можна було б прийняти:



З рівняння (1.154) видно, що один з атомів кисню займає особливе місце в молекулі. Дійсно, в більшості випадків молекула озону вступає в реакцію лише з одним з цих атомів. Проте наявність чотиривалентного атому в молекулі є сумнівним. Якщо прийняти, що молекули кисню під дією хімічних реакцій або електричних розрядів розділяються за схемою:



Або зчеплення між ними щонайменше ослабне, тобто:



атоми або комплексні сполуки, що утворилися, легко приєднуються до цілих молекул завдяки їх великій молекулярній спорідненості. Реакції (1.155) і (1.156) слід розглядати як первинні, а вторинними реакціями будуть:



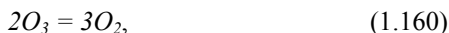
Реакції (1.157) і (1.158) є оборотними і внаслідок цього приводять до стану рівноваги, залежного від різних фізичних і хімічних чинників. У такому разі було б необхідно привласнити озону циклічну структуру.

Дослідження, засновані на вивченні спектрів поглинання в умовах ультрачастоти, показали, що молекулярна будова озону може бути представлена як суміш різних полімерних модифікацій чотири- і тривалентного кисню в циклічній структурі. Так або інакше, але молекула озону вельми нестійка і легко дисоціює на атом і молекулу кисню. Енергія, необхідна для дисоціації озону, складає $100,8$ кДж/моль, тоді як для дисоціації кисню – $491,4$ кДж/моль.

Для хімії озону важливо, що атом кисню, який виділяється при розкладі O_3 , може взаємодіяти за реакцією:



Тому, якщо розглядати механізм реакції:



яка є сумарною реакцією (1.157) і (1.159), то тепловий ефект складе $149,1 \text{ кДж}$ на 1 моль озону.

За нормальних умов озон – газ синього кольору, який стає помітним при об'ємній концентрації $15 \div 20\%$. Рідкий озон має темно-синє забарвлення, а твердий – темно-фіолетове. Призматичні кристали озону плавляться при температурі $-192,7^\circ\text{C}$. Озон володіє великою здатністю до переохолодження і тому властивості рідкого O_3 , визначені нижче -193°C , відносяться до переохолодженого стану. Температура кипіння рідкого озону складає $-111,9^\circ\text{C}$, критична температура рівна -12°C , якій відповідає критичний тиск, рівний $5,46 \text{ МПа}$. Густина озону в критичних умовах – 437 кг/м^3 .

Постійні в рівнянні ван дер Ваальса: $a = 3,545 \text{ л/моль}$; $b = 0,4903 \text{ атм}\cdot\text{л}^2/\text{моль}^2$. Густина газу при атмосферному тиску і 20°C складає $2,144 \text{ кг/м}^3$; рідини (кг/м^3): $1460, 1571$ і 1614 при температурах $-112, -183$ і -196°C відповідно. Питома теплоємність озону залежно від температури змінюється і складає $7,95; 9,10; 9,37$ і $10,44 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ при $-173; 0; 25$ і 127°C відповідно. Теплота випару при температурі -112°C рівна $75,6 \text{ кал/г}$, а стандартна теплота утворення $\Delta H_{298}^\circ = +34,5 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$.

Тиск пари озону (мм.рт.ст.) в інтервалі температур від -183°C до -30°C виражається рівнянням:

$$\lg P = 8,25313 - 0,001967 \cdot T - \frac{814,94159}{T} \quad (1.161)$$

В'язкість рідкого озону при температурах $-183 \div -195^\circ\text{C}$ складає $1,55 \pm 0,02 \div 4,20 \pm 0,01 \text{ сП}$, а поверхневий натяг – $38,4 \pm 0,7 \text{ дин/см}$ (-183°C).

Питома магнітна сприйнятливості газу дорівнює $0,002 \cdot 10^{-6}$, а рідини $0,15 \cdot 10^{-6} \text{ CGSM}$. Нормальний потенціал по відношенню до стандартного водневого електроду при 25°C складає $2,07 \text{ В}$.

При температурі вище $-180 \pm 0,5^\circ\text{C}$ рідкий озон і кисень змішуються у всіх співвідношеннях, а нижче вказаної температури суміш розшаровується на дві фази. Масовий вміст озону при -183°C в одному шарі складає $72,4\%$, а в іншому $29,8\%$. При $-195,4^\circ\text{C}$ ці значення відповідно дорівнюють $90,8$ і $9,0\%$. Густина рідких озono-кисневих сумішей аддитивна відносно складу.

Озон розчиняється у воді краще ніж кисень, утворюючи при цьому нестабільні розчини. Розчинність озону сильно залежить від домішок,

що містяться в газі і рідині, які можуть прискорити розклад O_3 . Навіть у чистій воді озон розкладається швидше, ніж в газовій фазі. Дані з розчинності озону у воді представлені в таблиці 1.54.

Т а б л и ц я 1.54

Залежність розчинності O_3 від температури при атмосферному тиску

Температура, °C	0	10	20	30	40	50	60
Розчинність, $кг/м^3$	1,09	0,78	0,57	0,40	0,27	0,19	0,14

Теплота розчинення озону у воді дорівнює 3,9 *ккал/моль*.

У водних розчинах солей озон розчиняється слабкіше, ніж у воді, хоча швидкість розкладу O_3 зростає. Розчинність озону в CCl_4 приблизно в 5 разів вища, ніж у воді. Озон розчиняється також в оцтовій і пропіонової кислот, їх ангідридах і хлорпохідних. O_3 добре адсорбується силкагелем і алюмогелем, причому адсорбований озон набагато стабільніше газоподібного або рідкого O_3 . Це дозволяє використовувати адсорбцію озону для його витягання з розчинів або газових сумішей, а також безпечного поводження з концентрованим O_3 .

Хімічні властивості озону характеризуються двома основними рисами: нестійкою і сильною окислювальною дією. Без сторонніх домішок при невеликих концентраціях і нормальних умовах озон розкладається досить повільно. При підвищенні температури до 100÷150°C швидкість розкладу O_3 значно зростає. Механізм розпаду озону, в якому беруть участь гомогенні і гетерогенні процеси, складний і залежить від зміни зовнішніх умов. Розклад озону прискорюється в гомогенних системах газоподібними добавками (NO , Cl_2 і ін.), а в гетерогенних системах металами (Pt і ін.) і оксидами металів (Ag , Cu , Fe , Ni і ін.)

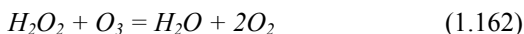
При великих концентраціях розклад озону перебігає ізз вибухом. Вибухонебезпека озону в сильній мірі залежить від наявності домішок, особливо органічного походження. Вибухові властивості чистих газоподібних сумішей озону і кисню по відношенню до локальних імпульсів можна розбити на три області:

- при масових концентраціях менше 20% розклад O_3 відбувається лише в місці локального імпульсу і не розповсюджується на об'єм;
- при масових концентраціях 20÷48% розклад O_3 йде за всім об'ємом, проте відбувається слабкий вибух, який можна проводити в скляних судинах, що використовують для аналізу озону;
- при масових концентраціях озону вище 48% відбувається потужний вибух, що переходить в детонацію.

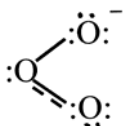
При потужних підривах можуть детонувати і більш розбавлені газоподібні суміші озону і кисню. У рідкому і твердому станах озон також

є ініціюючою вибуховою речовиною, причому домішки підвищують його вибухову чутливість.

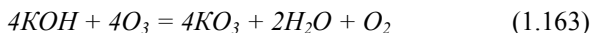
Озон є одним з найбільш сильних окислювачів. Він окислює всі метали, за винятком золота і групи платини, а також більшість інших елементів. Озон розкладає галогеноводні, окрім HF , і деякі їх солі; переводить нижчі оксиди до вищих і тому подібне. Проте в реакції з перекисом водню озон проявляє властивості відновника:



При дії на деякі неорганічні і органічні сполуки O_3 утворює озоніди, які характеризуються наявністю озонідного іону O_3^- з будовою:



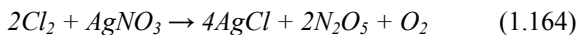
Довжина зв'язку $O-O$ в іоні O_3^- дорівнює $1,34 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Відомі озоніди лужних металів і амонію, які забарвлені в червоний колір і парамагнітні. Іон O_3^- з непарним числом електронів є носієм величезної хімічної активності озонідів, які можна розглядати як вільні радикали з незвично великою тривалістю життя. Серед озонідів найбільш вивченим є озонід калію. Кристалічна ґратка KO_3 тетрагон з параметрами: $a = 8,597 \pm 0,002 \text{ \AA}$ і $c = 7,080 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $\Delta H_{298}^\circ = -62,1 \pm 0,9 \text{ ккал/моль}$. Межа термічної стійкості KO_3 складає $60 \pm 2^\circ C$, а масовий вміст в ньому активного кисню – 46%. Озоніди лужних металів отримують взаємодією озонованого кисню з гідроокисами з подальшою екстракцією рідким аміаком:



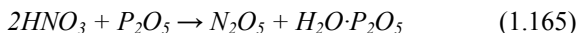
Оскільки реакція утворення озону з кисню відбувається з поглинанням енергії, що викликає розпад молекул O_2 на атоми, які потім реагують з цілими молекулами, то O_3 може утворюватися у всіх фізичних і хімічних процесах, в результаті яких виникають вільні атоми кисню.

1.8. Способи отримання N_2O_5 і розчинів $HNO_3-N_2O_5$

Традиційними способами отримання N_2O_5 в лабораторних умовах є:
- взаємодія сухого хлору із сухим нітратом срібла [185]:



- взаємодія фосфорного ангідриду із концентрованою нітратною кислотою [186]:



- окислення тетраоксиду динітрогену озоном [187]:



У роботах [188÷189] вивчена взаємодія твердого, рідкого і газоподібного оксиду нітрогену з озono-кисневою сумішшю, що містить 8% O_3 . При реакції з твердим N_2O_4 вихід N_2O_5 не перевищував 12%. Реакція з рідким N_2O_4 проводилася при температурі $-8^\circ C$ і молярним співвідношенням реагуючих речовин 1:(1÷2). Вихід N_2O_5 склав 70%. Реакція з газоподібним N_2O_4 при молярному співвідношенні 1:2 перебігала з виходом N_2O_5 , рівним 99,35%.

Окон [190] розробив метод отримання N_2O_5 при взаємодії нітратної кислоти з нітратом пікрілпіридину і пікриною кислотою. При стехіометричному співвідношенні реагуючих речовин і температурі $40\div 50^\circ C$ відбувається виділення N_2O_5 . Для запобігання розкладу N_2O_5 в реакційне середовище вводиться як окислювач озон.

Отримання N_2O_5 і розчинів $HNO_3-N_2O_5$ стосовно промислових умов описане в авторському свідоцтві [191]. Пентаоксид динітрогену синтезують з озону і нітрозних газів, отриманих з азотно-кисневої суміші. Нітрозні гази піддають взаємодії з озоном, отриманому в тихому розряді у присутності пари води або без них. Окислені нітрозні гази конденсують і отримують твердий N_2O_5 або розчин $HNO_3-N_2O_5$.

Отримання чистого кристалічного N_2O_5 з повітря або сумішей кисню і нітрогену, шляхом пропускання в певних пропорціях через пластини конденсатора, на які подається струм високої частоти, описано в патенті [192].

Таким чином, з проведеного аналізу літературних джерел видно, що на даний момент не існує відпрацьованих технологій промислового отримання N_2O_5 і розчинів $HNO_3-N_2O_5$, які доцільно використовувати

для окислювальної нітрації, що і робить дану роботу і дослідження, що проводяться в ній, актуальними і необхідними.

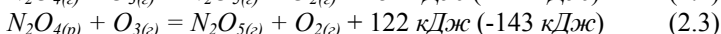
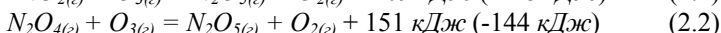
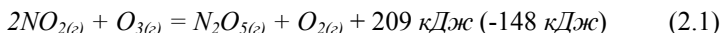
Для вирішення цієї проблеми був проведений великий обсяг фізико-хімічних і технологічних досліджень, результати яких відбиті в наступних розділах.

РОЗДІЛ 2

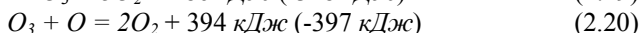
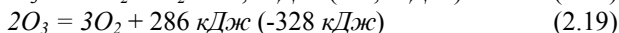
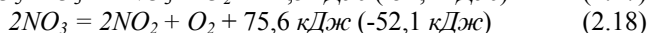
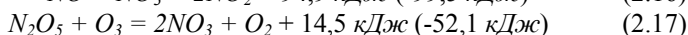
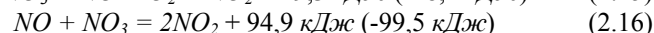
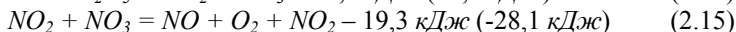
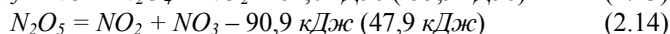
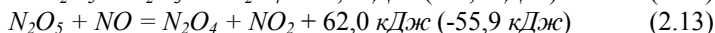
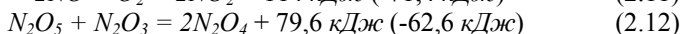
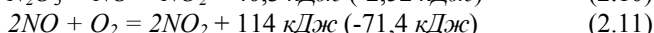
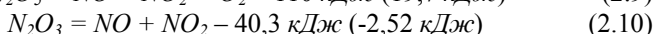
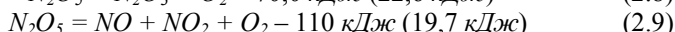
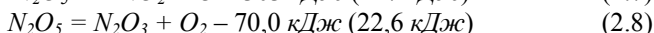
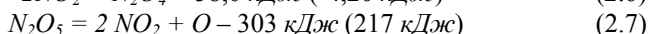
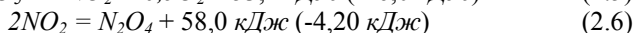
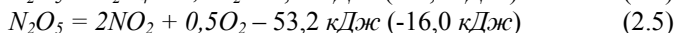
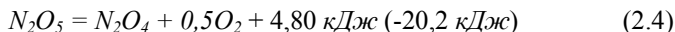
ТЕРМОДИНАМІЧНІ І КІНЕТИЧНІ РОЗРАХУНКИ РЕАКЦІЙ, ЩО ПЕРЕБІГАЮТЬ ПРИ ОТРИМАННІ НІТРУЮЧИХ СУМІШЕЙ

2.1. Термодинаміка процесу утворення розчинів $HNO_3-N_2O_5$

Одним з найбільш простих способів отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ є окислення оксиду нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю і поглинання N_2O_5 , що утворюється, концентрованою нітратною кислотою. Отримання N_2O_5 описується рівняннями (у дужках вказані значення змін стандартних вільних енергій):



На вихід продукту можуть впливати побічні реакції, що перебігають в газовій фазі:



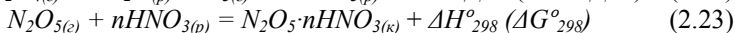
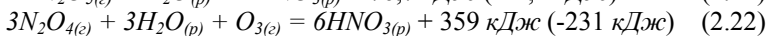
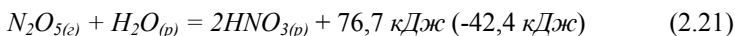
Термодинамічні розрахунки реакцій (2.1)÷(2.20) вказують, що процес окислення оксиду нітрогену (IV) озоном в рідкій і газовій фазах за рівняннями (2.1)÷(2.3) супроводжується виділенням великої кількості тепла, яке значною мірою сприятиме перебіганню побічних ендотермічних реакцій і тим самим знижуватиме вихід N_2O_5 . Тому при створенні процесу важливим чинником є зменшення температури в реакторі за рахунок відведення тепла. Слід зазначити, що при окисленні N_2O_4 озоном в газовій (2.2) і рідкій (2.3) фазах виділяється менше тепла, чим при окисленні NO_2 (2.1). Отже, доцільно проводити процес за реакціями (2.2) і (2.3). З урахуванням випару оксидів нітрогену і дисоціації N_2O_4 енергетичні витрати можуть бути істотно знижені.

З рівнянь (2.1)÷(2.3) видно, що стандартні зміни вільних енергій (енергій Гіббса) негативні і мають достатньо близькі значення, рівні -148÷-143 кДж/моль, тобто рівноваги даних реакцій при 25°C практично повністю зрушені в праву сторону. На зниження виходу N_2O_5 помітний вплив робить його довільний розклад, а також взаємодія з озоном. Екзотермічна реакція (2.4) швидше за все є сумарною реакцією (2.5) і (2.6). Маловірогідний розклад N_2O_5 за рівнянням (2.7) внаслідок позитивної енергії Гіббса, рівної 214 кДж/моль. Найбільш достовірними механізмами розкладу N_2O_5 є реакції (2.8) і (2.12), (2.9) і (2.13), (2.14)÷(2.16), в яких утворюються проміжні продукти N_2O_3 , NO , NO_2 і NO_3 .

Екзотермічна реакція взаємодії N_2O_5 з озоном (2.17) має негативне значення енергії Гіббса, рівне -52,1 кДж/моль, що свідчить про достатньо сильний зсув рівноваги в бік утворення NO_3 і O_2 . У свою чергу NO_3 є нестійкою сполукою, яка розкладається за рівнянням (2.18) з виділенням тепла.

Не виключено і екзотермічний розклад озону, який перебігає за реакціями (2.19) і (2.20), що мають негативні енергії Гіббса, рівні -328 і -397 кДж/моль відповідно. Зниження температури зрушує рівновагу реакцій (2.17)÷(2.20) в право і, отже, знижує вихід N_2O_5 . Звідки слідує, що процес необхідно вести так, щоб нітрозний газ, який виходить з реактора містив надлишок оксиду нітрогену (IV), а не озону. Це дозволить, з одного боку, підвищити ступінь використання дорогого озону, а, з іншого боку, запобігти зниженню виходу продукту.

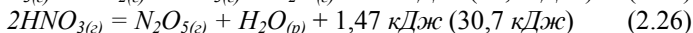
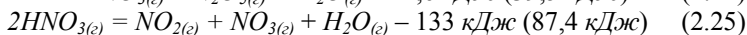
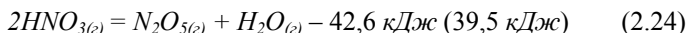
При поглинанні N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою перебігають гетерогенні реакції:



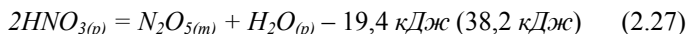
Екзотермічні реакції (2.21) і (2.22) мають негативні енергії Гіббса і, отже, з пониженням температури їх рівноваги ще сильніше зміщуватимуться в праву сторону. У літературі відсутні термодинамічні константи сольватних сполук $N_2O_5 \cdot nH_2O$, що не дає можливості визначити тепловий ефект реакції (2.23) і зміну її вільної енергії. Проте можна передбачити, що ця реакція супроводиться виділенням тепла, а енергія Гіббса при низьких температурах негативна, але близька до нуля, і пониження температури приведе до утворення сольватів.

Таким чином, показана можливість отримання N_2O_5 газорідним окисленням оксиду нітрогену (IV) озоном з максимальним виходом продукту і абсорбцію N_2O_5 , що утворюється, концентрованою нітратною кислотою за рахунок створення певних умов процесу на кожній стадії.

Структура нітратної кислоти і схильність її до самоіонізації з утворенням NO_2^+ і NO_3^- за рівнянням (2.14) при високих концентраціях вказують на те, що ці властивості можуть служити основою для розробки технології отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ методом термічного розкладу HNO_3 при температурі її кипіння під атмосферним тиском. У газовій фазі N_2O_5 утворюється за рівняннями:



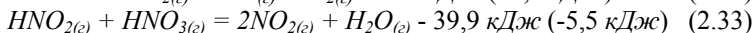
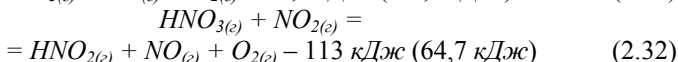
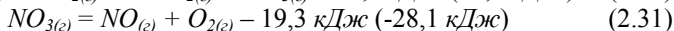
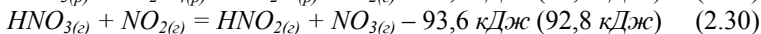
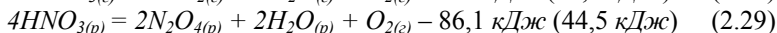
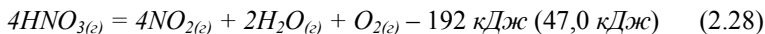
Разом з реакцією (2.14) в рідкій фазі перебігає також реакція:



NO_2 і NO_3 , що утворюються за реакцією (2.25) реагують за рівнянням (2.14), рівновага якої значно зміщена в ліву сторону, оскільки енергія Гіббса позитивна і складає $47,9 \text{ кДж/моль}$. Проте слід зазначити, що розклад нітратної кислоти за реакцією (2.25) найменш ймовірний, оскільки у неї зміна вільної енергії позитивна і в $2,2 \div 2,9$ разів більша в порівнянні з іншими реакціями.

Ендотермічні реакції (2.24) і (2.27), що мають, близькі позитивні значення енергії Гіббса, рівні $39,5$ і $38,2 \text{ кДж/моль}$ відповідно, вірогідні в рівній мірі, оскільки перша перебігає в газовій фазі, а друга – в рідині. Найбільш вірогідний розклад нітратної кислоти за реакцією (2.26), що має енергію Гіббса $30,7 \text{ кДж/моль}$, з утворенням газоподібного N_2O_5 , що супроводжується конденсацією пари H_2O , яка дає незначний негативний тепловий ефект, тобто реакція йде з невеликим виділенням тепла.

Для успішної реалізації технологічного процесу отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ необхідна ректифікація нітратної кислоти надазотропної концентрації. При атмосферному тиску в процесі ректифікації масова концентрація HNO_3 знижуватиметься до 70%, а температура підвищуватиметься до 122°C. В результаті цього спостерігатиметься розклад нітратної кислоти і, отже, буде знижуватися ступінь її використання. Небажаний розклад HNO_3 може перебігати за рівняннями:



Не виключений розклад HNO_3 в рідкій фазі за рівнянням (2.14) з подальшим перенесенням електрону за реакцією (2.28) і розпадом оксидів нітрогену за рівняннями (2.15) і (2.16). Відсутність термодинамічних констант для NO_2^+ не дозволяє визначити зміну вільних енергій і теплових ефектів реакцій (2.14) та (2.28) і, отже, направленість процесів.

Реакції розкладу нітратної кислоти в газовій (2.28) і рідкій (2.29) фазах, що супроводжуються утворенням NO_2 і N_2O_4 , мають порівняно великі позитивні енергії Гіббса, що вказує на зсув рівноваг в ліву сторону. Рівноваги реакцій взаємодії HNO_3 з NO_2 , що утворюється, (2.30) і (2.32) ще сильніше зміщені вліво, оскільки їх енергії Гіббса позитивні і в 1,5÷2,0 рази більше, ніж реакцій (2.28) і (2.29). Розпад нестійкого NO_3 за рівнянням (2.31) сприятиме зсуву вправо рівноваги реакції (2.30), а взаємодія нітритної і нітратної кислот (2.33) – реакції (2.32). Всі реакції, пов'язані з процесом розкладу нітратної кислоти, йдуть з поглинанням тепла, тому при підвищенні температури їх рівноваги зміщуватимуться в праву сторону. При розробці технологічного процесу отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ методом термічного розкладу нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються, необхідно враховувати побічні реакції, у тому числі і розпаду N_2O_5 , що ведуть до зниження виходу готового продукту і ступеня корисного використання вихідної сировини.

Таким чином, на підставі термодинамічних розрахунків, встановлена вірогідність отримання N_2O_5 з нітратної кислоти і утворення оксиду нітрогену (IV) за рахунок побічних реакцій, що знижують вихід продукту і ступінь використання HNO_3 .

2.2. Хімічні рівноваги в реакціях отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$

Термодинамічними розрахунками реакцій, що перебігають з утворенням N_2O_5 , а також побічних продуктів показана можливість і направленість процесів за стандартних умов. З розрахунків видно, що вони не йдуть до повного зникнення вихідних речовин і зупиняються досягнувши певного стану хімічної рівноваги. З практичної точки зору важливо знати, на скільки зрушена рівновага і за яких умов, оскільки це дозволяє визначити максимально досяжний вихід кінцевих продуктів. Для вирішення цього завдання необхідно знайти параметри, від яких залежить зміна рівноваги в необхідному напрямі.

Рівноважний стан системи характеризується константою рівноваги, яка визначає відношення парціального тиску або концентрацій продуктів і вихідних речовин. Між константою рівноваги і зміною вільної енергії хімічної реакції існує безпосередній зв'язок:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (2.34)$$

де ΔG° – зміна вільної енергії, Дж/моль;

R – універсальна газова стала (8,314 Дж/моль·град);

T – температура, К;

K_p – константа рівноваги, (моль/л) ^{Δn} ,

Δn – зміна числа моль при реакції.

Залежність константи рівноваги реакції від температури описується рівнянням ван'т-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}, \quad (2.35)$$

де ΔH – тепловий ефект реакції, Дж/моль.

Якщо прийняти, що тепловий ефект хімічної реакції не залежить від температури, то отримаємо рівняння:

$$\ln \frac{K_{p(t)}}{K_{p(298)}} = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{R \cdot \left(\frac{1}{298,2} - \frac{1}{T} \right)} \quad (2.36)$$

Якщо відомі залежність теплового ефекту від температури і дійсні молекулярні теплоємності при постійному тиску, то, представивши C_p у вигляді степеневих рядів по T , можемо написати:

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{c'}{T^2} \quad (2.37)$$

Тепловий ефект хімічної реакції як функція температури, згідно рівняння Кірхгофа, може бути записаний у вигляді:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta d \cdot T + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 + \frac{1}{3} \cdot \Delta c \cdot T^3 - \frac{\Delta c'}{T} \quad (2.38)$$

У цьому рівнянні ΔH_0 є сталою інтегрування, а Δa , Δc , і Δd – алгебраїчна сума коефіцієнтів в рівняннях, що виражають залежності теплоємностей кожного компоненту реакції. Підставляючи в рівняння вант-Гоффа (2.35) значення ΔH з рівняння (2.38) і інтегруючи, отримуємо:

$$\ln K_p = \frac{\Delta H_0}{R \cdot T} + \Delta a \cdot \ln \frac{T}{R} + \Delta b \cdot \frac{T}{2 \cdot R} + \Delta c' \cdot \frac{T^2}{6 \cdot R} - \frac{\Delta c'}{2 \cdot R} + I \quad (2.39)$$

Для того, щоб знайти значення сталої інтегрування I , необхідно визначити константу рівноваги хоча б при одній температурі. Як правило, константу рівноваги розраховують за стандартних умов, тобто при атмосферному тиску і 298 K, за рівнянням (2.34) і підставляють в рівняння (2.39).

2.2.1. Розрахунки рівноважної реакції окислення оксиду нітрогену (IV) озonom і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою

Розраховані за рівнянням (2.34) константи рівноваги реакцій (2.1)÷(2.3), за стандартних умов відповідно рівні $6,3 \cdot 10^{25}$, $(1,1 \div 1,0) \cdot 10^{25}$. Оскільки реакція (2.1) перебігає із зменшенням об'єму, то підвищення тиску приводитиме до зсуву рівноваги у бік утворення N_2O_5 . Проте існуючі промислові озонатори працюють під атмосферним тиском і, крім того, реакції (2.2) і (2.3) перебігають без зміни об'єму, що указує на доцільність здійснення процесу без підвищення тиску.

Температура кристалізації N_2O_5 складає $32,5^\circ\text{C}$, а температура кипіння – $45 \div 50^\circ\text{C}$, отже, температурний інтервал процесу повинен знахо-

дитися у вказаних межах. Константи рівноваги цих реакцій при температурі 45°C можуть бути розраховані достатньо точно за рівняннями (2.36). По-перше, зміна температури незначна по відношенню до стандартних умов, що практично не впливає на теплоємності, і, отже, теплові ефекти реакцій. По-друге, відсутні температурні залежності теплоємностей N_2O_5 і озону, що не дозволяє розрахувати зміну теплових ефектів реакцій від температури за рівнянням (2.38).

Константи рівноважних реакцій (2.1)÷(2.3) при 45°C відповідно дорівнюють $3,1 \cdot 10^{23}$, $(2,6 \div 2,5) \cdot 10^{23}$. Не дивлячись на зменшення констант рівноваг в порівнянні із стандартними умовами майже на 2 порядки, все ж вони мають великі значення, вказуючі на практично повний зсув рівноваг в праву сторону.

Константи рівноваг реакцій розкладу N_2O_5 (2.4) і (2.5) при 25°C рівні $3,3 \cdot 10^3$ і $6,1 \cdot 10^2$, а при 45°C – $2,9 \cdot 10^3$ і $2,3 \cdot 10^3$. Константа рівноваги реакції (2.4) з підвищенням температури знижується, що, ймовірно, пов'язано з дисоціацією N_2O_4 , що утворюється.

Рівновага реакції розкладу N_2O_5 (2.7) практично зміщена в ліву сторону, оскільки константа рівноваги при 25 і 45°C відповідно дорівнює $1,5 \cdot 10^{-38}$ і $3,2 \cdot 10^{-35}$.

Розглядаючи найбільш вірогідні механізми розкладу N_2O_5 , слід зазначити, що константи рівноваги реакцій (2.8) і (2.12) при 45°C складають $7,6 \cdot 10^{-4}$ і $1,1 \cdot 10^{10}$. І якщо реакція (2.8) зміщена вліво, то супутня до неї реакція (2.12) зміщена вправо. Тому взаємодія N_2O_3 , що утворюється, з N_2O_5 приводитиме до зсуву рівноваги реакції (2.8) у бік утворення N_2O_3 і O_2 .

Константа рівноваги реакції (2.9) при 45°C дорівнює $5,8 \cdot 10^{-3}$, тобто рівновага зміщена в ліву сторону. Проте, NO , що утворюється, реагує з N_2O_5 за реакцією (2.13), константа рівноваги якої складає при 45°C $1,2 \cdot 10^9$, що свідчить про зсув рівноваги в право. Саме цей факт і сприятиме розкладу N_2O_5 за рівнянням (2.9).

Реакція розкладу N_2O_5 , що перебігає за рівнянням (2.14), зміщена в ліву сторону, оскільки її константа рівноваги при 45°C дорівнює $4,4 \cdot 10^8$. Але супутні реакції (2.15) і (2.16), що мають константи рівноваги за цих умов $1,3 \cdot 10^5$ і $2,1 \cdot 10^{10}$, сприятимуть розкладу N_2O_5 .

Кількість N_2O_5 , що розклався, можна розрахувати виходячи з реакції (2.5), константа рівноваги якої описується рівнянням:

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2 \cdot P_{O_2}^{0,5}}{P_{N_2O_5}} \quad (2.40)$$

Позначимо число молей N_2O_5 , що розклався, через x . При рівновазі газова фаза матиме наступний склад:

- $1-x$ – рівноважне число моль N_2O_5 ;
- $2 \cdot x$ – рівноважне число моль NO_2 ;
- $0,5 \cdot x$ – рівноважне число моль O_2 ;
- $1+1,5 \cdot x$ – загальне число моль в суміші.

Парціальний тиск кожного компоненту дорівнює його мольній частці, помноженій на загальний тиск, який дорівнює 1, оскільки мольна частка компоненту дорівнює числу його молей, поділеному на загальне число моль, то константа рівноваги реакції розкладу N_2O_5 рівна:

$$2,3 \cdot 10^3 = \frac{\left(\frac{2 \cdot x}{1 + 1,5 \cdot x}\right)^2 \cdot \left(\frac{0,5 \cdot x}{1 + 1,5 \cdot x}\right)^{0,5}}{\frac{1 - x}{1 + 1,5 \cdot x}} \quad (2.41)$$

Звідки знаходимо число молей N_2O_5 , що розклався, яке складає 0,9997, тобто досягши рівноваги N_2O_5 практично повністю розкладається. При температурі $0^\circ C$ константа рівноваги дорівнює 85,9 і число молей N_2O_5 , що розклався, складає 0,992. Отже, зниження температури незначно впливає на зсув рівноваги і ступінь розкладу N_2O_5 .

Істотний вплив на розклад N_2O_5 виявляє присутність озону в системі. Константа рівноваги реакції їх взаємодії (2.17) складає при 25 і $45^\circ C$ відповідно $1,2 \cdot 10^9$ і $8,5 \cdot 10^8$, що свідчить про зсув рівноваги в праву сторону. Крім того, рівновага реакції розкладу озону (2.19) практично повністю зміщена вправо, оскільки константа рівноваги при 25 і $45^\circ C$ рівна $1,5 \cdot 10^{57}$ і $1,0 \cdot 10^{54}$ відповідно. Звідси слідує, що процес окислення оксиду нітрогену (IV) озоном необхідно проводити при співвідношенні реагентів, близькому до стехіометричного, і навіть при невеликому надлишку NO_2 і N_2O_4 , які у свою чергу зміщуватимуть вліво рівноваги реакцій розкладу N_2O_3 (2.4) і (2.5).

Константа рівноваги реакції взаємодії N_2O_5 з водою (2.21), яка перебігає при його поглинанні концентрованою нітратною кислотою, при 25 і $0^\circ C$ складає відповідно $2,5 \cdot 10^7$ і $4,3 \cdot 10^8$, тобто рівновага сильно зміщена у бік утворення HNO_3 . Практично повністю зміщена в праву сторону рівновага реакції (2.22), оскільки константа рівноваги при 25 і $0^\circ C$ дорівнює $1,8 \cdot 10^{40}$ і $9,4 \cdot 10^{45}$.

2.2.2. Хімічні рівноваги реакцій розкладу нітратної кислоти

Виходячи з механізму розкладу нітратної кислоти, пентаоксид ди-нітрогену утворюється за реакціями (2.24)÷(2.27). Константи рівноваги цих реакцій за стандартних умов відповідно рівні $1,3 \cdot 10^{-7}$; $5,6 \cdot 10^{-10}$; $4,5 \cdot 10^{-6}$; $2,1 \cdot 10^{-7}$, що характеризує зсув рівноваг в ліву сторону. Всі реакції, за виключенням (2.25), перебігають без зміни об'єму. Оскільки реакція (2.25) найбільш вірогідна, то процес термічного розкладу HNO_3 доцільно проводити при атмосферному тиску і температурі кипіння концентрованої нітратної кислоти, рівної $85^\circ C$. Константи рівноваги реакцій розкладу HNO_3 при вказаній температурі складають $2,3 \cdot 10^{-6}$; $4,6 \cdot 10^{-12}$; $4,0 \cdot 10^{-6}$ і $7,6 \cdot 10^{-7}$. Константа рівноваги екзотермічної реакції (2.26), що супроводжується конденсацією пари води, з підвищенням температури незначно знижується. Тоді як константи рівноваг інших реакцій, що перебігають з поглинанням тепла, при збільшенні температури зростають.

Для визначення кількостей нітратної кислоти, що розклалися, і N_2O_5 , що утворився, використовуємо реакцію (2.24), константа рівноваги якої має вид:

$$K_p = \frac{P_{N_2O_5} \cdot P_{H_2O}}{P_{HNO_3}^2} \quad (2.42)$$

З узятого 1 моль HNO_3 розкладається x моль. Досягши рівноваги в газовій фазі міститиметься:

1- x моль HNO_3 ; $0,5 \cdot x$ моль N_2O_5 і $0,5 \cdot x$ моль H_2O .

Загальне число молей дорівнює 1. При атмосферному тиску константа рівноваги розкладу HNO_3 рівна:

$$2,3 \cdot 10^{-6} = \frac{0,5 \cdot x \cdot 0,5 \cdot x}{(1-x)^2} \quad (2.43)$$

Число моль нітратної кислоти, що розклалися, складає $3,03 \cdot 10^{-3}$, а N_2O_5 , що утворився, – $1,52 \cdot 10^{-3}$ моль. Оскільки з 1 моль HNO_3 розклалися $3,03 \cdot 10^{-3}$ моль, то можна відзначити, що ступінь розкладу досягши рівноваги дорівнює приблизно 0,3%, а об'ємна концентрація N_2O_5 в газовій суміші складає 0,15%. Збільшення концентрації N_2O_5 можна отримати за рахунок ректифікації продуктів, що утворюються, при ефективних технологічних і гідродинамічних параметрах процесу.

Разом з реакціями, що приводять до утворення N_2O_5 , мають місце побічні реакції розкладу HNO_3 і N_2O_5 . Розклад N_2O_5 відбуватиметься в зміцнюючій частині колони ректифікації. При температурі кипіння безводної нітратної кислоти константа рівноваги реакції розкладу N_2O_5 в газовій фазі зростає на порядок і складає $2,2 \cdot 10^4$. З метою зниження ступеня розкладу N_2O_5 необхідне створення певних умов, що запобігають досягненню рівноваги, а також зменшенню температури.

У вичерпній частині колони ректифікації розкладатиметься нітратна кислота за реакціями (2.28)÷(2.33). За стандартних умов константи рівноваги реакцій розкладу HNO_3 в газовій (2.28) і рідкій (2.29) фазах відповідно рівні $6,2 \cdot 10^{-9}$ і $1,7 \cdot 10^{-8}$. В процесі ректифікації нітратної кислоти її концентрація знижуватиметься до азеотропного складу, а температура підвищуватися до 122°C . Константи рівноваги цих реакцій складатимуть при даній температурі $1,0$ і $8,4 \cdot 10^{-5}$, тобто розклад нітратної кислоти минає переважно в газовій фазі.

Розглядаючи механізм розкладу HNO_3 за реакціями (2.30)÷(2.33), видно, що константа рівноваги реакції взаємодії HNO_3 і NO_2 при 122°C складає $6,6 \cdot 10^{-13}$. Зсуву рівноваги в право цієї реакції сприяє розпад NO_3 за реакцією (2.31), константа рівноваги якої дорівнює $5,4 \cdot 10^5$ і реакція взаємодії нітратної і нітритної кислот (2.33), константа рівноваги якої складає $4,6 \cdot 10^2$. Константа рівноваги реакції взаємодії HNO_3 і NO_2 , що перебігає за рівнянням (2.32), рівна $3,6 \cdot 10^{-7}$. На зсув рівноваги цієї реакції впливатиме реакція (2.33) і взаємодія NO і O_2 за рівнянням (2.11), константа рівноваги якої за цих умов складає $3,7 \cdot 10^7$.

Кількість нітратної кислоти, що розкладалася, знаходимо з рівняння константи рівноваги, що має вид:

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^4 \cdot P_{H_2O}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{HNO_3}^4} \quad (2.44)$$

Якщо узяти 1 моль HNO_3 , з якого розклалося x моль, то рівноважні числа молей компонентів газової фази будуть відповідно рівні:

$1-x$ моль HNO_3 ; x моль NO_2 ; $0,5 \cdot x$ моль H_2O і $0,25 \cdot x$ моль O_2 . Загальне число моль складає $1 + 0,75 \cdot x$. При загальному тиску, рівному 1, константа рівноваги описується рівнянням:

$$1 = \frac{\left(\frac{x}{1+0,75 \cdot x}\right)^4 \cdot \left(\frac{0,5 \cdot x}{1+0,75 \cdot x}\right)^2 \cdot \frac{0,25 \cdot x}{(1+0,75 \cdot x)}}{\left(\frac{1-x}{1+0,75 \cdot x}\right)^4}, \quad (2.45)$$

з якого знаходимо число молей HNO_3 , що розклалося, рівне 0,774, тобто ступінь розкладу складає 77,4%. У рівноважному стані газова фаза міститиме 14,3% HNO_3 ; 48,9% NO_2 ; 24,5% H_2O і 12,3% O_2 . Створення ефективних умов у вичерпній частині колони ректифікації дозволить запобігти досягненню рівноваги побічних реакцій розкладу нітратної кислоти і тим самим понизити її витрату на небажані процеси.

Таким чином, теоретично визначені умови розкладу HNO_3 з утворенням N_2O_5 і перебігу побічних реакцій, що знижують ступінь використання вихідної сировини, і показано, що при встановленні хімічної рівноваги ступінь розкладу HNO_3 по реакціях, що призводять до отримання N_2O_5 , складає 0,3%, а до утворення NO_2 – 77,4%. Встановлено, що для підвищення виходу продукту і ступеня використання HNO_3 необхідне забезпечення оптимальних технологічних і гідродинамічних параметрів процесу термічного розкладу концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються.

2.3. Кінетика хімічних реакцій отримання розчинів HNO_3 – N_2O_5

Для розробки методів інтенсифікації процесів отримання нітруючих сумішей в промислових умовах і розрахунку технологічного устаткування, необхідне знання закономірностей, що визначають перебіг хімічних реакцій в часі. Хімічна кінетика має також велике наукове значення, оскільки дозволяє з'ясувати механізм реакцій, що перебігають в складній системі нітратна кислота–оксиди нітрогену, і визначити можливість максимального утворення необхідного продукту і запобігти отриманню небажаних речовин або, принаймні, понизити їх вихід.

2.3.1. Кінетика і механізм реакцій окислення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою

Згідно формальної кінетики швидкість реакції взаємодії оксиду нітрогену (IV) з озоном (2.1)–(2.3) визначається виразами:

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{21} \cdot C_{NO_2}^2 \cdot C_{O_3} \quad (2.46)$$

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{22} \cdot C_{N_2O_4} \cdot C_{O_3} \quad (2.47)$$

де C – концентрація компонента, *моль/л*;

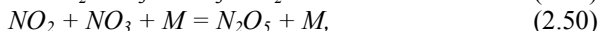
τ – час, *с*;

k – константа швидкості реакції.

З рівняння (2.46) слідує, що окислення NO_2 озоном є реакцією третього порядку. Проте на підставі виду стехіометричного рівняння реакції не можна робити висновок про дійсний механізм реакції. Найчастіше реакції бувають нульового, першого і другого порядку. Реакції третього порядку дуже рідкі. У роботі [164] показано, що реакція між NO_2 і O_3 підпорядковується кінетичному рівнянню:

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{21} \cdot C_{NO_2} \cdot C_{O_3} \quad (2.48)$$

і є реакцією другого порядку. При $21^\circ C$ константа швидкості рівна $3,66 \cdot 10^7 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$. На підставі отриманої залежності константи швидкості від температури в інтервалі $13 \div 29^\circ C$ була розрахована енергія активації, рівна $294 \pm 2,5 \text{ кДж/моль}$. Виходячи з проведених досліджень, запропонований наступний механізм:



де M – будь-яка молекула, включаючи стінки судин.

Перша частина представленого механізму (2.49) відповідає рівнянню швидкості другого порядку. В той час, коли одна молекула NO_2 реагує з молекулою O_3 , друга молекула NO_2 взаємодіє з NO_3 , що виділилася. Швидкість досягнення рівноваги другої реакції (2.50), як відомо, значно швидше за швидкість визначальної стадії (2.49) такої реакційної системи. Отже, для розрахунку швидкості взаємодії NO_2 і O_3 достатньо цього механізму процесу. Реакція розкладу пентаоксиду динітрогену, згідно рівнянням (2.4) і (2.5), є реакцією першого порядку і підпорядковується кінетичному рівнянню:

$$-\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = k_{25} \cdot C_{N_2O_5} \quad (2.51)$$

Прийнятий спочатку без доказів механізм у вигляді чотирьох елементарних реакцій (1.5)–(1.8) був підтверджений рядом незалежних досліджень. Передбачається, що сума всіх способів руйнування присут-

нього в дуже малій концентрації нестійкого радикалу NO_3^* сприяє його утворенню різними способами, а концентрація NO_3 не змінюється в часі. При таких обставинах наближення до стійкого стану було б справедливе у тому випадку, коли:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{NO_3}}{d\tau} &= k_1 \cdot C_{N_2O_5} - k_2 \cdot C_{NO_2} \cdot C_{NO_3} - \\ &- k_3 \cdot C_{NO_2} \cdot C_{NO_3} - k_4 \cdot C_{NO} \cdot C_{NO_3} = 0 \end{aligned} \quad (2.52)$$

а для інших реагуючих проміжних речовин, наприклад NO :

$$\frac{dC_{NO_3}}{d\tau} = k_3 \cdot C_{NO_2} \cdot C_{NO_3} - k_4 \cdot C_{NO} \cdot C_{NO_3} = 0 \quad (2.53)$$

Таким чином:

$$C_{NO_3} = \frac{k_1 \cdot C_{N_2O_5}}{(k_2 + 2 \cdot k_3) \cdot C_{NO_2}} \quad (2.54)$$

Оскільки:

$$\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = k_3 \cdot C_{NO_2} \cdot C_{NO_3} \quad (2.55)$$

Тоді:

$$\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} + 2 \cdot k_3 \cdot C_{N_2O_5} \quad (2.56)$$

Отже, можна вважати, що ця реакція є реакцією першого порядку. При $53^\circ C$ константа швидкості складає $1,32 \cdot 10^{-4}$, а енергія активації за даними різних дослідників – $101,3 \div 106,8$ кДж/моль. Залежність константи швидкості від температури може бути отримана за допомогою рівняння Арреніуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{R \cdot T^2} \quad (2.57)$$

де k – константа швидкості реакції;
 T – температура, K
 E – енергія активації, kJ/mol ;
 R – універсальна газова стала ($8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град}$).

Після інтегрування рівняння (2.57) воно приймає вид:

$$\ln k = -\frac{E}{R \cdot T} + const, \quad (2.58)$$

а в експоненціальній формі:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (2.59)$$

Знаючи величину константи швидкості при $35^\circ C$ і прийнявши середнє значення енергії активації, рівним $104,1 \text{ кДж/моль}$, визначаємо передекспоненціальний множник A , який складає $5,85 \cdot 10^{13}$. Тоді константа швидкості реакції розкладу N_2O_5 рівна:

$$k_{25} = 5,85 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{12515}{T}\right) \quad (2.60)$$

У присутності надлишку озону швидкість термічного розкладу N_2O_5 значно менше [73], чим у присутності оксиду нітрогену (IV). Незначні сліди продуктів розкладу роблять істотний вплив на швидкість автокаталітичного розпаду N_2O_5 . Ймовірно, що швидкість взаємодії N_2O_5 з озоном (2.17) з подальшим розкладом NO_3 за реакцією (2.18) має вираження:

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{217} \cdot C_{N_2O_5} \cdot C_{O_3} \quad (2.61)$$

і є реакцією другого порядку.

Проте якщо прийняти, що N_2O_5 розкладається за рівнянням (2.5), а NO_2 , що утворюється, переокислюється озоном по реакції (2.1), то реакція розкладу N_2O_5 є реакцією першого порядку і підпорядковується кінетичному рівнянню:

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{217} \cdot C_{N_2O_5} \quad (2.62)$$

Швидкість спільного розпаду пентаоксиду динітрогену у присутності озону може бути представлена наступним рівнянням:

$$-\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = k_{217} \cdot C_{N_2O_5} - k_{21} \cdot C_{NO_2} \cdot C_{O_3} \quad (2.63)$$

В процесі абсорбції N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою відбувається закріплення HNO_3 за реакцією (2.1), яка є реакцією другого порядку і підпорядковується кінетичному рівнянню:

$$-\frac{dC_{N_2O_5}}{d\tau} = k_{221} \cdot C_{N_2O_5} \cdot C_{H_2O}, \quad (2.64)$$

що підтвержене в роботі [165], автором якої встановлена константа швидкості при $25^\circ C$, рівна $1,3 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$. Залежність константи швидкості від температури не вивчалась і, отже, відсутні відомості про енергію активації реакції взаємодії N_2O_5 з H_2O . Оскільки тепловий ефект реакції є різницею між енергіями активації прямої і зворотної реакції, то знаючи значення енергії активації розкладу концентрованої HNO_3 можна визначити енергію активації взаємодії N_2O_5 і H_2O . Тепловий ефект реакції складає $-76,7 \text{ кДж/моль}$, а енергія активації реакції розкладу HNO_3 , згідно з літературними даними [126], рівна близько 120 кДж/моль . Отже, енергія активації прямої реакції рівна близько $43,3 \text{ кДж/моль}$ і залежність константи швидкості від температури набуває вигляду:

$$k_{221} = 5,06 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(-\frac{5208}{T}\right) \quad (2.65)$$

На підставі наявних в літературі кінетичних залежностей можна орієнтовно розрахувати час і глибину перебігаючих реакцій окислення оксиду нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою. Розрахунки показують, що ступінь перетворення реагуючих речовин в кінцеві продукти на стадії взаємодії NO_2 і O_3 через $0,1 \text{ с}$ досягає $88,7 \div 95\%$ при зміні температури від 20

до 45°C, а через 1,0 с – 98,6÷99,5%. Цей чинник необхідно враховувати при розробці конструкції реактора і розрахунку його розмірів.

Виходячи з масового складу готового продукту, що містить близько 28% N_2O_5 і до 2% N_2O_4 , допускається ступінь розкладу N_2O_5 рівна близько 10%. Оскільки доцільне проведення процесу окислення нітрогену (IV) озоном при невеликому надлишку NO_2 і N_2O_4 , то можна прийняти ступінь розкладу N_2O_5 , рівною 5%, яка при 45°C досягається за 107 с, а при 20°C – за 310 с. При зниженні часу перебування газового потоку на відстані від реактора до холодильника ступінь розкладу зменшуватиметься. У зв'язку з цим необхідно розташовувати холодильник нітрозного газу поряд з реактором, в якому температура повинна підтримуватися в межах 25÷30°C.

Швидкість реакції взаємодії N_2O_5 і H_2O дуже мала при невеликих концентраціях води. Абсорбцію N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою необхідно проводити при температурі, близькій до 0°C. Константа швидкості за цих умов складає $2,6 \cdot 10^{-21}$ см³/молекул·с або 1,58 л/моль·с. Ступінь перетворення N_2O_5 і H_2O в HNO_3 протягом 8 хвилин досягає 80%, 44 хвилин – 90%, 496 хвилин – 99%. Проте, ця реакція не є лімітуючою стадією процесу поглинання N_2O_5 концентрованою HNO_3 . Істотнішу роль в даному випадку гратиме розчинність N_2O_5 в HNO_3 і фазова рівновага рідина–газ в цій системі.

Таким чином, на підставі кінетичних закономірностей окислення оксиду нітрогену (IV) озоном і абсорбції N_2O_5 , що утворився, концентрованою нітратною кислотою встановлений механізм перебігаючих реакцій і визначені залежності константи їх швидкостей від умов процесів.

2.3.2. Кінетика і механізм термічного розкладу нітратної кислоти

Процес розкладу нітратної кислоти (2.28) описується рівнянням реакції другого порядку:

$$-\frac{dC_{HNO_3}}{d\tau} = k_{228} \cdot C_{HNO_3}^2 \quad (2.66)$$

Механізм розпаду HNO_3 є складним і визначається умовами, в яких перебігає реакція. Кінцевими продуктами є NO_2 , H_2O і O_2 . Залежно від компоненту, за концентрацією якого судять про швидкість реакції, кінетичні рівняння можуть бути виражені таким чином:

$$\frac{dC_{NO_2}}{d\tau} = k_{228} \cdot C_{HNO_3}^2 \quad (2.67)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = k_{228} \cdot C_{HNO_3}^2 \quad (2.68)$$

Залежність константи швидкості від температури за даними [126] має вигляд:

$$k_{228} = 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{17610}{T}\right) \quad (2.69)$$

Істотний вплив на зменшення швидкості розкладу HNO_3 , як відзначають автори, надає вода, що утворюється, яка зв'язує нітратну кислоту в міцні гідрати. Найбільш вірогідний для розкладу HNO_3 механізм, що включає рівноважні реакції (2.14) і (2.13) з подальшим або мономолекулярним гомолітичним розривом зв'язку $N-O$ в N_2O_5 за рівнянням (2.5), або перенесенням електрону за реакцією (2.28). При знаходженні залежності швидкості розкладу від глибини реакції необхідно враховувати зворотну сторону синтезу кислоти і її іонізацію, що приводить до складної залежності.

При розробці технології отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ методом термічного розкладу нітратної кислоти, дуже важливим моментом є створення умов, що забезпечують утворення N_2O_5 за реакціями (2.14) і (2.13) і в той же час запобігають інтенсивному розпаду N_2O_5 . Кінетичні дані свідчать про те, що інтенсифікація розкладу HNO_3 може бути досягнута при її високих концентраціях, близьких до 100%. Для цього необхідне безперервне видалення води, що утворюється в реакційній зоні, а зменшення швидкості розкладу N_2O_5 можна досягти при зниженні температури процесу в зоні ректифікації продуктів, що утворюються.

Таким чином, на підставі кінетики і механізму розкладу нітратної кислоти встановлена можливість отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ і визначені умови інтенсифікації технологічного процесу.

РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ РОЗЧИНІВ $HNO_3-N_2O_5$

3.1. Методи отримання і вивчення властивостей п'ятиоксиду динітрогену

Аналіз літературних даних і виконані на їх основі теоретичні дослідження показали, що найбільш простим і доступним способом отримання N_2O_5 є окислення оксиду нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю. Унаслідок малої стійкості N_2O_5 , а також для ефективного застосування в технологічних процесах його необхідно розчиняти в концентрованої нітратній кислоті, в якій швидкість розкладу істотно знижується. Для створення і реалізації технологічного процесу необхідні дані з фазової рівноваги рідина–газ в системі $HNO_3-N_2O_5$, які відсутні в літературі. Визначення можливості і умов поглинання N_2O_5 потребує вивчення його розподілу між газовою і рідкою фазами, що знайшло віддзеркалення при з'ясуванні закономірностей рівноважної системи, розробки методів розрахунку умов рівноваги і умов процесу взаємодії N_2O_5 з концентрованою HNO_3 .

Витягання N_2O_5 з нітрозного газу концентрованою нітратною кислотою, як і всякий процес абсорбції, доцільно проводити при знижених температурах. Проте, за певних умов розчини $HNO_3-N_2O_5$ схильні до кристалізації. У літературі відсутні дані з температур кристалізації в трикомпонентній системі $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$, яка має місце в технологічному процесі. Для визначення ефективних умов процесу абсорбції необхідне встановлення фазової рівноваги рідина–тверде в системі $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$.

Технологічний і аналітичний контроль процесу виробництва розчинів $HNO_3-N_2O_5$ потребує надійної і оперативної методики аналізу. У промисловому виробництві концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу використовують методику аналізу, засновану на вимірі окислювально-відновного потенціалу (ОВП) розчинів $HNO_3-N_2O_4-H_2O$, яку можна також застосовувати для контролю процесу виробництва складних нітруючих сумішей. Проте наявні в літературі [193, 194] дані

обмежені і недостатні для контролю процесу виробництва розчинів $HNO_3-N_2O_5$.

При розрахунку технологічного устаткування, оперативного контролю процесу і аналізу готового продукту необхідні залежності густини розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від складу і температури, які відсутні в літературі.

Вивчення *ОВП* і густини розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ має не лише практичне, але і теоретичне значення, оскільки у поєднанні з іншими даними вони дозволяють судити про структурні зміни в системі. Процес окислення газоподібного оксиду нітрогену (IV) озоном описаний багатьма авторами робіт [187÷189], в яких запропоновані методи отримання чистого N_2O_5 . У роботі [191] запропонований спосіб отримання N_2O_5 з нітрозних газів і озono-повітряної суміші. Всі автори вивчали процес в газовій фазі при незначних концентраціях реагуючих речовин і при цьому абсолютно не приділяли уваги на умови його перебігання. Таким чином, наявні в літературі дані можуть бути використані тільки для препаративного отримання N_2O_5 . Для отримання N_2O_5 в промислових умовах цих даних явно недостатньо.

З метою визначення ефективних умов отримання N_2O_5 була розроблена конструкція реактора, розраховані його розміри і вивчені технологічні і гідродинамічні параметри газорідного окислення оксиду нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю. Результати досліджень були використані для з'ясування закономірностей процесів взаємодії рідкого і газоподібного оксиду нітрогену (IV) з озоном за різних умов і визначення оптимальних параметрів.

Витягання N_2O_5 з нітрозного газу є важливою стадією виробництва розчинів $HNO_3-N_2O_5$. Наявні в літературі [183, 195÷208] дані з кінетики поглинання NO , NO_2 і N_2O_4 , що містяться в нітрозному газі, концентрованою нітратною кислотою не можуть бути використані в процесі отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$, що розробляється. Фізико-хімічні властивості систем $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ показують, що в процесі абсорбції N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою необхідно витримувати температурний режим у вельми вузьких межах. Максимальний вміст N_2O_5 в HNO_3 може бути досягнутий при його концентрації близької до рівноважної. Проте при цьому різко підвищується температура кристалізації розчину, що може привести до забивання апаратури кристалами, тому необхідне строге дотримання температурного режиму в колоні абсорбції.

Відсутність даних з кінетики процесу абсорбції N_2O_5 концентрованою HNO_3 потребує всебічного вивчення впливу різних чинників на процес. Результати досліджень, які представляють значний науковий і

практичний інтерес, дозволили встановити закономірності взаємодії N_2O_5 з концентрованою HNO_3 і розчинами $HNO_3-N_2O_5$ в широкому інтервалі технологічних і гідродинамічних параметрів, а також визначити ефективні умови максимального витягання N_2O_5 .

Таким чином, розроблена і запропонована методика проведення досліджень, необхідних для створення промислового процесу газорідного окислення оксиду нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю і абсорбції N_2O_5 , що утворюється, концентрованою нітратною кислотою.

Теоретичні дослідження вказують на можливість отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ шляхом термічного розкладу концентрованої нітратної кислоти з подальшою ректифікацією продуктів, що утворюються при цьому. Нітратна кислота являє собою 0,25 молярний розчин N_2O_5 і води в HNO_3 , причому вода знаходиться в молекулярній формі. Вміст іонів нітронію і нітрату обумовлений рівновагою в системі, тобто визначається концентрацією H_2O . Існує достатньо надійний доказ того, що в розчинах $HNO_3-N_2O_5$ при вмісті N_2O_5 до 6% він також повністю іонізований на NO_2^+ і NO_3^- . Отже, інтенсифікація процесу самоіонізації стає можливою за умови безперервного видалення води з дисоціюючого розчину нітратної кислоти. Ступінь самоіонізації зменшується по мірі збільшення температури. Проте, це не свідчить, що процес ректифікації необхідно проводити при знижених температурах, оскільки зниження ступеня самоіонізації відноситься до рівноважного стану системи. При підвищенні температури стабільність асоційованої сполуки $NO_2^+[NO_3(HNO_3)_n]$ знижується і, отже, зменшується вміст іонів нітронію і нітрату в рідкій фазі. Швидкість же самоіонізації нітратної кислоти із зростанням температури повинна підвищуватися, що і є основною умовою проведення технологічного процесу.

Термостабільність асоційованих комплексів в нітратній кислоті невелика. Її наближену оцінку можливо зробити з термостабільності аналогічних сполук, що утворюються в розчинах $HNO_3-N_2O_4$, існування яких доведене як прямим спектральним визначенням іонів NO^+ і NO_3^- , так і на підставі зміни в'язкості, густини і розчинності цих розчинів. Підвищення температури розчинів до 80 °C приводить до їх повного руйнування і видалення оксидів нітрогену в газову фазу.

Основою для створення і здійснення технологічного процесу отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ є дані з кінетики розпаду нітратної кислоти і розчинів $HNO_3-N_2O_5$, за температурами кипіння, пружностями пари і фазової рівноваги рідина-пара розчинів $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$. Відомостей, наявних в літературі недостатньо для визначення можливостей і умов отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$.

Отримані дані були використані для розробки методів розрахунку умов кінетики, рівноваги і процесів взаємодії між оксидами нітрогену і нітратною кислотою і визначення умов виділення N_2O_5 і HNO_3 з розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$.

Дослідження пружності пари і фазової рівноваги рідина–пара в системі $HNO_3-N_2O_5$ підтвердила наявність двох азеотропів, які при підвищенні температури зміщуються назустріч один до одного і зникають при температурі 47 °C, що дуже важливе для проведення процесу ректифікації продуктів розкладу нітратної кислоти.

Вивчення кінетики розпаду концентрованої нітратної кислоти і розчинів $HNO_3-N_2O_5$ указує на те, що із зростанням температури процеси інтенсифікуються. Для розкладу нітратної кислоти висока температура є сприятливим чинником, тому у вичерпній частині колони ректифікації необхідно підтримувати максимально можливу температуру. Ректифікацію продуктів розкладу HNO_3 доцільно здійснювати при температурах значно менших, ніж у вичерпній частині колони, але не нижче 47 °C, і при цьому слід швидко видаляти N_2O_5 і HNO_3 із зміцнюючої частини колони. Для визначення умов отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ на підставі отриманих даних з фазової рівноваги бінарної системи рідина–пара, було знайдено флегмове число і число теоретичних тарілок, розраховані параметри експериментальної колони ректифікації і вивчені технологічні і гідродинамічні параметри процесу термічного розкладу концентрованої HNO_3 і ректифікації компонентів, що утворюються. Результати досліджень були використані для встановлення закономірностей багатоконцентрованої системи, що містить нітратну кислоту і оксиди нітрогену в широкому інтервалі температур і концентрацій, і визначення ефективних параметрів процесу, що дозволяють досягти максимального виходу N_2O_5 .

Таким чином, розроблена і запропонована методика досліджень термічного розкладу концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються, для отримання нітруючих сумішей з максимальним вмістом N_2O_5 .

3.2. Вивчення способів отримання і фізико-хімічних властивостей п'ятиоксиду динітрогену і його розчинів в нітратній кислоті

Вивчення фізико-хімічних властивостей розчинів $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$, нітрозного газу, що містить N_2O_5 , технологічних і гідродинамічних параметрів термічного розкладу концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються, проводили в

широкому інтервалі температур і складів розчинів. Досліджувані розчини готували з тричі перегнаного технічного рідкого оксиду нітрогену (IV), перегнаної концентрованої і слабкої нітратної кислоти, дистильованої води і кристалічного N_2O_5 , отриманого окисленням очищеного N_2O_4 озono-кисневою сумішшю.

Для приготування озону використовували технічний кисень, який заздалегідь осушували на силікагелі перед подачею в озонатор. Необхідну концентрацію озону встановлювали шляхом зміни напруги і витрати кисню через озонатор і байпасну лінію. Аналіз газової і рідкої фази проводили за відомими методиками [193, 194, 209], а також виміром *ОВП* і густини.

Вимір *ОВП* проводили на установці потенціометру компенсаційного типу [210], що складається з високоомного потенціометру постійного струму типу ППТВ-1, гальванометру з чутливістю $10^{-9} \pm 10^{-8}$ А/мм/м типу дзеркального М-21, нормального елемента Вестону, сухої батареї, що дає напругу 1,5 В, і циліндрової електролітичної ячейки. Як електрод порівняння використовували йодний напівелемент, який змонтований з платиновим індикаторним електродом в електролітичній ячейці [194]. Величину *ОВП* аналізованого розчину при 20°C розраховували за формулою:

$$\varphi = \varphi_1 + (K_1 + 0,14) \cdot (20 - t) + \varphi_2 \quad (3.1)$$

де φ – *ОВП* аналізованого розчину, мВ;

φ_1 – різниця потенціалів при температурі виміру, мВ;

K_1 – температурний коефіцієнт *ОВП* аналізованого розчину, мВ/град;

0,14 – температурний коефіцієнт йодного напівелементу, мВ/град;

t – температура, °С;

φ_2 – потенціал йодного напівелементу, рівний 50 мВ.

Розбіжність між паралельними визначеннями величини *ОВП* не повинна перевищувати 0,5 мВ.

Визначення густини досліджуваних розчинів проводили пікнометрами капілярного типу, заздалегідь проградуєваними на еталонних сумішах. Розбіжність між паралельними визначеннями не перевищувала 2 кг/м^3 .

Температуру кристалізації розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ вимірювали відкаліброваними термометрами з ціною ділення 0,1°C візуально-політермічним методом [211] з відбором проб для аналізу. Установка складалася з ємності з досліджуваним розчином, який перемішувався магнітною мішалкою. Охолодження розчину проводили парами азоту,

що утворюються при випарі рідкого N_2 з судини Дьюара, розташованого під судиною з досліджуваним розчином. Нагрів розчину здійснювали шляхом подачі напруги на срібну плівку, якою була вкрита ємність. Установка була забезпечена також лампою для підсвічування досліджуваного розчину.

Точність вимірювання для даної системи складає $\pm 5\%$ відносних, що свідчить про її надійність. Величина похибки слідує із зіставлення результатів паралельних визначень.

Дослідження фазової рівноваги рідина–газ в системі $HNO_3-N_2O_5$ проводили в охолоджуваному скляному абсорбері діаметром 0,02 м і заввишки 0,15 м при лінійній швидкості нітрозного газу близько 0,28 м/с. Робочі газові суміші отримували в скляному реакторі. Газову фазу до і після абсорбера аналізували шляхом її пропускання через ємності, заповнені 95%-ою нітратною кислотою. По зміні концентрації кислоти розраховували вміст N_2O_5 в газі.

Експерименти проводили таким чином. У абсорбер заливали близько 30 мл досліджуваного розчину $HNO_3-N_2O_5$ і охолоджували до заданої температури. У реактор подавали рідкий оксид нітрогену (IV) і озono-кисневу суміш. З реактора кисень, що містить N_2O_5 і сліди озону, поступав в абсорбер під шар розчину. Рівновага вважалася за досягнуту, коли вміст N_2O_5 в нітрозному газі до і після абсорбера залишався незмінним.

Дослідження процесу газорідного окислення оксиду нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю проводили на експериментальній установці, виготовленій з термостійкого скла, принципова схема якої представлена на рис. 3.1.

Реактор 1 складається з випарника і реакційної камери. Випарник, заповнений кільцевою насадкою розміром 551 мм, знаходиться в нижній частині розташованого вертикально реактора, а реакційна камера у верхній частині.

Озono-кисневу суміш з колектору 2 подавали в нижню частину випарника під шар насадки, перед входом нітрозного газу в реакційну камеру і в її середню частину так, щоб було забезпечено рівномірний розподіл реагентів за всім об'ємом. З напірної ємності 3 подавали на зрошення насадки випарника оксид нітрогену (IV) і регулювали витрату озono-кисневої суміші за всіма точками введення для забезпечення постійної температури в реакційній камері і повного перебігання реакції. Поглинання N_2O_5 , що утворюється, здійснювали в двох послідовно сполучених абсорберах 4 і 5, заповнених 95%-ою нітратною кислотою.

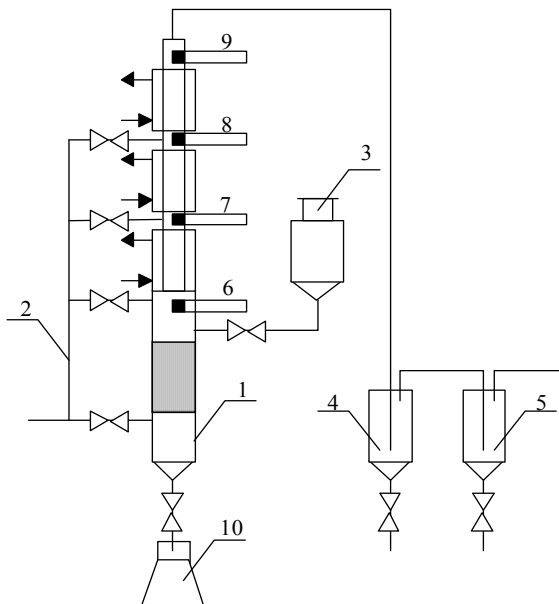


Рис. 3.1. Принципова схема установки для газорідинного окислення N_2O_4 озono-кисневою сумішшю: 1 – реактор; 2 – колектор; 3 – напірна ємність; 4, 5 – абсорбер; 6, 7, 8, 9 – термометр; 10 – приймач

Розрахунок теплового балансу процесу взаємодії оксиду нітрогену (IV) з озono-кисневою сумішшю, що містить 5% O_3 , показав, що в реакційній зоні температура може досягати $250^\circ C$. При такій температурі відбуватиметься не лише розклад N_2O_5 , але також діоксиду нітрогену і озону. Щоб запобігти небажаним реакціям розпаду, необхідне відведення тепла. Оскільки реакція окислення N_2O_4 і NO_2 озonom перебігає порівняно швидко, то для відведення тепла, що виділяється, необхідний оптимальний розподіл компонентів по всій реакційній камері, що має достатню поверхню теплозйому. Крім того, доцільно частку тепла реакції, що виділяється, використовувати для випару рідких оксидів нітрогену і дисоціації N_2O_4 .

На підставі даних з кінетики і термодинаміки окислення оксиду нітрогену (IV) озonom, пружності пари в системі, а також, виходячи з продуктивності озонатора, була розроблена конструкція реактора і запропонована методика розрахунку, представлена в додатку А. Принципова схема установки вивчення процесу абсорбції N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою, представлена на рис. 3.2.

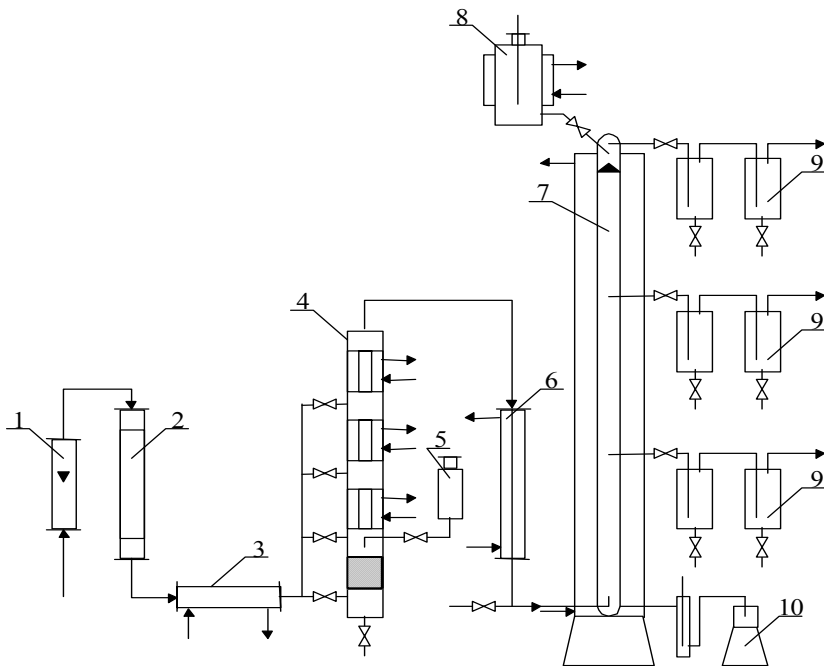


Рис. 3.2. Принципова схема установки: 1 – ротаметр; 2 – осушувач; 3 – озонатор; 4 – реактор; 5, 8 – напірна ємність; 6 – холодильник; 7 – поглинальна колона; 9 – абсорбер; 10 – приймач

Основним апаратом установки були трубки із зрошуваними стінками 7 [212] виготовлених з термостійкого скла і розміщені в термоста-ти з органічного скла. Внутрішній діаметр трубок складав 0,014; 0,017 і 0,024 м, що забезпечувало при максимальній продуктивності озонатора 3, рівною $0,318 \text{ м}^3/\text{год}$, постійні лінійні швидкості газу 0,6; 0,4 і 0,2 м/с відповідно, а довжина трубок – 0,8; 1,6 і 2,4 м. Довжина трубок прийнята з розрахунку збереження приблизно одного і того ж часу зіткнення газу з рідиною, що гарантувало правильність висновку про вплив лінійної швидкості газового потоку на процес абсорбції.

Для вивчення механізму абсорбції і визначення коефіцієнтів масо-передачі відбір газу для аналізу здійснювали перед входом в апарат 7, на виході з нього, а також за висотою трубки 7. Робочі газові суміші отримували в скляному реакторі 4 шляхом окислення оксиду нітрогену (IV), що подається з напірної ємності 5, озono-кисневою сумішшю, що поступає з озонатора 3. N_2O_5 , що утворюється, поглинали концентрова-

ною нітратною кислотою і розчинами $HNO_3-N_2O_5$, які готували безпосередньо перед дослідом з перегнаної технічної 98%-ої HNO_3 і кристалічного N_2O_5 . Зрошення поглинальної колони 7 здійснювали з напірної ємності 8 рідиною, витрату якої контролювали візуально за числом крапель в одиницю часу, а в кінці досліду визначали за вагою отриманого розчину, що зібрався в приймачі 10. Витрату газу встановлювали за допомогою ротаметру 1.

Для забезпечення покриття плівкою рідини всієї поверхні трубки щільність зрошення підтримували на рівні $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{м} \cdot \text{с}$. При такій щільності зрошення і швидкості газу $0,2 \div 0,6 \text{ м/с}$ газовий потік не робить помітного впливу на стікання плівки.

Термічний розклад водних розчинів нітратної кислоти і N_2O_5 , розчиненого в HNO_3 , проводили в скляних, вакуумованих і повністю термостатованих ампулах, які поміщали з досліджуванним розчином на необхідний час в судину, забезпечену термометром. Через судину пропускали з термостату воду із заданою температурою. Перевага даної методики полягає в тому, що вона дозволяє проводити експеримент при температурах, що істотно перевищують температуру кипіння досліджуваних розчинів, і умовах встановлення рівноважного тиску легких продуктів.

При наважках розчину $(0,10 \div 0,25) \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ в ампулі об'ємом $(1,5 \div 2,5) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ в газову фазу в умовах досліду переходить близько 1% початкової маси наважки, отже, газофазною реакцією можна знехтувати.

При вивченні кінетики розпаду моногідрату нітратну кислоту закріплювали N_2O_5 до надлишкового масового вмісту $0,1 \div 0,2\%$. Склад приготованого розчину визначали за вагою початкових компонентів і аналізували шляхом виміру густини і *ОВП*. Кількість HNO_3 і N_2O_5 , що розклалися, визначали за приростом N_2O_4 , що утворився, виходячи з балансу відповідних реакцій. Зміст оксиду нітрогену (IV) до і після досліду встановлювали перманганатометрично [194].

Вивчення залежності температури кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від складу при атмосферному тиску проводили на приладі і за методикою, описаною в роботі [148]. Прилад складався з термостатованої судини, забезпеченої зворотним холодильником і гідрозасувом. Температуру кипіння розчину вимірювали відкаліброваним термометром з ціною ділення $0,1^\circ\text{C}$. Відтворюваність результатів складала $\pm 0,2$ градуси. Порівняння отриманих значень з літературними для бінарних систем $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_4$ вказує на достатню точність і надійність методу.

Приведення температури кипіння до нормального барометричного тиску проводили за рівнянням Клапейрона-Клаузіуса, згідно якому, умовою фазової рівноваги є:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} \approx \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (3.2)$$

де ΔP – поправка на тиск, $\kappa\text{Па}$;

ΔT – поправка на температуру, $^{\circ}\text{C}$;

ΔS – зміна ентропії, $\text{Дж/моль}\cdot\text{град}$;

ΔV – зміна об'єму при випарі одного *моль* речовини, *л*.

При розрахунку поправочного коефіцієнту на температуру використовували фізичні константи чистих компонентів системи $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5\text{--N}_2\text{O}_4$. Поправка на температуру складала $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ град/}\kappa\text{Па}$.

При вивченні пружності пари використовували статичний метод з мембранним нуль-манометром [213]. Принцип методу заснований на тому, що закрити судину з досліджуваною рідиною поміщали в термостат, де температуру реєстрували за допомогою відкаліброваного термометру з ціною ділення $0,1^{\circ}\text{C}$, а за допомогою вимірювальної системи, що включає нуль-манометр і відкритий ртутний манометр, фіксували тиск пари. Як нуль-манометр використовували серповидну мембрану, яка простіше у виготовленні і значно менше за розмірами, чим інші. Крім того, при рівній чутливості серповидна мембрана володіє значно більшою міцністю і до неї може бути припаяний шток, який дозволяє спостерігати зміну положення нуль-манометру за межами термостату. Точність цього методу для даних систем складає 3% відносних, що свідчить про достатню його надійність. Величина похибки слідує із зіставлення результатів паралельних визначень, а також з порівняння знайдених значень з літературними для однокомпонентних і бінарних систем.

Дослідження фазової рівноваги рідина–пара здійснені методом потоку [214], принцип якого заснований на тому, що досліджуваний розчин пропускали зверху вниз через змійовик, що обігрівався, звідки він відразу ж поступав в охолоджуваний гідрозасув і далі в збірник. Парову фазу конденсували в холодильнику і збирали в охолоджуваному твердою вуглекислотою приймачі. Кількість конденсату парової фази не перевищувала 4% від кількості пропущеної через змійовик рідини.

Дослідження процесу термічного розкладу концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються, проводили на експериментальній установці, виготовленій з термостійкого скла. Принципова схема установки представлена на рис. 3.3.

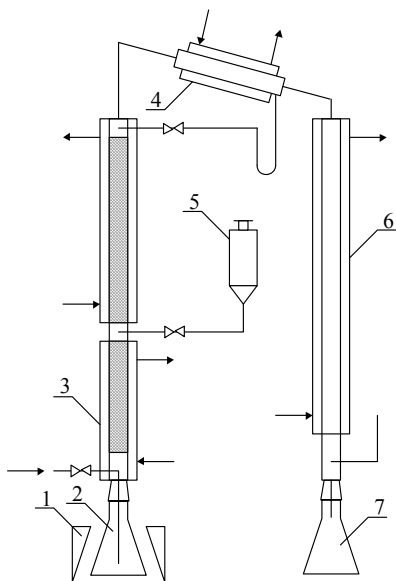


Рис. 3.3. Принципова схема установки для отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$:

- 1 – нагрівач; 2, 7 – приймачі;
- 3 – ректифікаційна колона;
- 4 – дефлегматор; 5 – напірна ємність;
- 6 – холодильник-конденсатор

Концентровану нітратну кислоту з напірної ємності 5 безперервно подавали на зрошення вичерпної частини колони ректифікації 3. По мірі стікання рідка фаза збагачувалася водою, а пари – нітратною кислотою.

Для створення оптимального гідродинамічного режиму, що дозволяє понизити ступінь розкладу N_2O_5 , що утворюється, в приймач 2 слабкої нітратної кислоти подавали атмосферне повітря. У зміцнюючій частині колони перебігав процес самоіонізації HNO_3 з утворенням N_2O_5 і води і ректифікація пари, що містить N_2O_5 , N_2O_4 , NO_2 , HNO_3 , H_2O і повітря. Пари в процесі ректифікації збіднювалися водою і збагачувалися N_2O_5 . Відмивання пари проводили флегмою, що утворюється в дефлегматорі 4, а конденсацію в холодильнику-конденсаторі 6, охолоджуваних водою з температурою біля $15^\circ C$. Конденсат поступав в приймач 7, охолоджуваний розсолон з температурою $-10 \div 15^\circ C$. Витрату

повітря вимірювали ротаметром, а витрату нітратної кислоти, флегми і готового продукту контролювали візуально за числом крапель в одиницю часу, а в кінці дослідження визначали за вагою витраченої нітратної кислоти і розчинів, що збиралися в приймачах 2 і 7.

Таким чином, запропоновані методи визначення основних параметрів досліджень кінетики процесів розкладу нітратної кислоти і розчинів $HNO_3-N_2O_5$, фізико-хімічних властивостей бінарних і трикомпонентних систем, що містять, HNO_3 і оксиди нітрогену, технологічних і гідродинамічних параметрів процесу отримання складних нітруючих сумішей, розроблені схеми експериментальних установок, виконані необхідні розрахунки для проведення досліджень.

Вивчення впливу температури і складу розчину на окислювально-відновний потенціал (ОВП).

Значення ОВП розчинів визначалися в діапазоні зміни масового вмісту N_2O_5 0,6÷30,0%, а N_2O_4 0,01÷40,0% при температурах -10÷+20 °C [215]. Результати вимірів представлені в таблиці 3.1 і на рис. 3.4÷3.6.

Таблиця 3.1

**Залежність окислювально-відновного потенціалу (мВ)
розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від складу і температури**

Масовий вміст N_2O_4 , %	Масовий вміст N_2O_5 , %							
	0,6	1,8	3	6	12	18	24	30
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура -10 °C								
0,01	220,4	224,2	227,5	235,7	252,0	268,1	284,5	301,0
0,2	182,5	186,3	190,7	199,9	217,6	234,3	252,4	269,7
1,0	162,7	168,9	174,3	184,7	204,3	220,5	237,2	255,4
2,0	147,5	155,1	161,1	174,6	196,4	213,3	231,1	248,6
5,0	127,0	136,2	144,4	159,9	186,7	205,0	223,9	240,5
10	116,9	128,3	140,6	162,4	189,5	209,7	226,8	244,0
20	108,1	127,1	142,9	169,6	196,4	217,6	234,0	—
30	106,2	131,2	147,6	177,0	202,6	—	—	—
40	109,5	135,2	151,7	—	—	—	—	—
Температура 0 °C								
0,01	217,3	220,9	224,1	232,3	248,4	264,5	280,9	297,4
0,2	179,7	183,3	187,6	196,6	214,0	230,9	249,0	266,2
1,0	160,9	166,7	171,9	182,0	201,2	217,4	234,3	252,3
2,0	146,4	153,6	159,4	172,6	194,0	211,1	228,7	246,2
5,0	127,1	136,0	144,0	159,3	185,8	204,1	222,8	239,4
10	116,9	128,4	140,5	162,0	188,6	209,0	226,0	243,1
20	108,4	127,2	142,8	169,2	195,5	216,9	233,3	—
30	106,5	131,2	147,5	176,6	201,9	—	—	—
40	109,8	135,3	151,6	—	—	—	—	—
Температура 10 °C								
0,01	214,2	217,6	220,7	228,9	244,8	260,9	277,3	293,8
0,2	176,9	180,3	184,5	193,3	210,5	227,4	245,5	262,7
1,0	159,1	164,5	169,5	179,3	198,2	214,4	231,3	249,3
2,0	145,3	152,1	157,7	170,6	191,7	208,8	226,4	243,9
5,0	127,2	135,8	143,6	158,7	184,8	203,1	221,8	238,4
10	117,2	128,5	140,4	161,6	187,8	208,2	225,2	242,3
20	108,7	127,3	142,7	168,8	194,7	216,1	232,5	—
30	106,7	131,3	147,4	176,2	201,1	—	—	—
40	110,0	135,4	151,5	—	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура 20 °С								
0,01	211,1	214,3	217,2	225,5	241,2	257,3	273,7	290,4
0,2	174,1	177,4	181,4	190,0	207,0	224,1	242,0	259,2
1,0	157,3	162,3	167,1	176,7	195,2	211,4	228,3	246,9
2,0	144,2	150,5	156,0	168,6	189,4	206,5	224,1	241,6
5,0	127,3	135,6	143,2	158,1	183,8	202,1	220,8	237,4
10	117,5	128,6	140,3	161,2	187,0	207,4	224,4	241,5
20	109,0	127,6	142,6	168,4	194,0	215,3	231,6	–
30	107,1	131,4	147,3	175,8	200,2	–	–	–
40	110,3	135,6	151,4	–	–	–	–	–

Залежність *ОВП* від складу розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ при температурі 20 °С показана на рис. 3.4, з якого видно, що при збільшенні концентрації N_2O_5 *ОВП* підвищується.

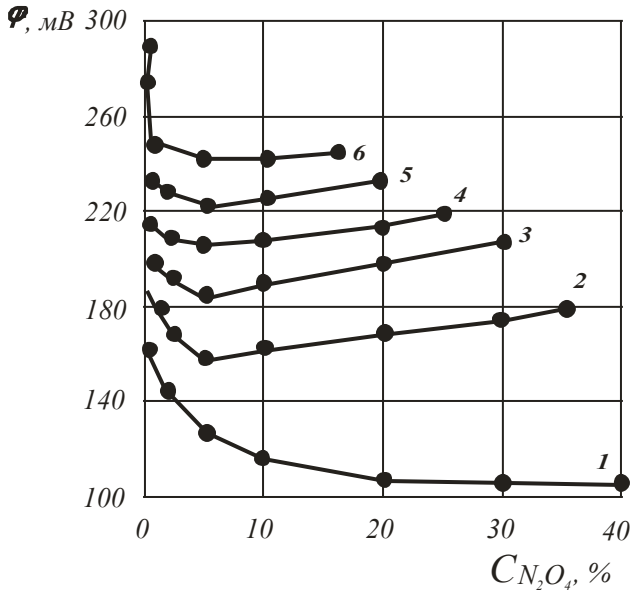


Рис. 3.4. Залежність окислювально-відновного потенціалу (φ) розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ при 20 °С від концентрації N_2O_4 при масовому вмісті N_2O_5 , %:
1 – 0,6; 2 – 6; 3 – 12; 4 – 18; 5 – 24; 6 – 30

Відомо [193], що *ОВП* системи $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ пов'язаний з рівноважною пружністю кисню співвідношенням:

$$\varphi = \varphi_0 + K \cdot \ln P_{O_2}, \quad (3.3)$$

де φ – потенціал рівноважного розчину при температурі дослідів, *В*;

φ_0 – потенціал розчину, що має рівноважний склад при температурі дослідів і тиску кисню 0,1 *МПа*, *В*;

K – тангенс кута нахилу прямої лінії;

P_{O_2} – рівноважний тиск кисню, *МПа*.

Тангенс кута нахилу прямої лінії відповідає теоретичному рівнянню:

$$K = \frac{R \cdot T}{n \cdot F}, \quad (3.4)$$

де R – універсальна газова стала, *Дж/моль·град*;

T – температура дослідів, *К*;

n – число електронів, на яке окислена форма відрізняється від відновленої;

F – число Фарадея, *Кл*.

На підставі реакції розкладу N_2O_5 , рівняння (3.3) може бути виражене через масові концентрації N_2O_5 , N_2O_4 :

$$\varphi = \varphi'_0 + K' \cdot \ln \left(\frac{C_{N_2O_5}}{C_{N_2O_4}} \right) \quad (3.5)$$

де $C_{N_2O_5}$ – масовий вміст N_2O_5 , %;

$C_{N_2O_4}$ – масовий вміст N_2O_4 , %.

З рівняння (3.5) видно, що *ОВП* повинен збільшуватися із зростанням вмісту N_2O_5 і зменшуватися з підвищенням концентрації N_2O_4 . При невеликому вмісті N_2O_5 з підвищенням концентрації N_2O_4 до 30% *ОВП* знижується, що відповідає рівнянню (3.5), а в інтервалі від 30% до 40% N_2O_4 спостерігається незначне його підвищення. Для концентрацій N_2O_5 6÷30% зниження потенціалу відбувається в інтервалі 0,01÷5,0% N_2O_4 , а

при подальшому зростанні вмісту N_2O_4 *ОВП* помітно підвищується. Таке відхилення в системі $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ викликане тим, що N_2O_4 і нітратна кислота утворюють стійку сполуку сольватного типу $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$ [183]. При невеликому вмісті N_2O_4 в системі $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ ступінь утворення сольватів менше в порівнянні із зростанням концентрації N_2O_4 , що і веде до зниження *ОВП*. При високому вмісті N_2O_4 переважає процес утворення сольватів в порівнянні із зростанням його концентрації, що підвищує значення *ОВП*. Тому експериментальні криві мають мінімуми.

На рис. 3.5 представлена залежність температурного коефіцієнту *ОВП* від складу розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$.

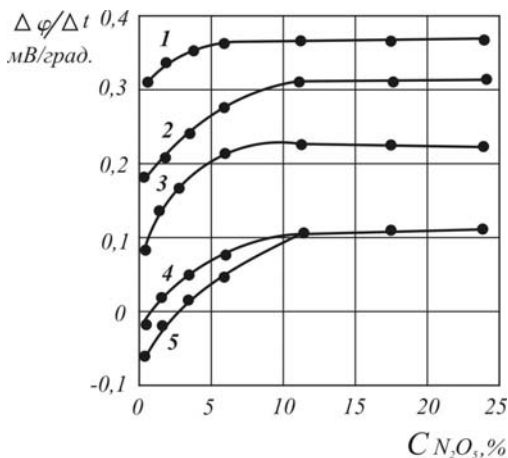


Рис. 3.5. Залежність температурного коефіцієнта ($\Delta\phi/\Delta t$) окислювально-відновного потенціалу розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від масової концентрації N_2O_5 при масовому вмісті N_2O_4 , %:
1 – 0,01; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 5; 5 – 10

Підвищення температурного коефіцієнта *ОВП* спостерігається в інтервалі складів $0,6 \div 6,0\% - N_2O_5$ і $0,01 \div 10,0\% - N_2O_4$. При малому вмісті оксидів нітрогену в нітратній кислоті значний вплив на температурний коефіцієнт *ОВП* надає дисоціація N_2O_5 з утворенням іонів нітрату і нітрону за рівнянням (1.96). Електрохімічними є іони NO_2^+ , концентрація яких різко зростає із збільшенням температури в результаті зсуву рівноваги реакції (1.96) в праву сторону.

Концентрація ж відновних іонів з підвищенням температури зростає незначно внаслідок малого вмісту N_2O_4 .

При збільшенні вмісту N_2O_5 від 6 до 12% температурний коефіцієнт зростає незначно, а більше 12% N_2O_5 залишається постійним. Із зростанням концентрації N_2O_4 в розчині від 0,01 до 10,0% температурний коефіцієнт різко знижується, а потім стабілізується.

За експериментальними даними побудовані діаграми постійних значень *ОВП* розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ для 20 °С, представлених на рис. 3.6.

Математичні залежності *ОВП* від складу і температури розчинів мають наступний вигляд:

$$\varphi = 2,89 \cdot C_{N_2O_5} + 163,3 \cdot C_{N_2O_4}^{-0,05} - (0,34 - 0,06 \cdot C_{N_2O_4}) \cdot (t - 20), \quad (3.6)$$

$$\varphi = 137,2 + 3,29 \cdot C_{N_2O_5} + 0,7 \cdot C_{N_2O_4} - 0,6 \cdot (t - 20), \quad (3.7)$$

де φ – *ОВП* розчину, мВ;

$C_{N_2O_5}$ – масовий вміст N_2O_5 , %;

$C_{N_2O_4}$ – масовий вміст N_2O_4 , %;

t – температура розчину, °С.

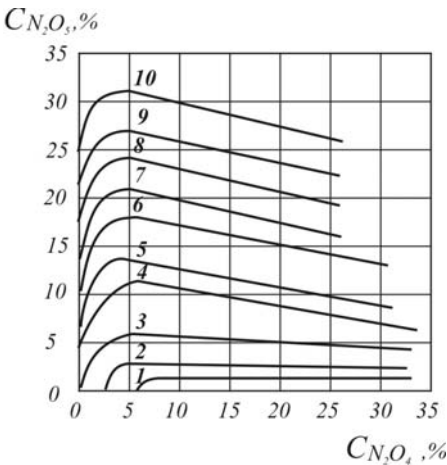


Рис. 3.6. Лінії постійного значення окислювально-відновного потенціалу розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ при 20 °С, мВ: 1 – 120; 2 – 140; 3 – 160; 4 – 180; 5 – 190; 6 – 200; 8 – 220; 9 – 230; 10 – 240

Рівняння (3.6) справедливе для концентрацій N_2O_5 6÷30%, N_2O_4 0,01÷5,0% і температур -10÷+20 °С, а рівняння (3.7) для тих же концентрацій N_2O_5 і температур і концентрацій N_2O_4 , рівних 5÷35%.

Таким чином, показано, що оксиди нітрогену неоднозначно впливають на величину *ОВП* розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ і значною мірою його залежність визначається концентраціями N_2O_5 , N_2O_4 і температурою. Отримані дані дають можливість скласти повніше уявлення про будову цієї складної системи і процеси, що перебігають в ній, а також використовувати для її аналізу.

Наявні в літературі дані про густину сумішей оксидів нітрогену і нітратної кислоти відносяться до двокомпонентних розчинів $HNO_3-N_2O_4$ [11] і $HNO_3-N_2O_5$ [159], а відомості про густину трикомпонентних сумішей $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ відсутні. Дослідження залежності густини трикомпонентної системи $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від складу при різних температурах необхідне для технологічного і аналітичного контролю процесу абсорбції оксидів нітрогену концентрованою нітратною кислотою і пояснення їх впливу на зміну структури розчинів. У роботі [216] були вивчені залежності густини розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ в діапазоні зміни сумарного масового вмісту оксидів нітрогену 5÷40%, масового співвідношення $N_2O_5:N_2O_4$, рівного (0,1÷30,0):1, і температури -10÷+20 °С. Результати вимірів представлені в таблиці 3.2 і на рис. 3.7÷3.9.

Таблиця 3.2

**Залежність густини (кг/м^3) розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$
від складу і температури**

Масове співвідношення $N_2O_5:N_2O_4$	Сумарний масовий вміст N_2O_5 і N_2O_4 , %							
	5	10	15	20	25	30	35	40
Температура -10 °С								
0,1:1	1582	1603	1623	1643	1662	1676	1683	1686
1:1	1581	1603	1622	1643	1662	1676	1684	1688
10:1	1577	1602	1623	1646	1664	1679	1690	1696
30:1	1569	1600	1626	1650	1670	1685	1696	–
Температура 0 °С								
0,1:1	1566	1587	1607	1627	1646	1660	1667	1670
1:1	1565	1587	1606	1627	1646	1660	1668	1672
10:1	1561	1586	1607	1629	1648	1663	1674	1680
30:1	1552	1583	1610	1634	1654	1669	1680	–
Температура 10 °С								
0,1:1	1550	1571	1590	1611	1630	1644	1651	1654
1:1	1549	1570	1590	1611	1630	1644	1652	1656
10:1	1545	1569	1591	1613	1632	1647	1658	1664
30:1	1536	1567	1594	1618	1638	1653	1664	–
Температура 20 °С								
0,1:1	1534	1554	1574	1595	1614	1628	1635	1638
1:1	1533	1554	1574	1595	1614	1628	1636	1640
10:1	1529	1553	1575	1597	1616	1631	1642	1648
30:1	1520	1551	1578	1602	1622	1637	1648	–

Залежність густини розчинів від сумарного масового вмісту оксидів нітрогену при 0°C і різних масових співвідношеннях $N_2O_5:N_2O_4$ показана на рис. 3.7, з якого видно, що при збільшенні концентрації оксидів нітрогену густина розчинів підвищується.

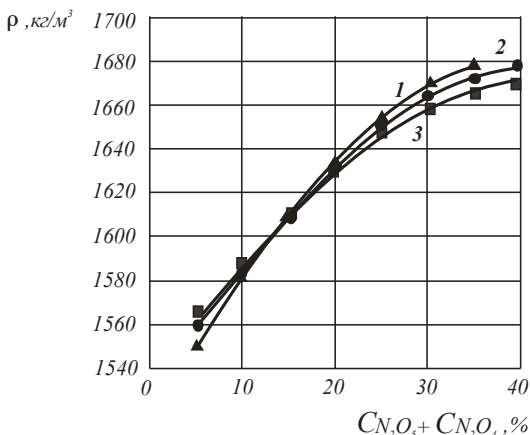


Рис. 3.7. Залежність густини розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від сумарного вмісту оксидів нітрогену при 0°C і масових співвідношеннях $N_2O_5:N_2O_4$: 1 – 30:1; 2 – 10:1; 3 – 1:1

сивно, ніж в інтервалі 12÷40%. Це узгоджується з властивостями бінарних систем $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_4$ і пояснюється тим, що густина розчинів $HNO_3-N_2O_5$ при зміні концентрації N_2O_5 від 0 до 6% зростає незначно в порівнянні із зростанням густини розчинів $HNO_3-N_2O_4$ в такому ж інтервалі концентрацій N_2O_4 .

На рис. 3.8 представлена залежність густини розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від температури, з якого видно, що з підвищенням температури густина розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ для всіх досліджених складів знижується. Температурний коефіцієнт складає близько $1,6 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{град}$.

За експериментальними даними побудовані діаграми ізоденс розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ для температури 0°C , які приведені на рис. 3.9. У вивчених межах зміни складу розчинів хід лінії ізоденс визначається складами бінарних розчинів $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_4$, що мають однакову густину.

Достатньо інтенсивне зростання густини спостерігається в інтервалі їх вмісту від 5 до 30%. При подальшому підвищенні їх концентрації збільшення густини помітно знижується. Слід зазначити, що густина розчинів при збільшенні вмісту N_2O_5 зростає декілька швидше, ніж при такому ж збільшенні концентрації N_2O_4 . У інтервалі зміни вмісту N_2O_5 і N_2O_4 5÷12% із зростанням концентрації N_2O_5 при постійному вмісті N_2O_4 густина розчинів підвищується менш інтен-

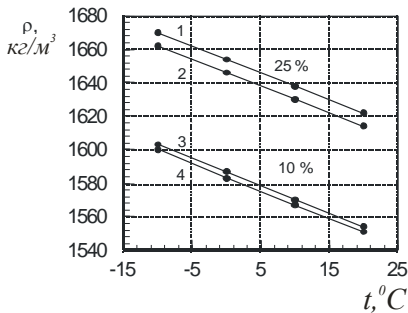


Рис. 3.8. Залежність густини розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від температури при сумарному масовому вмісті оксидів нітрогену, рівних 10 і 25%, і масових співвідношеннях $N_2O_5:N_2O_4$:
1 – 30:1; 2 – 1:1; 3 – 1:1; 4 – 30:1

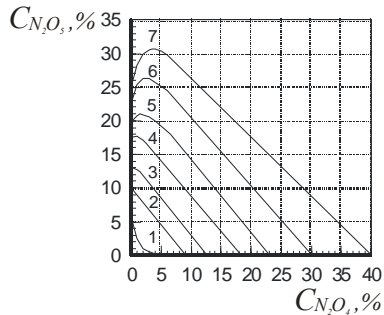


Рис. 3.9. Лінії постійного значення густини (ізодепси) розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ при 0 °C, kg/m^3 :
1 – 1560; 2 – 1580; 3 – 1600;
4 – 1620; 5 – 1640; 6 – 1660;
7 – 1670

На підставі експериментальних даних отримано рівняння, що характеризує залежність густини розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від складу і температури, яке має наступний вид:

$$\rho = 1534 + 5,1 \cdot C_{N_2O_5} + 6,3 \cdot C_{N_2O_4} - 0,2 \cdot C_{N_2O_5} \cdot C_{N_2O_4} - 1,6 \cdot t, \quad (3.8)$$

де ρ – густина розчину, kg/m^3 ;
 $C_{N_2O_5}$ – масовий вміст N_2O_5 , %;
 $C_{N_2O_4}$ – масовий вміст N_2O_4 , %;
 t – температура розчину, °C.

Рівняння справедливе для масових концентрацій N_2O_5 5÷25%, N_2O_4 0,5÷5,0% і температур -10÷+20 °C.

При вивченні процесів отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ спостерігалося утворення сумішей, що містять дві рідких і одну тверду фази, обумовлене наявністю областей розшарування в бінарних системах $HNO_3-N_2O_4$, $HNO_3-N_2O_5$ і $N_2O_5-N_2O_4$. Експериментальні дані свідчать про те, що в умовах рівноваги трикомпонентна система $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ з чотирма фазами має бути моноваріантною.

Температура кристалізації верхнього шару, що є розчином оксидів нітрогену, вказує на те, що тверда фаза є розчином N_2O_4 в N_2O_5 . Тому можливо, що і в трикомпонентній системі $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ тверда фаза також є розчином.

Розчинність N_2O_4 зменшується у міру зростання густини фази. Максимальний вміст N_2O_4 у верхньому шарі, що має мінімальну густину. У нижньому шарі вміст N_2O_4 значно менший, а в твердій фазі – мінімальний. Оскільки N_2O_4 є самим легколетким компонентом системи, то його такий розподіл цілком закономірний.

Розчинність N_2O_5 у верхньому шарі і твердій фазі майже рівна, а в нижньому шарі приблизно в два рази менше. Розподіл N_2O_5 між рідкими фазами пояснюється переважанням його фугітивності в порівнянні з хімічною взаємодією з нітратною кислотою. Про розподіл N_2O_5 між рідкою і твердою фазами важко зробити чіткий висновок. Наявні в літературі дані про розчинність бінарних систем $HNO_3-N_2O_5$ [159, 246], $N_2O_5-N_2O_4$ [127] і $HNO_3-N_2O_4$ [11] також не дозволяють встановити розподіл N_2O_5 між фазами, а відомості про температуру кристалізації трикомпонентної системи $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ відсутні.

Вимір температури кристалізації досліджуваних розчинів проводили в інтервалі концентрації N_2O_5 , рівної 0÷35%, і N_2O_4 0÷55% при атмосферному тиску [217, 218]. Результати вимірів представлені в таблиці 3.3 і на рис. 3.10÷3.12.

Залежність температури кристалізації розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від масового вмісту N_2O_5 при різних масових концентраціях N_2O_4 дана на рис. 3.10, а від масового вмісту N_2O_4 при різних масових концентраціях N_2O_5 – на рис. 3.11.

З приведених даних виходить, що температура кристалізації трикомпонентних розчинів, знижується при збільшенні сумарного масового вмісту оксидів нітрогену до 23%, а при подальшому підвищенні концен-

Таблиця 3.3

Температура кристалізації (°C) розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$

Масовий вміст N_2O_4 , %	Масовий вміст N_2O_5 , %							
	0	5	10	15	20	25	30	35
0	-41,1	-42,6	-45,2	-49,2	-57,8	-70,0	-55,6	25,0
5	-43,1	-45,5	-49,4	-57,2	-68,3	-56,3	-18,4	22,1
10	-45,8	-49,6	-56,2	-66,4	-55,6	-22,2	-19,0	19,2
15	-49,8	-55,9	-64,5	-54,7	-31,4	-15,9	-16,0	16,1
20	-55,5	-62,2	-53,6	-36,3	-4,5	12,3	12,4	12,4
25	-60,3	-53,1	-38,9	-14,7	8,0	8,1	8,1	–
30	-52,7	-40,4	-21,8	0,1	4,8	4,8	–	–
35	-47,8	-28,9	-10,3	0,8	0,8	–	–	–
40	-45,5	-18,7	-3,2	-3,1	–	–	–	–
45	-35,4	-10,4	-7,0	–	–	–	–	–
50	-18,6	-9,8	–	–	–	–	–	–
55	-13,3	–	–	–	–	–	–	–

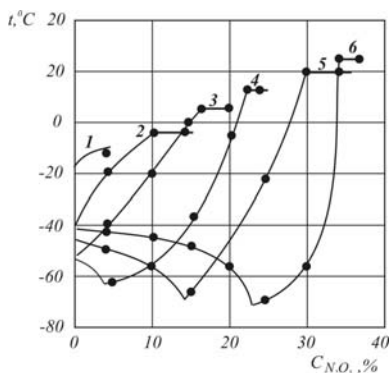


Рис. 3.10. Залежність температури кристалізації розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від масової концентрації N_2O_5 при вмісті N_2O_4 , % мас.:
1 – 50; 2 – 40; 3 – 30; 4 – 20;
5 – 10; 6 – 0

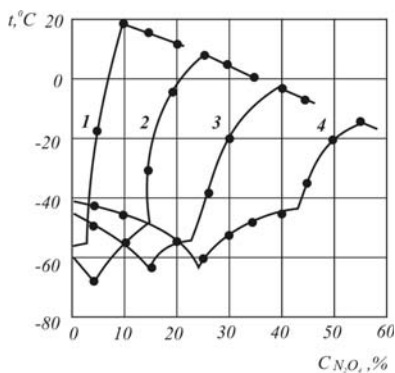


Рис. 3.11. Залежність температури кристалізації розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від масової концентрації N_2O_4 при масовому вмісті N_2O_5 , %:
1 – 30; 2 – 20; 3 – 10; 4 – 0

трації оксидів нітрогену температура кристалізації підвищується. Особливо помітно зниження температур кристалізації в інтервалі сумарного вмісту оксидів нітрогену від 15 до 23%. Слід зазначити, що при зміні концентрації N_2O_5 зниження температур кристалізації різкіше, ніж при зміні концентрації N_2O_4 . Різкіше підвищення температури кристалізації характерне також при зміні вмісту N_2O_5 , ніж N_2O_4 .

Приведені дані показують, що при температурі кристалізації розчинність N_2O_5 в розчині $HNO_3-N_2O_4$ і розчинність N_2O_4 в розчині $HNO_3-N_2O_5$, в порівнянні з двокомпонентними системами, знаходяться на більш високому рівні. Розчинність N_2O_5 в нітратній кислоті при температурі кристалізації і -60°C складає 20,4% і 28,8%. У розчині $HNO_3-N_2O_4$, що містить 10% N_2O_4 , така ж розчинність N_2O_5 досягається при температурах -53 і 19°C відповідно.

Як вміст N_2O_5 , так і вміст N_2O_4 знижують взаємну їх розчинність в нітратній кислоті. При -20°C розчинність N_2O_4 в нітратній кислоті дорівнює 49,6%, а при вмісті N_2O_5 10, 20 і 30% розчинність N_2O_4 складає відповідно 31,6, 16,8 і 4,6%.

У трикомпонентній системі існують евтонічні точки. Із збільшенням вмісту N_2O_5 в трикомпонентній системі температура евтоніки знижується, а із збільшенням концентрації N_2O_4 – підвищується і вони при цьому зміщуються назустріч один одному. Так для суміші, що не міс-

тять N_2O_4 , температура евтонічної точки рівна $-73\text{ }^\circ\text{C}$ і масовий вміст N_2O_5 складає $22,6\%$. Для суміші, що містить 10% мас. N_2O_4 , температура евтоніки складає $-69,1\text{ }^\circ\text{C}$ і вміст N_2O_5 дорівнює $12,7\%$, а для суміші, що містить 20% N_2O_4 , відповідно $-65\text{ }^\circ\text{C}$ і $2,5\%$ N_2O_5 .

Відомо [183], що нітратна кислота і оксид нітрогену (IV) утворюють сполуку сольватного типу. Наявність цієї сполуки підтверджується існуванням максимуму температури кристалізації при вмісті N_2O_4 в двокомпонентній системі $HNO_3-N_2O_4$, рівному $42,2\%$. За отриманими даними в трикомпонентній системі $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ також виявляються приховані максимуми температур кристалізації. Із збільшенням вмісту N_2O_5 максимуми зміщуються у бік менших концентрацій N_2O_4 , що можливо, пов'язано з утворенням сольватних сполук типу $N_2O_5 \cdot nHNO_3$.

На рис. 3.12 представлені ізотерми кристалізації розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$. Діаграма кристалізації потрійної системи показує зміну концентрацій оксидів нітрогену в насиченому розчині при постійних температурах.

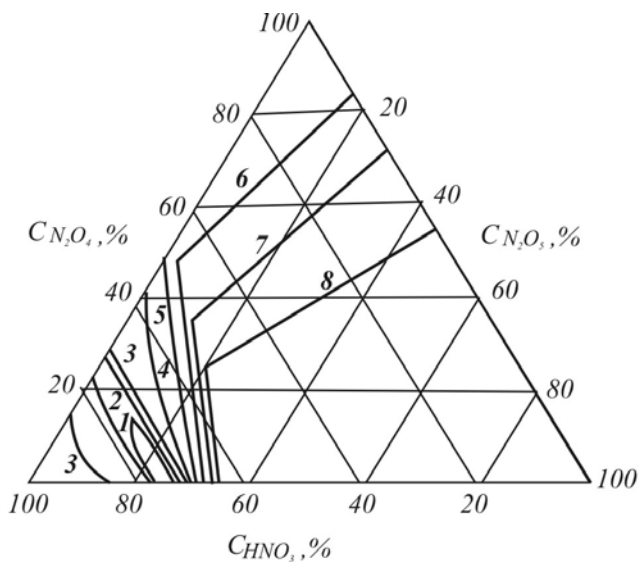


Рис. 3.12. Ізотерми кристалізації розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$, $^\circ\text{C}$:
1 – (-70); 2 – (-60); 3 – (-50); 4 – (-40); 5 – (-20); 6 – (-10); 7 – 0; 8 – 10

У вивчених межах зміни складу розчинів хід ліній ізотерм кристалізації визначається складами бінарних розчинів $HNO_3-N_2O_5$, HNO_3-

N_2O_4 і $N_2O_5-N_2O_4$. Тверда фаза в трикомпонентній системі є розчином, склад якого залежить від складу рідкої фази при відповідній температурі кристалізації. Одночасна кристалізація всіх компонентів системи $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ ускладнює їх розділення з метою отримання потрібного для технологічних процесів складу розчину, в якому вміст N_2O_4 має бути мінімальним.

Таким чином, визначена залежність температури кристалізації розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від складу і встановлена наявність евтонічних точок і прихованих максимумів температур кристалізації, що свідчать про утворення сольватних сполук. Показано, що тверда фаза складається зі всіх компонентів системи $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$, що ускладнює її розділення шляхом перецисталізації.

У літературі [183, 195÷208] є дані про поглинання оксидів нітрогену з нижчим ступенем окисненості водою або водними розчинами нітратної кислоти, а робота [247] присвячена кінетиці взаємодії N_2O_5 з водою.

Відомості, що стосуються абсорбції N_2O_5 , що знаходиться в нітрозному газі, концентрованою нітратною кислотою, в літературі відсутні.

Для з'ясування закономірностей рівноважної системи і розрахунку розмірів колони абсорбції були проведені дослідження фазової рівноваги рідина-газ в системі $HNO_3-N_2O_5$ [219]. Результати досліджень представлені в таблиці 3.4 і на рис. 3.13.

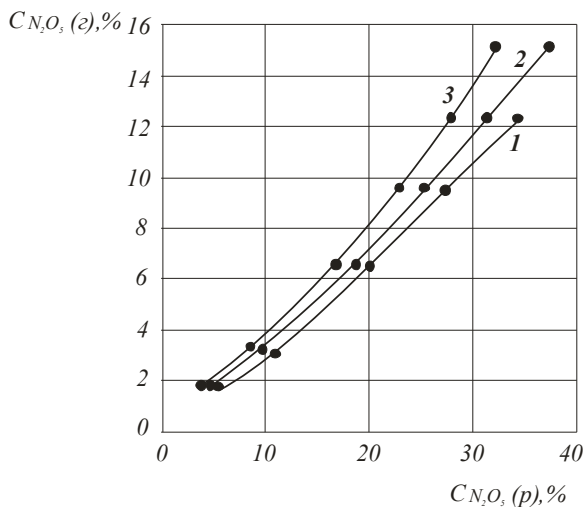


Рис. 3.13. Залежність концентрації N_2O_5 в газовій фазі від його вмісту в рідкій фазі при температурах, $^\circ C$: 1 – (-10); 2 – 0; 3 – 10

Експериментальні дані показують, що істотний вплив на вміст N_2O_5 в рідкій фазі надає його концентрація в газовій фазі. Незначна вогнутість кривих свідчить про відхилення системи від закону Генрі, яка обумовлена наявністю слабких взаємодій між HNO_3 і N_2O_5 .

Таблиця 3.4
Фазова рівновага рідина–газ в системі $HNO_3-N_2O_5$

Масовий вміст N_2O_5 , %			
Газова фаза	Рідка фаза		
	Температура, °C		
	-10	0	10
1,67	5,66	4,99	4,39
3,30	10,66	9,26	8,64
6,44	19,50	17,48	15,69
9,45	27,09	24,74	22,66
12,33	34,16	31,15	28,35
15,08	–	37,00	32,71

Помітний вплив на рівноважний вміст N_2O_5 в рідкій фазі надає температура, підвищення якої від -10 до $+10$ °C приводить до зменшення розчинності N_2O_5 приблизно в 1,3 рази, що має важливе значення при отриманні розчинів $HNO_3-N_2O_5$, близьких до насичення.

На підставі експериментальних даних розраховані константи Генрі і отримано емпіричне рівняння:

$$K = 0,227 \cdot T - 41,2, \quad (3.9)$$

де K – константа Генрі, $кПа$;

$0,227$ – температурний коефіцієнт, $кПа/град$;

T – температура, K .

На підставі експериментальних даних розраховані також числа одиниць переносу колони абсорбції. Результати розрахунків представлені в таблиці 3.5 і на рис. 3.14.

З приведених даних видно, що при збільшенні температури і ступеня поглинання число одиниць переносу істотно зростає. Із ступенем поглинання, рівному 80% і температурах -10 ÷ $+10$ °C число одиниць переносу складає $2,9 \div 7,1$, а при ступені поглинання рівної 98%, воно змінюється від 8,0 до нескінченності. Виходячи з умов процесу абсорбції N_2O_5 концентрованою HNO_3 , число одиниць переносу складатиме близько 10.

Таблиця 3.5

**Залежність числа одиниць переносу колони абсорбції
від ступеню поглинання N_2O_5 і температури**

Ступінь поглинання N_2O_5 , %	Масовий вміст N_2O_5 в рідині, %					
	25			30		
	Температура, °C					
	-10	0	10	-10	0	10
Число одиниць переносу						
80	2,9	3,1	3,9	3,9	5,0	7,1
90	4,3	5,2	6,2	6,0	9,0	17,0
94	5,2	6,5	7,5	6,9	13,0	30,0
98	8,0	10,0	11,3	10,9	21,0	∞

Математична залежність числа одиниць переносу від температури і ступеня поглинання має наступний вигляд:

$$\ln N = 227,42 + 0,225 \cdot T \cdot \ln \alpha - 0,94 \cdot T - 54,38 \cdot \ln \alpha, \quad (3.10)$$

де N – число одиниць переносу;
 T – температура, К;
 α – ступінь поглинання N_2O_5 , %.

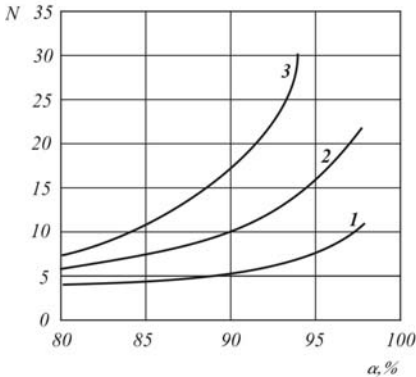


Рис 3.14. Залежність числа одиниць переносу (N) від ступеня поглинання (α) N_2O_5 100%-ою нітратною кислотою при масовому вмісті N_2O_5 в рідині 30% і температурах, °C: 1 – (-10); 2 – 0; 3 – 10

Рівняння справедливе для температур $-10 \div +10$ °C і ступеня поглинання N_2O_5 рівному 80÷90%.

Таким чином, дослідження фазової рівноваги рідина–газ в системі HNO_3 – N_2O_5 показало, що з підвищенням концентрації N_2O_5 в газовій фазі і при зниженні температури вміст N_2O_5 в рідкій фазі зростає. На підставі отриманих результатів розраховується число одиниць переносу колони абсорбції і визначаються константи Генрі.

Отримання розчинів HNO_3 – N_2O_5 можливо шляхом обробки розчинів HNO_3 – N_2O_4 озono-кисневою сумішшю.

Даний процес доцільно проводити в колоні, зрошуваній розчином $HNO_3-N_2O_4$, при подачі знизу озono-кисневої суміші. Дослідження показали, що унаслідок високої пружності пари оксиду нітрогену (IV) над розчином $HNO_3-N_2O_4$, N_2O_4 видалявся з кислоти перш, ніж реагував з озonom, і виходив продукт з невеликим вмістом N_2O_5 .

Ефективнішим може бути таке проведення процесу, коли верхня частина колони зрошується концентрованою нітратною кислотою, а рідкий оксид нітрогену (IV) подається в середню або нижню частину колони. Оксиди нітрогену поглинали концентрованою HNO_3 , що подавалася на зрошення колони, і повертали знову в зону реакції, де, не дивлячись на гарне охолодження, гази розігрівалися до $40\div 50^\circ C$. За таких умов рівноважна концентрація N_2O_5 в нітратній кислоті не може бути високою і виходить продукт з масовим вмістом N_2O_5 , $11\div 17\%$, і N_2O_4 , $2\div 8\%$. Для створення ефективніших умов необхідно розділити екзотермічний процес окислення оксиду нітрогену (IV) озonom і процес абсорбції [220, 221, 250÷252].

Спочатку без охолодження реакційної камери була встановлена залежність температури процесу від концентрації озону у вихідному газі. З рис. 3.15 видно, що при незначному підвищенні концентрації озону в вихідному газі температура в реакторі істотно підвищується.

При об'ємній концентрації озону, рівній $0,5\%$, температура в реакційній камері складає $46^\circ C$, а при об'ємній концентрації O_3 , $5,0\%$, вона досягає $183^\circ C$. Використання частки тепла реакції на випар рідкого оксиду нітрогену (IV), що виділяється, дає можливість знизити температуру процесу приблизно на 30% , чим при його проведенні в газовій фазі.

Рівняння, що відображає залежність температури процесу газорідного окислення оксиду нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю від концентрації озону, має вид:

$$t = 30,5 \cdot (C + 1), \quad (3.11)$$

де t – температура, $^\circ C$;

C – об'ємна концентрація озону в початковому газі, $\%$.

Розрахунки теплових балансів процесу газорідного окислення оксидів нітрогену озono-кисневою сумішшю з урахуванням їх випару і дисоціації N_2O_4 показали, що разом з реакцією (2.1) перебігають реакції за рівняннями (2.2) і (2.3).

При різному температурному режимі в реакційній камері було встановлено, що її підвищення знижує ступінь використання озону. У

зв'язку з цим було вивчено вплив температури процесу на ступінь використання озону. Результати досліджень представлені на рис. 3.16.

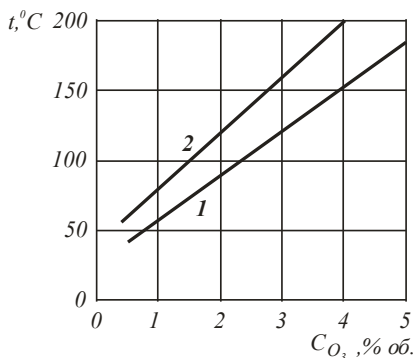


Рис. 3.15. Залежність температури процесу в реакційній камері від початкової концентрації озону в газі: 1 – газорідинне окислення N_2O_4 ; 2 – окислення N_2O_4 в газовій фазі

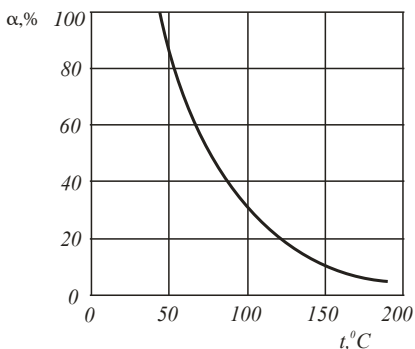


Рис. 3.16. Залежність ступеня використання озону (α) від температури процесу в реакторі

Експериментальні дані показують, що при температурі $44 \div 46^\circ\text{C}$ ступінь використання озону відповідає теоретичній витраті, а при її збільшенні до 180°C ступінь використання озону досягає 7%. Такий характер залежності є цілком закономірним і обумовлений розкладом N_2O_5 і озону.

Авторами роботи [187] встановлено підвищення ступеня використання атомів кисню озону до 157%, яке вони пояснюють неточністю методики аналізу при високих концентраціях O_3 і вважають, що на 1 моль оксиду нітрогену (IV) потрібно 1 моль озону. Автори стверджують, що це є відмінною особливістю в порівнянні з окисленням SO_2 до SO_3 озonom, де в реакції беруть участь всі три атоми кисню.

На підставі отриманих даних виведено емпіричне рівняння, яке має вигляд:

$$\alpha = 6,34 \cdot 10^4 \cdot t^{-1,7} \quad (\text{при } t = 45 \div 180^\circ\text{C}), \quad (3.12)$$

де α – ступінь використання озону, %;
 t – температура, $^\circ\text{C}$.

Авторами роботи [222] був вивчений вплив концентрацій N_2O_5 в газі і в рідині, лінійної швидкості газу, температури і часу процесу на ступінь його поглинання і розраховані коефіцієнти швидкості абсорбції. У основу теорії кінетики процесу абсорбції N_2O_5 було покладено спільне для всіх фізичних явищ положення, що швидкість перебігання процесу прямо пропорційна рушійній силі і поверхні розділу фаз і назад пропорційна опору.

Поглинання N_2O_5 залежить від рушійної сили абсорбції, тобто визначається різницею між початковою і кінцевою концентраціями N_2O_5 в газі. Рушійна сила абсорбції може бути виражена також ступенем поглинання N_2O_5 , яку розраховували за рівнянням:

$$\alpha = \frac{C_n - C_k}{C_n}, \quad (3.13)$$

де α – ступінь поглинання N_2O_5 , мольні долі, м.д.;
 C_n – початкова об'ємна концентрація N_2O_5 в газі, %;
 C_k – кінцева об'ємна концентрація N_2O_5 в газі, %.

Результати дослідів представлені на рис. 3.17÷3.20.

На рис 3.17 показана залежність ступеня поглинання N_2O_5 від часу контакту газу і рідини, яка носить експоненціальний характер і описана кінетичним рівнянням:

$$\frac{(1 - \alpha)}{\tau} = K \cdot (1 - \alpha)^n, \quad (3.14)$$

де α – ступінь поглинання N_2O_5 , м.д.;
 τ – час контакту газової і рідкої фаз, с;
 K – коефіцієнт швидкості абсорбції, м.д. $^{-1}$ ·с $^{-1}$;
 n – показник ступеня.

Поглинання N_2O_5 нітратною кислотою при лінійній швидкості газу 0,2 м/с і температурі 0°C підпорядковується кінетичному рівнянню:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{0,96 \cdot \tau}, \quad (3.15)$$

де α – ступінь поглинання N_2O_5 , м.д.;
 τ – час контакту газової і рідкої фаз, с.

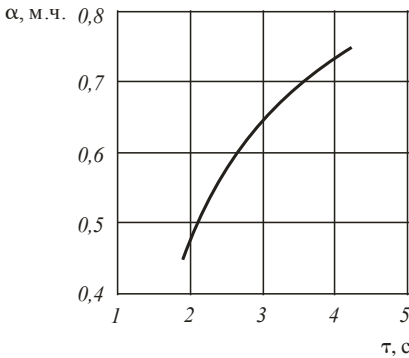


Рис. 3.17. Залежність ступеня поглинання (α) N_2O_5 нітратною кислотою від часу контакту газової і рідкої фаз при 0°C і лінійній швидкості газу $0,2\text{ м/с}$

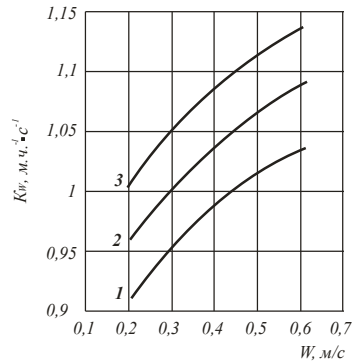


Рис. 3.18. Залежність коефіцієнту швидкості абсорбції від лінійної швидкості газу при температурах, $^\circ\text{C}$: 1 – 10 ; 2 – 0 ; 3 – (-10)

З рівняння (3.15) видно, що коефіцієнт швидкості абсорбції для даних умов рівний $0,96\text{ м.д.}^{-1}\text{ с}^{-1}$.

При збільшенні лінійної швидкості газу коефіцієнти швидкості абсорбції зростають, що наглядно зображено на рис. 3.18.

Характер цієї залежності є цілком закономірним і обумовлений інтенсифікацією процесу масообміну, про що свідчить збільшення критерію Рейнольдса від 512 при лінійній швидкості газу $0,2\text{ м/с}$ до 836 при $0,6\text{ м/с}$, і, отже, підвищенням поверхні контакту фаз.

Залежність коефіцієнтів швидкості абсорбції N_2O_5 від лінійної швидкості газу в межах $0,2\div 0,6\text{ м/с}$ при 0°C виражається рівнянням:

$$K_w = 1,157 \cdot w^{0,116}, \quad (3.16)$$

де K_w – коефіцієнт швидкості абсорбції, $\text{м.д.}^{-1}\text{ с}^{-1}$;
 w – лінійна швидкість газу, м/с .

З урахуванням рівнянь (3.15) і (3.16) ступінь поглинання N_2O_5 може бути знайдена за формулою:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{1,157 \cdot w^{0,116} \cdot \tau}. \quad (3.17)$$

З рис. 3.19 видно зниження коефіцієнтів швидкості абсорбції при підвищенні температури, оскільки при цьому розчинність N_2O_5 в нітратній кислоті зменшується. Залежність коефіцієнту швидкості абсорбції від температури при постійній лінійній швидкості газу $0,4 \text{ м/с}$ визначається за формулою:

$$K_T = 2,325 - 0,005 \cdot T, \quad (3.18)$$

де K_T – коефіцієнт швидкості абсорбції, $\text{м.д.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
 T – температура, K .

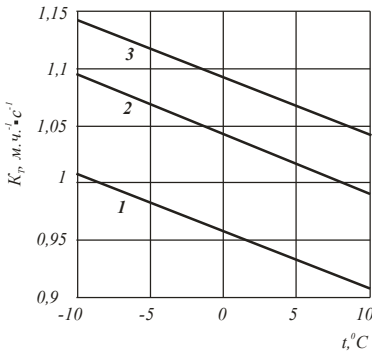


Рис. 3.19. Залежність коефіцієнту швидкості абсорбції від температури при лінійних швидкостях газу, м/с :
 1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,6

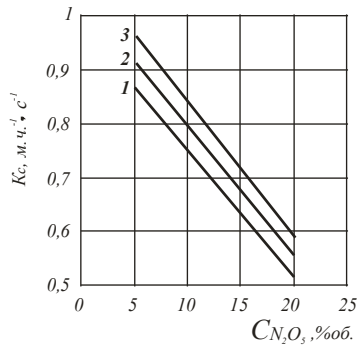


Рис. 3.20. Залежність коефіцієнту швидкості абсорбції від концентрації N_2O_5 в нітратній кислоті при лінійній швидкості газу $0,4 \text{ м/с}$ і температурах $^{\circ}\text{C}$:
 1 – 10; 2 – 0; 3 – (-10)

Залежність ступеня поглинання N_2O_5 від лінійної швидкості газу, температури і часу контакту рідкої і газової фаз в цьому випадку набуває вигляду:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{(2,517 \cdot w^{0,049} - 0,005 \cdot T) \cdot \tau}. \quad (3.19)$$

З рис. 3.20 видно, що процес поглинання N_2O_5 нітратною кислотою сповільнюється і це вимагало вивчення впливу концентрації N_2O_5 , розчиненого в нітратній кислоті, на ступінь його поглинання. Представлені на рис. 3.20 результати проведених досліджень

показують, що із зростанням вмісту N_2O_5 в нітратній кислоті коефіцієнти швидкості його поглинання зменшуються. Це свідчить про зниження рушійної сили процесу абсорбції. Математична залежність коефіцієнту швидкості абсорбції від вмісту N_2O_5 в HNO_3 при $0^\circ C$ і лінійній швидкості газу $0,4 \text{ м/с}$ має вигляд:

$$K_C = 1,04 - 0,0245 \cdot C_{N_2O_5} \quad (3.20)$$

де K_C – коефіцієнт швидкості абсорбції, $\text{м.д.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
 $C_{N_2O_5}$ – об'ємний вміст N_2O_5 в нітратній кислоті, %.

На підставі експериментальних даних отримано кінетичне рівняння, що дозволяє з достатньою точністю розраховувати склади газової і рідкої фаз в заданий момент часу:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\left(2,517 \cdot w^{0,049} - 5 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,45 \cdot 10^{-2} \cdot C_{N_2O_5}\right) \cdot \tau} \quad (3.21)$$

Розрахунок експериментальної колони абсорбції може бути проведений за відомою методикою [223]. Необхідний для визначення форми, розміру і об'єму насадки коефіцієнт масопередачі встановлений згідно з літературними даними [212] і емпіричного рівняння (3.19).

На підставі проведеного розрахунку встановлено, що при лінійній швидкості газу $0,2 \text{ м/с}$ і щільність зрошення $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ коефіцієнт масопередачі, віднесений до концентрації N_2O_5 в газі, складає $2,94 \cdot 10^{-7} \text{ кмоль/м}^2 \cdot \text{с}$. Еквівалентна висота кільцевої насадки розміром 551 мм рівна $0,082 \text{ м}$. Виходячи із значень коефіцієнту масопередачі, вільного об'єму і питомої поверхні насадки, її висота в колоні абсорбції діаметром $0,024 \text{ м}$ при ступені поглинання 98% і температурі $-10^\circ C$ складає $0,902 \text{ м}$.

Визначення оптимального технологічного режиму процесу отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$, проводили на установці, принципова схема якої представлена на рис. 3.2. Замість трубок із зрошуваними стінками було запропоновано встановити абсорбер діаметром $0,024 \text{ м}$, заповнений кільцевою склянню насадкою $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}$. На зрошення абсорберу подавали $98 \div 99\%$ -у нітратну кислоту, кількість якої регулювалася залежно від концентрації N_2O_5 в нітрозному газі.

Результати роботи установки представлені в таблиці 3.6, з якої видно, що, дотримуючи певні норми технологічного режиму, може бути отримана максимальна концентрація N_2O_5 в HNO_3 . У деяких дослідях спостерігалось утворення твердої фази, аналіз якої показав, що це не

чистий N_2O_5 , а суміш, що складається з N_2O_5 і HNO_3 . Масовий вміст N_2O_5 в ній складає порядку 30÷35%, тобто за складом він близький до рідкої фази. В той же час при 15÷18°C не помітно плавлення цієї твердої фази, тому важко зробити висновок, чи є тверда фаза рівноважною з рідкою.

Т а б л и ц я 3.6

Характеристика технологічних параметрів процесу отримання нітруючих сумішей

Об'ємна концентрація озону в газі, %	Температура, °C						Масовий вміст оксидів нітрогену в розчині, %		Ступінь використання, %		Витратні коефіцієнти, кг/кг N_2O_5		
	У реакторі			У абсорбері									
	Випарник	Зона			Рідина	Газ	N_2O_5	N_2O_4	O_3	N_2	HNO_3	N_2O_4	O_3
		1	2	3									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
5,01	10	50	30	20	-12	12	35,1	3,10	91	97	3,67	2,14	0,49
5,04	10	50	32	21	-9	12	27,3	2,29	84	96	3,54	2,08	0,53
5,02	12	56	40	23	-5	11	26,9	2,60	89	98	4,01	2,11	0,50
5,04	12	45	27	19	-6	12	31,5	1,12	91	97	3,49	2,09	0,49
5,04	11	45	28	19	-3	11	22,5	0,11	69	98	3,28	2,28	0,64
5,57	12	45	27	19	-6	11	25,2	2,80	89	95	3,40	2,36	0,50
5,90	12	45	27	20	-3	12	30,6	1,89	87	99	3,61	2,34	0,51
5,00	12	45	27	20	-7	11	28,7	2,30	89	96	3,51	1,98	0,50
5,13	12	45	27	21	-8	10	29,5	2,01	91	98	3,54	1,83	0,49
3,08	12	18	13	12	-9	11	26,0	2,09	97	97	3,46	2,07	0,46
2,31	12	18	13	10	-7	14	27,6	1,59	91	98	3,71	1,54	0,49
1,66	13	19	15	10	-7	13	24,4	1,16	85	96	3,60	2,09	0,52
1,87	12	17	18	10	-14	13	23,0	1,88	84	94	3,47	2,06	0,53
1,30	21	18	10	7	-14	13	27,3	2,28	79	95	4,01	1,93	0,56
1,50	25	23	12	10	-15	12	29,6	0,91	74	94	4,70	1,73	0,60
1,50	17	13	13	10	-7	15	27,7	1,73	64	94	4,64	1,10	0,69
1,25	17	14	14	11	-7	14	18,8	0,50	65	90	4,45	1,35	0,68
1,40	17	14	14	11	-8	16	18,6	0,60	71	92	3,35	2,05	0,63
1,20	17	14	14	11	-8	15	15,5	2,0	65	91	3,73	2,09	0,68
2,00	15	19	28	15	-12	21	25,4	1,46	54	92	3,84	2,03	0,83
1,42	16	18	12	10	-16	10	30,6	1,87	93	94	3,27	1,76	0,48
1,25	20	19	15	10	-17	10	33,0	0,25	93	92	3,27	1,27	0,48
4,03	27	25	20	15	-10	10	32,6	0,26	74	92	3,30	1,21	0,60

Температурний режим в реакторі знаходився в наступних межах: у випарнику $10 \div 27^\circ\text{C}$, в першій зоні реакційної камери $13 \div 56^\circ\text{C}$, в другій зоні $-10 \div 40^\circ\text{C}$ і в третій зоні $7 \div 23^\circ\text{C}$.

Істотний вплив на температуру в реакторі надає концентрація озону в вихідному газі, з підвищенням якої відбувається зростання температури. Ефективним температурним режимом є такий, коли при об'ємній концентрації озону в суміші 5% температура у випарнику досягає $12 \div 14^\circ\text{C}$, а в реакційній камері $20 \div 40^\circ\text{C}$. При об'ємних концентраціях озону в газі $1,2 \div 2,0\%$, доцільно підтримувати температуру у випарнику $12 \div 17^\circ\text{C}$, а реакційній камері $10 \div 20^\circ\text{C}$.

У колоні абсорбції температура також змінювалася залежно від концентрації озону в газовій фазі. При об'ємній концентрації озону близько 5% температура була вища, ніж при $1,2 \div 2,0\%$. Проте дуже низька температура приводила до випадання кристалів. Для забезпечення високої концентрації N_2O_5 в розчині, запобігання його кристалізації і зниженню винесення зв'язаного нітрогену необхідно витримувати температуру в межах $-5 \div -10^\circ\text{C}$.

Експериментально показано, що концентрація N_2O_5 в нітрозному газі визначається вмістом озону в початковій суміші і співвідношенням реагентів, що подаються. Тому для досягнення максимальної концентрації N_2O_5 і максимального використання озону необхідно підтримувати стехіометричне співвідношення або подавати надлишок оксиду нітрогену (IV) щоб уникнути отримання нестійких сумішей $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5$. Розчин $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5$, що містить близько $0,5 \div 2,0\%$ N_2O_4 , стає відносно стабільним.

За відсутності втрат, застосуванні безводної нітратної кислоти і чистого оксиду нітрогену (IV), відсутності N_2O_4 в розчині $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5$ і повному використанні озону, теоретичні витратні коефіцієнти на 1 кг N_2O_5 повинні складати: $\text{N}_2\text{O}_4 - 0,85$ кг, $\text{O}_3 - 0,445$ кг і $\text{HNO}_3 - 3,00$ кг.

Фактична витрата 98÷99%-ої нітратної кислоти складала $3,27 \div 4,01$ кг/кг N_2O_5 . Завищення витратного коефіцієнту по кислоті пов'язане головним чином з великою витратою газів, що узгоджується з теоретичними втратами за пружністю пари нітратної кислоти і підтверджується значеннями ступеня використання зв'язаного нітрогену. Отже, реальний витратний коефіцієнт за кислотою має бути вище в порівнянні з теоретичним на $0,5 \div 1,0$ кг/кг N_2O_5 .

Фактична витрата оксиду нітрогену (IV) у всіх випадках також була значно вища теоретичної. Це пов'язано з тим, що частка N_2O_5 йде на реакцію з водою що міститься в концентрованій нітратній кислоті і частка N_2O_4 виводиться з продуктом. Спільне перевищення витрати N_2O_4 повинне складати 50% від теоретичного, проте отримані значення були

декілька вище через природні втрати. У промислових умовах витратний коефіцієнт N_2O_4 повинен складати 1,2÷1,4 кг/кг N_2O_5 .

Фактичні значення витратних коефіцієнтів за озоном були нижчі теоретичних, але з урахуванням витрати N_2O_5 , що утворюється та витрачається на закріплення нітратної кислоти, підвищення теоретичного витратного коефіцієнту O_3 слід було б чекати приблизно на 50%. Відомо, що в реакціях оксиду нітрогену (IV) з озоном тільки один атом кисню з трьох переходить в N_2O_5 , тобто реакція йде з виділенням елементарного кисню. Проте не виключено перебігання реакції (2.22), в якій можуть реагувати всі атоми озону. На основі отриманих даних слід прийняти середнє значення витратного коефіцієнту за озоном, рівним $0,5\pm 0,6$ кг/кг N_2O_5 .

Таким чином, визначені основні технологічні параметри процесу отримання складних нітруючих сумішей і витратні коефіцієнти, які знайдуть застосування при створенні промислової схеми виробництва і поясненні механізму процесу.

Розклад нітратної кислоти і її водних розчинів у відкритих системах досліджувався в роботах [179, 180], у яких отримані Арреніусовські параметри реакції і запропонований ряд кінетичних схем для опису механізму розпаду без їх кількісного підтвердження. Вивченню процесу розкладу нітратної кислоти в широкому діапазоні концентрацій і температур присвячені роботи [181, 182], у яких отриманий подальший розвиток з'ясування механізму цієї реакції і його кількісного обґрунтування. Проте, методика експерименту, спосіб приготування вихідних розчинів вимагали практичної оцінки отриманих результатів і їх уточнення. Крім того, недостатній для створення технології отримання складних нітруючих сумішей і температурний інтервал проведених досліджень.

При вивченні кінетики і механізму розкладу N_2O_5 в газовій фазі авторами [177, 178] було встановлено, що це мономолекулярна реакція першого порядку з енергією активації, рівною $103,4$ кДж/моль, і швидкість розкладу рівна $1,32\cdot 10^{-4}$ с⁻¹ при 35°C [119] не змінюється від поверхневих ефектів, не каталізується, і на неї не робить вплив присутність сторонніх речовин.

Реакція розкладу N_2O_5 в нітратній кислоті досліджувалася в роботі [134] методом виміру кисню, що виділяється, при температурі 45°C , константа швидкості якої склала $1,97\cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Експериментальні дані для температур 15 і 35°C не наводяться, хоча автори указують, що енергія активації рівна $118,5$ кДж/моль. Представлені в роботі дані викликають сумнів в їх надійності і висновку авторів про порядок реакції. Крім того, кінетика розкладу розчинів HNO_3 – N_2O_5 вивчена у вузькому інтервалі

концентрацій N_2O_5 і температур, що явно недостатньо для розробки технологічного процесу.

У роботах [224, 225] представлені результати досліджень процесу термічного розкладу водних розчинів нітратної кислоти масової концентрації 95÷100% при температурах 50÷80°C і кінетики розпаду N_2O_5 , розчиненого в HNO_3 , при масовому вмісті 0,5÷20,0% N_2O_5 в інтервалі температур 20÷70°C. Результати представлені в таблиці 3.7 і 3.8 і на рис. 3.21÷3.24.

На рис. 3.21 показана залежність швидкості розкладу нітратної кислоти від її концентрації при різних температурах, яка носить експоненціальний характер. Обробка експериментальних даних за допомогою кінетичного рівняння [226] дозволила встановити порядок реакції, який склав 1,96÷2,02, тобто процес термічного розкладу нітратної кислоти масової концентрації 95÷100% відповідає рівнянню другого порядку і узгоджується з літературними даними [181, 182].

Таблиця 3.7

Вплив концентрації нітратної кислоти і температури на константу швидкості розкладу HNO_3 ($k \cdot 10^8$ л/моль·с)

Температура, °C	Масовий вміст HNO_3 , %						
	95	96	97	98	99	99,5	100
50	0,05	0,10	0,25	0,50	1,02	1,59	2,24
60	0,21	0,40	0,98	1,93	3,90	6,12	8,59
70	0,79	1,49	3,59	6,96	14,02	21,99	30,90
80	2,70	5,01	11,95	23,13	46,09	72,41	102,0
Енергія активації, кДж/моль	124,0	123,3	122,6	122,0	121,3	121,0	120,6
$\ln k_0$	24,8	25,2	25,7	26,1	26,6	26,9	27,2

Таблиця 3.8

Вплив концентрації N_2O_5 , розчиненого в нітратній кислоті, і температури на швидкість розкладу ($\nu \cdot 10^6$ моль/л·с)

t , °C	Масовий вміст N_2O_5 , %					$k \cdot 10^5$, (л/моль) ^{0,3} с ⁻¹	n
	0,5	5	10	15	20		
20	0,02	0,50	1,28	1,78	2,94	0,075	1,29
30	0,10	2,50	6,33	11,2	13,4	0,33	1,31
40	0,56	9,35	32,6	46,3	83,6	2,00	1,34
50	1,78	25,6	77,8	152,2	215,6	5,63	1,28
60	9,50	200,0	370,0	623,3	1195,0	30,97	1,29
70	31,0	486,7	1490,0	2480,0	4086,7	103,85	1,32

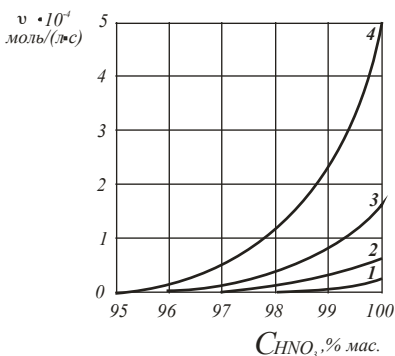


Рис. 3.21. Залежність швидкості розкладу нітратної кислоти від її масової концентрації при t , °C:
1 – 50; 2 – 60; 3 – 70; 4 – 80

З отриманих даних видно, що константа швидкості підвищується із зростанням концентрації нітратної кислоти і температури. Вплив температури на константу швидкості процесу виражається рівнянням (2.58).

Графічна залежність $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, представлена на рис. 3.22, дає можливість визначити при різних концентраціях нітратної кислоти чисельні значення $\ln k_0$ і енергію активації за формулою:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{E}{R} \quad (3.22)$$

де $\operatorname{tg} \varphi$ – тангенс кута нахилу прямих;

E – енергія активації, кДж/моль;

R – універсальна газова стала, рівна 8,314 Дж/моль·град.

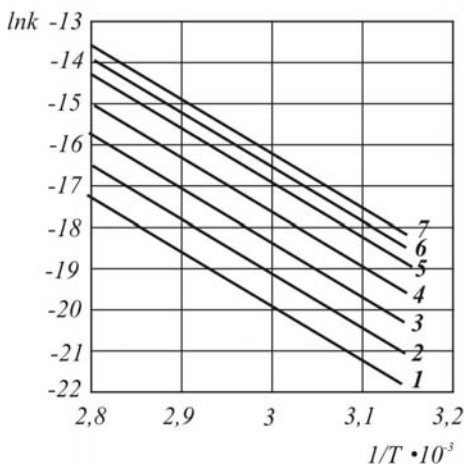


Рис. 3.22. Залежність константи швидкості розкладу від температури при масових концентраціях нітратної кислоти, %:
1 – 95; 2 – 96; 3 – 97; 4 – 98; 5 – 99; 6 – 99,5; 7 – 100

З підвищенням масової концентрації нітратної кислоти від 95 до 100% енергія активації знижується від 124,0 до 120,6 кДж/моль, а чисельне значення $\ln k_0$, навпаки, збільшується від 24,8 до 27,2, причому обидві залежності носять лінійний характер і виражаються рівняннями:

$$\frac{E}{R} = 22,5 - 0,08 \cdot C_{HNO_3}, \quad (3.23)$$

$$\ln k_0 = 0,5 \cdot C_{HNO_3} - 22,8, \quad (3.24)$$

де C_{HNO_3} – масова концентрація нітратної кислоти, %.

Підставивши рівняння (3.23) і (3.24) в рівняння (2.58) отримуємо залежність константи швидкості розкладу водних розчинів нітратної кислоти від концентрації HNO_3 і температури:

$$\ln k = 0,5 \cdot C_{HNO_3} - 22,8 + \frac{0,08 \cdot C_{HNO_3} - 22,5}{T}. \quad (3.25)$$

Рівняння швидкості розпаду набуває вигляд:

$$\frac{dC}{d\tau} = \exp\left(0,5 \cdot C_{HNO_3} - 22,8 + \frac{0,08 \cdot C_{HNO_3} - 22,5}{T}\right) \cdot C^2, \quad (3.26)$$

або в інтегральній формі:

$$\frac{1}{C_k} - \frac{1}{C_0} = \exp\left(0,5 \cdot C_{HNO_3} - 22,8 + \frac{0,08 \cdot C_{HNO_3} - 22,5}{T}\right) \cdot \tau, \quad (3.27)$$

де C_k – кінцева концентрація HNO_3 , моль/л;
 C_0 – початкова концентрація HNO_3 , моль/л;
 T – температура, К;
 τ – час, с.

Аналіз отриманих даних показує, що швидкість розкладу водних розчинів нітратної кислоти знижується як із зменшенням температури, так і концентрації HNO_3 . Достатньо термостабільною є 95%-а HNO_3 , швидкість розкладу якої при 50÷80°C складає $(0,02 \div 1,17) \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). Швидкість розкладу 98%-ої нітратної кислоти зростає на порядок і рівна

відповідно $(0,26 \div 10,84) \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), а швидкість розпаду 100%-ої HNO_3 в 5 разів вище, ніж швидкість розпаду 98%-ої HNO_3 , і досягає $(1,2 \div 50,4) \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с).

Згідно з літературними даними [181] у водних розчинах нітратної кислоти має місце сукупність рівноваг, які безпосередньо роблять вплив на кінетику розкладу HNO_3 .

Авторами роботи показано, що енергія активації розкладу водних розчинів нітратної кислоти складається з енергії активації розкладу N_2O_5 , теплот реакцій іонізації HNO_3 і N_2O_5 і теплот випаровувань нітратної кислоти і води з розчину і індивідуальних рідин.

Оскільки сума теплот випаровування HNO_3 і води збільшується при розчиненні кислоти, то енергія активації розкладу водних розчинів HNO_3 також зростає. Розрахункова енергія активації в області масових концентрацій нітратної кислоти 90÷100% змінюється в межах 113÷121 кДж/моль.

Отримані значення енергії активації, рівні 120,6÷124,0 кДж/моль, при масових концентраціях нітратної кислоти 95÷100% досить добре узгоджуються з літературними даними [163], що свідчить про надійність і точність результатів дослідження.

Залежність швидкості розкладу N_2O_5 , розчиненого в нітратній кислоті, від концентрації N_2O_5 при різних температурах представлена на рис. 3.23. За тангенсом кута нахилу прямих до осі $\ln C$ був визначений порядок реакції, який склав 1,3. Дробовий порядок реакції вказує на перебігання паралельних реакцій, що мало відрізняються одна від одної за швидкостями, при участі в них не лише молекул, а також атомів, радикалів і іонів.

Вплив температури на константу швидкості процесу розкладу розчинів $HNO_3-N_2O_5$ виражається рівнянням (2.58). На рис. 3.24 показана залежність константи швидкості розкладу від температури, за допомогою якої знайдені чисельні значення $\ln k_0$ і

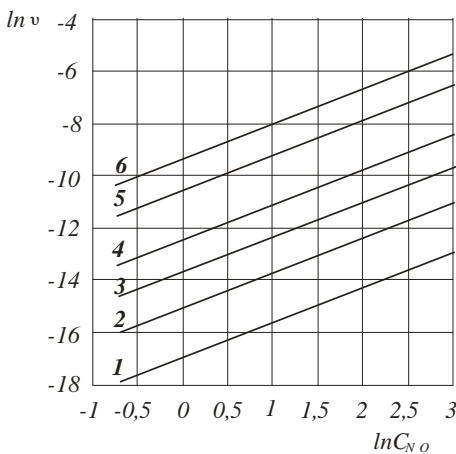


Рис. 3.23. Залежність швидкості розкладу розчинів $HNO_3-N_2O_5$ від концентрації N_2O_5 при температурах, °C: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70

енергії активації. Розрахункове значення енергії активації складає 121 кДж/моль, а $\ln k_0 = 35,5$.

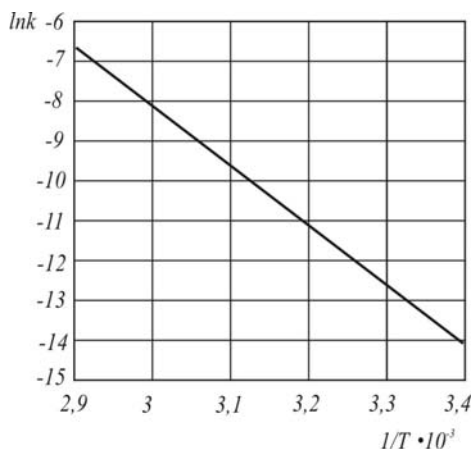


Рис. 3.24. Залежність константи швидкості розкладу розчинів $HNO_3-N_2O_5$ від температури

Залежність константи швидкості розкладу розчинів $HNO_3-N_2O_5$ від температури набуває вигляду:

$$\ln k = 35,5 - \frac{121000}{8,314 \cdot T}, \quad (3.28)$$

а залежність швидкості розкладу N_2O_5 , розчиненого в нітратній кислоті, від його концентрації і температури описується рівнянням:

$$\frac{dC}{d\tau} = 2,64 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{14500}{T}\right) \cdot C^{1,3} \quad (3.29)$$

або в інтегральному вигляді:

$$C_k^{-0,3} - C_0^{-0,3} = 7,92 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{14500}{T}} \cdot \tau, \quad (3.30)$$

де C_k – кінцева концентрація N_2O_5 в нітратній кислоті, моль/л;
 C_0 – початкова концентрація N_2O_5 в нітратній кислоті, моль/л;
 T – температура, К;
 τ – час, с.

Аналіз експериментальних даних показує, що швидкість розкладу N_2O_5 , розчиненого в нітратній кислоті, значно менше в порівнянні з швидкістю цієї реакції в газовій фазі. Константа швидкості зменшується приблизно в 16 разів, що істотно нижче в порівнянні з літературними даними [134], згідно яким константа швидкості знижується в 23 рази. Така розбіжність пояснюється тим, що автори роботи [72] розраховували константу швидкості за рівнянням першого порядку.

Розрахована за експериментальними даними енергія активації майже не відрізняється від визначеної в роботі [134]. Різниця складає 2,5 кДж/моль або 2,1% відносних, що вказує на достатню надійність і точність отриманих результатів.

Зниження швидкості розкладу N_2O_5 , розчиненого в HNO_3 , і збільшення енергії активації автори [134] пояснюють утворенням стійкого комплексу $N_2O_5 \cdot nHNO_3$, який руйнується з поглинанням тепла за рівнянням:



Проте вони не враховують реакцій іонізації нітратної кислоти і N_2O_5 , які також впливають на кінетику процесу. З урахуванням перебігаючих реакцій енергію активації розкладу N_2O_5 в HNO_3 можна представити у вигляді суми енергії активації розпаду N_2O_5 в газовій фазі і теплот реакцій (3.31) і іонізації HNO_3 і N_2O_5 . Сума теплот реакцій іонізації, розрахована за даними, приведеними в роботі [126], складає 20,9 кДж/моль, а теплота реакції (3.31) з урахуванням отриманих експериментальних даних – 3,4 кДж/моль.

Таким чином, визначені умови розкладу HNO_3 і розчинів $HNO_3-N_2O_5$, виведені кінетичні рівняння і показано, що розпад HNO_3 перебігає за рівнянням другого порядку, а порядок реакції розкладу N_2O_5 розчиненого в HNO_3 , складає 1,3. Встановлено, що швидкість розкладу N_2O_5 , розчиненого в нітратній кислоті, в 16 разів менше, ніж в газовій фазі.

Розраховані енергії активації реакцій розкладу HNO_3 і розчинів $HNO_3-N_2O_5$ і теплота утворення сольватної сполуки $N_2O_5 \cdot nHNO_3$, рівна 3,4 кДж/моль.

Наявні в літературі дані з температур кипіння розчинів оксидів нітрогену в нітратній кислоті відносяться до двокомпонентних систем $HNO_3-N_2O_4$ [11] і $HNO_3-N_2O_5$ [159] і трикомпонентній системи $HNO_3-N_2O_4-H_2O$ [11, 148], а відомості з температур кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ відсутні. При виробництві розчинів складних нітруючих сумішей як технологічні потоки матимуть місце потрійні суміші $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ різного складу. Для процесів ректифікації і конденса-

ції розчинів з метою отримання продукту необхідної якості представляють інтерес дані з температур кипіння цих сумішей.

Вивчення залежності температури кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від складу при атмосферному тиску в інтервалі масового вмісту N_2O_4 від 0 до 40% і N_2O_5 від 0 до 30% проведені в роботі [227].

Результати досліджень представлені в таблиці 3.9 і на рис. 3.25÷3.26.

Таблиця 3.9

Температура кипіння (°C) розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ при атмосферному тиску

Масовий вміст N_2O_4 , %	Масовий вміст N_2O_5 , %						
	0	5	10	15	20	25	30
0	85,1	74,1	64,9	56,9	49,8	43,2	38,2
5	74,9	65,2	56,9	50,1	44,0	38,6	33,8
10	65,7	56,5	49,6	43,7	38,3	33,6	28,8
15	56,6	50,0	43,6	37,8	33,3	28,6	—
20	50,7	43,4	37,6	32,8	28,7	—	—
25	44,6	37,4	33,0	28,7	—	—	—
30	39,3	32,9	28,8	—	—	—	—
35	34,0	28,8	—	—	—	—	—
40	28,9	—	—	—	—	—	—

На рис. 3.25 показана залежність температури кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від складу.

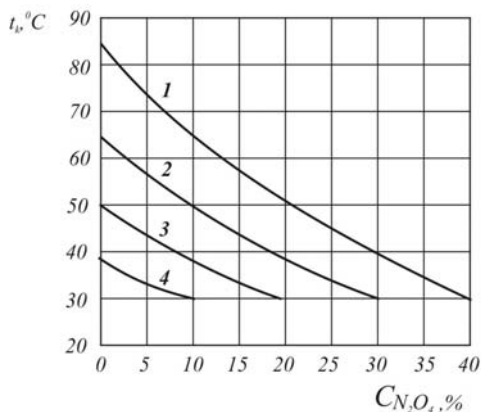


Рис. 3.25. Залежність температури кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від концентрації N_2O_4 при вмісті N_2O_5 , %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30

При підвищенні концентрації оксидів нітрогену температура кипіння трикомпонентної системи знижується. Залежність температури кипіння від сумарного вмісту N_2O_5 і N_2O_4 , представлена в таблиці 3.9, показує, що ці параметри практично рівні як для двокомпонентних розчинів $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_4$, так і для трикомпонентної системи $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$. Відмінність в температурах, яка підвищується із збільшенням концентрації оксидів нітрогену, для бінарних розчинів складає $0,8 \div 1,4^\circ C$, а для трикомпонентної системи – $0,1 \div 0,7^\circ C$.

За експериментальними даними побудовані діаграми ізотерм кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$, які представлені на рис. 3.26.

У вивчених межах зміни складу розчинів хід ліній визначається складами бінарних розчинів $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_4$, що мають однакову температуру кипіння за атмосферного тиску.

Математична залежність температури кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від загальної масової концентрації оксидів нітрогену відповідно до експериментальних даних описується рівняннями:

$$t_k = 85,1 - 1,92 \cdot C \quad (\text{при } C = 0 \div 15\%), \quad (3.32)$$

$$t_k = 73,8 - 1,17 \cdot C \quad (\text{при } C = 15 \div 40\%), \quad (3.33)$$

де t_k – температура кипіння розчину при атмосферному тиску, $^\circ C$;

C – масовий сумарний вміст оксидів нітрогену в розчині, %.

Таким чином, із зростанням вмісту оксидів нітрогену температура кипіння зменшується, хід ліній визначається складами бінарних розчинів $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_4$.

Для розрахунку основного устаткування і визначення ефективних технологічних параметрів процесу велике значення мають дані з пружності пари в бінарних і трикомпонентних системах, які мають місце в схемі виробництва складних нітруючих сумішей.

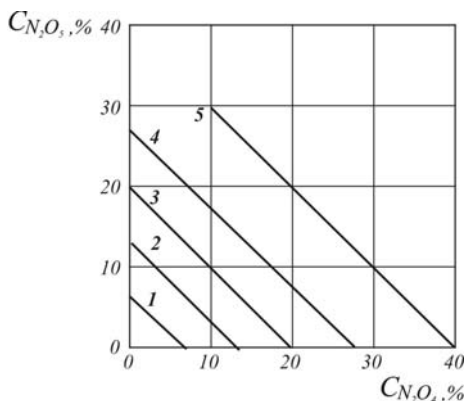


Рис. 3.26. Лінії постійного значення температури кипіння (ізотерми) розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ при атмосферному тиску, $^\circ C$: 1 – 70; 2 – 60; 3 – 50; 4 – 40; 5 – 30

У літературі відсутні відомості про тиск насиченої пари над системами $N_2O_5-N_2O_4$ і $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$. Відомі лише дані з тиску пари індивідуальних компонентів [11] і в бінарних системах $HNO_3-N_2O_4$ [11] та $HNO_3-N_2O_5$ [159, 165].

Тиск насиченої пари бінарних розчинів $N_2O_5-N_2O_4$ був досліджений в інтервалі масових концентрацій N_2O_5 10÷40% при температурах -10÷+20°C, $HNO_3-N_2O_5$ – в інтервалі масових концентрацій N_2O_5 0÷20% при температурах -20÷+80°C і трикомпонентної системи $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ – в інтервалі масового вмісту N_2O_5 0÷30% та N_2O_4 5÷35% при температурах -10÷+60°C [228÷230]. Результати дослідження представлені в таблицях 3.10÷3.12 і на рис. 3.27÷3.31.

Як видно з отриманих даних із збільшенням температури і вмісту тетраоксиду динітрогену в бінарній системі $N_2O_5-N_2O_4$ тиск пари зростає. Підвищення тиску із збільшенням концентрації N_2O_4 цілком закономірно, оскільки в даній системі він є більш легким компонентом.

Таблиця 3.10

Тиск насиченої пари над розчинами $N_2O_5-N_2O_4$ (кПа)

$t, ^\circ C$	Масовий вміст $N_2O_5, \%$					
	0	10	20	30	40	100
-10	15,8	13,1	11,2	9,34	7,73	3,37
-5	21,6	18,5	15,9	13,4	11,3	5,29
0	30,4	26,2	22,5	19,4	16,7	8,21
5	40,6	35,3	30,4	26,4	23,0	12,1
10	55,4	49,1	43,6	38,3	34,0	19,0
15	73,3	67,0	58,9	52,2	46,7	27,8
20	98,0	88,7	80,2	71,9	65,8	41,1

Таблиця 3.11

Тиск насиченої пари над розчинами $HNO_3-N_2O_5$ (кПа)

$t, ^\circ C$	Масовий вміст $N_2O_5, \%$				
	0	5	10	15	20
1	2	3	4	5	6
-20	0,55	0,61	0,68	0,75	0,80
0	2,00	2,43	2,91	3,47	4,11
20	6,00	8,00	10,3	13,2	16,8
40	16,7	22,5	30,7	41,9	57,6
60	39,9	56,1	80,5	116	–
80	84,3	126	–	–	–

Таблиця 3.12

Тиск насиченої пари над розчинами $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ (кПа)

t, °C	Масовий вміст N_2O_5 , %						
	0	5	10	15	20	25	30
1	2	3	4	5	6	7	8
Масовий вміст N_2O_4 5%							
-10	1,63	1,89	2,19	2,57	2,91	3,44	3,92
0	2,99	3,65	4,28	5,13	6,00	7,48	8,80
10	5,35	6,51	8,13	10,1	12,6	15,7	19,3
20	9,09	11,6	14,8	19,1	24,0	31,1	39,9
30	15,2	19,7	25,9	34,3	44,9	60,0	78,7
40	24,1	32,7	43,6	58,8	80,3	108	–
50	37,9	52,8	71,9	101	–	–	–
60	58,3	81,1	114	–	–	–	–
Масовий вміст N_2O_4 10%							
-10	1,91	2,21	2,57	3,03	3,40	4,04	4,60
0	3,61	4,37	5,24	6,28	7,32	8,96	10,9
10	6,67	8,24	10,3	12,9	15,6	19,5	24,7
20	11,6	15,1	19,2	24,7	31,1	39,5	52,7
30	19,7	26,7	34,9	45,9	60,0	78,7	105
40	32,7	44,9	60,0	81,9	112	–	–
50	51,7	74,1	102	–	–	–	–
60	81,1	117	–	–	–	–	–
Масовий вміст N_2O_4 15%							
-10	2,27	2,65	3,05	3,57	4,04	4,79	–
0	4,47	5,29	6,45	7,60	9,08	10,9	–
10	8,41	10,4	13,1	16,3	19,7	24,4	–
20	15,5	19,5	25,2	32,0	40,7	52,3	–
30	26,9	34,9	46,7	61,2	81,9	107	–
40	44,9	60,0	83,5	112	–	–	–
50	74,1	101	–	–	–	–	–
Масовий вміст N_2O_4 20%							
-10	2,71	3,08	3,61	4,24	4,79	–	–
0	5,40	6,59	7,86	9,64	11,2	–	–
10	10,4	13,3	16,7	20,5	25,5	–	–
20	19,2	25,5	33,3	42,3	53,7	–	–
30	34,7	47,7	63,7	83,5	111	–	–
40	57,7	83,5	116	–	–	–	–
50	98,0	–	–	–	–	–	–

1	2	3	4	5	6	7	8
Масовий вміст N_2O_4 25%							
-10	3,44	4,00	4,64	5,51	–	–	–
0	7,00	8,56	10,4	12,3	–	–	–
10	13,5	17,6	21,6	26,9	–	–	–
20	25,3	34,3	43,6	55,5	–	–	–
30	45,9	64,4	83,5	108	–	–	–
40	79,5	115	–	–	–	–	–
Масовий вміст N_2O_4 30%							
-10	4,60	5,29	6,13	–	–	–	–
0	9,20	11,4	13,5	–	–	–	–
10	18,1	23,2	28,4	–	–	–	–
20	34,0	45,3	56,5	–	–	–	–
30	60,7	85,2	107	–	–	–	–
40	104	–	–	–	–	–	–
Масовий вміст N_2O_4 35%							
-10	6,28	7,33	–	–	–	–	–
0	12,5	15,2	–	–	–	–	–
10	24,4	30,4	–	–	–	–	–
20	44,9	58,3	–	–	–	–	–
30	80,3	107	–	–	–	–	–

Залежність тиску насиченої пари від температури виражається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса. На рис. 3.27 видно, що криві носять експоненціальний характер, отже, залежність між $\ln P$ і $1/T$ для вивченого інтервалу температур може розглядатися як лінійна.

Математична обробка експериментальних даних, представлених в таблиці 3.10, за допомогою рівняння (1.37) дала можливість визначити залежність тиску насиченої пари оксидів нітрогену від складу і температури, яка має вигляд:

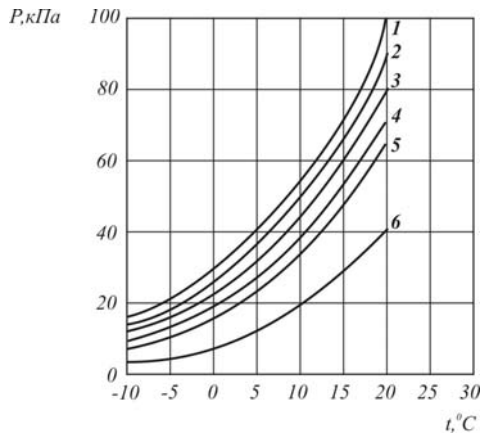


Рис. 3.27. Залежність тиску насиченої пари системи $N_2O_5-N_2O_4$ від температури при концентраціях N_2O_5 , %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 100

$$\ln P = 20,465 + 0,06 \cdot C_{N_2O_5} - \frac{20 \cdot C_{N_2O_5} + 4660}{T}, \quad (3.34)$$

де P – тиск насиченої пари, кПа ;

$C_{N_2O_5}$ – масовий вміст N_2O_5 в бінарному розчині $N_2O_5-N_2O_4$, %;

T – температура, K .

На основі отриманих даних визначені температури кипіння і теплоти випаровування розчинів $N_2O_5-N_2O_4$ при атмосферному тиску і різних концентраціях N_2O_5 , залежності яких виражаються рівняннями:

$$t_{\kappa} = 21,2 + 0,145 \cdot C_{N_2O_5}, \quad (3.35)$$

$$\Delta H_{\text{вип}} = 418,7 + 1,13 \cdot C_{N_2O_5}, \quad (3.36)$$

де t_{κ} – температура кипіння розчину $N_2O_5-N_2O_4$ при атмосферному тиску, $^{\circ}\text{C}$;

$C_{N_2O_5}$ – масовий вміст N_2O_5 в розчині $N_2O_5-N_2O_4$, %;

$\Delta H_{\text{вип}}$ – теплота випаровування розчину $N_2O_5-N_2O_4$, кДж/кг .

На рис. 3.28 представлена залежність тиску насиченої пари від температури і складу рідкої фази в бінарній системі $HNO_3-N_2O_5$.

При збільшенні температури і вмісту N_2O_5 в розчині тиск в системі зростає, що цілком закономірно. Криві носять експоненціальний характер і залежність виражається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса.

Для визначення залежності тиску насиченої пари від складу і температури розчину проведена математична обробка експериментальних даних, представлених в таблиці 3.11, за допомогою рівняння (3.37).

Отримана залежність, що зв'язує склад рідкої фази і температури із загальним тиском в системі $HNO_3-N_2O_5$, яка має вид:

$$\ln P = 17,04 + 0,25 \cdot C_{N_2O_5} - \frac{4456,7 + 58,67 \cdot C_{N_2O_5}}{T}, \quad (3.37)$$

де P – тиск насиченої пари, кПа ;

$C_{N_2O_5}$ – масовий вміст N_2O_5 в розчині, %;

T – температура розчину, K .

Аналіз даних, представлених в таблиці 3.12 і на рис. 3.29, показує, що із збільшенням температури і концентрації оксидів нітрогену в трикомпонентній системі $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ тиск насиченої пари зростає.

Підвищення тиску із зростанням вмісту оксидів нітрогену закономірно, оскільки в даній системі вони є більш леткими компонентами. Слід зазначити, що при зміні концентрації N_2O_4 збільшення тиску пари декілько швидше, ніж при зміні концентрації N_2O_5 .

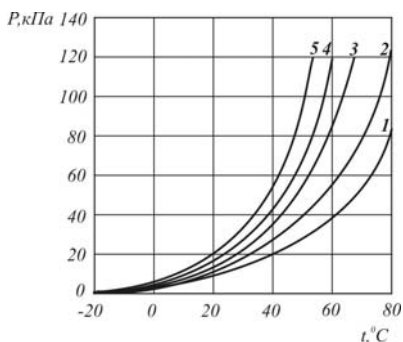


Рис. 3.28. Залежність тиску насиченої пари системи $HNO_3-N_2O_5$ від температури при концентраціях N_2O_5 , %:
1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15;
5 – 20

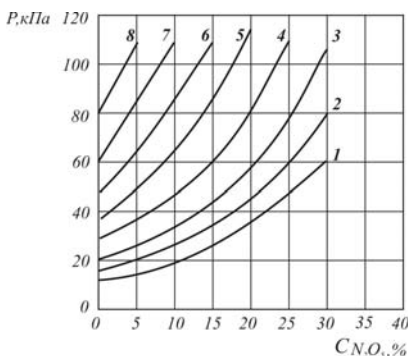


Рис. 3.29. Залежність тиску насиченої пари системи $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від концентрації N_2O_5 при 30 °C і вмісті N_2O_4 , %:
1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15;
5 – 20; 6 – 25; 7 – 30; 8 – 35

Наприклад, при постійній концентрації N_2O_5 , рівній 5%, із збільшенням вмісту N_2O_4 від 5 до 30% тиск пари підвищується від 19,7 до 85,2 kPa , а при постійній концентрації N_2O_4 , рівній також 5%, із збільшенням вмісту N_2O_5 в тих же межах тиск пари зростає від 19,7 до 78,7 kPa . Характери залежностей узгоджуються з властивостями індивідуальних компонентів і бінарних систем $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_4$ і пояснюються тим, що за одних і тих же умов пружність пари N_2O_4 вища, ніж N_2O_5 . На рис. 3.30 представлені діаграми ізобар розчинів оксидів нітрогену в нітратній кислоті для температури 30 °C, з яких видно, що хід ліній ізобар трикомпонентної системи $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ визначається складами бінарних розчинів $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_4$, що мають однакову пружність.

Температура робить істотний вплив на тиск пари в системі. З рис. 3.31 видно, що найбільш інтенсивне збільшення пружності пари спосте-

рігається при температурі вище 10°C. Криві мають експоненціальний характер і підпорядковуються рівнянню Клапейрона-Клаузіуса.

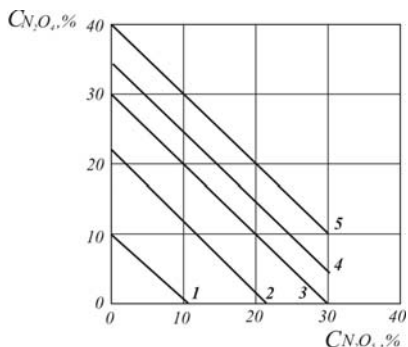


Рис. 3.30. Лінії постійного значення тиску насиченої пари (ізобари) розчинів $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ при 30 °С, $кПа$:
1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80; 5 – 100

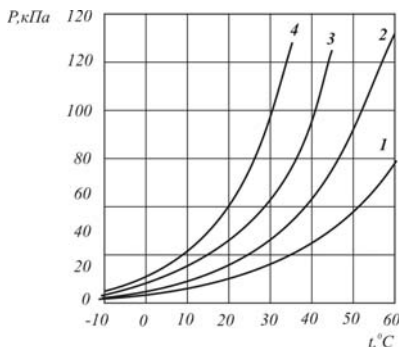


Рис. 3.31. Залежність тиску насиченої пари в системі $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ від температури при вмісті N_2O_4 5% і концентраціях N_2O_5 , %:
1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30

На підставі експериментальних даних отримано емпіричне рівняння, що зв'язує склад розчину $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ і температури із загальним тиском насиченої пари:

$$\ln P = 16,20 + 0,228 \cdot C - \frac{4172,4 + 52,09 \cdot C}{T}, \quad (3.38)$$

де P – тиск насиченої пари, $кПа$;

C – сумарний масовий вміст оксидів нітрогену, %;

T – температура розчину, K .

Приведені дані можуть бути використані при розрахунку устаткування технологічної схеми отримання складних нітруючих сумішей, визначення умов процесу і пояснення механізму розподілу компонентів в рідкій і паровій фазах.

Літературні дані, що стосуються фазової рівноваги рідина–пара для концентрованої нітратної кислоти [159, 164], є недостатньо точними і неоднозначними. Значний інтерес представляє робота [165], в якій авторами вивчена залежність складу парової фази від складу рідини, що містить 62÷90% N_2O_5 , в системі $N_2O_5-H_2O$ при $-10 \div +20^\circ C$. Отриманих ав-

торами даних недостатньо для розрахунку основного технологічного устаткування і визначення параметрів процесу отримання складних нітруючих сумішей. Склад пари над розчинами $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ до теперішнього часу не вивчався і відомості в літературі відсутні. З метою визначення можливості і умов розділення продуктів, що утворюються при термічному розкладі концентрованої нітратної кислоти, було вивчено фазову рівновагу рідина–пара в цих системах [231, 232].

Склад парової фази над бінарними розчинами $HNO_3-N_2O_5$ був досліджений в інтервалі масових концентрацій N_2O_5 0÷20% при температурі -20÷+80°C, а над трикомпонентною системою $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ – в такому ж інтервалі масового вмісту N_2O_5 при масових концентраціях N_2O_4 2÷5% і температурі 0÷40°C (таблиці 3.13÷3.14 та рис. 3.32÷3.34).

Таблиця 3.13

Склад парової фази над розчинами $HNO_3-N_2O_5$

Масовий вміст N_2O_5 , %											
Рідка фаза	Парова фаза										
	Температура, °C										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	-20	-10	0	10	20	30	40	50	60	70	80
0	–	–	–	–	0,1	0,4	0,8	1,4	2,2	3,2	4,2
2	–	–	–	0,2	0,7	1,1	1,7	2,6	3,7	4,9	6,4
4	–	0,1	0,4	0,9	1,5	2,2	3,2	4,5	5,8	7,3	9,2
6	0,5	1,0	1,5	2,2	3,0	3,9	5,1	6,9	8,6	10,3	12,2
8	1,5	2,1	2,8	3,8	4,9	6,2	7,9	9,8	11,9	14,2	16,6
10	2,7	3,4	4,4	5,6	7,2	8,9	11,2	13,5	16,0	18,9	22,1
12	4,6	5,7	6,9	8,6	10,5	12,8	15,5	18,3	21,3	24,7	28,3
14	6,8	8,2	10,0	12,1	14,5	17,2	20,2	23,4	26,7	30,5	–
16	10,4	12,1	13,9	16,0	18,9	21,9	25,6	29,2	–	–	–
18	14,3	16,0	18,3	21,1	23,9	27,1	30,9	–	–	–	–
20	20,0	22,2	25,0	28,0	31,3	–	–	–	–	–	–

З діаграми фазової рівноваги рідина–пара бінарної системи $HNO_3-N_2O_5$, представлені на рис. 3.32, видно, що з підвищенням температури і концентрації N_2O_5 в рідкій фазі збільшується його вміст в парах.

Отримані дані підтверджують існування двох азеотропів: з максимумом тиску, близького до складу безводної нітратної кислоти і з мінімумом тиску, що містить залежно від температури 4÷20% N_2O_5 .

Таблиця 3.14

**Експериментальні дані з складу парової фази
над розчинами $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$**

Рідка фаза		Масовий вміст оксидів нітрогену, %									
		Парова фаза									
		Температура, °C									
N_2O_4	N_2O_5	0		10		20		30		40	
		N_2O_4	N_2O_5	N_2O_4	N_2O_5	N_2O_4	N_2O_5	N_2O_4	N_2O_5	N_2O_4	N_2O_5
2	0	14,3	—	14,8	—	15,4	—	16,1	0,3	17,0	0,6
	4	14,2	0,3	14,6	0,7	15,5	1,2	16,0	1,8	16,8	2,8
	8	14,4	1,9	14,7	2,9	15,6	4,0	16,3	5,1	17,1	7,0
	12	14,0	6,0	14,6	7,6	15,2	9,6	15,9	11,9	16,6	14,5
	16	14,3	13,0	14,9	15,1	15,4	18,0	16,4	21,1	17,2	25,5
	20	14,1	24,1	14,8	26,9	15,3	30,4	16,1	—	17,1	—
5	0	30,1	—	31,0	—	32,2	—	33,4	0,1	35,3	0,3
	4	29,8	0,1	30,8	0,4	32,4	1,0	33,6	1,4	35,0	2,3
	8	30,0	0,9	31,1	1,8	32,0	2,9	33,2	4,1	35,5	5,8
	12	29,9	4,9	30,9	6,5	32,1	8,4	33,0	10,7	35,2	13,3
	16	30,2	11,8	31,0	14,0	31,8	16,7	33,5	20,0	35,3	24,1
	20	30,1	23,0	31,2	25,7	32,3	29,1	33,3	—	35,1	—

При температурі -20°C над рідиною, що містить близько 5% N_2O_5 , в парах N_2O_5 відсутній. Це свідчить про те, що азеотроп з максимумом тиску з пониженням температури зміщений у бік концентрації нітратної кислоти нижче 100%. Відсутність N_2O_5 в парах за цих умов підтверджує іонізацію N_2O_5 і утворення важколетких асоціатів типу $NO_2^+[NO_3(n \cdot HNO_3)]$. Азеотроп з мінімумом тиску при температурі -20°C відповідає масовому вмісту N_2O_5 , рівному 20%.

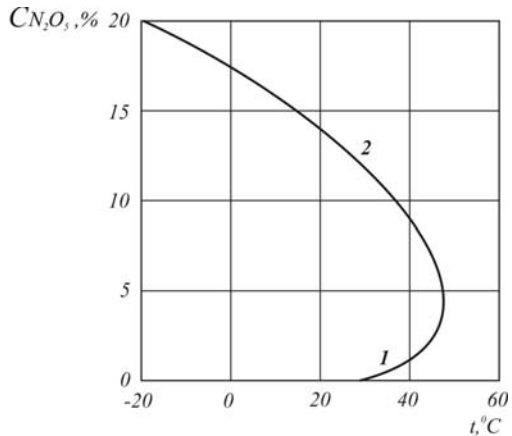


Рис. 3.32. Залежність складу азеотропів від температури:
1 – з максимумом тиску;
2 – з мінімумом тиску

Із зростанням температури відбувається зниження концентрації N_2O_5 в рідині, над якою він відсутній в парі, і азеотроп з максимумом тиску, відповідний 100% нітратній кислоті, спостерігається при температурі близько $18^\circ C$, а азеотроп з мінімумом тиску зміщується у бік азеотропу з максимумом тиску і при даній температурі вміст N_2O_5 в азеотропній суміші складає 14%. При температурах вище $18^\circ C$ над безводною нітратною кислотою в парах з'являється N_2O_5 , вміст якого збільшується із зростанням температури. Це ще раз доводить перебіг реакції самоіонізації нітратної кислоти з подальшим утворенням молекулярного N_2O_5 .

З рис. 3.33 видно, що із підвищенням температури відбувається взаємний зсув азеотропів один до одного.

При температурі $47^\circ C$ і концентрації N_2O_5 близько 4% азеотропи поєднуються і подальше підвищення температури веде до їх зникнення. Звідси слідує, що процес ректифікації продуктів розпаду концентрованої нітратної кислоти необхідно проводити при температурах не нижче $47^\circ C$.

На рис. 3.34 представлена залежність вмісту N_2O_5 в парах від концентрації оксидів нітрогену в рідкій фазі при $0^\circ C$. Із збільшенням концентрації N_2O_5 і зменшенням концентрації N_2O_4 в рідині вміст N_2O_5 в парах зростає.

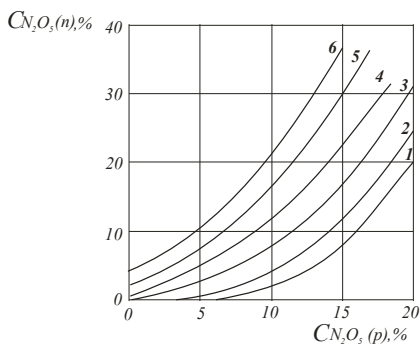


Рис. 3.33. Діаграма фазової рівноваги рідина–пара бінарної системи $HNO_3-N_2O_5$ при температурах, $^\circ C$:
1 – (-20) ; 2 – 0 ; 3 – 20 ; 4 – 40 ;
5 – 60 ; 6 – 80

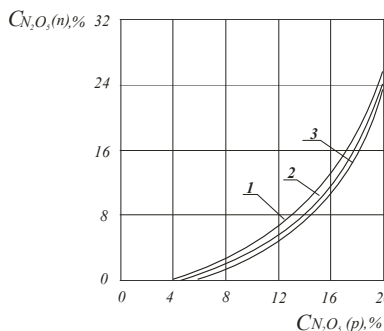


Рис. 3.34. Залежність вмісту N_2O_5 в паровій фазі від його концентрації в рідині при $0^\circ C$ і вмістах N_2O_4 , %:
1 – 0 ; 2 – 2 ; 3 – 5

Присутність N_2O_4 , що є самим легколетким компонентом, призводить не лише до зниження концентрації N_2O_5 в паровій фазі, а також зміщує присутні в системі азеотропи. Азеотроп з максимумом тиску зміщується у бік менших концентрацій N_2O_5 , а азеотроп з мінімумом тиску, навпаки, – у бік великих концентрацій N_2O_5 .

З експериментальних даних видно, що при збільшенні вмісту N_2O_4 в рідині відбувається незначне зниження концентрації N_2O_5 в парах. Більшою мірою на вміст N_2O_5 в паровій фазі, як і в бінарній системі $HNO_3-N_2O_5$, надає температура.

Істотний вплив на вміст N_2O_4 в паровій фазі надає його концентрація в рідині, температура і практично не впливає зміна концентрації N_2O_5 в системі. Зміна вмісту N_2O_4 в рідині більшою мірою впливає на його концентрацію в паровій фазі в порівнянні з N_2O_5 . Це має дуже важливе значення для процесів ректифікації продуктів розкладу концентрованої нітратної кислоти і конденсації парової фази, оскільки змінюючи температурний режим, можна отримувати продукт необхідної якості.

У трикомпонентній системі $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$ при підвищенні температури також відбувається взаємний зеув азеотропів один до одного. Поєднання азеотропів в трикомпонентній системі, що містить 2÷5% N_2O_4 , відбувається при концентрації N_2O_5 4,0÷4,5% і температурі 49÷51 °C.

На підставі отриманих експериментальних даних були розраховані числа теоретичних тарілок колони ректифікації при різних значеннях дійсних флегмових чисел, значення яких представлені в таблиці 3.15.

Таблиця 3.15

Залежність числа теоретичних тарілок колони ректифікації від величини флегмового числа

Флегмове число, R	5	5,5	6	7	8	10	15	∞
Число теоретичних тарілок, N	∞	12	11	9	8	7	6	5
$N/(R+1)$	∞	78	77	72	72	77	96	∞

При математичній обробці даних наведених в таблиці 3.15 була отримана залежність числа теоретичних тарілок від величини флегмового числа, яка виражається рівнянням:

$$N = 2,5 + \frac{52,1}{R} \quad (\text{при } R = 5,5 \div 15,0), \quad (3.39)$$

де N – число теоретичних тарілок;
 R – флегмове число.

Оптимальні значення флегмових чисел знаходяться в інтервалі $6 \div 10$, яким відповідає число теоретичних тарілок $11 \div 7$. При мінімальному об'ємі апарату і мінімальних енергетичних витратах оптимальне флегмове число дорівнює 7,4, якому відповідають 8,4 теоретичні тарілки.

Зазвичай для тарілчастої колони встановлюють число теоретичних тарілок, а для насадкової колони – висоту, еквівалентну теоретичній тарілці [233], яка дорівнює відношенню висоти шару насадки до числа теоретичних тарілок. У насадковій колоні висота ступеня розділення відповідає висоті, еквівалентній теоретичній тарілці. Число теоретичних тарілок, встановлене при випробуванні ефективності колони, ґрунтується на кривій рівноваги еталонної суміші і на дотримуваних умовах ректифікації, крім того воно залежить від розмірів колони.

Розклад нітратної кислоти і ректифікацію сумішей оксиди нітрогену–нітратна кислота–вода–повітря здійснювали при атмосферному тиску в насадкових колонах діаметром 40 мм. Висота шару насадки вичерпної частини в кожній колоні складала 600 мм, а зміцнюючій частини 900, 1050, 1200 і 1350 мм. Насадкою служили скляні кільця Рашига розміром $5 \times 5 \times 1$ мм. Згідно з літературними даними [234] при оптимальному навантаженні і нескінченно великому флегмовому числі середнє значення висоти, еквівалентної теоретичної тарілки, складає приблизно 148 мм. Отже, число одиниць переносу у вичерпній частині колони рівне близько 4, а в зміцнюючій частині – 6, 7, 8 і 9.

Результати представлені в таблиці 3.16. На підставі експериментальних даних визначений вплив на досягнення максимальної концентрації N_2O_5 в готовому продукті таких гідродинамічних і технологічних параметрів як навантаження за газом і рідиною, флегмове число і число теоретичних тарілок, вихідна концентрація нітратної кислоти і температура по висоті колони, на склад дистиляту і кубу.

Під ефективністю роботи колони ректифікації в даному процесі мається на увазі визначення умов, при яких досягається максимальна концентрація N_2O_5 в дистиляті при мінімальній концентрації нітратної кислоти в кубовому розчині. Відомо [234÷236], що розділяюча здатність колони значною мірою залежить від лінійної швидкості пари. З експериментальних даних, представлених в таблиці 3.16 і на рис. 3.35 видно, що при постійній щільності зрошення збільшення швидкості пари веде до зниження вмісту N_2O_5 в дистиляті.

Наприклад, при 6 теоретичних тарілках, щільності зрошення рівній $4054 \text{ кг}/(\text{год} \cdot \text{м}^2)$, і швидкості пари $0,523 \text{ м}/\text{с}$ масовий вміст N_2O_5 складає 15,8%, а при швидкості пари $0,536 \text{ м}/\text{с}$ – 13,0%, тобто в досліджуваному

Т а б л и ц я 3.16

**Дані з розкладу нітратної кислоти і ректифікації продуктів,
що утворюються**

Флегмове число, <i>R</i>	Щільність зрошення, <i>кг/(год·м²)</i>	Швидкість пари, <i>м/с</i>	Масовий склад дистилляту, %			Масовий склад кубу, %		
			<i>HNO₃</i>	<i>N₂O₅</i>	<i>N₂O₄</i>	<i>HNO₃</i>	<i>N₂O₅</i>	<i>N₂O₄</i>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>C_{HNO₃}</i> = 98% мас.; <i>N</i> (число одиниць переносу) = 6								
5,56	4054	0,536	8686	13,0	0,14	71,35	28,60	0,05
6,00	4054	0,530	85,02	14,6	0,38	72,85	27,07	0,08
6,33	4054	0,526	83,54	15,6	0,86	71,99	27,88	0,13
6,72	4054	0,523	82,63	15,8	1,57	72,06	27,87	0,07
6,91	4054	0,520	82,89	13,6	3,51	72,21	27,65	0,14
6,42	4138	0,536	85,69	14,1	0,21	71,54	28,37	0,09
7,01	4138	0,530	83,44	16,1	0,46	72,03	27,80	0,17
7,45	4138	0,526	82,17	16,9	0,93	72,11	27,78	0,11
7,83	4138	0,523	81,02	17,3	1,68	70,61	29,25	0,14
8,24	4138	0,520	81,00	15,3	3,70	70,96	28,98	0,06
7,26	4204	0,536	84,23	15,5	0,27	71,09	28,79	0,12
8,00	4204	0,530	82,25	17,2	0,55	72,25	27,57	0,18
8,58	4204	0,526	80,92	18,0	1,08	70,11	29,76	0,13
9,08	4204	0,523	79,79	18,4	1,81	69,85	30,10	0,05
9,64	4204	0,520	79,75	16,4	3,85	70,28	29,63	0,09
8,08	4256	0,536	82,65	17,0	0,35	71,15	28,70	0,15
9,00	4256	0,530	80,84	18,5	0,66	71,56	28,26	0,18
9,73	4256	0,526	79,58	19,2	1,22	70,33	29,58	0,09
10,37	4256	0,523	78,59	19,4	2,01	72,05	27,84	0,11
11,09	4256	0,520	78,54	17,5	3,96	70,96	28,96	0,08
8,89	4299	0,536	81,44	18,1	0,46	70,59	29,31	0,10
10,00	4299	0,530	79,72	19,5	0,78	71,54	28,33	0,13
10,91	4299	0,526	78,27	20,2	1,53	70,33	29,50	0,17
11,70	4299	0,523	77,16	20,5	2,34	69,55	30,34	0,11
12,62	4299	0,520	77,33	18,4	4,27	69,80	30,11	0,09
12,70	4434	0,536	80,12	19,3	0,58	72,12	27,77	0,11
15,00	4434	0,530	78,69	20,4	0,91	71,99	27,88	0,13
17,06	4434	0,526	77,25	21,0	1,75	72,06	27,86	0,08
19,02	4434	0,523	76,09	21,2	2,71	70,54	29,39	0,07
21,49	4434	0,520	76,35	19,1	4,55	71,07	28,83	0,10
12,70	4434	0,536	80,12	19,3	0,58	72,12	27,77	0,11
15,00	4434	0,530	78,69	20,4	0,91	71,99	27,88	0,13
17,06	4434	0,526	77,25	21,0	1,75	72,06	27,86	0,08
19,02	4434	0,523	76,09	21,2	2,71	70,54	29,39	0,07
21,49	4434	0,520	76,35	19,1	4,55	71,07	28,83	0,10

Продовження табл. 3.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9
N=7								
5,56	4054	0,536	83,33	16,3	0,37	69,98	29,93	0,09
6,01	4054	0,530	81,41	17,9	0,69	70,18	29,69	0,3
6,33	4054	0,526	80,25	18,5	1,25	71,04	28,80	0,16
6,61	4054	0,523	78,87	19,1	2,03	70,77	29,08	0,15
6,42	4138	0,536	82,12	17,4	0,48	71,13	28,70	0,17
7,02	4138	0,530	80,28	18,9	0,82	70,82	29,12	0,06
7,45	4138	0,526	78,80	19,6	1,60	70,54	29,37	0,09
7,83	4138	0,523	77,48	19,9	2,62	71,06	28,84	0,10
7,26	4204	0,536	81,21	18,2	0,59	71,85	28,00	0,15
8,00	4204	0,530	79,31	19,7	0,99	70,11	29,84	0,05
8,58	4204	0,526	77,77	20,4	1,83	70,03	29,88	0,09
9,08	4204	0,523	76,50	20,7	2,80	71,06	28,76	0,18
8,08	4256	0,536	80,49	18,8	0,71	70,74	29,14	0,12
9,00	4256	0,530	78,58	20,2	1,22	69,87	30,01	0,12
9,73	4256	0,526	77,34	20,7	1,96	71,01	28,91	0,08
10,37	4256	0,523	76,06	21,0	2,94	70,53	29,30	0,17
8,89	4299	0,536	79,87	19,3	0,83	70,41	29,44	0,15
10,02	4299	0,530	78,15	20,5	1,35	69,85	30,09	0,06
10,91	4299	0,526	77,09	20,9	2,01	69,90	30,01	0,09
11,70	4299	0,523		21,1	3,02	71,12	28,73	0,15
N=8								
5,56	4054	0,536	81,51	17,5	0,99	72,03	27,86	0,11
6,00	4054	0,530	79,59	19,0	1,41	70,51	29,37	0,12
6,33	4054	0,526	78,42	19,6	1,98	70,33	29,58	0,09
6,61	4054	0,523	76,95	20,0	3,05	71,14	28,69	0,17
6,42	4138	0,536	80,28	18,5	1,22	70,67	29,18	0,15
7,00	4138	0,530	78,54	19,9	1,56	70,54	29,28	0,18
7,45	4138	0,526	76,85	20,6	2,55	71,02	28,85	0,13
7,83	4138	0,523	75,76	20,8	3,44	70,81	29,07	0,12
7,26	4204	0,536	79,19	19,3	1,51	71,25	28,65	0,10
8,00	4204	0,530	77,54	20,5	1,96	70,79	29,08	0,13
8,58	4204	0,526	76,16	21,0	2,84	70,64	29,29	0,07
9,08	4204	0,523	74,7	21,3	4,00	70,81	29,09	0,10
N=9								
5,56	4054	0,536	80,70	18,3	1,00	69,90	29,95	0,15
6,00	4054	0,530	78,95	19,7	1,45	70,29	29,60	0,11
6,33	4054	0,526	77,73	20,5	1,99	71,42	28,44	0,14
6,61	4054	0,523	76,56	20,8	3,09	71,15	28,68	0,17
6,42	4138	0,536	79,55	19,2	1,25	69,58	30,31	0,11
7,00	4138	0,530	78,00	20,5	1,58	69,73	30,18	0,09
7,45	4138	0,526	76,64	21,0	2,56	70,34	29,59	0,07
7,83	4138	0,523	75,68	21,2	3,48	71,22	28,63	0,15

Продовження табл. 3.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$C_{HNO_3} = 90\% \text{ мас.}; N=8$								
5,56	4054	0,536	81,46	17,6	0,94	71,06	28,81	0,13
6,00	4054	0,530	79,45	19,2	1,35	70,45	29,43	0,12
6,33	4054	0,526	78,58	19,5	1,92	70,91	28,95	0,14
6,61	4054	0,523	76,70	20,3	3,00	70,50	29,33	0,17
6,91	4054	0,520	76,62	18,0	5,38	71,27	28,63	0,10
6,42	4138	0,536	80,30	18,6	1,10	71,05	28,84	0,11
7,00	4138	0,530	78,56	20,0	1,44	70,30	29,61	0,09
7,45	4138	0,526	77,27	20,7	2,03	70,84	29,11	0,05
7,83	4138	0,523	75,79	20,9	3,31	71,94	27,98	0,08
8,24	4138	0,520	75,45	18,8	5,75	72,03	27,82	0,15
7,26	4204	0,536	79,67	19,2	1,13	70,65	29,18	0,17
8,00	4204	0,530	77,94	20,5	1,56	70,29	29,58	0,13
8,58	4204	0,526	77,04	20,9	2,06	70,44	29,44	0,12
9,08	4204	0,523	75,35	21,3	3,35	70,68	29,18	0,14
9,64	4204	0,520	75,18	19,0	5,82	71,12	28,80	0,08
$N=9$								
5,56	4054	0,536	80,56	18,4	1,04	71,49	28,44	0,07
6,00	4054	0,530	78,80	19,8	1,40	71,21	28,70	0,09
6,33	4054	0,526	77,59	20,6	1,81	71,75	28,10	0,15
6,61	4054	0,523	76,57	20,8	2,63	70,58	29,30	0,12
6,42	4138	0,536	79,58	19,2	1,22	70,93	28,96	0,11
7,00	4138	0,530	78,03	20,05	1,47	71,13	28,70	0,17
7,45	4138	0,526	76,59	21,1	2,31	71,64	28,18	0,18
7,83	4138	0,523	75,60	21,3	3,10	70,33	29,54	0,13

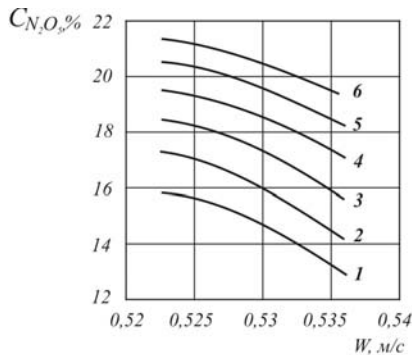


Рис. 3.35. Залежність концентрації N_2O_5 в дистилаті від лінійної швидкості пари при $C_{HNO_3} = 98\% \text{ мас.}$; $N = 6$ і щільності зрошення, $\text{кг}/(\text{год}\cdot\text{м}^2)$:
1 – 4054; 2 – 4138; 3 – 4204; 4 – 4256; 5 – 4299; 6 – 4434

інтервалі із зростанням навантаження за газом ефективність роботи колони знижується. Такий характер залежності ефективності роботи колони від навантаження за газом властивий для ламінарного режиму руху газу [236]. Зміна лінійної швидкості пари, як чисто гідродинамічного чинника при дотриманні балансу матеріальних потоків пари і рідини надає двояку дію на процес ректифікації. З одного боку, із зміною швидкості змінюється гідродинаміка на насадці.

Так, наприклад, із зростанням швидкості підвищується поверхня масообміну. З іншого боку, із зміною швидкості пари змінюється час контакту фаз. Оскільки рух пари по колоні перебуває в ламінарному режимі (критерій Рейнольдса дорівнює приблизно 165), тоді збільшення поверхні масообміну із зростанням швидкості незначно в порівнянні із зниженням часу контакту рідкої і парової фаз.

Можна вважати, що на зміну ефективності роботи колони істотний вплив в даному випадку надає час контакту фаз. При зменшенні лінійної швидкості пари збільшується час перебування N_2O_5 в паровій фазі і, отже, підвищується ступінь його розкладу, що підтверджується, як показано на рис. 3.36, різким зростанням концентрації N_2O_4 в дистилаті.

Так само, як і зміна лінійної швидкості пари, зміна щільності зрошення виявляє двояку дію на ефективність роботи колони в процесі ректифікації. Дослідні дані, представлені на рис. 3.37, показують, що з підвищенням щільності зрошення ефективність роботи колони зростає.

Так, наприклад, при шести теоретичних тарілках із збільшенням щільності зрошення від 4138 до 4434 $кг/(год \cdot м^2)$ концентрація N_2O_5 в дистилаті підвищується від 16,1% до 20,4%. При збільшенні щільності зрошення переважає процес підвищення поверхні контакту фаз в порівнянні із зменшенням часу їх контакту. Тому в даному випадку в процесі

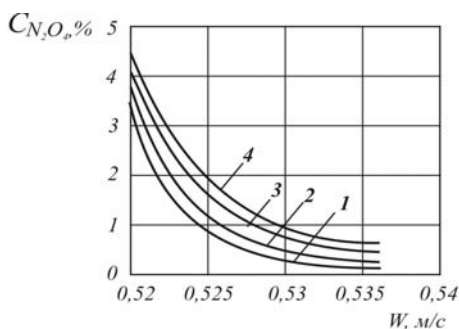


Рис. 3.36. Залежність концентрації N_2O_4 в дистилаті від лінійної швидкості пари при $C_{HNO_3} = 98\% \text{ мас.}$; $N=6$ і щільності зрошення, $кг/(год \cdot м^2)$: 1 – 4054; 2 – 4204; 3 – 4299; 4 – 4434

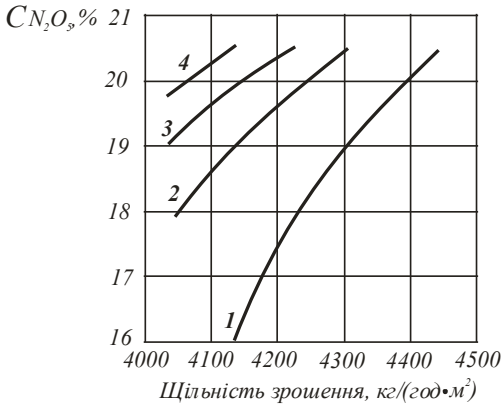


Рис. 3.37. Залежність концентрації N_2O_5 в дистилаті від щільності зрошення при $C_{HNO_3} = 98\% \text{ мас.}$; лінійній швидкості пари $0,53 \text{ м/с}$ і числа одиниць переносу: 1 – 6; 2 – 7; 3 – 8; 4 – 9

не більше 2%, необхідно підтримувати лінійну швидкість пари в межах $0,528 \div 0,532 \text{ м/с}$. Підвищуючи щільність зрошення при даній швидкості пари, можна збільшити вміст N_2O_5 в дистилаті до 20,6%. Концентрація N_2O_4 , як видно з рис. 3.38, підвищується незначно. Підвищення часу контакту фаз і зниження часу перебування N_2O_5 в паровій фазі може бути досягнуто за допомогою збільшення числа теоретичних тарілок, яке знаходиться в зворотній залежності від величини флегмового числа.

З експериментальних даних видно, що для досягнення в дистилаті 20%-ої концентрації N_2O_5 в колоні з шістьма теоретичними тарілками необхідна щільність зрошення $4390 \text{ кг/(год·м}^2\text{)}$, а дев'ятьма теоретичними тарілками – $4090 \text{ кг/(год·м}^2\text{)}$. Характер залежності числа теоретичних тарілок від щільності зрошення показує, що отримання в дистилаті максимального вмісту N_2O_5 відбувається при зміні числа теоретичних тарілок від 6 до 9 і відповідно щільності зрошення від 4434 до 4138 $\text{кг/(год·м}^2\text{)}$. Вміст N_2O_4 в дистилаті при зміні вказаних параметрів складає 1,6%.

ректифікації ефективність роботи колони визначається поверхнею масообміну на насадці. Враховуючи різний вплив лінійної швидкості пари і щільності зрошення на ефективність роботи колони і, отже, на якість дистилату, є доцільним визначення оптимальних їх значень. Експериментальні дані показують, що чим нижче швидкість пари, тим вище концентрація N_2O_5 в дистилаті. Проте, одночасно при цьому зростає і вміст N_2O_4 . Для отримання дистилату, що містить N_2O_4

Оптимальними параметрами процесу, що дозволяють отримувати розчин, що містить близько 20% N_2O_5 і не більше 2% N_2O_4 , є: лінійна швидкість пари – 0,53 м/с; число теоретичних тарілок – 8,5; щільність зрошення – 4238 кг/(год·м²), що відповідає флегмовому числу, рівному 7.

В процесі термічного розкладу нітратна кислота витрачається на утворення N_2O_5 і частково виводиться з дистилятом. У системі HNO_3-H_2O існує азеотропна точка, яка не дозволяє повністю використовувати HNO_3 і частка її виводиться з кубовим розчином. Для підвищення ступеня використання нітратної кислоти доцільно застосовувати в технології отримання складних нітруючих сумішей концентровану нітратну кислоту. З експериментальних даних, представлених в таблиці 3.16, видно, що при використанні 90÷98%-ої нітратної кислоти в дистиляті, утворюється розчин $HNO_3-N_2O_5$, що містить близько 20% N_2O_5 , тобто концентрація кислоти практично не впливає на склад готового продукту. Слід зазначити, що застосування нітратної кислоти концентрацією менше 98% дозволяє отримувати продукт із декілька меншим вмістом N_2O_4 .

Склад кубового розчину також не залежить від початкової концентрації нітратної кислоти. Вміст нітратної кислоти близький до азеотропної точки і складає приблизно 69÷72%, а концентрація оксидів нітрогену знаходиться в межах 0,05÷0,18%. Початкова концентрація HNO_3 практично не впливає на склад кубового розчину і вміст N_2O_5 дистиляті, а використання 90%-ої HNO_3 трохи знижує концентрацію N_2O_4 в готовому продукті. Аналізуючи дані, представлені на рис. 3.39, можна зробити висновок, що вміст N_2O_5 в дистиляті визначається значною мірою температурою флегми. Із зростанням температури від 50°C до 63°C масовий вміст N_2O_5 підвищується від 9% до 20,6%. При подальшому збільшенні температури до 75°C концентрація N_2O_5 в дистиляті знижується

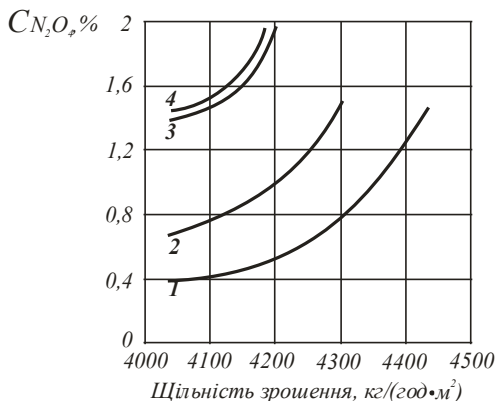


Рис. 3.38. Залежність вмісту N_2O_4 в дистиляті від щільності зрошення при $C_{HNO_3} = 98\%$ мас.; лінійній швидкості пари 0,53 м/с і числах одиниць переносу: 1 – 6; 2 – 7; 3 – 8; 4 – 9

до 12%. Зміна складу дистилляту залежно від температури флегми визначається характером залежності складу пари від температури над розчинами $HNO_3-N_2O_5$, які мають два азеотропи, що змішуються назустріч один до одного і потім зникають при підвищенні температури. Тому при отриманні розчинів $HNO_3-N_2O_5$ з максимальним вмістом N_2O_5 необхідно строго підтримувати задану температуру флегми, рівну $58\div 65^\circ C$.

Зміна температури в кубі колони помітно впливає на концентрацію нітратної кислоти. Результати, представлені в таблиці 3.16, показують, що з підвищенням температури концентрація HNO_3 в кубовому розчині знижується. Збільшення температури від $112^\circ C$ до $121^\circ C$ знижує масову концентрацію нітратної кислоти від 83% до 71%. Отримані дані задовільно узгоджуються з літературними [183]. З одного боку, для підвищення ступеня використання HNO_3 слід проводити процес при температурі $120\div 122^\circ C$. З погляду корозійної стійкості конструкційних матеріалів, найбільш доцільним є проведення процесу ректифікації за нижчих температур в кубі колони.

Таким чином, встановлено, що температура флегми істотно впливає на склад дистилляту, а температура в кубі – на концентрацію HNO_3 в кубовому розчині. Показано, що для отримання дистилляту, що містить близько 20% N_2O_5 , слід підтримувати температуру флегми $58\div 65^\circ C$, а температура в кубі визначається ступенем переробки HNO_3 і корозійною стійкістю конструкційних матеріалів.

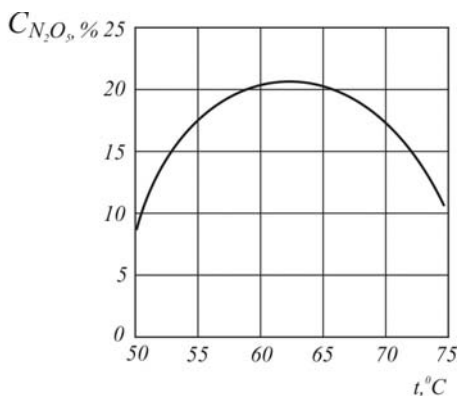


Рис. 3.39. Залежність вмісту N_2O_5 в дистилляті від температури флегми

РОЗДІЛ 4

ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОТРИМАННЯ НІТРУЮЧИХ СУМІШЕЙ $HNO_3-N_2O_5$

Отримання складних нітруючих сумішей для органічного і неорганічного синтезу нітропохідних потребують вирішення важливих фізико-хімічних завдань з метою вибору оптимальних варіантів технологічних схем, що задовольняють економічним і екологічним вимогам сучасного хімічного виробництва.

Представлені в даній роботі результати теоретичних і експериментальних досліджень показують, що отримання складних нітруючих сумішей на основі розчинів $HNO_3-N_2O_5$ можливо різними способами.

Для отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ доцільно використовувати технічний рідкий оксид нітрогену (IV), озono-кисневу суміш і технічну концентровану HNO_3 . Застосування цієї сировини дає можливість реалізувати запропоновані технології на підприємствах, що виробляють концентровану HNO_3 методом прямого синтезу. Слід зазначити, що технологічний процес, заснований на термічному розкладі HNO_3 і ректифікації продуктів, що утворюються, можливо здійснювати безпосередньо на підприємствах, що виготовляють різні нітропохідні. Це є істотною перевагою в порівнянні з газорідним окисленням оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинанням N_2O_5 концентрованою HNO_3 .

4.1. Технологічна схема газорідного окислення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою

Принципова технологічна схема газорідного окислення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою HNO_3 була розроблена на основі теоретичних, фізико-хімічних і технологічних досліджень, представлених в даній роботі. В результаті великого виділення тепла реакцій (2.1)÷(2.3) відбувається значний винос N_2O_4 , що не прореагував, тому такий варіант є неефективним. Окислення оксиду нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю повинно бути відокремлено від процесу абсорбції N_2O_5 , що утворюється, концентрованою HNO_3 .

При вивченні процесу окислення оксиду нітрогену (IV) було встановлено, що необхідне його стадійне проведення. На першій стадії доцільно використовувати своєрідний реактор-випарник, в якому за рахунок тепла, що утворюється при окисленні певної кількості оксиду нітрогену (IV), відбувається повний випар оксидів нітрогену. На наступній стадії слід дозувати порції озono-кисневої суміші так, щоб не допустити нагріву газу вище 40°C . Оскільки вміст N_2O_5 в газовій фазі залежить від концентрації озону в вихідній суміші і співвідношення реагентів, то для отримання максимального виходу N_2O_5 необхідно підтримувати стехіометричне співвідношення $\text{N}_2\text{O}_4:\text{O}_3$ або подавати надлишок оксиду нітрогену (IV).

Для розрахунку процесу абсорбції N_2O_5 концентрованою HNO_3 і проектування масообмінної апаратури отримані відомості, відсутні в літературі, з складу газової фази над розчинами $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5$, які дозволяють встановити його оптимальний склад і, таким чином, мінімізувати число тарілок колони абсорбції.

Істотну роль грає температурний режим в реакторі, який повинен витримуватися в дуже вузькому інтервалі, щоб не допустити розклад N_2O_5 і O_3 і запобігти кристалізації N_2O_5 . Тому температура озono-кисневої суміші, що подається в реактор, повинна складати $0\div 10^{\circ}\text{C}$, а озono-повітряної суміші $-10\div +20^{\circ}\text{C}$.

В умовах рівноваги концентрація N_2O_5 в розчині максимальна, але при цьому різко підвищується його температура кристалізації, що може привести до забивання апаратури твердими частками. Щоб уникнути даного явища слід підтримувати температуру нітрозного газу на $5\div 10^{\circ}\text{C}$ вище за температуру кристалізації при даній пружності N_2O_5 , а температуру рідини на $5\div 10^{\circ}\text{C}$ нижче за ту температуру, при якій пружність N_2O_5 над розчином дорівнює його пружності, яку дає вузол окислення.

Інтенсивність процесу абсорбції N_2O_5 концентрованою HNO_3 значною мірою залежить від лінійної швидкості газу, із збільшенням якої з одного боку, підвищується поверхня масообміну, а з іншого боку, знижується час контакту між газовою і рідкою фазами. Отже, існує певний інтервал лінійних швидкостей газу, при якому відбувається найбільш ефективне поглинання N_2O_5 . З гідродинамічної точки зору, як показали експериментальні дані, лінійна швидкість газу повинна складати $0,2\div 0,4$ м/с.

Істотний вплив на стійкість розчинів $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5$ надає присутність в них оксиду нітрогену (IV). Оскільки озон не може розчинятися в рідкій фазі, то при обробці ним розчинів $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5$ не відбувається стабілізації розчину. Відносно стійкі розчини $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5$ можуть бути отримані при масовому вмісті оксиду нітрогену (IV) рівному $0,5\div 2,0\%$. У

зв'язку з чим, доцільно в нітрозному газі після реактора підтримувати не надлишок озону, а невеликий надлишок N_2O_4 , що також дуже важливе з погляду зниження витрати O_3 , що є дорогою сировиною.

З метою зниження втрат зв'язаного нітрогену для поглинання N_2O_5 раціонально було б використовувати нітратну кислоту азеотропного складу, оскільки пружність пари над нею мінімальна, особливо при низьких температурах. Застосування нітратної кислоти, що містить велику кількість води, різко підвищує вартість готового продукту через значну перевитрату оксиду нітрогену (IV) і озону. У зв'язку з цим N_2O_5 необхідно поглинати концентрованою HNO_3 , а для зменшення викидів в атмосферу слід встановити поглинач, зрошуваний водою.

В процесі абсорбції оксидів нітрогену концентрованою нітратною кислотою разом з їх фізичним розчиненням утворюються сольватні сполуки, унаслідок іонізації N_2O_4 і N_2O_5 і асоціації з молекулами HNO_3 . Масовий вміст N_2O_5 в розчині досягне 30%, а N_2O_4 – до 2%. Оскільки оксиди нітрогену поглинають кислотою, що містить близько 0,3% N_2O_4 , то в газах, що відходять з абсорбера, присутні не лише пари HNO_3 , але і оксиду нітрогену (IV), що приводитиме до утворення оксиду нітрогену (II) у водяному промивачі. При цьому доцільно отримувати нітратну кислоту масовою концентрацією 58÷60% або 98%.

Поглинання оксидів нітрогену концентрованою HNO_3 можна ефективно здійснювати в колонах з кільцевою насадкою, ковпачковими або ситковими тарілками, а кислій пари у водяному промивачі, забезпеченого кільцевою насадкою або ситковими тарілками.

Технологічний процес отримання N_2O_5 і його абсорбції концентрованою нітратною кислотою включає наступні основні стадії:

- осушення кисню і його озонування;
- окислення оксиду нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю;
- поглинання оксидів нітрогену концентрованою нітратною кислотою;
- очистка газів, що відходять, від кислій пари.

Присутність вологи в кисні негативно впливає на роботу озонаторів [237], тому газ необхідно заздалегідь осушити. Із збільшенням вологості газу знижується ступінь утворення озону і продуктивність озонатору, підвищується вміст нітратної кислоти, що викликає корозію конструкційних матеріалів.

В даний час для осушення газів застосовують пористі поглиначі, хімічні речовини і охолодження. Мікропористі поглиначі, до яких відносяться силікагель, алюмогель і гідрат окислу заліза володіють виключно високою поглинаючою здатністю і легко відновлюють свою активність шляхом нагрівання. Зневоднення газів методом охолодження в

теплообмінниках зручне і раціональне, але вимагає застосування дорогого і складного устаткування для забезпечення безперервності процесу, що економічно доцільно при періодичних режимах роботи. Найбільш ефективним є комбінований метод осушення, що включає охолодження газу до певної температури без заморожування вологи і пористий поглинач. Вказаний метод дає можливість легко отримувати точку роси, рівну -50°C , що забезпечує проведення озонування з оптимальною електричною віддачею. Озон може утворюватися в процесах з поглинанням енергії, коли кисень розпадається на атоми, які взаємодіють з молекулами. Одним із способів отримання озону є обробка кисню в тихому електричному розряді, який характеризується двома температурами: електронною, рівною $10000\div 12000^{\circ}\text{C}$, і молекулярною, рівною декілька десятків градусів. Щоб уникнути пошкодження електродів і діелектриків, а також для запобігання передчасному розкладу озону необхідно охолодження озонатору. Частота струму живлення генератора озону складає 50 Гц . Використання струму живлення частотою $500\div 800\text{ Гц}$ дозволяє збільшити продуктивність озонатору в три рази. Проте при високих частотах струму живлення необхідний спеціальний пристрій для точного регулювання напруги, оскільки за межами певних значень потужності розкладу озону переважає над його утворенням. Залежно від типу озонатору, потужності і частоти струму живлення, подається напруга $6\div 25\text{ кВ}$.

Окислення оксиду нітрогену (IV) перебігає порівняно швидко з виділенням великої кількості тепла, яке необхідно рівномірно відвести щоб уникнути надмірного підвищення температури, що сприяє розкладу N_2O_5 і O_3 . Стадійне проведення процесу і використання частки тепла реакції на випар оксидів нітрогену дозволяє підтримувати в реакторі оптимальну температуру, рівну $25\div 40^{\circ}\text{C}$. Оскільки в рідких оксидах нітрогену міститься до 5% HNO_3 , то при їх випарі виділяється вибілена кислота, яку доцільно використовувати для поглинання N_2O_5 . З метою отримання насиченого і стійкого розчину $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5$ необхідно підтримувати в нітрозному газі, який виходить з реактору, надлишок оксиду нітрогену (IV), що вимагає строго дотримання співвідношення вихідних реагентів. Процес, що перебігає в реакторі, контролюють шляхом відбору нітрозного газу для аналізу і візуально за допомогою оглядових ліхтарів.

Поглинання оксидів нітрогену концентрованою нітратною кислотою проводять при $-10\div 10^{\circ}\text{C}$ в колоні з ковпачковими тарілками, оскільки барботажний режим сприяє кращому зніманню тепла. Концентрація N_2O_5 в нітрозному газі і температура процесу помітно впливають на рівноважний вміст N_2O_5 в рідкій фазі. При пониженні температури і під-

вищенні концентрації N_2O_5 в нітрозному газі вміст N_2O_5 в готовому продукті збільшується. Число тарілок колони абсорбції залежить від ступеня поглинання N_2O_5 і температури. При $-10\div-10^\circ\text{C}$ і ступенем поглинання N_2O_5 , рівному 80%, з урахуванням к.к.д. тарілки реальне число ковпачкових тарілок складає $10\div 12$.

Очищення газів, що відходять з колони абсорбції, від кислоти пари здійснюють у водяному промивачі при $10\div 20^\circ\text{C}$. Пари HNO_3 добре розчиняються у воді і тому їх поглинання особливих труднощів не представляє. Процес абсорбції оксидів нітрогену вивчений достатньо всесторонньо і глибоко. Оскільки вміст оксидів нітрогену в газах, що відходять, на два порядки нижче в порівнянні з концентрацією HNO_3 , то їх поглинання не є складною проблемою. При абсорбції кислоти пари під атмосферним тиском і створенні певних умов можливе отримання $58\div 60\%$ HNO_3 . Для видалення розчинених оксидів нітрогену нітратну кислоту, що утворюється, продувають повітрям в колонному апараті з шістьма ситчатими тарілками.

Принципова технологічна схема представлена на рис. 4.1. Кисень з температурою навколишнього середовища подають до теплообмінника 1, в якому його охолоджують до $-5\div-10^\circ\text{C}$. З верхньої частини теплообмінника 1 кисень поступає в один з періодично працюючих осушувачів 2, які приєднані паралельно. Коли перший осушувач 2 знаходиться в робочому режимі, другий піддається регенерації. Регенерацію здійснюють нагрівом парою з температурою $180\div 200^\circ\text{C}$. Осушення газу за допомогою селікогелю дозволяє отримувати точку роси -50°C , якій відповідає концентрація води $5\cdot 10^{-5}$ $\text{кг}/\text{м}^3$.

З осушувача 2 газ поступає в охолоджуваний водою з температурою 15°C озонатор 3, де отримують озон. Озоно-кисневу суміш, що утворюється, яка містить 5% O_3 , з температурою $20\div 25^\circ\text{C}$ подають в колектор, в якому розділяють її на чотири потоки. Частку озоно-кисневої суміші подають у випарник рідкого оксиду нітрогену (IV), розташований в нижній частині реактору 4. Кільцеву керамічну насадку випарника зрошують рідким оксидом нітрогену (IV), що містить нітратну кислоту, поступаючим з ємкості 7 за допомогою занурювального насосу 8. В результаті виділення тепла реакції окислення відбувається повний випар оксиду нітрогену (IV), який з газом поступає в реакційні зони реактора 4.

З нижньої частини випарника вибілена HNO_3 з температурою $20\div 30^\circ\text{C}$ поступає в збірник 5, з якого занурювальним насосом 6 її подають в ємність 13. Газоподібний оксид нітрогену (IV) окислюють послідовно в трьох реакційних зонах, в які подають свіжі порції озоно-кисневої суміші так, щоб температура в них складала $25\div 40^\circ\text{C}$. З метою

попередження кристалізації оксидів нітрогену на охолоджуючих поверхнях теплообмінників реакційних зон температура хладагенту повинна складати $-10 \pm 0^\circ\text{C}$.

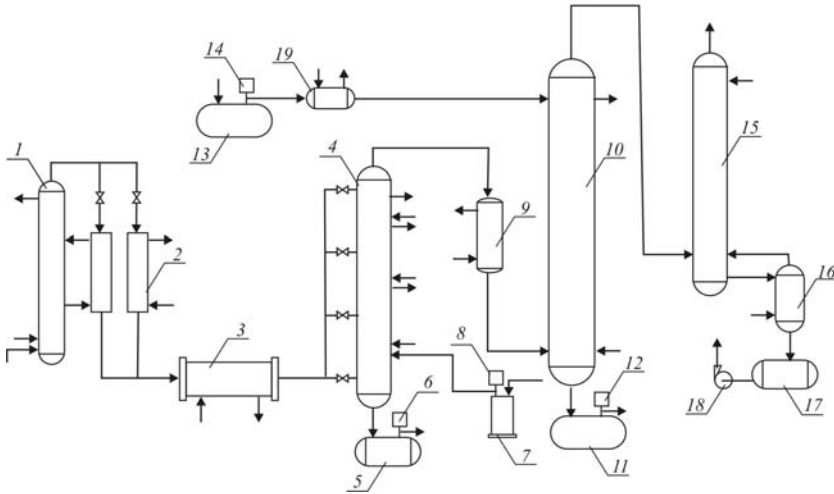


Рис. 4.1. Принципова технологічна схема газорідинного окислення оксиду нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою: 1, 9, 19 – теплообмінник; 2 – осушувач; 3 – озонатор; 4 – реактор; 5, 11, 17 – збірник; 6, 8, 12, 14, 18 – насос; 7, 13 – ємність; 10 – колона абсорбції; 15 – водяний промивач; 16 – продувальна колона

Нітрозний газ з верхньої частини реактора 4 подають в теплообмінник 9, в якому його охолоджують до $-5 \pm 5^\circ\text{C}$, і направляють в нижню частину колони абсорбції 10. Концентровану HNO_3 з ємності 13 занурювальним насосом 14 подають в теплообмінник 19, де її охолоджують до -10°C і направляють на зрошення колони абсорбції 10. Колону абсорбції 10 охолоджують хладагентом, що має температуру -10 – -15°C .

Розчин, що містить $25 \div 30\% N_2O_5$, $1 \div 2\% N_2O_4$ і $68 \div 74\% HNO_3$, з температурою $-5 \pm 0^\circ\text{C}$ з нижньої частини колони абсорбції 10 стікає в збірник готового продукту 11 звідки занурювальним насосом 12 його подають на отримання нітропохідних. З верхньої частини колони абсорбції 10 газ, що містить кислі пари, подають в нижню частину водяного промивача 15, зрошеного водою з температурою 15°C .

Водний розчин HNO_3 , з концентрацією $58 \pm 60\% \text{ мас.}$ і близько 2% оксидів нітрогену, з температурою 30°C з нижньої частини водяного промивача 15 поступає на зрошення продувальної колони 16, в нижню

частину якої подають повітря. Продукційна HNO_3 , що містить не більше 0,01% оксидів нітрогену, з нижньої частини продувальної колони 16 поступає в збірник 17, з якого циркуляційним насосом 18 її подають на виробництво аміачної селітри. Обдування оксидів нітрогену виключають в тому випадку, якщо слабку нітратну кислоту застосовують для отримання концентрованої HNO_3 .

Повітря, що містить оксиди нітрогену, з верхньої частини продувальної колони 16 направляють на абсорбцію в нижню частину водяного промивача 15. Гази, що виходять з водяного промивача 15 подають на каталітичну очистку або використовують у виробництві нітратної кислоти на стадії доокислення нітрозного газу.

У розробленій технологічній схемі окислення оксиду нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю і поглинанні N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою відсутні тверді і рідкі відходи, а вихлопний газ піддається ретельному очищенню від кислоти пари до санітарних норм. Створення установки у складі цеху виробництва концентрованої HNO_3 методом прямого синтезу дозволить без додаткових витрат утилізувати незначні кількості отримуваної слабкої кислоти і залишкові кислі пари в газі, що відходить, розкласти на існуючій установці низькотемпературного каталітичного очищення. Використовуваний в технологічному процесі озон повністю витрачається на стадії окислення оксиду нітрогену (IV), що не загрожує забрудненню навколишнього середовища.

4.2. Дослідно-промислові випробування технологічної схеми розкладу концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються

Представлені в даній роботі теоретичні і експериментальні дослідження показують, що найбільш ефективним і реальним способом отримання складних нітруючих сумішей на основі розчинів $HNO_3-N_2O_5$ є термічний розклад нітратної кислоти надзаеотропної концентрації і ректифікація багатокомпонентної системи HNO_3 –оксиди нітрогену– H_2O , що утворюється [238÷245]. Як початкові дані для розробки і створення технологічного процесу були використані результати досліджень кінетики розкладу HNO_3 і розчинів $HNO_3-N_2O_5$, фазової рівноваги рідина–пара в системах $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$, пружності пари і температур кипіння в цих системах, технологічних і гідродинамічних параметрів ректифікації продуктів, що утворюються при розкладі HNO_3 .

Отримані дані показали, що швидкість розкладу водних розчинів HNO_3 перебігає за рівнянням другого порядку з енергією активації

121,0÷123,9 кДж/моль і збільшується із зростанням температури і концентрації HNO_3 . Для інтенсифікації процесу розкладу HNO_3 необхідно не лише підвищення температури процесу, але і доцільне збільшення концентрації HNO_3 шляхом її ректифікації.

Оскільки швидкість розкладу розчинів $HNO_3-N_2O_5$ значно менше швидкості розкладу N_2O_5 в газовій фазі, то при ректифікації продуктів розкладу HNO_3 дуже важливо створити мінімальний об'єм парової фази, на кільцевій насадці зміцнюючої частини колони.

Отримання насичених розчинів $HNO_3-N_2O_5$ значною мірою визначається температурним режимом по висоті колони ректифікації. Наявність двох азеотропних точок, зникаючих при 47°C, вказує на те, що ректифікацію продуктів розкладу HNO_3 необхідно проводити не нижче вказаної температури. При конденсації готового продукту необхідно враховувати різний вплив пружності пари N_2O_5 і N_2O_4 на склад рідкої фази системи $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4$, що дозволить виділити N_2O_4 і понизити його вміст в конденсаті.

Дані з фазової рівноваги рідина–пара в системі $HNO_3-N_2O_5$ вказують на утворення важколетких асоціатів $N_2O_5 \cdot nHNO_3$ при низьких температурах, що веде до підвищення пружності пари HNO_3 . Проте існування азеотропу з мінімумом тиску дозволить отримувати при -20°C розчин, що містить 20% N_2O_5 , і подальше пониження температури незначно підвищує його вміст. Зсув азеотропів з мінімумом і максимумом тиску з підвищенням температури і їх зникнення, дає можливість отримувати аналогічний продукт з меншими енергетичними витратами. При термічному розкладі HNO_3 і ректифікації продуктів, що утворюються, отримують в дистилаті розчин $HNO_3-N_2O_5$, а в кубовому розчині – 70÷72%-у HNO_3 . Оксид нітрогену (IV), що присутній в початковій концентрованій HNO_3 та тий, що утворюється при її розкладі, буде присутній в дистилаті, кубовому розчині і газах, що відходять.

Істотний вплив на ступінь розкладу N_2O_5 в процесі ректифікації надає час перебування пари в зміцнюючій частині колони. При подачі 0,04 т повітря на 1 т N_2O_5 швидкість газу складає 0,53 м/с, що забезпечує мінімальний розклад N_2O_5 .

Для отримання продукту необхідного складу необхідно строго витримувати температуру флегми, що подається на зрошення зміцнюючої частини колони ректифікації. Отримані експериментальні дані дають можливість з достатньою для технологічного процесу точністю визначити температурний режим ректифікації і конденсації. При температурі флегми 53°C або 72°C може бути отриманий розчин, що містить 15% N_2O_5 , а при 58÷66°C – масовий вміст N_2O_5 в розчині досягає 20%. На

стадії конденсації при температурі не менше 30°C масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в готовому продукті складає не більше 2%.

Флегмове число і число теоретичних тарілок зміцнюючої частини колони ректифікації також робить істотний вплив на склад готового продукту. Зміна кількості флегми досягається збільшенням поверхні теплообмінника при невисокому перепаді температур. Насичені розчини $HNO_3-N_2O_5$ отримують при флегмовому числі, рівному 6÷9, якому відповідає 11,0÷7,5 теоретичних тарілок.

Технологічний процес термічного розкладу концентрованої нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються, складається з наступних стадій:

- термічний розклад концентрованої нітратної кислоти з подальшою ректифікацією багатокомпонентної системи $HNO_3-N_2O_5-N_2O_4-H_2O$;

- конденсація розчину $HNO_3-N_2O_5$;

- очистка газів, що відходять, від кислій пари.

Концентрована нітратна кислота порівняно стійка сполука, яка піддається іонізації з утворенням N_2O_5 , що знаходиться в рівновазі. Рівновага зміщується в праву сторону при підвищенні температури і пониженні концентрації H_2O . Розклад HNO_3 прискорюється при нагріванні, і вона повністю розпадається при 260°C. Оскільки процес доцільно проводити при атмосферному тиску, то розклад HNO_3 перебігає при 85÷86°C, коли ступінь розкладу досягає тільки 10%. Інтенсифікувати процес можна шляхом видалення N_2O_5 і H_2O із зони реакції.

За однакових умов швидкість розкладу розчинів $HNO_3-N_2O_5$ на два порядки вища, ніж HNO_3 . Оскільки при зниженні температури швидкість розкладу розчинів $HNO_3-N_2O_5$ зменшується, то в процесі їх ректифікації слід враховувати цю обставину. Швидкість розкладу розчину насиченого до 20% N_2O_5 зменшується в 1,4 рази з пониженням температури від 70 до 20°C. Проте для отримання розчину $HNO_3-N_2O_5$ такого складу необхідно підтримувати температуру флегми 60÷64°C, що дозволяє зменшувати швидкість розкладу тільки в 2÷4 рази. Для зниження ступеня розкладу N_2O_5 доцільно скоротити час його перебування в зоні ректифікації, збільшивши лінійну швидкість газу за рахунок подачі повітря в колону. Воду, що міститься в повітрі, видаляють у вичерпній частині колони ректифікації, що приводить до незначного зниження концентрації HNO_3 в кубовому розчині. Такий спосіб осушення повітря набагато ефективніший за інші варіанти, не вимагає додаткового устаткування і скорочує енерговитрати. При ректифікації концентрованої нітратної кислоти у вичерпній частині колони досягається склад кислоти відповідний азеотропному, який обмежує ступінь використання HNO_3 .

На стадії розкладу HNO_3 і ректифікації багатокомпонентної системи мають місце різні склади розчинів по висоті колони, які залежно від температури неоднозначно впливають на корозійну стійкість конструкційних матеріалів. Порівняно стійкі до концентрованої HNO_3 і розчинів $HNO_3-N_2O_5$ при $60\div 70^\circ C$ – алюміній високої чистоти, неіржавіюча сталь марки 02X8H22C6 і фторопласт, а до 70%-ої HNO_3 при $120\div 122^\circ C$ – титан і фторопласт. Виходячи з корозійної стійкості вказаних матеріалів, рекомендовано виготовлення колони ректифікації з неіржавіючої сталі марки 08X18H10T, футерованою фторопластом; дефлегматора і конденсатора – з алюмінію або неіржавіючої сталі марки 02X8H22C6; кип'ятильника – з титану.

Не дивлячись на дотримання необхідних технологічних і гідродинамічних параметрів процесу ректифікації розчинів $HNO_3-N_2O_5$ несконденсовані пари, що виходять з дефлегматора збагачені оксидом нітрогену (IV), при повній конденсації якого утворюється некондиційний продукт. З метою отримання продукту, що відповідає показникам якості, необхідне строге встановлення температурного режиму на стадії конденсації розчину $HNO_3-N_2O_5$.

Бінарні розчини $HNO_3-N_2O_5$ і $HNO_3-N_2O_4$ мають достатньо близькі температури конденсації, різниця яких залежно від вмісту оксидів нітрогену складає $0,8\div 1,4^\circ C$. В той же час температура конденсації N_2O_5 рівна біля $47^\circ C$, а N_2O_4 складає $21,5^\circ C$, що дає можливість при охолодженні пари до $30^\circ C$ насамперед сконденсувати HNO_3 і N_2O_5 . В розчині $HNO_3-N_2O_5$ пари оксиду нітрогену (IV), що знаходяться у контакті з рідкою фазою, будуть лише частково розчинятися. Зниженню розчинності оксиду нітрогену (IV) до певної міри сприятиме присутнє в системі повітря, яке зменшує парціальний тиск NO_2 і N_2O_4 і час контакту газової і рідкої фаз. Зміна температури від $30^\circ C$ у ту або іншу сторону порізному впливає на процес конденсації. При підвищенні температури зменшується розчинність оксиду нітрогену (IV), але збільшується ступінь розкладу N_2O_5 , а при пониженні температури, навпаки, розчинність NO_2 і N_2O_4 збільшується, але знижується ступінь розкладу N_2O_5 .

Поглинання кислоти пари, що міститься в технологічному повітрі, який виходить з конденсатору, здійснюють послідовно в кислотному і водяному промивачах. Розчинність оксиду нітрогену (IV) в концентрованій нітратній кислоті залежить від температури. При $78^\circ C$ оксид нітрогену (IV) практично не розчиняється, а насичений розчин $HNO_3-N_2O_4$ утворюється при $22,8^\circ C$. Суміш розшаровується при масових концентраціях оксиду нітрогену (IV) $54\div 97\%$. Разом з фізичним розчиненням N_2O_4 утворюється сольватна сполука унаслідок його іонізації і асоціації з молекулою HNO_3 . Зменшення концентрації HNO_3 знижує розчинність

N_2O_4 , оскільки вода руйнує сольват і утворює міцний гідрат. Найбільш сприятливою умовою абсорбції оксиду нітрогену (IV) 98%-ою HNO_3 в колоні з ситчатими тарілками під атмосферним тиском є температура, рівна $-10^\circ C$, при якій утворюється розчин, що містить 30÷40% N_2O_4 .

Оскільки вживана для поглинання кислої пари концентрована HNO_3 містить до 0,3% N_2O_4 , то повітря, що відходить з кислотного промивача, містить головним чином HNO_3 і домішки оксиду нітрогену (IV). Масове співвідношення $HNO_3:N_2O_4$ складає близько 99:1, тому поглинання кислої пари у водяному промивачі особливих труднощів не представляє і вихлопний газ може бути очищений до санітарних норм. Для поглинання кислої пари доцільне застосування колонного апарату з ситковими тарілками.

Отриманий в кислотному промивачі нітроолеум і слабку нітратну кислоту з водяного промивача використовують у виробництві концентрованої HNO_3 .

Принципова технологічна схема отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ представлена на рис. 4.2. Проект дослідно-промислової установки отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$ виконаний Державним науководослідним і проектним інститутом хімічних технологій "Хімтехнологія" (м. Северодонецьк), а створена вона у складі цеху виробництва концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу ПрАТ "Северодонецьке об'єднання Азот".

Концентровану нітратну кислоту, що містить не більше 0,3% N_2O_4 , з ємності 1 занурювальним насосом 2 безперервно подають в середню частину колони ректифікації 3, де відбувається розділення пари нітратної кислоти і води. При стіканні рідкої фази в куб колони відбувається підвищення в ній концентрації H_2O і збагачення пари нітратною кислотою. Кубова частина колони ректифікації 3 обігривається за допомогою виносного теплообмінника (кип'ятильника) 4, в який подають водяну пару з температурою 180÷200°C.

Для створення оптимального гідродинамічного режиму в колоні ректифікації в кубову частину подають атмосферне повітря, що містить близько 2% H_2O , яка поглинається водним розчином нітратної кислоти у вичерпній частині. Кислота, що містить 69,7÷70,3% HNO_3 і близько 2% N_2O_4 , з температурою 120÷122°C відводиться як відхід, який повністю використовується для приготування "сирої" суміші. Перед подачею в мішалку цеху виробництва концентрованої нітратної кислоти вона охолоджується в теплообміннику 5 до 25÷30°C і збирається в збірнику 6.

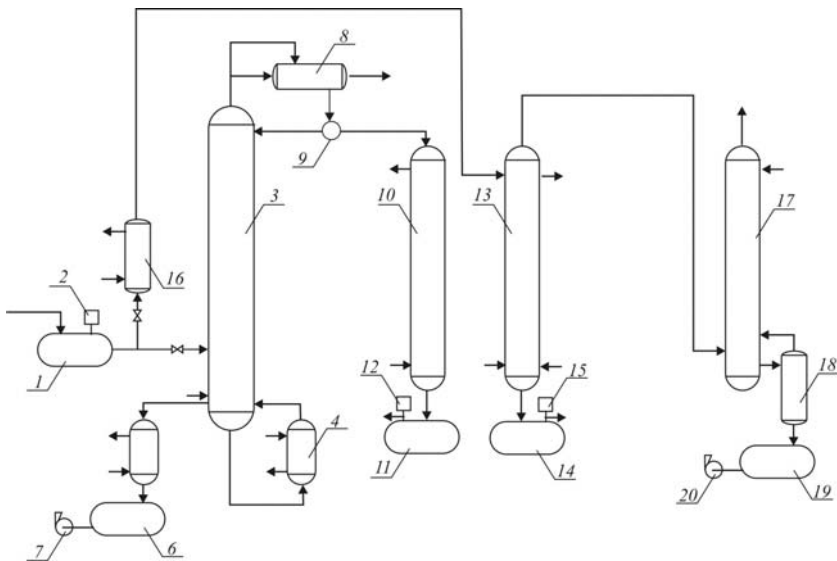


Рис. 4.2. Принципова технологічна схема отримання розчинів $HNO_3-N_2O_5$:
 1 – ємність; 2, 7, 12, 15, 20 – насос; 3 – колона ректифікації; 4, 5, 8, 10, 16 – теплообмінник; 6, 11, 14, 19 – збірник; 9 – сепаратор; 13 – кислотний промивач; 17 – водяний промивач; 18 – продувальна колона

Пари нітратної кислоти і повітря з середньої частини колони ректифікації поступають до низу зміцнюючої частини, що виконує роль реактора, де при температурі $84\div 86^\circ C$ відбувається розклад HNO_3 на N_2O_5 і H_2O . Оскільки N_2O_5 малостійкий, то він частково розпадається на оксид нітрогену (IV) і кисень.

У зміцнюючій частині колони пари збагачуються оксидами нітрогену і нітратною кислотою і збіднюються водою, яка з часткою HNO_3 повертається у вичерпну частину. Зміцнюючу частину колони зрошують флегмою, що поступає з теплообмінника (дефлегматора) 8, охолодженою водою з температурою $15\div 20^\circ C$. Зверху колони ректифікації 3 гази з температурою $60\div 64^\circ C$ поступають в дефлегматор 8, де охолоджуються до $56\div 60^\circ C$ і частково конденсуються.

Газорідинна суміш з дефлегматора 8 надходить до сепаратору 9, з якого рідку фазу повертають в колону ректифікації 3, а газову фазу подають в теплообмінник (конденсатор) 10. Рідку фазу, що подається на зрошення зміцнюючої частини колони ректифікації 3, регулюють так, щоб флегмове число складало $7,2\div 7,6$, а температура перебувала в інтервалі $60\div 64^\circ C$.

З сепаратора 9 газову фазу з температурою $56\pm 60^{\circ}\text{C}$ подають в конденсатор 10, охолоджуваній водою з температурою біля 15°C . Для зниження вмісту оксиду нітрогену (IV) в розчині $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5$ температуру конденсату підтримують в межах $28\pm 32^{\circ}\text{C}$. Розчин, що містить близько 20% N_2O_5 і 1,5% N_2O_4 , поступає в збірник 11, де його охолоджують до $-10\pm 0^{\circ}\text{C}$, а потім занурювальним насосом 12 направляють на виробництво нітропохідних.

Повітря, що містить кислі пари, з нижньої частини конденсатора 10 подають в кислотний промивач 13, на зрошення якого з ємності 1 подають охолоджену до $-10\pm 0^{\circ}\text{C}$ в теплообміннику 16 концентровану HNO_3 . Додатково проводять охолодження кислотного промивача 13 хладагентом з температурою $-10\pm 15^{\circ}\text{C}$.

Нітроолеум, що містить до 25% N_2O_4 , поступає в збірник 14, з якого занурювальним насосом 15 подають в вибілювальну колону виробництва концентрованої нітратної кислоти.

Гази, що відходять та містять пари нітратної кислоти і домішки оксидів нітрогену, з кислотного промивача 13 подають у водяний промивач 17, зрошуваний водою з температурою 15°C . Нітратна кислота, що містить $47\pm 50\%$ HNO_3 і близько 2% оксидів нітрогену, з температурою 30°C з водяного промивача 17 поступає у верхню частину продувальної колони 18, де відбувається видування оксидів нітрогену технологічним повітрям. Кондиційну нітратну кислоту, що містить не більше 0,01% оксидів нітрогену, направляють з продувальної колони 18 в збірник 19 і далі циркуляційним насосом 20 на виробництво аміачної селітри. При використанні слабкої нітратної кислоти для виробництва концентрованої HNO_3 видування оксидів нітрогену виключають.

Гази, що виходять з водяного промивача 17 подають на каталітичне очищення.

При отриманні продукту, що містить близько $10\pm 15\%$ N_2O_5 , температура у верхній частині колони ректифікації має бути $50\pm 53^{\circ}\text{C}$ або $72\pm 75^{\circ}\text{C}$. При температурі $59\pm 65^{\circ}\text{C}$ і флегмовому числі, рівному 7 ± 8 був отриманий розчин, що містить близько 20% N_2O_5 . Зменшення флегмового числа до 6 знижувало концентрацію N_2O_5 до $17\pm 18\%$, а його збільшення до 9 трохи підвищувало вміст N_2O_5 до 21%. При цьому збільшувався масовий вміст N_2O_4 в дистилаті до 2,5%.

При температурі в кубі колони $120\pm 122^{\circ}\text{C}$, масова концентрація нітратної кислоти складала $69,2\pm 70,5\%$. У лабораторних умовах в кубовому розчині масова концентрація HNO_3 знаходилася в межах $71\pm 83\%$, якій відповідала температура $121\pm 112^{\circ}\text{C}$. Слід зазначити, що зниження температури приводить до помітного збільшення концентрації HNO_3 і, отже, до зниження ступеня її використання. Незначне коливання вмісту

оксиду нітрогену (IV) в продукті було обумовлене нестабільністю витрат концентрованої нітратної кислоти і повітря, а також коливаннями температури в конденсаторі готового продукту 10. Досягши необхідного співвідношення витрат вихідних продуктів і усуненні коливання температур на стадії конденсації масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в готовому продукті не перевищував 2%.

Як насадка були використані керамічні кільця Рашига розміром $(25 \times 25 \times 3) \cdot 10^{-3}$ м. При оптимальній лінійній швидкості газу, рівній 1,35 м/с, висота, еквівалентна теоретичній тарілці склала – 1,2 м. Оскільки в зміцнюючій частині колони ректифікації число теоретичних тарілок дорівнює 9, то висота насадки складала 10,8 м, а у вичерпній частині при 4 теоретичних тарілках висота насадки – 4,8 м.

Отримання продукту з масовим вмістом N_2O_5 від 20,0 до 20,5% обумовлено головним чином температурою у верхній частині колони, яка підтримувалася в інтервалі $60 \div 64^\circ C$, і збільшує флегмове число, яке змінювалося від 7 до 8. Масова концентрація оксиду нітрогену (IV) в розчині $HNO_3-N_2O_5$ залежала від температури його конденсації, яка змінювалася від 28 до $32^\circ C$. Підвищення часу перебування N_2O_5 в зміцнюючій частині дослідно-промислової колони ректифікації збільшувало вміст N_2O_4 в газі, що відходить з конденсатора.

Слабка нітратна кислота, що утворюється у водяному промивачі, була використана у виробництві концентрованої HNO_3 , а газу, що відходить, подавали на існуючу установку низькотемпературного каталітичного очищення.

Нітроолеум з кислотного промивача подавали в існуючу вибілювальну колону. Тверді відходи в технологічному процесі були відсутні.

4.3. Техніко-економічне обґрунтування схем отримання складних нітруючих сумішей на основі нітратної кислоти

Техніко-економічний розрахунок розглянутих рішень виконаний для технологічних схем отримання складних нітруючих сумішей на основі розчинів $HNO_3-N_2O_5$, що реалізуються в умовах цеху виробництва концентрованої HNO_3 методом прямого синтезу на ПрАТ "Северодонецьке об'єднання Азот", виходячи з існуючих на підприємстві цін на сировину, енерговитрати, нормативи на заробітну плату, амортизаційні відрахування, цехові і внутрішньозаводські витрати.

Одним з техніко-економічних показників для технологічної схеми отримання складних нітруючих сумішей газорідним окисленням оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою HNO_3 є тер-

мін окупності промислового агрегату, підвищення ефективності якого може бути досягнуте при його створенні у складі діючих виробництв підприємств, за рахунок зниження капітальних вкладень. Економічну ефективність технології термічного розкладу нітратної кислоти надаєотропної концентрації і ректифікації продуктів, що утворюються, відмітною особливістю якої є можливість створення її у складі виробництва нітропохідних без істотних капітальних витрат, можна зіставити з технологією газорідного окислення оксиду нітрогену (IV) озоном і поглинання N_2O_5 концентрованою HNO_3 .

На підставі вищевикладеного матеріалу видно, що створення технологічних процесів отримання складних нітруючих сумішей доцільно в цехах виробництва концентрованої HNO_3 методом прямого синтезу, в якому є:

- рідкі оксиди нітрогену, концентрована нітратна кислота, кисень, стиснуте повітря;
- можливість на існуючому устаткуванні виділення оксидів нітрогену з розчинів в вибілювальних колонах, зрідження в конденсаторах і переробки в концентровану нітратну кислоту в автоклавах;
- умови для розбавлення 90÷95%-ої нітратної кислоти до 60%-ої HNO_3 , видування з неї оксидів нітрогену до масового вмісту не більше 0,01% і застосування у виробництві аміачної селітри;
- вакуумна система, система поглинання оксидів нітрогену, що містяться у відхідних газах, в нітроолеумному, кислотному і водяному промивачах і низькотемпературна каталітична очистка.

На підставі розрахунків матеріальних і теплових балансів технологічних потоків промислових установок визначені витратні коефіцієнти, складені кошториси витрат на їх створення, розраховані проектні собівартості. Розрахунки кошторисів і проектні собівартості проведені за типовими методиками [248], виходячи з цін на обладнання заводів-виробників.

З проведених розрахунків видно, що терміни окупності новостворюваних установок отримання складних нітруючих сумішей газорідним окисленням оксиду нітрогену (IV) і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою і термічним розкладом HNO_3 з подальшою ректифікацією продуктів, що утворюються, відповідно рівні 5 років і 3 роки. При створенні установок, поєднаних з виробництвом концентрованої нітратної кислоти, ці показники знижуються до 4,6 років і 2,5 років відповідно.

При отриманні складних нітруючих сумішей газорідним окисленням оксиду нітрогену (IV) і поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою економічний ефект, який складе 111,6 грн. за 1т, буде отриманий в результаті використання частки діючого устаткування ви-

робництва концентрованої HNO_3 . Економічний ефект від реалізації технологічної схеми термічним розкладом нітратної кислоти і ректифікації продуктів, що утворюються, в порівнянні з попереднім способом складе 893,9 грн. за 1 т продукту.

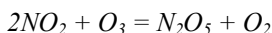
Таким чином, на підставі витратних коефіцієнтів і кошторисів витрат визначені техніко-економічні показники технологічних схем отримання складних нітруючих сумішей показано, що їх підвищення може бути досягнуто при створенні установок у складі виробництва концентрованої HNO_3 методом прямого синтезу.

ПРИКЛАДИ ТА ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РІШЕННЯ

Приклади до розділу 2

Приклад 1. Синтез пентаоксиду динітрогену проводять в реакторі під тиском 0,1 МПа при 40°C. Газ, що виходить з реактора, має наступний об'ємний склад (%): N_2O_5 – 6,0; NO_2 – 0,5; O_2 – 93,5. Розрахувати співвідношення $NO_2 : O_3 : O_2$ у вихідному газі, що надходить в реактор.

Рішення. Рівняння реакції синтезу пентаоксиду динітрогену:



За умовою в рівноважній суміші міститься 6% N_2O_5 або 0,06 моль припадає на частку пентаоксиду динітрогену в одному моль газу. Відповідно до рівняння реакції, для отримання цієї кількості витрачається:

$$0,06 \cdot 2 = 0,12 \text{ моль } NO_2; \quad 0,06 \cdot 1 = 0,06 \text{ моль } O_3 \\ \text{і утворюється } 0,06 \cdot 1 = 0,06 \text{ моль } O_2.$$

Вміст реагентів у вихідному газі:

$$0,12 + 0,005 = 0,125 \text{ моль } NO_2; \quad 0,06 \text{ моль } O_3 \text{ і} \\ 0,935 - 0,06 = 0,875 \text{ моль } O_2.$$

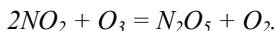
Всього 1,06 моль або в об'ємних відсотках:

$$0,125 \cdot \frac{100}{1,06} = 11,8 \text{ \% } NO_2; \quad 0,06 \cdot \frac{100}{1,06} = 5,7 \text{ \% } O_3 \text{ і} \\ 0,875 \cdot \frac{100}{1,06} = 82,5 \text{ \% } O_2.$$

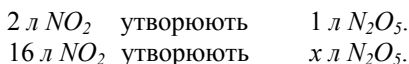
Співвідношення в вихідній суміші $NO_2:O_3:O_2 = 2,1:1:14,5$.

Приклад 2. Скільки літрів пентаоксиду динітрогену утворюється при синтезі з 16 л оксиду нітрогену (IV) і озону, якщо обидва гази виміряні за однакових умов?

Рішення. Складаємо рівняння реакції:



Так як коефіцієнти при компонентах вказують відносні об'єми реагуючих газів, то задача може бути сформульована таким чином: 2 л діоксиду нітрогену, окислюючись озоном, утворюють 1 л пентаоксиду динітрогену. Скільки літрів пентаоксиду динітрогену отримується, при окисленні 16 л діоксиду нітрогену? Записуємо умову задачі у вигляді схеми:

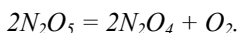


Для отримання x складаємо пропорцію: $2:1 = 16:x$.

$$\text{Звідки } x = 1 \cdot \frac{16}{2} = 8 \text{ л.}$$

Приклад 3. Пентаоксид динітрогену розкладається при нагріванні на оксид нітрогену (IV) і кисень. При деякій температурі константа рівноваги цієї реакції дорівнює 343. Розрахувати, скільки відсотків пентаоксиду динітрогену розкладеться при цій температурі.

Рішення. Розклад пентаоксиду динітрогену виражається рівнянням:



Припустимо, що початкова концентрація пентаоксиду динітрогену дорівнювала 2 моль/л і, що до моменту настання рівноваги з кожних двох моль пентаоксиду динітрогену розкладалось по x моль. Так як з двох моль пентаоксиду динітрогену утворюється два моль тетраоксиду динітрогену і один моль кисню, то з x моль пентаоксиду динітрогену має утворитися x моль тетраоксиду динітрогену і $0,5 \cdot x$ моль кисню. Отже, концентрація пентаоксиду динітрогену, діоксиду нітрогену і кисню при рівновазі можуть бути виражені так:

$$[N_2O_5] = (2-x) \text{ моль/л}; [N_2O_4] = x \text{ моль/л}; [O_2] = x/2 \text{ моль/л.}$$

Підставляємо ці значення в вираз константи рівноваги:

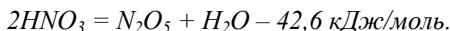
$$K_c = \frac{[N_2O_4]^2 \cdot [O_2]}{[N_2O_5]^2}$$

$$343 = \frac{(x^2 \cdot \frac{x}{2})}{(2-x)^2}$$

Вирішивши це рівняння, знаходимо, що $x = 1,9$ моль/л.

Таким чином, з кожних двох моль пентаоксиду динітрогену до моменту настання рівноваги розкладається 1,9 моль, що становить 95% від початкової кількості цієї речовини.

Приклад 4. Знайти при 85°C константу рівноваги реакції розкладу нітратної кислоти до пентаоксиду динітрогену і води:



Зміна стандартної вільної енергії $\Delta G_{298}^0 = 39,5$ кДж/моль при $T_1 = 298$ К.

Рішення. Залежність константи рівноваги від температури має вид:

$$\lg \left(\frac{K_p \cdot T_2}{K_p \cdot T_1} \right) = \left(\frac{\Delta H_{298}^0}{2,3 \cdot R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ або}$$

при $T_2 = 273 + 85 = 358$ К:

$$\lg K_{p358} = \lg K_{p298} + \frac{\Delta H_{298}^0}{2,3 \cdot R \cdot T_1} - \frac{\Delta H_{298}^0}{2,3 \cdot R \cdot T_2}$$

$$\lg K_{p358} = \frac{-\Delta G_{298}^0}{2,3 \cdot R \cdot T_1} = \frac{-39500}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = -6,9318$$

$$\lg K_{p358} = -6,9318 + \frac{42600}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} - \frac{42600}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 358} = -5,6788$$

$$K_{p358} = 2,1 \cdot 10^{-6}$$

Приклад 5. Підрахувати кількість теплоти ($кДж$), що виділяється при утворенні 100 л пентаоксиду динітрогену з оксиду нітрогену (IV) і озону. Теплоти утворення, $кДж/кмоль$:

$$NO_2 = 33600; O_3 = 142800; N_2O_5 = 12600.$$

Рішення. Пентаоксид динітрогену утворюється за реакцією:

$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2 + Q$$

$$Q = 12600 - 2 \cdot 33600 - 142700 = -197400 \text{ кДж/кмоль}$$

Знак « \leftarrow » свідчить про виділення теплоти. Кількість теплоти, що виділяється при утворенні 100 л пентаоксиду динітрогену:

$$\frac{197400 \cdot 100}{22,4 \cdot 1000} = 881 \text{ кДж}$$

Приклад 6. Визначити кількість теплоти, необхідної для розкладу 1 кг нітратної кислоти при утворенні: 1) оксиду нітрогену (IV) і 2) пентаоксиду динітрогену. Теплоти утворення, $кДж/кмоль$: $HNO_3 = -134400$; $NO_2 = +33600$; $H_2O = -242760$; $N_2O_5 = +12600$.

Рішення. 1) Розклад нітратної кислоти перебігає за рівнянням:

$$4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2 - Q_1$$

$$Q_1 = 4 \cdot 33600 - 2 \cdot 242780 + 4 \cdot 134400 = 186480 \text{ кДж/кмоль}$$

Кількість теплоти, що поглинається при розкладанні 1 кг нітратної кислоти:

$$\frac{186430 \cdot 1}{63 \cdot 1000} = 3 \text{ кДж}$$

2) Розклад нітратної кислоти при утворенні пентаоксиду динітрогену перебігає за рівнянням:

$$2HNO_3 = N_2O_5 + H_2O - Q_2$$

$$Q_2 = 12600 - 242760 + 2 \cdot 134400 = 38640 \text{ кДж/кмоль}$$

Кількість теплоти, що поглинається при розкладанні 1 кг нітратної кислоти:

$$\frac{38640 \cdot 1}{63 \cdot 1000} = 0,6 \text{ кДж.}$$

Приклад 7. При 40°C швидкість хімічної реакції в 10 разів менше, ніж при 80°C. Яка енергія активації процесу, якщо рушійна сила не змінилася зі зміною температури?

Рішення. Швидкість процесу визначається рівнянням:

$$\text{при } 40^\circ\text{C} - u_1 = k_1 \cdot \Delta C ;$$

$$\text{при } 80^\circ\text{C} - u_2 = k_2 \cdot \Delta C .$$

При збільшенні температури підвищується константа швидкості в 10 разів, відповідно до рівняння:

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT_2}}}{k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT_1}}} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = 10$$

Прологарифмуємо вираз. Звідки:

$$\frac{E}{R} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \cdot \lg e = \lg 10$$

$$\text{або } \frac{E}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{353} \right) \cdot 0,4343 = 1$$

$$E = 52140 \text{ Дж/моль}$$

Приклад 8. Пентаоксид динітрогену, початкова концентрація якого 6,0 моль/л, розкладається за реакцією першого порядку. Через 50 хвилин в газі залишається 4,1 моль/л N_2O_5 , через 90 хвилин – 3,0 моль/л, а через 140 хвилин – 2,1 моль/л. Визначити константу швидкості реакції.

Рішення. Рівняння швидкості реакції першого порядку має вигляд:

$$\frac{dC_{N_2O_5}}{d\tau} = k \cdot (C_{N_2O_5}^{поч} - C_{N_2O_5}),$$

$$\text{звідки } k = \frac{2,3}{\tau} \lg \left[\frac{C_{N_2O_5}^{\text{поч}}}{(C_{N_2O_5}^{\text{поч}} - C_{N_2O_5})} \right] = \frac{2,3}{\tau} \lg \left[\frac{C_{N_2O_5}^{\text{поч}}}{C_{N_2O_5}^{\text{кін}}} \right]$$

Знайдемо значення k для різних моментів часу:

$$k_1 = \frac{2,3}{50} \lg \frac{6,0}{4,1} = 0,0076 \text{ хв}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{2,3}{90} \lg \frac{6,0}{3,0} = 0,0077 \text{ хв}^{-1};$$

$$k_3 = \frac{2,3}{140} \lg \frac{6,0}{2,1} = 0,0075 \text{ хв}^{-1}.$$

Як видно з розрахунку, k залишається постійною величиною при середньому значенні, рівному $0,0076 \text{ хв}^{-1}$.

Завдання для самостійного рішення

1. При синтезі пентаоксиду динітрогену, проведеному з 4%-им надлишком NO_2 по відношенню до стехеометричної кількості в газі, що виходить з реактора, міститься 8% N_2O_5 . Розрахувати K_C для заданих умов.

2. Реакція взаємодії оксиду нітрогену (IV) з озоном виражається рівнянням: $2 NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2 + Q$. Які відношення мас і об'ємів вихідних речовин, що вступають в реакцію?

3. Скільки літрів кисню, приведеного до нормальних умов, утвориться при окисленні 23 г оксиду нітрогену (IV) озоном?

4. Вихідна суміш для синтезу пентаоксиду динітрогену містить в об'ємних відсотках: $NO_2 - 11,8$; $O_3 - 5,7$; $O_2 - 82,5$. Процес окислення перебігає при тиску 0,1 МПа й температурі $40^\circ C$. Після закінчення реакції в газі міститься 6,0% N_2O_5 . Розрахувати рівноважний склад газової

суміші і значення константи рівноваги: $K_p = \frac{P_{N_2O_5} \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}^2 \cdot P_{O_3}}$

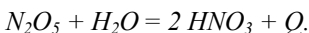
5. Рівноважна ступінь дисоціації x_p тетраоксиду динітрогену при $40^\circ C$ і тиску 0,1 МПа складає 0,35. Визначити K_p і K_C в цих умовах.

6. У реакторі об'ємом 5 л знаходиться 9,2 г N_2O_4 при $110^\circ C$ і тиску 0,1 МПа. Визначити константу рівноваги реакції: $N_2O_4 = 2NO_2$.

7. Визначити енергію активації реакції, якщо швидкість реакції при $100^\circ C$ в 5 разів більше, ніж при $70^\circ C$.

8. Визначити енергію активації і температурну залежність константи швидкості розкладу водного розчину нітратної кислоти. Константи швидкості цієї реакції: при $100^\circ C$ – $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-6}$ л/(моль·с), при $200^\circ C$ – $k_2 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с).

9. Розрахувати тепловий ефект (kJ/mol) реакції:



10. Скласти тепловий баланс процесу отримання 250 л пентаоксиду динітрогену з оксиду нітрогену (IV) і озону.

Приклади до розділу 3

Приклад 1. Розчин, що містить 20 г тетраоксиду динітрогену в 80 г нітратної кислоти, замерзає при $-55,5^\circ C$. Тоді як чиста нітратна кислота замерзає при $-41,1^\circ C$. Визначити криоскопічні константу нітратної кислоти.

Рішення. З умови задачі знаходимо:

$$\Delta t_{зам} = -41,1 - (-55,5) = 14,4^\circ C$$

$$M_{N_2O_4} = 92 \text{ г/моль}; C = \frac{m_{N_2O_4}}{M_{N_2O_4}}.$$

У 80 г розчинника (HNO_3) міститься 20 г N_2O_4 , а в 1000 г знаходимо з пропорції:

$$\frac{m_{N_2O_4}}{1000} = \frac{20}{80}; m_{N_2O_4} = \frac{1000 \cdot 20}{80} = 250 \text{ г};$$

$$C = \frac{250}{92} = 2,717 \text{ моль}.$$

Підставляючи знайдені значення в формулу:

$$\Delta t_{зам} = E_{зам} \cdot C, \text{ отримуємо:}$$

$$14,4 = E_{\text{зам}} \cdot 2,717, \text{ звідки:}$$

$$E_{\text{зам}} = \frac{14,4}{2,717} = 5,2^{\circ} \text{C}.$$

Приклад 2. Розчин, що містить 15 г пентаоксиду динітрогену в 85 г нітратної кислоти, кипить при $56,9^{\circ}\text{C}$, тоді як чиста нітратна кислота кипить при $85,1^{\circ}\text{C}$. Визначити ебуліоскопічну константу нітратної кислоти.

Рішення. З умови задачі знаходимо зниження температури кипіння:

$$\Delta t_{\text{кип}} = 85,1 - 56,9 = 28,2^{\circ} \text{C}$$

$$M_{N_2O_5} = 108 \text{ г/моль}; C = \frac{m_{N_2O_5}}{M_{N_2O_5}}.$$

У 85 г розчинника (HNO_3) міститься 15 г N_2O_5 , а в 1000 г знаходимо з пропорції:

$$\frac{m_{N_2O_5}}{1000} = \frac{15}{85}; m_{N_2O_5} = \frac{1000 \cdot 15}{85} = 176,5 \text{ г};$$

$$C = \frac{176,5}{108} = 1,634 \text{ моль}.$$

Підставляючи знайдені значення в формулу:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} \cdot C, \text{ отримуємо:}$$

$$28,2 = E_{\text{кип}} \cdot 1,634, \text{ звідки:}$$

$$E_{\text{кип}} = \frac{28,2}{1,634} = 17,2584^{\circ} \text{C}.$$

Приклад 3. Масовий вміст пентаоксиду динітрогену в кисні становить 10%. Визначити масовий вміст N_2O_5 в нітратній кислоті в умовах рівноваги при атмосферному тиску, якщо константа Генрі (K) при -10°C дорівнює 18 *кПа*.

Рішення. Рівняння рівноваги газової і рідкої фаз має вигляд:

$$\frac{\bar{Y}_{N_2O_5}^*}{\frac{M_{N_2O_5}}{M_{O_2}} + \bar{Y}_{N_2O_5}^*} = H_0 \cdot \frac{\bar{x}_{N_2O_5}}{\left(\frac{M_{N_2O_5}}{M_{HNO_3}} + \bar{x}_{N_2O_5} \right)}$$

Відносна концентрація пентаоксиду динітрогену в кисні дорівнює за умовами завдання:

$$\bar{Y}_{N_2O_5}^* = \frac{G_{N_2O_5}}{G_{O_2}} = \frac{10 \text{ кг}}{(100 - 10) \text{ кг}} = 0,1111 \frac{\text{кг} N_2O_5}{\text{кг} O_2}$$

$$M_{N_2O_5} = 108 \text{ кг/кмоль}; M_{O_2} = 32 \text{ кг/кмоль};$$

$$M_{HNO_3} = 63 \text{ кг/кмоль};$$

$$H_0 = \frac{K}{P} = \frac{18 \text{ кПа}}{100 \text{ кПа}} = 0,18.$$

Відносна концентрація N_2O_5 в нітратній кислоті дорівнює:

$$\bar{x}_{N_2O_5} = \frac{G_{N_2O_5}}{G_{HNO_3}} = \frac{G_{N_2O_5}}{(100 - G_{N_2O_5})}, \text{ тоді}$$

$$\frac{0,1111}{\left(\frac{108}{32} + 0,1111 \right)} = 0,18 \cdot \frac{\bar{x}_{N_2O_5}}{\left(\frac{108}{63} + \bar{x}_{N_2O_5} \right)}$$

$$\text{звідки знаходимо } \bar{x}_{N_2O_5} = 0,3689; 0,3689 = \frac{G_{N_2O_5}}{(100 - G_{N_2O_5})}$$

$$G_{N_2O_5} = 26,95 \text{ кг або } 26,95\%.$$

Приклад 4. Обчислити склад рівноважної парової фази при 10°C для рідини, що складається з суміші пентаоксиду і тетраоксиду динітрогену, припускаючи повну взаємну нерозчинність.

Рішення. Тиск насиченої пари пентаоксиду динітрогену при 10°C дорівнює 19000 Па . Тиск насиченої пари тетраоксиду динітрогену при 10°C становить 55400 Па . Кожна з речовин буде розвивати тиск пари незалежно від присутності іншого.

Загальний тиск суміші парів:

$$P = P_{N_2O_5} + P_{N_2O_4} = 19000 + 55400 = 74400 \text{ Па.}$$

Частку пентаоксиду динітрогену в паровій фазі знайдемо з рівняння:

$$y_{N_2O_5} = \frac{P_{N_2O_5}}{P} = \frac{19000}{74400} = 0,255.$$

$$\text{Отже, } y_{N_2O_4} = 1 - 0,255 = 0,745.$$

Приклад 5. Розрахувати склад рівноважної парової фази при 20°C для рідини, що складається з 16% мол. пентаоксиду динітрогену і 84% мол. нітратної кислоти. Вважати, що дана суміш характеризується законом Рауля. Знайти також, якого складу рідка фаза пентаоксиду динітрогену і нітратної кислоти кипить при 40°C під тиском 80 кПа.

Рішення. Тиск насиченої пари пентаоксиду динітрогену при 20°C дорівнює 41100 Па, а нітратної кислоти – 6000 Па. Парціальний тиск N_2O_5 і HNO_3 визначаємо за формулою:

$$p_{N_2O_5} = P_{N_2O_5} \cdot x_{N_2O_5} = 41100 \cdot 0,16 = 6580 \text{ Па,}$$

$$p_{HNO_3} = P_{HNO_3} \cdot x_{HNO_3} = P_{HNO_3} \cdot (1 - x_{N_2O_5}) = 6000 \cdot 0,84 = 5040 \text{ Па.}$$

Загальний тиск:

$$P = p_{N_2O_5} + p_{HNO_3} = 6589 + 5040 = 11620 \text{ Па.}$$

Склад парової фази визначаємо за формулою:

$$y_{N_2O_5} = \frac{p_{N_2O_5}}{P} = \frac{6580}{11620} = 0,566$$

Отже, рівноважна пара містить 56,6% мол. пентаоксиду динітрогену і 43,4% мол. нітратної кислоти. Для визначення складу рідини, що кипить при 40°C під тиском 80 кПа, напишемо два рівняння:

$$P = P_{N_2O_5} \cdot x_{N_2O_5} + P_{HNO_3} \cdot x_{HNO_3} \text{ або} \\ 80000 = 96600 \cdot x_{N_2O_5} + 24100 \cdot x_{HNO_3}$$

$$x_{N_2O_5} + x_{HNO_3} = 1,$$

тут 96600 і 24100 – тиск насиченої пари пентаоксиду динітрогену і нітратної кислоти при 40°C під тиском 80 кПа. Вирішуючи систему цих рівнянь, отримаємо: $x_{N_2O_5} = 77,1\%$; $x_{HNO_3} = 22,9\%$.

Приклад 6. У абсорбційній колоні під атмосферним тиском пентаоксид динітрогену поглинається концентрованою нітратною кислотою з кисню. Початковий вміст пентаоксиду динітрогену в кисні $0,055 \frac{\text{кмоль}N_2O_5}{\text{кмоль}O_2}$. Ступінь вилучення складає 90%.

Нітратна кислота, що виходить з абсорбційної колоні, містить пентаоксиду динітрогену $0,25 \frac{\text{кмоль}N_2O_5}{\text{кмоль}HNO_3}$. Дані з рівноважних концентрацій пентаоксиду динітрогену в рідині і газі при температурі поглинання наведені в таблиці. Графічно визначити необхідне число одиниць переносу (N_y).

Т а б л и ц я

Вихідні данні до прикладу 6

$X, \frac{\text{кмоль}N_2O_5}{\text{кмоль}HNO_3}$	$Y^*, \frac{\text{кмоль}N_2O_5}{\text{кмоль}O_2}$
0,0307	0,0050
0,0595	0,0101
0,1236	0,0204
0,1918	0,0309
0,2639	0,0417

Рішення. За даними таблиці на рисунку побудована рівноважна лінія AB . На цьому ж графіку нанесена робоча лінія CD . Вона проходить через точку C з координатами: $X_B = 0$; $Y_B = 0,055 \cdot (1 - 0,9) = 0,0055$ (верх абсорбційної колоні) і точку D з координатами: $X_H = 0,25$; $Y_H = 0,055$ (низ абсорбційної колоні).

Число одиниць переносу (N_y) знаходимо наступним чином. Відрізки ординат між робочою і рівноважною лініями розділені навпіл, через їх середини проведена допоміжна пунктирна лінія. Потім, починаючи від точки C , побудову виконано таким чином, що для кожної сходинки $av = vc$. Кожна з отриманих сходинок являє собою одиницю переносу,

тобто кожній сходинці відповідає така ділянка апарату, на якому зміна робочої концентрації ($Y_1 - Y_2$) дорівнює середній русійній силі на цій ділянці $(Y - Y^*)_{сер}$.

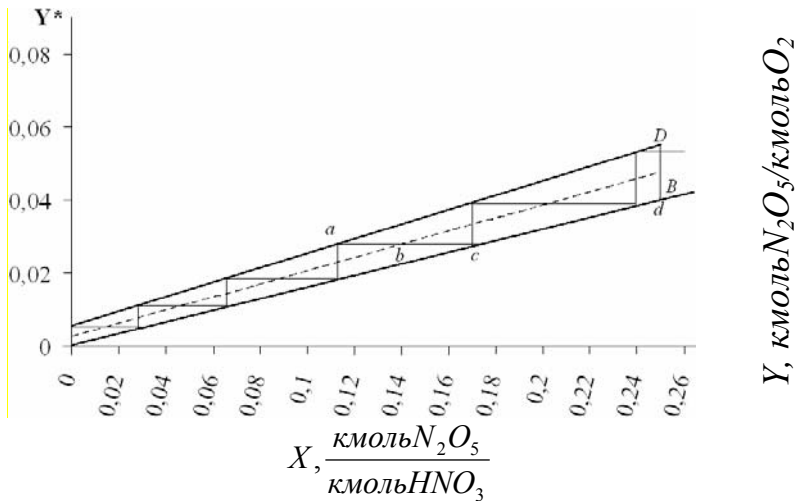


Рис. Визначення числа одиниць переносу (приклад 6)

Всього отримано 5,875 сходинок. Отже:

$$N_y = \int_{Y=0,0055}^{0,055} \frac{dY}{Y - Y^*} = 5,875$$

Приклад 7. У реактор синтезу пентаоксиду динітрогену надходить газ, з об'ємним вмістом (%): $N_2O_4 - 5,0$; $O_3 - 5,0$; $O_2 - 90,0$. Витрата газу на вході в реактор $0,33 \text{ м}^3/\text{год}$, тиск газу $0,1 \text{ МПа}$. Ступінь окислення оксиду нітрогену (IV) становить 98%.

Розрахувати об'єм реактору витіснення, необхідний для здійснення процесу, в припущенні, що охолодження є досить ефективним для підтримки температури реакційної суміші на рівні 20°C .

Рішення. Реакція $N_2O_4 + O_3 = N_2O_5 + O_2$ представляє собою гомогенну газову реакцію, яка фактично є незворотною і підпорядковується кінетичному рівнянню:

$$u = -\frac{dc_{O_3}}{d\tau} = k \cdot c_{N_2O_4} \cdot c_{O_3}$$

Константа швидкості (k) реакції при 20°C дорівнює $2,4 \cdot 10^4$ л/(моль·с).

Для реактора ідеального витіснення час контакту і об'єм реактору можна знайти за рівнянням:

$$\tau = \frac{V_p}{V_{cm}} = G_{noch} \int_{x_{noch}}^{x_{кин}} \frac{dx}{u},$$

з якого маємо:

$$V_p = G_{noch} \int_{x_{noch}}^{x_{кин}} \frac{dx}{u}$$

Виразимо поточні концентрації реагуючих речовин через число прореагувавших моль і початкові концентрації. Всього було у вихідній суміші, (вважаючи на 1 моль суміші $N_2O_4 - 0,05$; $O_3 - 0,05$; $O_2 - 0,90$. До моменту часу τ прореагує x моль N_2O_4 і x моль O_3 ; утворюється x моль N_2O_5 і x моль O_2 . Залишаться в суміші (моль): $N_2O_4 = (0,05 - x)$; $O_3 = (0,05 - x)$; $N_2O_5 = x$; $O_2 = (0,9 + x)$. Всього – 1 моль.

1 моль суміші при температурі T і тиску P становить об'єм:

$$V_{cm} = \frac{1 \cdot 22,4 \cdot T \cdot 1}{P \cdot 273} = \frac{1 \cdot 22,4 \cdot (273 + 20) \cdot 1}{1 \cdot 273} = 24,04 \text{ л.}$$

А концентрації реагентів (моль/л) до моменту часу τ , (тобто поточні), дорівнюватимуть:

$$C_{N_2O_4} = \frac{(0,05 - x)}{24,04}; \quad C_{O_3} = \frac{(0,05 - x)}{24,04}$$

Підставимо поточні концентрації реагуючих речовин в рівняння:

$$V_p = G_{noch} \int_{x_{noch}}^{x_{кин}} \frac{dx}{k \cdot \left(\frac{0,05 - x}{24,04}\right) \cdot \left(\frac{0,05 - x}{24,04}\right)}$$

Після відповідних перетворень отримуємо:

$$V_p = \frac{G_{\text{поч}}}{k} \int_{x_{\text{поч}}}^{x_{\text{кін}}} \frac{24,04^2 \cdot dx}{(0,05 - x)^2}$$

Визначимо межі інтегрування в рівнянні. До моменту часу τ знаходилося $(0,95 - x)$ моль N_2O_4 . При ступеню окислення, що дорівнює 98%, маємо $0,98 \cdot 0,05 = 0,049$. Отже, $x_{\text{кін}} = 0,049$ моль N_2O_4 . Підставляючи значення $x_{\text{кін}}$ в рівняння, остаточно отримаємо:

$$V_p = \frac{G_{\text{поч}}}{k} \int_0^{0,049} \left(\frac{24,04}{0,05 - x} \right)^2 dx$$

Визначимо масову швидкість потоку $G_{\text{поч}}$. Витрата реакційної суміші дорівнює $0,33 \text{ м}^3/\text{год}$ або:

$$G_{\text{поч}} = \frac{0,33}{3600 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / \text{с}$$

Підставимо всі знайдені величини в рівняння:

$$V_p = \frac{4,1 \cdot 10^{-3} \cdot 24,04^2}{2,4 \cdot 10^4} \int_0^{0,049} \frac{dx}{(0,05 - x)^2}$$

Вирішуємо рівняння графічно, позначивши $1/(0,05 - x)^2$ через y (рисунок до прикладу 7). Задаємося рядом значень x , підрачуємо y :

x	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,049
$y \cdot 10^{-3}$	0,4	0,625	1,111	2,500	10	1000

Розбиваємо всю площу на 5 ділянок і знаходимо величину кожної ділянки, яка являє трапецію:

$$S_1 = \frac{1}{2} \cdot (0,01 - 0) \cdot (625 - 400) = 1,13$$

$$S_2 = \frac{1}{2} \cdot (0,02 - 0,01) \cdot (1111 - 625) = 2,43$$

$$S_3 = \frac{1}{2} \cdot (0,03 - 0,02) \cdot (2500 - 1111) = 6,95$$

$$S_4 = \frac{1}{2} \cdot (0,04 - 0,03) \cdot (100000 - 2500) = 37,5$$

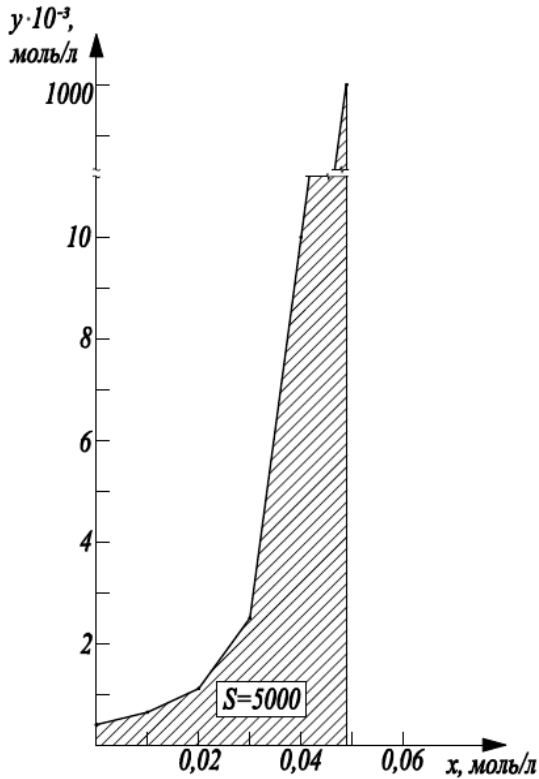


Рис. Графік для визначення часу контакту (приклад 7)

$$S_5 = \frac{1}{2} \cdot (0,049 - 0,04) \cdot (1000000 - 10000) = 4950$$

$$S = 5000$$

Остаточно отримуємо:

$$V_p = \frac{4,1 \cdot 10^{-3} \cdot 24,04^2}{2,4 \cdot 10^4} \cdot 5 \cdot 10^3 = 0,494 \text{ л} \approx 0,5 \text{ л}$$

Отже, реактор ідеального витіснення повинен мати об'єм, рівний 0,5 л.

Завдання для самостійного рішення

1. На скільки градусів знизиться температура замерзання води, якщо в 100 г її розчинити 20 г нітратної кислоти? Критична константа води ($E_{зам}$) дорівнює 1,86°C?

2. При якій приблизно температурі буде замерзати 30%-ий розчин пентаоксиду динітрогену в нітратній кислоті, якщо її температура замерзання становить -41,1°C, а криоскопічна константа ($E_{зам}$) дорівнює 5,3°C?

3. На скільки градусів знизиться температура кипіння нітратної кислоти, яка дорівнює 85,1°C, якщо в 100 г кислоти розчинити 25 г пентаоксиду динітрогену? Ебуліоскопічна константа ($E_{кип}$) становить 17,26°C.

4. Визначити масовий вміст пентаоксиду динітрогену в нітратній кислоті в умовах рівноваги при атмосферному тиску, якщо масова частка пентаоксиду в кисні становить 15%, а константа Генрі при 10°C дорівнює 33 кПа.

5. Обчислити склад рівноважної парової фази при 15°C для рідини, що складається з суміші пентаоксиду і тетраоксиду динітрогену, якщо тиск насиченої пари N_2O_5 становить 27000 кПа, а N_2O_4 – 73300 кПа.

6. Обчислити склад рівноважної парової фази при 40°C для рідкої суміші, що складається з 12% мол. N_2O_5 і 88% мол. HNO_3 та характеризується законом Рауля. Розрахувати також склад рідкої фази бінарної системи HNO_3 – N_2O_5 , яка кипить при 60°C під тиском 80 кПа.

Тиск насиченої пари N_2O_5 при 40°C дорівнює 65000 Па, а HNO_3 – 16700 Па.

7. В колону ректифікації безперервної дії надходить рідина з 24 %мол. легколеткого компоненту. Концентрація дистилату 95% мол., концентрація кубового залишку 3% мол. У дистилатор надходить 850

кмоль/год пари, в колону з дистиллятора надходить 670 кмоль/год флегми. Скільки отримується кубового залишку (в кмоль/год)?

8. З колони ректифікації виходить 1100 кг/год дистилату з масовим вмістом 98,5% другого компоненту, флегмове число 3,5. Визначити: а) масовий вміст легколіткого компоненту в живленні колони; б) кількість пари (в кг/год), що надходить з колони в дефлегматор.

9. Визначити середню рушійну силу процесу абсорбції при поглинанні з кисню парів пентаоксиду динітрогену концентрованою нітратною кислотою. Початкова об'ємна концентрація N_2O_5 в кисні – 5%; вловлюється 80% N_2O_5 . Концентрація пентаоксиду в нітратній кислоті, яка витікає з абсорбційної колони, $0,20 \frac{\text{кмоль} N_2O_5}{\text{кмоль} HNO_3}$. Рівняння рівноважної лінії: $Y^* = 0,16 \cdot X$,

$$\text{де: } [Y^*] = \frac{\text{кмоль} N_2O_5}{\text{кмоль} O_2}; [X] = \frac{\text{кмоль} N_2O_5}{\text{кмоль} HNO_3}.$$

Рушійну силу процесу абсорбції виразити в одиницях різниці концентрацій $\frac{\text{кмоль} N_2O_5}{\text{кмоль} O_2}$.

10. Визначити кількість нітратної кислоти (в m^3), необхідне для зрошення абсорбційної колони при поглинанні 20 кг/год N_2O_5 з кисню, якщо відомо, що нітратної кислоти подається на 10% більше мінімально можливої кількості. Масова концентрація N_2O_5 у вхідному кисні дорівнює 15%. Рівняння рівноважної лінії при поглинанні N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою в даних умовах: $Y^* = 0,16 \cdot X$,

де: $[Y^*]$ – концентрація N_2O_5 в кмоль на 1 кмоль O_2 ; $[X]$ – концентрація N_2O_5 в кмоль на 1 кмоль нітратної кислоти.

11. Визначити об'єм реактору ідеального витіснення для реакції другого порядку окислення NO_2 в N_2O_5 озonom при ступенях перетворення $\alpha_1 = 80\%$ і $\alpha_2 = 80\%$ за наступними даними.

Процес перебігає при постійній температурі $30^\circ C$ і тиску 0,1 МПа. Витрата нітрозного газу 10 $m^3/год$, об'ємний склад вихідних газів на вході в реактор: $NO_2 - 4,0$; $O_3 - 4,0$; $O_2 - 92,0$. Константа швидкості окислення NO_2 в N_2O_5 при $30^\circ C$ дорівнює $1,3 \cdot 10^6$ л/(кмоль·с); рівноважний вихід $x_p = 0,85$.

12. Розрахувати середній час перебування реагентів в реакторі, якщо відомі наступні дослідні дані вимірів концентрацій оксиду нітрогену (IV), що залишає реактор в певні інтервали часу:

τ, c	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$C, \text{кмоль/л}$	0	1	2	12	14	11	7	4	1	0	0

Провести також розрахунок ступеню перетворення в реакторі з розподілу часу перебування часток для незворотної реакції другого порядку, якщо константа швидкості цієї реакції $5,5 \cdot 10^2 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$.

Приклади до глави 4

Приклад 1. Скласти матеріальний баланс реактора для окислення оксиду нітрогену (IV) озоном продуктивністю $2,4 \text{ т/добу}$. Ступінь окислення оксиду нітрогену (IV) – $0,98$, ступінь дисоціації $N_2O_4 = 2NO_2$ при 30°C дорівнює $0,22$, об'ємний вміст озону в кисні – 5% . Розрахунок вести на продуктивність реактору за оксидом нітрогену (IV), що окислюється, в кг/год .

Рішення. Процес окислення оксиду нітрогену (IV) озоном описується рівнянням: $N_2O_4 + O_3 = N_2O_5 + O_2$.

Продуктивність реактору:

$$\frac{2,4 \cdot 10^3}{24} = 100 \text{ кг/год.}$$

Маса оксиду нітрогену (IV):

- окисленого до N_2O_5 : $100 \cdot 0,98 = 98 \text{ кг}$;

- неокисленого: $100 - 98 = 2 \text{ кг}$.

Витрачено озону:

$$98 \cdot \frac{48}{92} = 51,13 \text{ кг або } 51,13 \cdot \frac{22,4}{48} = 23,86 \text{ м}^3.$$

Надійшло кисню з озоном:

$$23,86 \cdot \frac{95}{5} = 453,36 \text{ м}^3 \text{ або } 453,36 \cdot \frac{32}{22,4} = 647,65 \text{ кг.}$$

Утворилося за реакцією:

$$\text{- кисню: } 98 \cdot \frac{32}{92} = 34,09 \text{ кг або } 34,09 \cdot \frac{22,4}{32} = 23,86 \text{ м}^3.$$

$$\text{- } N_2O_5: 98 \cdot \frac{108}{92} = 115,04 \text{ кг або } 115,04 \cdot \frac{22,4}{108} = 23,86 \text{ м}^3.$$

Всього кількість кисню на виході з реактору складає:

$$647,65 + 34,09 = 681,74 \text{ кг або } 453,36 + 23,86 = 477,22 \text{ м}^3.$$

Кількість оксиду нітрогену (IV), що надходить в реактор у вигляді:

$$\text{- } NO_2: 0,22 \cdot 100 = 22 \text{ кг або } 22 \cdot \frac{22,4}{46} = 10,71 \text{ м}^3;$$

$$\text{- } N_2O_4: 100 - 22 = 78 \text{ кг або } 78 \cdot \frac{22,4}{92} = 18,99 \text{ м}^3.$$

Кількість оксиду нітрогену (IV), що виходить з реактору у вигляді:

$$\text{- } NO_2: 0,22 \cdot 2 = 0,44 \text{ кг або } 0,44 \cdot \frac{22,4}{46} = 0,21 \text{ м}^3;$$

$$\text{- } N_2O_4: 2 - 0,44 = 1,56 \text{ кг або } 1,56 \cdot \frac{22,4}{92} = 0,38 \text{ м}^3.$$

Матеріальний баланс реактору (1 год):

Прихід			Витрата		
Компонент	кг	м ³	Компонент	кг	м ³
<i>NO</i> ₂	22	10,71	<i>NO</i> ₂	0,44	0,21
<i>N</i> ₂ <i>O</i> ₄	78	18,99	<i>N</i> ₂ <i>O</i> ₄	1,56	0,38
<i>O</i> ₃	51,13	23,86	<i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅	115,04	23,86
<i>O</i> ₂	647,65	453,36	<i>O</i> ₂	681,74	477,22
Разом	798,78	506,92	Разом	798,78	501,67

Приклад 2. Розрахувати матеріальний баланс абсорбційної колони для поглинання пентаоксиду динітрогену концентрованою нітратною кислотою. Кількість нітрозного газу 500 *нм*³/год з об'ємним вмістом (%): *N*₂*O*₅ – 4,9; *NO*₂ – 0,1; *O*₂ – 85. На зрошення абсорбційної колони пода-

ють з температурою 0°C концентровану нітратну кислоту з масовим вмістом (%): $\text{HNO}_3 - 93,0$; $\text{H}_2\text{O} - 1,8$; $\text{NO}_2 - 0,2$. Масовий вміст пентаоксиду динітрогену в готовому продукті, що виходить з абсорбційної колони, становить близько 25%. Тиск насичених парів над чистими компонентами концентрованої нітратної кислоти при 0°C (P_a): $\text{HNO}_3 - 1930$; $\text{H}_2\text{O} - 611$; $\text{NO}_2 - 35010$.

Рішення. При абсорбції оксидів нітрогену концентрованою нітратною кислотою, що містить деяку кількість води, перебігає реакція: $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HNO}_3$. Продуктивність абсорбційної колони $500 \text{ м}^3/\text{год}$ за нітрозним газом.

Кількість компонентів в нітрозному газі:

$$- \text{N}_2\text{O}_5: 0,049 \cdot 500 = 24,5 \text{ м}^3 \text{ або } 24,5 \cdot \frac{108}{22,4} = 118,13 \text{ кг};$$

$$- \text{NO}_2: 0,001 \cdot 500 = 0,5 \text{ м}^3 \text{ або } 0,5 \cdot \frac{46}{22,4} = 1,03 \text{ кг};$$

$$- \text{O}_2: 0,95 \cdot 500 = 475 \text{ м}^3 \text{ або } 475 \cdot \frac{32}{22,4} = 678,57 \text{ кг}.$$

Кількість концентрованої нітратної кислоти приймаємо рівним x кг. Тоді кількість компонентів становить:

$$\text{HNO}_3 = 0,93 \cdot x \text{ кг}; \text{H}_2\text{O} = 0,018 \cdot x \text{ кг}; \text{NO}_2 = 0,002 \cdot x \text{ кг}.$$

За реакцією реагує:

$$\text{H}_2\text{O} = 0,018 \cdot x \text{ кг і } \text{N}_2\text{O}_5 = 0,018 \cdot x \cdot \frac{108}{18} = 0,108 \cdot x \text{ кг}.$$

При цьому утворюється нітратної кислоти:

$$\text{HNO}_3 = 0,018 \cdot x \cdot 2 \cdot \frac{63}{18} = 0,126 \cdot x \text{ кг}$$

Кількість *кмоль* в концентрованій нітратній кислоті:

$$\text{HNO}_3 = \frac{\frac{98}{63} + \frac{1,8}{18} + \frac{0,2}{92}}{\frac{98}{63} + \frac{1,8}{18} + \frac{0,2}{92}} = 0,9384 \text{ кмоль};$$

$$H_2O = \frac{\frac{1,8}{18}}{\frac{98}{63} + \frac{1,8}{18} + \frac{0,2}{92}} = 0,0603 \text{ кмоль};$$

$$NO_2(N_2O_4) = \frac{\frac{0,2}{92}}{\frac{98}{63} + \frac{1,8}{18} + \frac{0,2}{92}} = 0,0013 \text{ кмоль}.$$

Парціальний тиск компонентів в газі, що відходить:

$$P_{HNO_3} = 0,9384 \cdot 1930 = 1811 \text{ Па};$$

$$P_{H_2O} = 0,0603 \cdot 611 = 37 \text{ Па};$$

$$P_{HNO_2} = 0,0013 \cdot 35010 = 46 \text{ Па};$$

$$P_{O_2} = 101300 - (1811 + 37 + 46) = 99406 \text{ Па}.$$

Кількість газів, що відходить:

$$475 \cdot \frac{101300}{99406} = 484 \text{ м}^3.$$

Кількість компонентів в газі, що відходить:

$$- HNO_3: 1811 \cdot \frac{484}{101300} = 8,65 \text{ м}^3 \text{ або } 8,65 \cdot \frac{63}{22,4} = 24,33 \text{ кг};$$

$$- H_2O: 37 \cdot \frac{484}{101300} = 0,18 \text{ м}^3 \text{ або } 0,18 \cdot \frac{18}{22,4} = 0,14 \text{ кг};$$

$$- NO_2: 46 \cdot \frac{484}{101300} = 0,22 \text{ м}^3 \text{ або } 0,22 \cdot \frac{46}{22,4} = 0,45 \text{ кг}.$$

Кількість компонентів в готовому продукті:

$$N_2O_5 = 118,13 - 0,108 \cdot x \text{ кг};$$

$$HNO_3 = 0,98 \cdot x + 0,126 \cdot x - 24,33 = 1,106 \cdot x - 24,33 \text{ кг};$$

$$NO_2(N_2O_4) = 1,03 + 0,002 \cdot x - 0,45 = 0,002 \cdot x + 0,58 \text{ кг.}$$

Всього: $94,38 + x$, кг.

При масовому вмісті N_2O_5 , рівному 25%, складаємо рівняння:

$$\frac{118,13 - 0,108 \cdot x}{94,38 + x} = 0,25$$

Звідки $x = 264,05$ кг.

Маса компонентів в готовому продукті:

$$N_2O_5 = 118,13 - 0,108 \cdot 264,05 = 89,61 \text{ кг.}$$

$$HNO_3 = 1,106 \cdot 264,05 - 24,33 = 267,71 \text{ кг.}$$

$$NO_2(N_2O_4) = 0,002 \cdot 264,05 + 0,58 = 1,11 \text{ кг.}$$

Всього: 358,43 кг.

Кількість компонентів в концентрованій нітратній кислоті:

$$HNO_3 = 0,98 \cdot 264,05 = 258,77 \text{ кг.}$$

$$H_2O = 0,018 \cdot 264,05 + 0,14 = 4,89 \text{ кг.}$$

$$NO_2 = 0,002 \cdot 264,05 = 0,53 \text{ кг.}$$

Всього: 264,19 кг.

Матеріальний баланс абсорбційної колони (1 год):

Прихід			Витрата		
Компонент	кг	м ³	Компонент	кг	м ³
N_2O_5	118,13	24,5	HNO_3	24,33	8,65
NO_2	1,03	0,5	H_2O	0,14	0,18
O_2	678,57	475,0	NO_2	0,45	0,22
HNO_3	258,77		N_2O_5	89,01	
H_2O	4,89		HNO_3	267,71	
$NO_2(N_2O_4)$	0,53		$NO_2(N_2O_4)$	1,11	
			O_2	678,57	475
Разом	1061,92	500	Разом	1081,92	484,05

Приклад 3. Скласти матеріальний баланс реактора (колони ректифікації) для розкладу концентрованої нітратної кислоти і отримання розчину пентаоксиду динітрогену в HNO_3 . Масовий вміст компонентів:

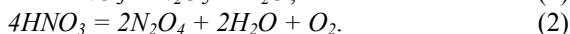
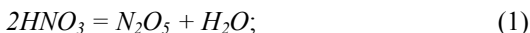
- в вихідній концентрованій нітратній кислоті (%): $HNO_3 - 98,0$;
 $H_2O - 1,8$; $N_2O_4 - 1,5$;

- дистилаті (готовому продукті) (%): $HNO_3 - 78,0$; $N_2O_5 - 20,5$;
 $N_2O_4 - 1,5$;

- в кубовому відході (%): $HNO_3 - 69,7$; $H_2O - 30,2$; $N_2O_4 - 0,1$.

Розрахунок вести на 100 кг концентрованої нітратної кислоти.

Рішення. Процес розкладу нітратної кислоти описується рівняннями:



Для зниження ступеня розкладу пентаоксиду динітрогену в реактор подають повітря в кількості $5,33 \text{ м}^3$ на 1 т концентрованої нітратної кислоти. При об'ємному вмісті води в повітрі 2% кількість компонентів, що надходять з повітрям, на 100 кг HNO_3 дорівнює:

$$- O_2: 0,21 \cdot 0,98 \cdot 0,533 = 0,1097 \text{ м}^3 \text{ або } 0,1097 \cdot \frac{32}{22,4} = 0,16 \text{ кг};$$

$$- N_2: 0,79 \cdot 0,98 \cdot 0,533 = 0,4126 \text{ м}^3 \text{ або } 0,4126 \cdot \frac{28}{22,4} = 0,52 \text{ кг};$$

$$- H_2O: 0,02 \cdot 0,533 = 0,0107 \text{ м}^3 \text{ або } 0,0107 \cdot \frac{18}{22,4} = 0,01 \text{ кг}.$$

Приймаємо, що утворилося готового продукту x кг. Отже, кубового відходу буде $(100 - x)$ кг.

Кількість компонентів в готовому продукті:

$$N_2O_5 - 0,205 \cdot x \text{ кг}; \quad HNO_3 - 0,78 \cdot x \text{ кг}; \quad N_2O_4 - 0,015 \cdot x \text{ кг}.$$

За першою реакцією:

$$\text{утворюється } H_2O = 18 \cdot 0,205 \cdot \frac{x}{108} = 0,0342 \cdot x \text{ кг};$$

$$\text{розкладається } HNO_3 = 126 \cdot 0,205 \cdot \frac{x}{108} = 0,2392 \cdot x \text{ кг}.$$

За другою реакцією:

$$\text{утворюється } N_2O_4 - y \text{ кг}; H_2O = 36 \cdot \frac{y}{2 \cdot 92} = 0,2 \cdot y \text{ кг};$$

$$O_2 = 32 \cdot \frac{y}{2 \cdot 92} = 0,17 \cdot y \text{ кг};$$

$$\text{розкладається } HNO_3 = 4 \cdot 63 \cdot \frac{y}{2 \cdot 92} = 1,37 \cdot y \text{ кг}.$$

Так як кисень, що утворюється, виходить з готовим продуктом з верхньої частини реактору, то кількість кубового відходу складе: $100 - x - 0,17 \cdot y$, кг.

Складемо матеріальний баланс за кислотою і водою, отримаємо систему двох рівнянь з двома невідомими:

за HNO_3 :

$$98 - 0,78 \cdot x + 0,697 \cdot (100 - x - 0,17 \cdot y) + 0,2892 \cdot x + 1,37 \cdot y \\ \text{або } 0,3222 \cdot x + 1,2515 \cdot y - 28,3 = 0;$$

за H_2O :

$$1,8 + 0,0342 \cdot x + 0,2 \cdot y = 0,302 \cdot (100 - x - 0,17 \cdot y) \quad \text{або} \\ 0,3362 \cdot x + 0,2513 \cdot y - 28,4 = 0;$$

$$\text{Звідки } x = 83,68 \text{ кг}; y = 1,07 \text{ кг}.$$

Кількість компонентів в газорідній суміші, що виходить з верхньої частини реактору:

$$N_2O_5 = 0,205 \cdot 83,68 = 17,15 \text{ кг};$$

$$HNO_3 = 0,78 \cdot 83,68 = 65,27 \text{ кг};$$

$$N_2O_4 = 0,015 \cdot 83,68 = 1,26 \text{ кг};$$

$$O_2 = 0,16 + 0,17 \cdot 1,07 = 0,34 \text{ кг або } 0,34 \cdot \frac{22,4}{32} = 0,4857 \text{ м}^3;$$

$$N_2 = 0,52 \text{ кг або } 0,4126 \text{ м}^3.$$

Кількість компонентів в кубовому відході, складає:

$$100 - 83,68 - 0,17 \cdot 1,07 = 16,14 \text{ кг}.$$

$$HNO_3 = 0,697 \cdot 16,14 = 11,25 \text{ кг};$$

$$H_2O = 0,302 \cdot 16,14 + 0,01 = 4,88 \text{ кг};$$

$$N_2O_4 = 0,001 \cdot 16,14 = 0,02 \text{ кг}.$$

Матеріальний баланс реактору (ректифікаційної колони) (1 год):

Прихід			Витрата		
Потік	кг	м ³	Потік	кг	м ³
Нітратна кислота, в т.ч.:			Газрідинна су- міш, в т.ч.:		
<i>HNO₃</i>	98,0		<i>N₂O₅</i>	17,15	
<i>H₂O</i>	1,8		<i>HNO₃</i>	65,27	
<i>N₂O₄</i>	0,2		<i>N₂O₄</i>	1,26	
Повітря, в т.ч.:			<i>O₂</i>	0,34	0,4857
<i>O₂</i>	0,16	0,1097	<i>N₂</i>	0,52	0,4126
<i>N₂</i>	0,52	0,4126	Нітратна кислота, в т.ч.:		
<i>H₂O</i>	0,01	0,0107	<i>HNO₃</i>	11,25	
			<i>H₂O</i>	4,88	
			<i>N₂O₄</i>	0,02	
Разом	100,69	0,5330	Разом	100,69	0,8983

Приклад 4. Визначити аналітично абсцису точки перетину робочих ліній ректифікаційної колони на діаграмі $y - x$.

Рішення. Рівняння робочої лінії для верхньої (зміцнюючої) частини колони має вигляд:

$$y = \frac{R}{R+1} \cdot x + \frac{x_D}{R+1}$$

Рівняння для нижньої (вичерпної) частини колони:

$$y = \frac{R+F}{R+1} \cdot x - \frac{F-1}{R+1} \cdot x_W$$

Прирівнюючи праві частини рівнянь і виконавши перетворення, отримуємо:

$$x_D = F \cdot x - F \cdot x_W + x_W$$

$$\text{або } F \cdot x = x_D + (F-1) \cdot x_W$$

З іншого боку, маємо рівняння матеріального балансу ректифікаційної колони за легколетким компонентом:

$$F \cdot x_F = x_D + (F-1) \cdot x_W$$

Порівнюючи два останніх вирази, знаходимо:

$$F \cdot x = F \cdot x_F \text{ або } x = x_F,$$

тобто робочі лінії верхньої і нижньої частини колони на діаграмі $y - x$ перетинаються в точці, абсциса якої дорівнює мольній частці легколеткого компонента в рідині живлення.

Приклад 5. Через реактор синтезу пентаоксиду динітрогену проходить $500 \text{ м}^3/\text{год}$ газу. Час перебування газу 7 секунд . Визначити необхідний діаметр і висоту реактору, якщо абсолютний тиск в ньому $0,1 \text{ МПа}$ і середня температура 30°C . Відношення висоти реактору до його діаметру становить $20 : 1$.

Рішення. Для визначення діаметру та висоти реактору необхідно знайти дійсну витрату газу:

$$V = \frac{500 \cdot 303}{273 \cdot 3600} = 0,154 \text{ м}^3/\text{с}$$

Об'єм реактору дорівнює:

$$v = V \cdot \tau = 0,154 \cdot 7 = 1,078 \text{ м}^3.$$

З іншого боку, об'єм реактору становить:

$$v = S \cdot H; S = 0,785 \cdot d^2; H = 20 \cdot d.$$

Тоді $v = 15,7 \cdot d^3$ або $1,078 = 15,7 \cdot d^3$

Звідки $d = 0,41 \text{ м}$; $H = 20 \cdot 0,41 = 8,2 \text{ м}$.

Приклад 6. У ректифікаційній колоні з ковпачковими тарілками відстань між тарілками 300 мм . Через колону проходить 500 кг/год пари з масовим вмістом компонентів (%): $N_2O_5 - 20,5$; $HNO_3 - 78,0$; $NO_2 - 0,9$; $N_2O_4 - 0,6$. Середня температура в колоні 65°C , абсолютний тиск $- 0,1 \text{ МПа}$. Визначити необхідний діаметр колони, якщо щільність рідини при 65°C становить 1544 кг/м^3 .

Рішення. Для визначення діаметру колони необхідно знайти допустиму (робочу) швидкість пари в ній.

Кількість компонентів в паровій суміші:

$$N_2O_5: 0,205 \cdot 500 = 102,5 \text{ кг або } 102,5 \cdot \frac{22,4}{108} = 21,26 \text{ м}^3;$$

$$HNO_3: 0,78 \cdot 500 = 390,0 \text{ кг або } 390 \cdot \frac{22,4}{63} = 138,67 \text{ м}^3;$$

$$NO_2: 0,009 \cdot 500 = 4,5 \text{ кг або } 4,5 \cdot \frac{22,4}{46} = 2,19 \text{ м}^3;$$

$$N_2O_4: 0,006 \cdot 500 = 3,0 \text{ кг або } 3 \cdot \frac{22,4}{92} = 0,73 \text{ м}^3.$$

Загальний об'єм парової суміші за нормальних умов дорівнює $162,85 \text{ м}^3$.

Дійсна щільність пари при 65°C і $0,1 \text{ МПа}$:

$$\rho_n = \rho_{65^\circ\text{C}} = \frac{500 \cdot 273}{162,5 \cdot (273 + 65)} = 2,48 \text{ кг/м}^3$$

$$\frac{\rho_n}{\rho_p} = \frac{2,48}{1544} = 0,0016$$

Згідно з літературними даними [223], швидкість пари за робочих умов процесу ректифікації $\omega = 0,7 \text{ м/с}$.

Дійсна об'ємна витрата пари в колоні:

$$V = \frac{162,85 \cdot (273 + 65)}{273 \cdot 3600} = 0,056 \text{ м}^3/\text{с}$$

Необхідна площа поперечного перетину колони:

$$S = \frac{V}{\omega} = \frac{0,056}{0,7} = 0,08 \text{ м}^2$$

Звідки діаметр колони:

$$D = \sqrt{\frac{S}{0,785}} = \sqrt{\frac{0,08}{0,785}} = 0,319 \text{ м}$$

Приклад 7. Допускаючи, що на поверхні розділу фаз існує рівновага, визначити коефіцієнт масопередачі, якщо $\beta_y = 0,0027$ кмоль/(м²·год·кн/м²) тобто 0,027 кмоль/(м²·год·ат), $\beta_x = 0,42$ м/год. Рівняння лінії рівноваги: $y^* = 102 \cdot x$. Абсорбційна колона зрошується водою, абсолютний тиск в ній 786 мм.рт.ст.

Рішення. Якщо рушійна сила в рівнянні масопередачі виражена через Δp , наприклад в кн/м², або ат, а коефіцієнти масопередачі β_y і β_x мають розмірності відповідно кмоль/(м²·год·кн/м²) і м/год[кмоль/(м²·год·кмоль/м³)], то (при допущенні рівноваги на поверхні розділу фаз):

$$K_{\Delta p} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{\Psi}{\beta_x}}, \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{кн} / \text{м}^2}$$

де $\Psi = K \cdot \frac{M_p}{\rho_p}$ – константа рівняння лінії рівноваги, (кн/м²)/(кмоль/м³).

$$K = H_0 \cdot P; H_0 = 102; P = 786 \cdot 0,133 = 104,5 \text{ кн/м}^2.$$

$$\Psi = \frac{H_0 \cdot P \cdot M_p}{\rho_p} = \frac{102 \cdot 104,5 \cdot 18}{1000} = 192 \frac{\text{кн} / \text{м}^2}{\text{кмоль} / \text{м}^3}$$

Коефіцієнт масопередачі:

$$K_{\Delta p} = \frac{1}{\frac{1}{0,00276} + \frac{192}{0,42}} = 0,00122 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{кн} / \text{м}^2}$$

Завдання для самостійного рішення

1. Розрахувати коефіцієнт масопередачі в абсорбційній колоні при поглинанні з кисню пентаоксиду динітрогену. В 1 годину пропускається 500 м³ газу, чистої концентрованої нітратної кислоти подається 100 м³/год. Початковий об'ємний вміст N₂O₅ в кисні 6%, кінцевий – 0,2%. Тиск в абсорбційній колоні 0,1 МПа, температура 5°C. Швидкість газу в повному перетині колоні 0,5 м/с. Рівняння лінії рівноваги $y^* = 0,2 \cdot x$.

2. В одному з процесів масообміну отримані наступні дані:

	газова фаза	рідка фаза
Критерій Рейнольдсу (Re)	500	50
Критерій Прандтля (Pr)	0,74	13,9
Витрата рідини L , $\text{кмоль}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$	–	73
Витрата газу G , $\text{кмоль}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$	146	–
Концентрація недифундуючого компонента рідкої фази C , $\text{кмоль}/\text{м}^3$	–	25,6
Парціальний тиск недифундуючого компонента газової фази, P , МПа	0,09	–

Коефіцієнт Генрі $\psi = 625 \text{ Па}/(\text{кмоль} \cdot \text{м}^2)$. Визначити часткові (k_g , k_p) і загальний (k_m) коефіцієнти масопередачі.

3. 1000 кг бінарної суміші оксид нітрогену (IV) – нітратна кислота, що містить 40% мас. N_2O_4 , піддають ректифікації під атмосферним тиском. Визначити кількість і склад дистилату, якщо вміст оксиду нітрогену (IV) в кубовому відході дорівнює 0,5% мас.

4. Визначити склад дистилату, отриманого при простій перегонці суміші за наступних умов: коефіцієнт відносної леткості $\alpha = 1,5$, суміш містить 30%, а залишок 2% мол. легколеткого компонента.

5. Скласти матеріальний баланс реактору для окислення оксиду нітрогену (IV) озоном продуктивністю 1,2 $\text{т}/\text{добу}$. Ступінь окислення оксиду нітрогену (IV) – 0,95, ступінь дисоціації $N_2O_4 = 2NO_2$ при 40°C складає 0,32, об'ємний вміст озону в кисні 4%. Розрахунок вести за продуктивністю реактору за кількістю окисленого оксиду нітрогену (IV) в кг/год.

6. Розрахувати матеріальний баланс абсорбційної колони для поглинання N_2O_5 концентрованою нітратною кислотою. На абсорбцію подають 400 $\text{нм}^3/\text{год}$ нітрозного газу з об'ємним вмістом (%): $N_2O_5 - 5,2$; $NO_2 - 0,2$; $O_2 - 94,6$. На зрошення колони подають з температурою 0°C концентровану нітратну кислоту з масовим вмістом (%): $HNO_3 - 98,2$; $H_2O - 1,6$; $NO_2 - 0,2$. Масовий вміст N_2O_5 в готовому продукті становить 20%. Тиск насиченої пари над чистим компонентом концентрованої нітратної кислоти при 0°C (Па): $HNO_3 - 1930$; $H_2O - 611$; $NO_2 - 3510$.

7. Скласти матеріальний баланс реактору для розкладу HNO_3 і отримання розчину $N_2O_5 - HNO_3$. Масовий вміст компонентів (%):

у вихідній концентрованій нітратній кислоті: $HNO_3 - 96,3$; $H_2O - 1,5$; $N_2O_4 - 0,2$;

в дистилаті (готовому продукті): $N_2O_5 - 20,0$; $HNO_3 - 78,5$; $N_2O_4 - 1,5$;

в кубовому відході: $HNO_3 - 69,5$; $H_2O - 30,4$; $N_2O_4 - 0,1$.

Розрахунок вести на 100 кг концентрованої нітратної кислоти.

8. Знайти рівняння, що описує залежність складу пари від складу рідини, що стікає по колоні за наступних умов: $x_D = 90\%$ мол.; $x_F = 30\%$ мол.; $x_W = 3\%$ мол.; $R = 5$.

Визначити склад пари, що приходить на тарілку, де рідина містить:

75% мол. легколеткого компоненту;

15% мол. легколеткого компоненту.

9. При синтезі пентаоксиду динітрогену методом окислення оксиду нітрогену (IV) озonom через реактор проходить $1000 \text{ м}^3/\text{год}$ газу протягом 15 сек. Визначити діаметр і висоту реактору, якщо абсолютний тиск в ньому $1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і середня температура 35°C . Відношення висоти реактору до його діаметру становить 10:1.

10. У ректифікаційній колоні з ситковими тарілками, відстань між якими становить 400 мм. Через колону проходить $600 \text{ кг}/\text{год}$ пари, з масовим вмістом компонентів (%): $N_2O_5 - 15,0$; $HNO_3 - 83,5$; $NO_2 - 0,8$; $N_2O_4 - 0,7$. Середня температура в колоні 70°C , абсолютний тиск $0,1 \text{ МПа}$. Визначити діаметр колони, якщо щільність рідини при 70°C становить $1420 \text{ кг}/\text{м}^3$.

11. В колону ректифікації безперервної дії подається суміш $N_2O_5 - HNO_3$ з масовим вмістом пентаоксиду динітрогену 10%. Потрібно визначити витрату тепла в кубі колони і кількість відведеного тепла в дефлегматорі на 1 кг дистилату, що містить 20% N_2O_5 . Вихідна суміш вводиться в колону при температурі 60°C . Зміцнююча частина колони працює з флегмовим числом, рівним 5. Тепловими втратами знехтувати.

ДОДАТОК А

Розрахунок реактору для газорідного окислення оксида нітрогену (IV) озono-кисневою сумішшю

Кількість озону в газовій суміші при його молярній концентрації 5% і продуктивності озонатору $0,318 \text{ м}^3/\text{год}$ складає, кг:

$$\frac{0,05 \cdot 0,318 \cdot 48}{22,4} = 34,07 \cdot 10^{-3}.$$

Кількість компонентів, що реагують і утворюються за рівнянням (2.1) відповідно рівно, кг:

$$NO_2 = \frac{34,07 \cdot 2 \cdot 46}{48} = 65,30 \cdot 10^{-3};$$

$$N_2O_5 = \frac{34,07 \cdot 108}{48} = 76,66 \cdot 10^{-3};$$

$$O_2 = \frac{34,07 \cdot 32}{48} = 22,71 \cdot 10^{-3}.$$

Кількість дисоціюючого N_2O_4 при 35°C складає 14,24%, що відповідає, кг:

$$0,1424 \cdot 65,3 = 9,3 \cdot 10^{-3}.$$

Кількість тепла, необхідна для випару і дисоціації тетраоксиду динітрогену, рівна, Дж:

$$418,7 \cdot 65,3 \cdot 619,7 \cdot 9,3 = 33104,1.$$

Згідно термодинамічному розрахунку при взаємодії рідкого тетраоксиду динітрогену з газоподібним озonom виділяється тепло в кількості 122679 Дж/моль. Тоді кількість озону, яка необхідна для випару і дисоціації N_2O_4 складає, кг:

$$\frac{33104,1 \cdot 48}{122679} = 12,95 \cdot 10^{-3}.$$

Кількість N_2O_4 , що прореагував, рівна, кг:

$$\frac{12,95 \cdot 92}{48} = 24,82 \cdot 10^{-3}.$$

У реакційну камеру поступає N_2O_4 і NO_2 в кількості, кг:

$$(65,3 - 24,82) \cdot 10^{-3} = 40,48 \cdot 10^{-3}.$$

Кількість тепла, що виділяється за реакцією (2.1), рівна, Дж:

$$\frac{0,1424 \cdot 40,48 \cdot 209400}{2 \cdot 46} = 13116,6.$$

При взаємодії газоподібного N_2O_4 з озоном виділяється тепло згідно термодинамічному розрахунку в кількості 151569,4 Дж/моль, отже, кількість тепла складає, Дж:

$$\frac{(1 - 0,1424) \cdot 40,48 \cdot 151569,4}{92} = 57194,0.$$

Загальна кількість тепла, яку необхідно відвести з реакційної камери, рівна, Дж:

$$13116,6 + 57194 = 70310,6.$$

У обшивки охолодження реакційної камери подають воду з температурою 15°C , яка нагрівається до 25°C . Температура газів по всій довжині камери рівна 35°C . Середня різниця температур при прямотоку складає 15°C , а коефіцієнт теплопередачі рівний $125,6 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{град})$ [91]. Тоді поверхня теплотривою рівна, м^2 :

$$\frac{70310,6}{1000 \cdot 125,6 \cdot 15} = 3,73 \cdot 10^{-2}.$$

При діаметрі реакційної камери $0,015 \text{ м}$, її висота складає, м:

$$\frac{3,73 \cdot 10^{-2}}{0,015 \cdot 3,14} = 0,79.$$

Для випарника, що працює при оптимальному гідродинамічному режимі, швидкість газової фази може бути визначена з рівнянь [94]:

$$Re = 0,045 \cdot Ar^{0,57} \cdot \left(\frac{G}{L}\right)^{0,43}, \quad (\text{A.1})$$

$$Re = \frac{w_z \cdot d_e \cdot \rho_z}{\mu_z}, \quad (\text{A.2})$$

$$d_e = \frac{4 \cdot V_g}{\sigma}, \quad (\text{A.3})$$

$$Ar = \frac{d_e^3 \cdot \rho_z \cdot (\rho_p - \rho_z) \cdot g}{\mu_z^2}, \quad (\text{A.4})$$

де w_z – швидкість газу, m/c ;
 σ – питома поверхня насадки ($5 \times 5 \times 1$ мм), $\sigma = 1036 \text{ м}^2/\text{м}^3$;
 V_g – вільний об'єм насадки, $V_g = 0,65 \text{ м}^3/\text{м}^3$;
 ρ_z – густина газу, $\rho_z = 1,47 \text{ кг}/\text{м}^3$;
 ρ_p – густина рідини, $\rho_p = 1460 \text{ кг}/\text{м}^3$;
 g – прискорення вільного падіння, $g = 9,81 \text{ м}/\text{с}^2$;
 μ_z – в'язкість газу, $\mu_z = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$;
 G – витрата газу, $\text{кг}/\text{год}$;
 L – витрата рідини, $L = 0,0653 \text{ кг}/\text{год}$.

Масовий вміст озону в газі при його молярній концентрації, рівній 5%, складає 7,32%. Кількість озono-кисневої суміші, що подається у випарник, рівна, кг :

$$\frac{0,01295}{0,0732} = 0,177,$$

$$d_e = \frac{4 \cdot 0,65}{1036} = 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ м},$$

$$Ar = \frac{(2,51 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 1,47 \cdot (1460 - 1,47) \cdot 9,81}{(1,5 \cdot 10^{-5})^2} = 1,48 \cdot 10^6,$$

$$Re = 0,045 \cdot (1,48 \cdot 10^6)^{0,57} \cdot \left(\frac{177}{65,3} \right)^{0,43} = 2,27 \cdot 10^2,$$

$$w_z = \frac{2,27 \cdot 10^2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-5}}{2,51 \cdot 10^{-3} \cdot 1,47} = 0,923 \text{ м}/\text{с}.$$

Для здійснення процесу випару оксидів нітрогену досить підтримувати швидкість газу на рівні $0,1 \text{ м}/\text{с}$. Об'ємна витрата газу у випарнику рівна, $\text{м}^3/\text{с}$:

$$\frac{177 + 65,3}{1,47 \cdot 3600 \cdot 1000} = 4,58 \cdot 10^{-5}.$$

Діаметр випарника складає, м:

$$\sqrt{\frac{4,58 \cdot 10^{-5}}{0,1 \cdot 0,785}} = 2,42 \cdot 10^{-2}.$$

Еквівалентну висоту насадки розраховуємо за рівнянням:

$$h_e = 44,3 \cdot w_z^{0,2} \cdot \rho_z^{0,2} \cdot \mu_z^{-0,2} \cdot \sigma^{-1,2} \cdot V_e \cdot \left(\frac{G}{L}\right)^{0,342} \times$$

$$\times \left(\frac{\rho_p}{\rho_z}\right)^{0,19} \cdot \left(\frac{\mu_z}{\mu_p}\right)^{0,038} \cdot \frac{\lg \frac{L}{m \cdot G}}{1 - m \cdot \frac{G}{L}}, \quad (\text{A.5})$$

де μ_p – в'язкість рідини, $\mu_p = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$;

m – тангенс кута нахилу рівноважної лінії для системи оксиди нітрогену–нітратна кислота, $m = 3,4$.

$$h_e = 44,3 \cdot 0,1^{0,2} \cdot 1,47^{0,2} \cdot (1,5 \cdot 10^{-5})^{-0,2} \cdot 1036^{-1,2} \cdot 0,65 \cdot \left(\frac{177}{65,3}\right)^{0,342} \times$$

$$\times \left(\frac{1460}{1,47}\right)^{0,19} \cdot \left(\frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{0,35 \cdot 10^{-3}}\right)^{0,038} \cdot \frac{\lg \frac{65,3}{3,4 \cdot 177}}{1 - 3,4 \cdot \frac{177}{65,3}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Виходячи з практики вибілювання нітратної кислоти приймаємо число одиниць переносу рівним 5. Висота шару насадки у випарнику рівна, м:

$$0,024 \cdot 5 = 0,12$$

ДОДАТОК Б

Розрахунок колони ректифікації

У основу розрахунку колони ректифікації покладені літературні дані [110] з рівноваги рідина–пара бінарної системи HNO_3-H_2O і отримані дані з складу пари над безводною нітратною кислотою і розчинами $HNO_3-N_2O_5$. Рівноважні дані двох систем виразили через узагальнену бінарну систему $N_2O_5-H_2O$. Число теоретичних тарілок і флегмове число визначали графічним методом Мак-Кебу і Тіле [236]. Мінімальне флегмове число, рівне 5, розраховували з урахуванням вигину на кривій рівноваги [214]. Залежність числа теоретичних тарілок від флегмового числа для зміцнюючої частини колони представлена на рис. Б.1, з якого видно, що оптимальні значення флегмових чисел знаходяться в інтервалі $6 \div 10$ і їм відповідають числа теоретичних тарілок, рівні $11 \div 7$. Число теоретичних тарілок у вичерпній частині колони практично не залежить від величини флегмового числа для розрахованого інтервалу і складає близько 4. Вибір точнішого значення визначається висотою одиниці перенесу і енерговитратами на випар і конденсацію [215].

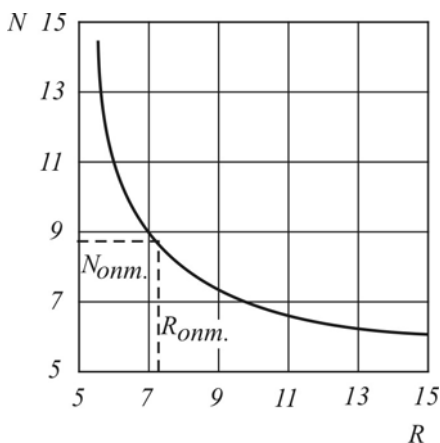


Рис. Б.1. Залежність числа теоретичних тарілок (N) від флегмового числа (R)

Величину робочого числа флегми визначають з умови отримання найменшого об'єму колони ректифікації без врахування економічних показників експлуатації. В цьому випадку виходять з того, що робочий об'єм апарату пропорційний добутку $N \cdot (R+1)$. На підставі цієї умови встановлено, що оптимальне

значення флегмового числа в зміцнюючій частині колони відповідає мінімуму на кривій, рівному 7,4, а число одиниць переносу відповідно дорівнює 8,4.

Висота, еквівалентна теоретичній тарілці, визначена при роботі колони в двох режимах: емульгування і оптимальному гідродинамічному [203]. При роботі колони в режимі емульгування швидкість пари в ній знаходимо з рівняння:

$$\lg \left[\frac{w_n^2 \cdot \delta \cdot \rho_n \cdot \mu_p^{0,16}}{g \cdot V_e^3 \cdot (\rho_p - \rho_n)} \right] = -0,125 - 1,75 \cdot \left(\frac{L}{G} \right)^{0,25} \cdot \left(\frac{\rho_n}{\rho_p - \rho_n} \right)^{0,125}, \quad (\text{Б.1})$$

де w_n – швидкість пари, м/с;
 δ – питома поверхня насадки ($5 \times 5 \times 1$ мм), м²/м³;
 V_e – вільний об'єм насадки, м³/м³;
 ρ_n – густина пари, кг/м³;
 ρ_p – густина рідини, кг/м³;
 g – прискорення вільного падіння, м/с²;
 μ_p – в'язкість рідини, Н·с/м²;
 G – витрата пари, кг/год;
 L – витрата рідини, кг/год.

При флегмовому числі, рівному 6, маємо:

$$\frac{L}{G} = \frac{R}{R+1} = \frac{6}{7}$$

Тоді лінійна швидкість пари рівна: 0,541 м/с.

Аналогічним чином обчислюємо швидкість пари при флегмових числах 7, 8, 9 і 10, яка відповідно дорівнює 0,539; 0,537; 0,535 і 0,533 м/с.

Для колони, що працює при оптимальному гідродинамічному режимі, швидкість пари може бути визначена з рівнянь (А.1)÷(А.4).

При флегмових числах 6, 7, 8, 9 і 10 швидкість пари відповідно дорівнюватиме 0,527; 0,526; 0,525; 0,524 і 0,523 м/с. Приймаємо середню швидкість пари для обох режимів, рівною 0,533 м/с.

З рівняння (А.5) розраховуємо еквівалентну висоту насадки при флегмовому числі, рівному 8, і отримуємо 0,15 м.

Оскільки число теоретичних тарілок у вичерпній частині колони дорівнює 4, а в зміцнюючій частині 9, то висота насадки в цих частинах повинна відповідно складати 0,6 і 1,35 м.

Приймаємо продуктивність колони, рівною 1 кг/год. Об'ємна витрата пари в колоні при середній температурі 65 °С складе $1,12 \cdot 10^{-3}$, а необхідний діаметр колони при лінійній швидкості пари, рівній 0,533 м/с – $5,2 \cdot 10^{-2}$ м.

ЛІТЕРАТУРА

1. Антипенко Г.Л., Белецкая Е.С., Крылова А.Г. // Журн. прикл. хим.-1958. - Т. 31. - № 6. - С. 859-864. - Т. 32. - № 8. С. 1723-1725.
2. Афанасьева Г.Т., Тихонова Р.А. // Хим. пром. за рубежом. – 1978. - № 2. - С. 3-30.
3. Moson D.M., Patker J., Vango S.P. // J. Phys. Chem. – 1955. - Vol. 59. - № 6. - P. 511-516.
4. Kay W.B., Stern A. // Ing. Chem. – 1955. - Vol. 47. - № 7. - P. 1463-1465.
5. Robertson G.D., Moson D.M., Corcoran W.H. // J. Phys. Chem. – 1955. - Vol. 59. - № 8.
6. Stern S., Mullhaupt I., Kay W. // Chem. Rev. - 1960. - Vol. 60. - № 2. - P. 185-188.
7. Bump T.R. and Jet Production. – 1955. - Vol. 25. - № 4. - P. 170-172.
8. Ellis., Thwaites I. // J. Appl. Chem. – 1957. - Vol. 7. - № 4. - P. 152-160.
9. Атрошенко В.И., Перлов Е.И. Номограммы в технологии азотной кислоты. – Л.: Химия, 1972. - 112 с.
10. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
11. Миниович М.А. Технический справочник по азотной кислоте. – М.: Сектор научно-технической информации ГИАП, 1961. – 383 с.
12. Чернышев А.К. и др. Основные теплофизические свойства газов и жидкостей. – Кемерово: Кемеровское книжное издательство, 1971. – 225 с.
13. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. – 1923. - Vol. 1. - № 5.
14. Чануквадзе О.П. // Журн. общ. химии. - 1947. - Т. 17. - № 3. - С. 411-415.
15. Robertson G.D., Moson D.M., Sage D.H. // Ind. Eng. Chem. – 1952. - Vol. 29. - № 6. - P. 439-451.
16. Küster F.W., Kremann R. // Z. Anerg. Allg. Chem. – 1904. - Vol. 41. - № 1.
17. Brigham T.C., Stone S.S. // J. Phys. Chem. - 1923. - Vol. 27. - P. 701-707.
18. Малькова Т.В. // Журн. общ. химии, 1954. - Т. 24. - № 7. - С. 1154-1157.
19. Варгафтик Н.Б., Осьминин Ю.П. // Теплоэнергетика. - 1956. - № 7. - С. 11-16.
20. Bump T.R., Sibbit W.L. // Ing. Eng. Chem. – 1955. - Vol. 60. - № 1. - P. 1665-1670.
21. Smith D.W., Hedberg K. Molecular Structure of Gaseous Dinitroqen Tetroxide // J. Chem. Phys. – 1956. - Vol. 25. - № 6. - P. 1282-1283.
22. Малько М.В., Михалевич А.А., Нестеренко В.Б., Синкевич А.А. Методика расчета процесса конденсации четырехокси азота с нестехиометрическим составом внутри вертикальной трубы // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. Навук. – 1980. - № 2. - С. 90-99.
23. Bodenstein M. Образование и разложение окислов азота // Z. Phys. Chem. – 1922. - Vol. 100. - S. 63-72.

24. Verhock F., Daniels F. The Dissociation Constants of Nitrogen Tetroxide and of Nitrogen Trioxide // *J. Am. Chem. Soc.* - 1931. - Vol. 53. - P. 1250-1263.
25. Нестеренко В.Б., Малько М.В., Нечипор Г.В., Общие физико-химические свойства четырехокси азота. Гл. 1. – В кн.: Термодинамические и переносные свойства химически реагирующих газовых систем, ч. 2 / Под ред. А.К. Красина и В.Б. Нестеренко. – Мн., 1971. - С. 8-64.
26. Малько М.В., Нестеренко В.Б. Кинетика и механизм химических реакций в диссоциирующем теплоносителе – четырехокси азота. – Мн.: Наука и техника, 1974. - 208 с.
27. Малько М.В., Нестеренко В.Б., Петруненко В.В. Вычисление времени протекания реакции термического разложения N_2O_4 в газовой фазе // Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок". - Мн.: Наука и техника, 1969. - С. 44-45.
28. Мишина Л.В., Нестеренко В.Б., Петруненко В.В., Федосова В.К. О времени химической релаксации в системах $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2$ и $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ // Изв. АН БССР. Сер. физ. – энерг. наук. – 1969. - № 3. - С. 86-90.
29. Нестеренко В.Б., Тверковкин Б.Е. Теплообмен в ядерных реакторах с диссоциирующим теплоносителем. – Мн.: Наука и техника, 1980. – 264 с.
30. Bibart C.H., Ewing G.E. Vibrational Spectrum, Torsional Potential and Bonding of Gaseous // *J. Chem. Phys.* – 1974. - Vol. 61. - № 4. - P. 1284-1292.
31. Gray P., Yoffe A.D. The Reactivity and Structure of Nitrogen Dioxide // *Chem. Rev.* – 1955. - № 6. - P. 1069-1154.
32. Vegard L. Die Kristallstruktur von N_2O_4 (Antwort an die Bemerkung von S.B. Hendrics) // *Z. Phys.* – 1931. - Bd. 71. - № 8. - S. 299-300.
33. Reamer H.H., Sage B.H. Volumetric behavior of nitrogen dioxide in the liquid phase // *Ind. Eng. Chem.* – 1952. - Vol.44. - № 1. - P. 185-187.
34. Цымарный В.А. Плотность жидкой четырехокси азота при температурах 300-500К и давлении до 600 бар. – Одесса, 1979-80 с. Деп. в ВИНТИ, № 2165-70.
35. Витюк Л.С., Головский В.А., Табачников А.Г. Экспериментальное исследование термодинамических свойств четырехокси азота в интервале температур 230-340К. – Черкассы, 1979. – 20 с. Деп. в ОНИИТЭхим, № 2264-79.
36. Табачников А.Г., Межеричкий С.М. Термодинамические свойства четырехокси азота в интервале температур 290-480К и давлений 1-500кгс/см². Анализ опытных данных и уравнение состояния жидкой фазы. // *Весці АН БССР, сер. физ. – энерг. навук.* – 1969. - № 2. - С. 58-63.
37. Schlinger W.G., Sage B.H. Volumetric behavior of nitrogen dioxide // *Ind. Eng. Chem.* – 1950. - Vol.42. - № 10. - P. 2158-2163.
38. Бубнов В.Н., Гусаров В.Н., Кулешов Г.Г. Экспериментальное исследование P-V-T-свойств диссоциирующей четырехокси азота // *Весці АН БССР, фіз. – энерг. навук.* – 1969. - № 3. - С. 129-134.
39. Цымарный В.А. Экспериментальное исследование P-V-T-зависимости четырехокси азота // *Теплофизика высоких температур.* – 1967. - Т.5. - № 3. - С. 541-543.

40. Вержинская А.Б., Хасаншин Т.С. Экспериментальное исследование P-V-T-зависимости диссоциирующей четырехокси азота в широком интервале температур и давлений. – В кн.: Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок. - Мн.: Наука и техника, 1970. - С. 195-202.
41. Клепацкий П.М., Шанкин В.Ф. Экспериментальное исследование P-V-T-зависимости диссоциирующей четырехокси азота при P = 5-190бар и T = 340-580K // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1975. - № 1. - С. 68-76.
42. Richter G.H., Reamer H.H., Sage B.M. Viscosity of Nitrogen Dioxide in the Liquid Phase // Ind. Eng. Chem. – 1953. - Vol. 45. - P. 2117-2119.
43. Беляева О.В., Тимофеев В.Д., Шупаев В.Н. Экспериментальное исследование вязкости жидкой четырехокси азота // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1980 - № 4. - С. 78-81.
44. Beer M. Wärmeübergang in dissozierenden Gasen // Chem. Ind. Techn. – 1965. - Vol. 37. - № 10. - P. 1047-1054.
45. Petker I., Mason D. Viscosity of the N₂O₄ – NO₂ Gas System // J. Chem. Ind. Data. – 1964. - Vol. 9. - № 2. - P. 280-281.
46. Тимрот Д.Л., Средницкая М.А., Трахтуева С.А. Исследование вязкости диссоциирующей четырехокси азота методом колеблющегося диска // ТВТ. – 1969. - Т. 7. - № 5. - С. 885-892.
47. Беляева О.В., Максимов Б.Г., Нестеренко В.Б. и др. Экспериментальное исследование вязкости системы N₂O₄ ⇌ NO₂ ⇌ 2NO + O₂ в диапазоне температур 300-780K и давлений 1-50атм // В кн.: Тепло- и массоперенос. Мн., 1968. - Т.7. - С. 447-451.
48. Беляева О.В., Тимофеев Б.Д., Ягодницын В.С. Исследование коэффициента динамической вязкости газообразной диссоциирующей четырехокси азота // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1974. - № 2. - С. 65-70.
49. Максимов Б.Г., Мишина Л.В., Серебряный Г.З., Дунец В.М. Вязкость азотного тетраоксида в плотном газовом состоянии // Докл. АН БССР. – 1969. - Т. 13. - № 8. - С. 516-518.
50. Табачников А.Г., Межеричкий С.М. Расчет вязкости стехиометрической смеси четырехокси азота и продуктов ее разложения // В кн. Тепло- и массоперенос. Мн., 1968. - Т. 7. - С. 188-197.
51. Беляева О.В., Тимофеев Б.Д. Исследование вклада местных сопротивлений при определении вязкости газов методом падающего груза // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1972. - № 1. - С. 43-48.
52. Серебряный Г.З. Определение параметров взаимодействия химически реагирующей смеси N₂O₄ ⇌ NO₂ // Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела АЭС. Тез. докладов III Всесоюз. конф. Мн., 1972. - С. 32.
53. Ramsay W., Shields J. The Molecular Complexity of Liquids // J. Chem. Soc. – 1983. - Vol. 63. - P. 1089-1109.
54. Scheuer O. Orthobare Dichten von N₂O₄, Kapillarität und Viskosität // Anz. Akad. Wien. – 1911. - Vol. 48. - P. 304-307.
55. Razouk R., Walmsley D. Surface Tension Measurement by the Differential Maximum Bubble Pressure Method Using a Pressure Transducer // J. Colloid. and Interface Sci. – 1974. - Vol. 47. - № 2. - P. 515-520.

56. Gray P., Yoffe A.D. The Reactivity and Structure of Nitrogen Dioxide // Chem. Rev. – 1955. - № 6. - P. 1069-1154.
57. Hopper Jack R. Physical and The Thermodynamic Properties Oxides of Nitrogen N_2O_4 , NO, NO_2 // Chem.Eng. - Vol. 81. - № 16. - P. 99-106.
58. Муратов Г.Н., Скрипов В.Г. Экспериментальное исследование температурной зависимости поверхностного натяжения диссоциирующей четырехоксида азота // Тез. докл. IV Всесоюзн. конф. Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела АЭС. Мн., 1975. - С. 18-19.
59. Гайфуллин А.Ш., Ермоленко В.Л., Левчук Н.Ф., Трубников В.П. Поверхностное натяжение четырехоксида азота и ее смесей с азотной кислотой и окисью азота // В кн.: Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок. Мн., 1976. - Т. 1. - С. 109-112.
60. Муратов Г.Н. Скрипов В.Г. Экспериментальное исследование температурной зависимости поверхностного натяжения диссоциирующей четырехоксида азота // В кн.: Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела энергетических установок. Мн., 1976. - Ч.1. - С. 91-96.
61. Максимов Б.Г., Моисеенко В.В. Поверхностное натяжение диссоциирующей четырехоксида азота // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1975. - № 3. - С. 124-129.
62. Каут В.М., Дмитриева Н.Е. Поверхностное натяжение растворов окислов азота и азотной кислоты // Сб. тр. ГИАП, А. Химия и технология азотных удобрений. М., 1971. - С. 315-317.
63. Handbook of Chem. and Phys. - 1955-1956. - Vol. 2. - P. 1944.
64. Моисеенко В.В. К вопросу о табличных значениях поверхностного натяжения диссоциирующей четырехоксида азота на границе раздела жидкость-пар // Тез. докл. V Всесоюзн. конф. Диссоциирующие газы как теплоносители и рабочие тела АЭС. Мн., 1981. – С. 65.
65. Термодинамические и переносные свойства химически реагирующих систем / Под. ред. А.К.Красина, В.Б.Нестеренко. – Мн.: Наука и техника, 1967. - Ч.1. – 206 с.
66. Кулешов Г.Г. Термодинамическая поверхность состояний диссоциирующего газа вблизи фазового перехода жидкость – газ: Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. – Мн., 1972. – 24 с.
67. Mc Collum. The specific heat of gaseous nitrogen tetroxide // J. Am. Chem. Soc. – 1927. - Vol. 49. - № 2. - P. 28-39.
68. Нестеренко В.Б. Тимофеев Б.Д., Ильяхин Ю.Д. Экспериментальное исследование теплоемкости равновесного диссоциирующего азотного тетраоксида // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1966. - № 4. - С. 123-125.
69. Симонов В.М. Экспериментальное исследование калорических свойств четырехоксида азота и дефиальной смеси: Автореф. дис. канд. техн. наук. – М.: 1977, - 25 с.
70. Нестеренко В.Б., Ильяхин Ю.Д. Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости диссоциирующей четырехоксида азота при критических давлениях // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1972. - № 3. - С. 89-94.

71. Нестеренко В.Б., Ильюхин Ю.Д., Вержинская А.Б., Поведайло Г.П., Дашук А.Н. Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости диссоциирующей четырехокси азота при докритических давлениях // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1972. - № 4. - С. 54-58.
72. Нестеренко В.Б. Сирота А.М., Ильюхин Ю.Д. Экспериментальное исследование calorических свойств диссоциирующей четырехокси азота при давлениях 50-175 кгс/см² и температурах 140-500°С. // Теплоэнергетика. - 1973. - № 7. - С. 85-89.
73. Ильюхин Ю.Д., Дашук А.Н., Поведайло Г.П., Вержинская А.Б. и др. Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости равновесно диссоциирующей четырехокси азота вблизи линии насыщения в околоскритической области // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1976. - № 3. - С. 104-109.
74. Дашук А.Н., Гребеньков А.Ж., Вержинская А.Б., Райко А.А., Ильюхин Ю.Д. Изобарная теплоемкость диссоциирующей четырехокси азота. Экспериментальное исследование в газовой фазе в области давлений 0,9-5 МПа // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1981. - № 3. - С. 59-64.
75. Giaque W.F., Kemp J.D. The entropies of nitrogen tetroxide and nitrogen dioxide. The heat capacity from 15K to the boiling Point. The heat of vaporization and vapour pressure. The equilibria $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ // J. Chem. Phys. – 1938. - Vol. 6. - № 1. - P. 40-51.
76. Sage B.H., Hough E.W. Calorimeter for some corrosive liquids // Analytical Chem. – 1950. - Vol. 22. - № 10. - P. 1304-1307.
77. Саримов Ю.А. Исследование энтальпии азотного тетраоксида в широкой области параметров состояния: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1969. – 24 с.
78. Дашук А.Н., Гребеньков А.Ж., Вержинская А.Б. и др. Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости и теплопроводности растворов $N_2O_4 - NO$ в жидкой фазе // Инж. – физ. журн. - 1980. - Т. 38. - № 4. - С. 662-667.
79. Шейндлин А.Е., Горбунова Н.И., Сарумов Ю.А. Экспериментальное исследование энтальпии химически реагирующей системы $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ // Докл. АН СССР. – 1969. - Т. 186. - № 4. - С.817-819.
80. Шейндлин А.Е., Горбунова Н.И., Симонов В.М. Энтальпия диссоциирующей четырехокси азота при давлении до 30МПа и температурах до 782К // ТВТ. – 1977. - Т. 15. - № 4. - С. 767-770.
81. Пронин П.И. Сжижение двуокси азота под давлением // Химстрой. – 1935. - № 7. - С. 395-398.
82. Табачников А.Г., Межеричкий С.М. Термодинамические свойства четырехокси азота в интервале температур 290-480К и давлений 1-500 кгс/см². I. // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1969. - № 2. - С. 52-57.
83. Кулешов Г.Г. Термодинамические свойства диссоциирующей четырехокси азота. I. Кривая упругости пара // Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук. – 1967. - № 3. - С. 53-59.
84. Физико-химические и теплосащитные свойства химически реагирующей системы $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ (Под ред. В.Б. Нестеренко). – Мн.: Наука и техника, 1976. – 344 с.

85. Richter G.H., Sage B.H. Thermal Conductivity of Fluids Nitrogen Dioxide in the Liquids Phase // *J. Chem. Eng. Data.* – 1957. - Vol. 2. - № 2. - P.61.
86. Билык А.А., Гладкий Н.Ф., Котелевский Ю.Г., Тимофеев Б.Д. Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности четырехоксида азота в жидком и плотном газовом состоянии при сверхкритических давлениях // *Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук.* – 1973. - № 1. - С. 102-108.
87. Билык А.А., Гладкий Н.Ф., Котелевский Ю.Г., Тимофеев Б.Д. Теплопроводность жидкой четырехоксида азота в диапазоне температур 270-400 К и давлений 0,1-20 МПа // *Теплоэнергетика.* - 1975. - № 6. - С. 75-76.
88. Билык А.А., Котелевский Ю.Г., Мишина Л.В. и др. Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности диссоциирующей четырехоксида азота в широком диапазоне давлений и температур // *Весці АН БССР, сер. фіз. – энерг. навук.* – 1971. - № 4, - С. 114-123.
89. Нестеренко В.Б., Бубнов В.П., Котелевский Ю.Г. и др. Физико-химические и теплофизические свойства химически реагирующей системы $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$. Мн.: Наука и техника, 1976. – 344 с.
90. Potier A. // *Bull. Chem. Franc.* - 1956. - № 1. - P. 47-49, 50-53.
91. Сукачев В.П., Каут В.М., Дубровская С.И. Состав паров над смесями N_2O_4 и 98% HNO_3 при кипении под атмосферным давлением // *Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП.* – 1975. - Вып. 31. - С. 18-25.
92. Corcoran W.H., Reamer H.H., Sage B.H. Volumetric and Phase of the Nitric Acid-Nitrogen Dioxide System // *Ind.Chem.* – 1954. - № 12. - P. 2541-2546.
93. Табачников А.Г., Калиш М.А. Исследование фазового равновесия жидкость – пар в системе $HNO_3 - H_2O - N_2O_4$ при температурах 40-50°C // В сб.: *Теплофизические свойства жидкостей.* – М.: Наука, 1973. - С. 60-67.
94. Potier A. Étude des propriétés thermodynamiques des systèmes acide nitrique – peroxyde d'azote-acide nitrique // *Ann. fas. Sci. univ. Toulouse sci. math. et sci. phys.* – 1956 - Vol. 20. - P. 1-98.
95. Vandoni R., Laydy M. Détermination des tensions de vapeur parties des mélanges $HNO_3 - N_2O_4 - NO_2$ entre 0° // *Mém. serv. chim. État (Paris).* – 1951. - Vol. 36. - P. 261-268.
96. Каганский И.М. и др. Давление насыщенных паров над высококонцентрированным нитроолеумом // *Журн. прикл. Химии.* – 1961. - Т. 34. - № 5. - С. 1087-1092.
97. Audinoc R. Étude des tensions de vapeur des mélanges d'acide nitrique, d'eau et de peroxyde d'azote // *J. chim. phys. et phys. biol.* – 1969. - Vol. 66. - № 3. - P. 489-495.
98. Караваев М.М., Бессмертная А.И. Упругость паров окислов азота и азотной кислоты над системой $HNO_3 - N_2O_4 - H_2O$ // *Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП.* – 1971. - Вып. 6. - С. 44-46.
99. Караваев М.М. Коэффициенты активности компонентов системы $HNO_3 - N_2O_4 - H_2O$ // *Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП* – 1971. - Вып. 10. - С. 47-53.
100. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. – Л.: Химия, 1968. – 432 с.
101. Booman K., Elverum G.W., Mason D.M. // *J. Phys. Chem.* – 1955. - Vol. 49. - № 6. - P. 516-519.

102. Robertson G.D., Mason D.M., Sage D.H. // *Ind. End. Chem.*, 1952. Vol. 44, № 12, P. 2928-2930.
103. Beattie J.R., Bell S.W. Dinitrogen Trioxide. Part I. Stability in the Gaseous Phase // *J. Chem. Soc.* – 1957. – P. 1681-1686.
104. Beattie J.R., Bell S.W. Vosper A.J. Dinitrogen Trioxide. Part II. Freezing-point Data in the System Nitrogen Dioxide-Dinitrogen Trioxide. The Freezing Point of Pure Dinitrogen Trioxide // *J. Chem. Soc.* – 1960. – Vol. 12. – P. 4796-4799.
105. Beattie J.R., Vosper A.J. Dinitrogen Trioxide. Part III. The vapour Pressure of Mixtures of Nitrogen Dioxide and Nitric Oxide // *J. Chem. Soc.* – 1960. – Vol. 12. – P. 4799-4802.
106. Beattie J.R., Vosper A.J. Dinitrogen Trioxide. Part IV. Composition of the Vapour in Equilibrium with Liquid Mixtures of Nitrogen Dioxide and Nitric Oxide // *J. Chem. Soc.* – 1961. – Vol. 5. – P. 2106-2109.
107. Vosper A.J., Shaw A.W. Dinitrogen Trioxide. Part V. Spectrophotometric Study of Liquide Mixtures of Nitrogen Dioxide and Nitric Oxide: the Stadiliti of Liquid Dinitrogen Trioxide // *J. Chem. Soc.* – 1966. – A. – Vol. 12. – P. 1759-1762.
108. Vosper A.J. Dissociation of Dinitrogen Tetroxide in the Gas Phase // *J. Chem. Soc.* – 1970. – A. – Vol. 4. – P. 625-627.
109. Vosper A.J., Shaw A.W. Dinitrogen Trioxide. Part VII. – The Absorption of Nitric Oxide by Dinitrogen Tetroxide and the Preparation of Pure Dinitrogen Trioxide // *J. Chem. Soc.* – 1970. – A. – Vol. 13. – P. 2193-2193.
110. Vosper A.J. Dinitrogen Trioxide. Part VIII. Vapour- Liquide Equilibria in the System Dinitrogen Trioxide - Dinitrogen Tetroxide // *J. Chem. Soc.* – 1971. – A. – Vol. 10. – P. 1589-1592.
111. Shaw A.W., Vosper A.J. Dinitrogen Trioxide. Part IX. Stadiliti of Dinitrogen Trioxide in Solution // *J. Chem. Soc.* – 1971. – A. – Vol. 10. – P. 1592-1595.
112. Shaw A.W., Vosper A.J. Dinitrogen Trioxide. Part X. The Densiti of Dinitrogen Trioxide and its Mixtures Dinitrogen Tetroxide and Some Organic Solvents // *J. Chem. Soc.* – 1971. – A. – Vol. 17. – P. 2708-2710.
113. Anderson L.O., Mason J. The Structure of Dinitrogen Trioxide // *Chem. Comm.* – 1968. – № 2. – P. 99-101.
114. Эпштейн Д.А., Чирков А.А. Система NO-NO₂. Упругость пара смесей // *Журн. прикл. химии.* – 1939. – Т. 12. - № 1. – С. 14-16.
115. Purcell R.H., Chesman G.H. The System Nitric Oxide – Nitrogen Peroxide // *J. Chem. Soc.* – 1932. – P. 826-835.
116. Whittaker A.G., Sprague R.W., Skolnik S., Smith G. Vapour Pressures and Freezing Points of the System Nitrogen Tetroxide - Nitric Oxide // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1952. – Vol. 74. – № 19. – P. 4794-4797.
117. Selleck F.T., Reamer H.H., Sade B.H., Volumetric and Phase Behavior of Mixtures of Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide // *Ing. Eng. Chem.* – 1953. – Vol. 45. – № 4. – P. 814-819.
118. Pascal, Garnier. Relations entre le peroxide d'azote et l'acide nitrique // *Bull. Soc. Chim.* – 1919. - Vol. 25. – P. 309-321.
119. Неницеску К. Общая химия: Пер. с рум. – М.: Мир, 1968. – 816 с.
120. Deville M.H. Memoire Sur l'oxide nitrique anhydre // *Am. deChim et de Phys.* – 1856. – Vol. 28. – P. 241-252.

121. Beber R. // Sitzber Akad. – 1872. – P. 454-455.
122. Berthelot M. // Bull. Soc. Chim. – 1824. – Vol. 21. - P. 53-57.
123. Daniels F. // J. Am. Chem. Soc. – 1921. – Vol. 42. – P. 872-874.
124. Graw J.M. Thermal Energy Studies. V. The Heat Capacity of Nitrogen Pentoxide at Low Temperatures // J. Am. Chem. Soc. – 1931. – Vol. 53, № 10. – P. 3683-3693.
125. Ray J.D., Ogg R.A. The Heat of Formation of Gaseous Nitrogen Pentoxide // J. Chem. Phys. – 1957. – Vol. 61, № 6-8. - P. 1087-1088.
126. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
127. Lowry T.M., Lemon J.T. Properties of the oxides of nitrogen // J.Chem. Soc. – 1935. – P. 692-696.
128. Benko H. // J. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. – 1962. – Vol. 34. – P. 217-228.
129. Addison C.C., Logan N. The Chemistry of Dinitrogen Pentoxide. Chapter II. Department of Chemistry University of Nottingham (Great Britain) // Development Inorganic Nitrogen Chemical. – Amsterdam: e.a. – 1973. – Vol. 2 – P. 27-69.
130. Curtus R.M., Wilson J.N. Lattice energy of N₂O₅ // AIAA Bull. – 1965. – № 3. – P. 109-111.
131. Hisatsune J.C., Devlin J.P., Wada Y. Vibrational spectrum and structure of N₂O₅ // Spectrochim. acta. – 1962. – Vol. 18, № 12. – P. 1641-1653.
132. Акиншин П.А., Вилков Л.В., Россоловский В.Я. Электроннографическое исследование строения молекул азотной кислоты и азотного ангидрида в парах // Структурная химия. – 1960. – Т.1, № 1. – С. 5-11.
133. Ames D.L., Turner D.W. Photoelectron spectroscopic studies of dinitrogen tetroxide and dinitrogen pentoxide // Proc. Roy. Soc. London. – 1976. – Vol. 348. – № 1653. – P. 175-186.
134. Eyring H., Daniels F. The Decomposition of Nitrogen Pentoxide in Chemically Active Solvents // J. Am. Chem. Soc. – 1930. – Vol. 52. – P. 1486-1492.
135. Daniels F., Wulf O.R., Karrer S. The Decomposition of Nitrogen Pentoxide in the Presence of Ozone // J. Am. Chem. Soc. – 1922. – Vol. 44, № 11. – P. 2401-2403.
136. Vast P., Heubel J. Sur la reaction entre l'anhydride nitrique et l'ammoniac a basse temperature. Caracterisation de la nitramide // C. r. Acad. Sci. – 1965. – Vol. 260, № 22. – P. 5799-5801.
137. Vast P., Heubel J. Reactions entre l'ammoniac liquide et quelques sels de nitrile // C. r. Acad. Sci. – 1967. – Vol. 264, № 21. – P.1697-1699.
138. Runge I., Treibs W. Die Darstellung von N-Nitroacyl-alkylamiden und dialkylamiden mit Hilfe von Distickstoffoxyd // J. fur praktische Chemie. - 1962. – Vol. 15. - № 3-6. – S. 223-227.
139. Caesar B.G.V., Goldfrank M. Nitration of Starches with Nitrogen Pentoxide in Presence of Sodium Fluoride // J. Amer. Chem. Soc. – 1946. - Vol. 68. – P. 372-375.
140. Караваев М.М. Об образовании азотной кислоты при взаимодействии четырехоксида азота и воды в жидкой фазе // Исследование области неорганической технологии. – 1972. – С. 14-22.

141. Gray P. The chemistry of dinitrogen tetroxide // Lecht. Monogr. and Repts. Roy. Inst. Chem. – 1958. - № 4. – 36 pp.
142. Lynn S., Mason D.V., Corcuran W. Ionisation in solutions of nitrogen dioxide in nitric acid from optical-absorbance measurements // J. Phys. Chem. – 1955. - Vol. 59. - № 3. - P. 238-240.
143. Chedin J. Deprivation de quantite des mixtes de l'acide nitrique et de l'eau // J. Chim. Phys. – 1952. - Vol. 49. - № 3. - P. 109-126.
144. Potier A., Potier J. Les binaires acide nitrique-nitrates alcalinst // Bull. Soc. Chim. Frans. - 1957. - № 11-12. - P. 1317-1321. - P. 1321-1325.
145. Audinos R. Etude de la demixtion des mélanges d'acide nitrique d'eau et de peroxide d'azote // J. Chim. Phys. et de Physico-Chim biolog. – 1965. - Vol. 65. - № 4. - P. 439-443.
146. Audinos R. Etude de l'équilibre liquilibre liquide-vapeur des mélanges de peroxide d'azote, d'acide nitrique et d'eau // Compt. rend. – 1968. – T. 266. – Sexie G. - № 15. - P. 1117-1121.
147. Каут В.М., Лендер Ю.В., Дмитриева Н.К. Температура кристаллизации растворов $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ // Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП. – 1969. - Вып. 1. - С. 12-16.
148. Каут В.М., Сукачев В.П., Кулагина В.И., Дубровская С.Н. Температура кипения растворов $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ // Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП. – 1969. - Вып. 1. - С. 5-10.
149. Каут В.М., Дмитриева Н.К. Поверхностное натяжение растворов окислов азота и азотной кислоты с малым содержанием воды // Химия и технология азотных удобрений. Труды ГИАП. – 1971. - Вып. 6. - С. 315-319.
150. Караваев М.М., Ярковая В.А. Давление насыщенных паров над растворами окислов азота в азотной кислоте повышенной концентрации // Журн. прикл. химии – 1967.- Т. 40. - № 11. – С. 2349-2443.
151. Chambers F.S., Sherwood T.R. The Equilibrium between Nitric Oxide, Nitrogen peroxide and Aqueous Solutions of Nitric Acid // J. Am. Chem. Soc. – 1937. – Vol. 59. - № 2. – P. 316-319.
152. Эпштейн Д.А. Равновесие окиси азота - двуокиси азота - азотной кислоты // Журн. общ. химии – 1939.- Т. 9. - №9. – С. 192-197.
153. Перов Е.В., Торочешников Н.С. Равновесие между окислами азота и азотной кислотой при низких температурах // Хим. пром. – 1945.- № 4. – С. 4-7.
154. Терещенко Л.Я., Панов В.П., Позин М.Е. О равновесии между окислами азота и растворами азотной кислоты // Журн. прикл. химии – 1968.- Т. 41. - № 3. – С. 487-492.
155. Theobald H. Mesungen zum Gleichgewicht Salpetersare-nitrose Gase // Chem. Ing. Techn. - 1968. – № 15. – S. 763-765.
156. Куча М.И., Зубов М.И., Терещенко Л.Я., Панов В.П. О равновесии нитрозного газа с растворами азотной кислоты // Труды ЛИТЛП. – 1976. - № 17. – С. 3-9.
157. Куча М.И., Зубов М.И. О равновесном составе окислов азота в системе окислы азота (газ) - $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ – окислы азота (ж) // Труды ЛИТЛП. – 1976. - № 17. – С. 19-24.

158. Hala E., Boublsk T., Kuchynka K. Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf. XXII Abhängigkeit der Zusammensetzung des azeotropischen Gemssches des Systems Salpetersäure – Wasser vom Druck // Collit. Czechosl. Chem. Commun. - 1960. – Vol. 25. - № 2. – S. 579-582.
159. Berl E., Saenger H. // Monatshefte für Chemie. – 1929. – Vol. 53/54. – P. 1036-1056.
160. Taylor E.J., Baker C.A.N., Lyne L.M. Conductance of Ammonium Nitrate in Water – Nitric Acid – Nitrogen Pentoxide Mixtures at Various Temperatures // Canadian J. Chem. – 1951. – Vol. 29. – P. 452-460.
161. Taylor E.J., Lyne L.M., Follows A.J. Conductance Measurements in Water – Nitric Acid – Nitrogen Pentoxide Mixtures at Various Temperatures// Canadian J. Chem. – 1951. – Vol. 29. – P. 439-451.
162. Lee W.H., Millen D.J. The Electrical Conductances of Solutions of Dinitrogen Pentoxide and of Water. The Extent of the Self-dissociation of Nitric Acid // J. Chem. Soc. – 1956. – № 11. – P. 4463-4469.
163. Антипенко Г.Л. Нитратная кислота с окислами азота как окислитель ракетных топлив: Дис... канд. Техн. наук: 05.17.01. – Л., 1952. – 136 с. (не подлжит публикации).
164. Vandoni R. // Memorial des Services Chimiques de l'Etat. – 1945. – Vol. 32. – P. 80-86.
165. Lloyd L., Wyatt P.A.H. The Vapour Pressures of Nitric Acid Solutions. Part I. New Azeotropes in the Water Dinitrogen Pentoxide System // J. Chem. Soc. – 1955. – P. 2248-2252.
166. Lloyd L., Wyatt P.A.H. The Vapour Pressures of Nitric Acid Solutions. Part II. The behaviour of Solutes in Nitric Acid // J. Chem. Soc. – 1957. – Oct. – P. 4268-4274.
167. Курбатов Г.М., Скороходов И.И. Диаграмма состояния системы нитратная кислота – азотный ангидрид // Журн. неорган. химии. – 1976. – Т. 21. – № 9 – С. 2576-2577.
168. Ogg R.A., Ray J.D. Nuclear magnetic N14 resonance spectra, molecular structures, and exchange reactions in the system N2O5 – NO2+ – NO3 – H2O // J. Chem. Phys. – 1956. – Vol. 25. – № 6. – P. 1285-1286.
169. Ingold C.K., Millen D.J. Infrared absorptions of Solutions of Nitric Acid and of Dinitrogen Pentoxide // J. Chem. Soc. – 1950. – P. 2612-2619.
170. Jones R.N., Thorn J.D. The Ultraviolet Absorption Spectra of Nitric Acid Solutions // Canadian Journal of Research. – 1949. – Vol. 27. – B. – P. 580-603.
171. Одокиенко С.С., Латыпов Н.В., Шорох И.Н., Федоров Ю.А., Вишнеvский Е.Н. Изучение ионно-молекулярного состава системы N2O5 – HNO3 методом КР-спектроскопии // Журн. прикл. химии. – 1978. – Т.51. – Вып. 3. - № 3. – С. 683-685.
172. Flatt R., Benguerel R. Sur l'équilibre liquide – vapeur du système binaire HNO3 – H2O a 25 oC // Helv. Chim. Acta. – 1962. – Vol. 45. – № 6. – P. 1765-1772.
173. Vitse P. Composés sulfonitriques dans le domaine des oleums et pernitrols. III – identification spectrographique des particules Theorie Acide – Base de formation // Bulletin de la Societe chimique de France. – 1972. – № 1. – P. 92-98.

174. Vitse P., Potier A. Composes sulfonitriques dans le domaine des oleums et pernitrols. I – Coupes isothermes dans le diagramme des equilibres liquide-solide du ternaire SO₃-N₂O₅-H₂O // Bulletin de la Societe chimique de France. – 1971. – № 4. – P. 1266-1272.
175. Vitse P. Composes sulfonitriques dans le domaine des oleums et pernitrols. Equilibres liquide-solide dans binaires SO₃-H₂SO₄, SO₃-N₂O₅ et la coune SO₃-HNO₃ // Bulletin de la Societe chimique de France. – 1971. – № 4. – P. 1273-1278.
176. Heertjes P.M. Nitreezuren Samengesteld uit HNO₃ en SO₃ // Chem. Weekbl. – 1957. Vol. 53. – № 26. – P. 343-346.
177. Daniels F., Jonston E.J. Kinetics of the nitrogen dioxide catalyzed oxidation of nitric oxide // J. Am. Chem. Soc. – 1921. – Vol. 43. – P. 53-58.
178. Ray J.D., Ogg R.A. Kinetics of the nitrogen dioxide catalyzed oxidation of nitric oxide // J. Chem. Phys. – 1957. – Vol. 26. – № 5. – P. 984-988.
179. Robertson G.D., Mason D.M., Corcoran W.H. The kinetics of the thermal decomposition of nitric acid in the liquid phase // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 59. – № 8. – P. 683-690.
180. Tait C.W., Happe J.A., Sprague R.W., Cordes H.F. Kinetics of thermal decomposition of liquid nitric acid // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – Vol. 78. – № 12. – P. 2670-2673.
181. Казаков А.И., Андриенко Л.П., Рубцов Ю.И. Кинетика и механизм термического разложения водных растворов азотной кислоты // Ред. ж. Физическая химия АН СССР. – М., 1978. – 13 с. Деп. в ВИНТИ 15.08.78 г., № 2803-78 Деп.
182. Казаков А.И., Андриенко Л.П., Рубцов Ю.И. Кинетика и механизм термического разложения водных растворов азотной кислоты. Сообщение 2 // Ред. ж. Физическая химия АН СССР. – М., 1978. – 12 с. Деп. в ВИНТИ 15.08.78 г., № 2802-78 Деп.
183. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970. – 496 с.
184. Wyatt P.A.H. Vapour phase reactions and the Duhem – Margules equation (with some reference to nitric acid) // Trans. Faraday Soc. – 1954. – Vol. 50. – Part 4. – № 376. – P. 352-357.
185. Deville H. // Am. Chem. Phys. – 1849. – Vol. 28. – P. 241-243.
186. Caeser B.G.V., Joldfrank M. nitration of Jtarches with Nitrogen Pentoxide in Preceence of Sodium Fluoride // J. Am. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68. – P. 372-375.
187. Wulf O.R., Daniels F., Karrer S. The Oxidation of Nitrogen Tetroxide by Ozone // J. Am. Chem. Soc. – 1922. – Vol. 44. - № 11. – P. 2398-2401.
188. Макаров С.З., Арнольд Т.И., Вольнов И.И. О взаимодействии тетра- и пятиокси азота с озоном // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1968. - № 9. – С. 2156-2157.
189. Арнольд Т.И. Исследование процесса взаимодействия окислов азота с озонированным кислородом и опыты синтеза высших окислов азота: Дис. ... канд. Техн. наук: 05.17.01. – М., 1967. – 128 с.

190. Okon K. Nowe metody wytwarzania pięciotlenku azotu // J. Roczniki Chemii. – 1960. – Т. 34. – № 5. – С. 1279-1280.
191. Способ получения азотной кислоты, нитроолеума или азотного ангидрида: А.с. 88845 СССР, МКИ 12I26 / Н.И. Кобозев, А.Л. Шнеерсон, Е.Н. Еремин, Е.Н. Пицхелаури, А.Ч. Подейко (СССР). - № 406150; заявлено 19.10.49; Опубл. 02.03.59, Бюл. № 5. – 2 с.
192. Пат. 1336071 (Франция), МКИ CO1B. Procède de Synthèse de l'anhydride azotique ou pentoxide d'azote. Пат. 1336071 (Франция), МКИ CO1B. Georges Warms (Франция); – Заявл. 03.05.61; Опубл. 22.07.63. НКИ 355/68. – 3 с.
193. Марков С.С. Анализ системы $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ методом измерения ее окислительно-восстановительного потенциала. – Л.: НТИ ГИПХ, 1958. – 52 с.
194. Марков С.С., Валикова Е.В. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. – М.: Госхимиздат, 1960. – 228 с.
195. Атрощенко В.И., Каут В.М. Кинетика поглощения окислов азота концентрированной азотной кислотой // Журнал прикладной химии. – 1958. – Т. 31. – С. 352-360.
196. Каут В.М. К вопросу интенсификации производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом // Сб. научн. трудов. – Харьков: Политехнический институт, 1958. – Т. 18. – Вып. 5. – С. 77-81.
197. Атрощенко В.И., Засорин А.П., Савенков А.С. Абсорбция окислов азота в холодильниках-конденсаторах под давлением // Вестник Харьковского политехнического института. – 1970. - № 40. – Вып. 3. – С. 3-5.
198. Атрощенко В.И., Былинкин В.Н., Засорин А.П. О кинетике абсорбции концентрированных окислов азота под давлением // Вестник Харьковского политехнического института. – 1970. - № 40. – Вып. 3. – С. 12-15.
199. Кутовой В.В., Атрощенко В.И., Захаров Е.И. О поглощении окислов азота азотной кислотой при давлении 3,5 ат // Азот. и кислород. Промышленность – 1971. – Вып. 1. – С. 13-14.
200. Атрощенко В.И., Ивахненко М.Т. Абсорбция окислов азота на ситчатых тарелках // Химическая технология. – 1972. - № 1. – С. 8-11.
201. Атрощенко В.И., Захаров Е.И., Кутовой В.В. Дослідження впливу щільності зрошення на нітроолеумну абсорбцію // Вісник Харківського політехнічного інституту. – 1974. - № 91. – Вып. 6. – С. 12-15.
202. Исследование кинетики абсорбции окислов азота при повышенных температурах / Атрощенко В.И., Конвисар В.И., Печенко Т.И., Шапка А.В. // Материалы отраслевого семинара по вопросам создания отечественного крупнотоннажного агрегата производства азотной кислоты. – 1974. - С. 60-63.
203. Атрощенко В.И., Захаров Е.И., Кутовой В.В. Исследование процесса абсорбции окислов азота концентрированной азотной кислотой // Нітратна промисловість. – 1974. - № 4. – С. 25-28.
204. Захаров Е.И., Атрощенко В.И., Кутовой В.В. Кинетика абсорбции двуоксида азота концентрированной азотной кислотой под повышенным давлением // Материалы отраслевого семинара по вопросам создания отечественного крупнотоннажного агрегата производства азотной кислоты. – 1974. - С. 64-65.

205. Исследование абсорбции окислов азота азотной кислотой под давлением / Атрощенко В.И., Плахотнюк Н.И., Захаров Е.И., Мироненко Р.И., Кутовой В.В. // Вестник Харьковского политехнического института. – 1976. – № 107. – Вып. 8. – С. 17-20.
206. Атрощенко В.И. Кинетика абсорбционных процессов. – К.: Вища школа, 1976. – 157 с.
207. Атрощенко В.И., Конвисар В.И., Конвисар Л.В. Абсорбция окислов азота растворами азотной кислоты // Химическая промышленность. – 1977. – № 9. – С. 24-26.
208. Исследование процесса абсорбции окислов азота под давлением / Атрощенко В.И., Кутовой В.В., Плахотнюк Н.И., Захаров Е.И., Мироненко Р.И. // Вестник Харьковского политехнического института. – 1977. – № 126. – С. 15-18.
209. Кольгоф И.М. Объемный анализ: Пер. с нем. – Л.: Госхимтехиздат, 1932. – 674 с.
210. Кольгоф И.М., Фурман М. Потенциометрическое титрование: Пер. с нем. – Л.: Химтеорет, 1935. – 64 с.
211. Эрайзер Л.Н. Каганский И.М. Установка для изучения растворимости в сложных системах // Заводская лаборатория. – 1967. – Т. 33. – Вып. 1. – С. 119.
212. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
213. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Л.: Химия, 1970. – 208 с.
214. Равновесие между жидкостью и паром / Э. Хала, И. Пик, В. Фрид, О. Виллим. – М.: Инлитиздат, 1962. – 440 с.
215. Окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5\text{--N}_2\text{O}_4$ / Созонтов В.И., Кошовец Н.В., Азаров Н.И., Твердохлеб С.П. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – 1999. – Вып. 28. – С. 107-111.
216. Плотность растворов $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5\text{--N}_2\text{O}_4$ / Созонтов В.И., Кошовец Н.В., Азаров Н.И., Твердохлеб С.П. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – 1999. – Вып. 28. – С. 112-115.
217. Созонтов В.И., Гринь Г.И., Кошовец Н.В. Исследование растворимости оксидов азота в 100 %-ной азотной кислоте // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – 2000. – Вып. 115. – С. 157-160.
218. Созонтов В.Г. Температура кристалізації розчинів $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5\text{--N}_2\text{O}_4$ // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 3. – С. 13-16.
219. Исследование равновесия между азотным ангидридом и концентрированной азотной кислотой // Созонтов В.И., Азаров Н.И., Твердохлеб С.П., Кошовец Н.В. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – 1999. – Вып. 39. – С. 88-91.
220. Газожидкостное окисление тетраоксида диазота озонированным кислородом / Созонтов В.И., Кошовец Н.В., Азаров Н.И., Твердохлеб С.П. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – 1999. – Вып. 39. – С. 84-87.

221. А.с. 162291 СССР, МКИЗ С01 В 21/26 / А.Г. Удовенко, В.И. Атрошенко, В.В. Кутовой, В.И. Созонтов, В.Г. Момот, Н.И. Смалый (СССР). - № 2278736/26; Заявлено 21.04.80; Не публикуется.
222. Кинетика поглощения азотного ангидрида концентрированной азотной кислотой / Созонтов В.И., Кошовец Н.В., Азаров Н.И., Твердохлеб С.П. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - 1999. - Вып. 39. - С. 80-83.
223. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.Н. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. - Л.: Госхимиздат, 1961. - 574 с.
224. Кинетика термического разложения концентрированной азотной кислоты / Созонтов В.И., Твердохлеб С.П., Кошовец Н.В., Азаров Н.И. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - 1999. - Вып. 33. - С. 108-112.
225. Кинетика термического разложения азотного ангидрида в азотной кислоте / Созонтов В.И., Азаров Н.И., Твердохлеб С.П., Кошовец Н.В. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - 1999. - Вып. 33. - С. 113-116.
226. Практикум по физической химии / Бурмистрова О.А., Карапетьянц М.Х., Каретников Г.С., Кудряшов И.В., Киселева Е.В., Старостенко Е.П., Стрельцов И.С., Хачатурян О.Б. / Под ред. С.В. Горбачева. - М.: Высшая школа, 1974. - 496 с.
227. Температура кипения растворов $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_4$ / Созонтов В.И., Азаров Н.И., Твердохлеб С.П., Кошовец Н.В. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - 1999. - Вып. 28. - С. 103-106.
228. Давление насыщенных паров над растворами $\text{N}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_4$ / Созонтов В.И., Азаров Н.И., Твердохлеб С.П., Кошовец Н.В. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - 1999. - Вып. 33. - С. 117-119.
229. Созонтов В.И., Гринь Г.И., Азаров Н.И. Упругость насыщенных паров в системе $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_4$ // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - 2000. - Вып. 115. - С. 161-164.
230. Дослідження тиску пари над розчинами оксидів нітрогену в 100 %-вій нітратній кислоті / Созонтов В.Г., Твердохліб С.П., Кошовець М.В., Азаров М.І. // Хімічна промисловість України. - 2000. - № 5. - С. 35-38.
231. Давление насыщенных паров азотного ангидрида в азотной кислоте / Созонтов В.И., Азаров Н.И., Твердохлеб С.П., Кошовец Н.В., Азаров Н.И. // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - 1999. - Вып. 34. - С. 26-30.
232. Дослідження складу пари над розчинами $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_4$ / Созонтов В.Г., Азаров М.І., Твердохліб С.П., Кошовець М.В. // Хімічна промисловість України. - 2001. - № 1. - С. 38-40.
233. Дослідження процесу одержання розчинів азотного ангідриду методом термічного розкладу нітратної кислоти / Созонтов В.Г., Кошовець М.В., Азаров М.І., Твердохліб С.П. // Хімічна промисловість України. - 2000. - № 6. - С. 14-17.

234. Крель Э. Руководство по лабораторной ректификации: Пер. с нем. – М.: Инлитиздат, 1960. – 631 с.
235. Касаткин А.Г., Плановский А.Н., Чехов О.С. Расчет тарельчатых ректификационных и абсорбционных аппаратов. – М.: Госиздатстандарт, 1961. – 80 с.
236. Розен А.Н., Мартюшин Е.И., Олевский В.М. Масштабный переход в химической технологии. Разработка промышленных аппаратов методом гидродинамического моделирования. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
237. Кожин В.Ф., Кожин Н.В. Озонирование воды. – М.: Стройиздат, 1974. – 160 с.
238. А.с. 149290 СССР, МКИЗ С01 В 21/20 / А.Г. Удовенко, В.И. Созонтов, Н.И. Смалый, В.Г. Момот (СССР). – № 2269796/26; Заявлено 22.10.79; Не публикуется.
239. А.с. 170246 СССР, МКИЗ С01 В 21/20 / А.Г. Удовенко, В.И. Созонтов, Н.И. Смалый, В.Г. Момот (СССР). – № 3015856/26; Заявлено 07.04.81; Не публикуется.
240. А.с. 253830 СССР, МКИ С01 В 21/40 / В.И. Созонтов, В.И. Атрошенко, В.В. Кутовой, А.Г. Удовенко, Н.И. Смалый, В.Н. Шемраев, В.Г. Момот, Д.Н. Бугун, Е.Н. Тихомирова (СССР). – № 3139162/23-26; Заявлено 25.02.86; Не публикуется.
241. А.с. 284871 СССР, МКИ С01 В 21/40 / В.И. Созонтов, В.И. Атрошенко, В.В. Кутовой, А.Г. Удовенко, Н.И. Смалый, В.Н. Шемраев, Д.Н. Бугун, В.Г. Момот, Е.Н. Тихомирова (СССР). – № 3177836/26; Заявлено 04.08.87; Не публикуется.
242. Созонтов В.И., Гринь Г.И., Кошовец Н.В. Исследование технологического процесса и разработка принципиальной схемы получения растворов HNO_3 – N_2O_5 – N_2O_4 // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков. – 2000. – Вып. 111. - С. 101-104.
243. Розробка технології одержання розчинів азотного ангідриду в нітратній кислоті / Созонтов В.Г., Твердохліб С.П., Кошовець М.В., Азаров М.І. // Хімічна промисловість України. – Київ. – 2001. - № 4. – С. 32-35.
244. А.с. 149290 СССР, МКИ 3 С 01 В 21/20 / Удовенко А.Г., Созонтов В.И., Смалый Н.И., Момот В.Г. (СССР). - № 2269796/26; Заявл. 22.10.1979; Не публикуется.
245. А.с. 149290 СССР, МКИ 3 С 01 В 21/20 / Удовенко А.Г., Созонтов В.И., Смалый Н.И., Момот В.Г. (СССР). - № 2269796/26; Заявл. 22.10.1979; Не публикуется.
246. Антипенко Г.Л. Азотные окислители для ЖРТ. – М.: Б.И., 1962. – 296 с.
247. Morris E.D. Reaction of Dinitrogen Pentoxide with Water // J. Phys. Chem. – 1973. – Vol. 77. – № 16. – P. 1929-1932.
248. Созонтов В.И., Казаков В.В., Гринь Г.И. Технология утилизации меланжей: Монография. Северодонецк: ОАО "Северодонецкая городская типография", 2006. – 174 с.
249. Казаков В.В. Основные этапы и перспективы развития Северодонецкого химического комбината. 1051-2007.: Монография. Северодонецк: ОАО "Северодонецкая городская типография", 2007. – 224 с.

250. Исследование фазового равновесия жидкость - пар системы $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-N}_2\text{O}_4\text{-HF-H}_3\text{PO}_4$ / Казаков В.В., Созонтов В. И., Гринь Г. И., Кошовец Н.В. // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". - Харків: НТУ "ХПІ". 2002. - № 16 -С. 59-62.
251. Исследование процесса ректификации водных растворов азотной кислоты и оксидов азота, содержащих фтористый водород и ортофосфорную кислоту / Казаков В.В., Созонтов В. И., Гринь Г. И., Кошовец Н.В. // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". - Харків: НТУ "ХПІ". 2002. - № 17 -С. 22-25.
252. Казаков В.В., Ворожбіян М.І. Виробництво концентрованої нітратної кислоти // В кн. Технологія зв'язаного нітрогену. – За ред. О.Я. Лобойко. – Х.: НТУ ХПІ". - 2007. – С. 295-319.
253. Казаков В.В., Гринь Г. И., Кучер К.А., Джежулей О.В. Утилізація окислювачів ракетного палива типу АК-20К, АК-27П // Труды Академии. К.: НАОУ. – 2007. - №7 (80), інв. 42496. – С. 174-179.
254. Казаков В.В., Гринь Г. И., Кучер К.А., Джежулей О.В. Технологія утилізації меланжів на основі концентрованої нітратної кислоти // Труды Академии. К.: НАОУ. – 2008. - №1 (81), інв. 42562. – С. 216-221.
255. Казаков В.В., Лобойко О. Я. Гринь Г.І., Кармазін І.Г. Пат. 72175 України, МКИ 7 С 06 В 47/04, С 01 В 21/38 № 98073603 (UA). Заявл. 07.07.1998; Опубл. 15.02.2005; Бюл. №2. Спосіб переробки окислювача на основі нітратної кислоти.
256. Казаков В.В., Созонтов В. Г., Лобойко О. Я., Гринь Г.І., Кармазін І.Г., Мітронов О. П., Саломахіна С. О. Пат. 125 України (UA) Заявка № 98073602 вщ 07.07.1998; Рішення 19.01.2005; Не публікується.
257. Казаков В.В., Лобойко О. Я., Ворожбіян М.І., Волохов І.В. Пат. 63483 України, МКИ С 07 С 67/00 № 200607265 (UA). Заявл. 30.06.2006; Опубл. 1 5. 1 1.2006; Бюл. 12. Спосіб виробництва нітратної кислоти.
258. Казаков В.В. Роменский А. В., Созонтов В. И., Саломахина С.А. Технологія утилізації фтор-содержащих растворов азотной кислоты и оксидов азота // Программа и тезисы I научно-технической конференции "Проблемы химмотологии". – Киев. – 2006. С.
259. Казаков В.В. Роменский А. В., Созонтов В. И., Матухно В.Л. Технологія получения растворов $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_5$ // Программа и тезисы X научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Технология-2007". – Северодонецк – 2007. С. 29.
260. Казаков В.В., Созонтов В. И., Саломахина С.А. Технологія утилізації меланжей // Программа и тезисы I I Международной конференции "Каталитиз: теория и практика". – Новосибирск. – 2007. – С. 545.
261. Казаков В.В. Роменский А. В., Созонтов В. И., Саломахина С.А. Технологія утилізації растворов концентрированной азотной кислоты // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием "Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта". - Санкт-Петербург. – 2007. – С. 239.
262. Сводный сметный расчет на строительство ДБН 4-16-98. – Ч. 2. – К.: Будинництво, 1996. – 36 с.

Навчальне видання

СОЗОНТОВ Віктор Гнатович
ГРИНЬ Григорій Іванович
КОШОВЕЦЬ Микола Володимирович
КАЗАКОВ Валентин Васильович
СУВОРІН Олександр Вікторович
ЗУБЦОВ Євген Іванович
АЗАРОВ Микола Іванович

ТЕХНОЛОГІЯ ЗВ'ЯЗАНОГО НІТРОГЕНУ.
СИНТЕЗ П'ЯТИОКСИДУ ДІНІТРОГЕНУ

Навчальний посібник

Українською мовою

Підписано до друку 13.02.2019.

Формат 60x84 ¹/₁₆. Папір типогр. Гарнітура Times.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 15,3. Обл.-вид. арк. 16,9.
Тираж 500 екз. Вид. № 3204. Заказ № 2. Ціна договірна.

Видавництво Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля

Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.2003 р.
Адреса університета: просп. Центральний 59-а
м. Северодонецьк, 93400, Україна
e-mail: vidavnictvoSNU.ua@gmail.com.

Надруковано:

Відділ технічного обслуговування СНУ ім. В. Даля
Адреса: просп. Центральний 59-а
м. Северодонецьк, 93400