

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 І ВІДНОВЛЕННЯ  
ОКСИДУ ДИНІТРОГЕНУ**

*Монографія*

Сєвєродонецьк, 2019

УДК 661.56  
Т 38

Рекомендовано Вченою радою Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (протокол № 9 від 21 травня 2019 р.).

**Рецензенти:**

*Ворожбіян М. І.*, доктор технічних наук, професор, професор Харківського національного університету міського господарства імені О.М.Бекетова.

*Панасенко В. А.*, доктор технічних наук, професор, начальник науково-технічного відділу, вчений секретар ДУ «НІОХІМ».

**Авторський колектив:**

В. Г. Созонтов, Г. І. Гринь, О. М. Близнюк, М. В. Кошовець, В. В. Казаков, А. С. Савенков, І. В. Кравченко, О. В. Суворін, Є. І. Зубцов, М. А. Ожередова, М. І. Азаров, Н. Ю. Масалітіна, В. М. Москалик

**Т38**    **Технологія зв'язаного нітрогену. Синтез і відновлення оксиду динітрогену** : монографія / Авт. кол. ; під ред. В. Г. Созонтова. – Сєверодонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2019. – 252 с., 55 рис., 101 табл., 269 бібліогр. назв.

ISBN 978-617-11-0146-3

У монографії викладені фізико-хімічні властивості оксиду динітрогену, узагальнено теоретичні та експериментальні дослідження, спрямовані на розробку і створення технологічних процесів отримання і відновлення  $N_2O$  в хімічних виробництвах, наведено способи його отримання і ліквідації.

Книга може бути корисна для наукових співробітників, працівників підприємств і установ, студентів та аспірантів вищих навчальних закладів, що займаються проблемами технологій неорганічних речовин та екології.

УДК 661.56

© В. Г. Созонтов, Г. І. Гринь, О. М. Близнюк,  
М. В. Кошовець, В. В. Казаков, А. С. Савенков,  
І. В. Кравченко, О. В. Суворін, Є. І. Зубцов,  
М. А. Ожередова, М. І. Азаров, Н. Ю. Масалітіна,  
В. М. Москалик, 2019

© Східноукраїнський національний університет  
імені Володимира Даля, 2019

ISBN 978-617-11-0146-3

---

---

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	5
ВСТУП .....	8
Розділ 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОНЕНТІВ, ПІД ЧАС ОТРИМАННЯ ТА ПЕРЕРОБКИ ЯКИХ УТВОРЮЄТЬСЯ $N_2O$ .....	12
1.1. Фізико-хімічні властивості безводної нітратної кислоти.....	12
1.2. Фізико-хімічні властивості водних розчинів нітратної кислоти.....	18
1.3. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV).....	28
1.4. Фізико-хімічні властивості розчинів концентрованої нітратної кислоти та оксиду нітрогену (IV) .....	54
1.5. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (II) .....	67
1.6. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (III) та системи $NO-NO_2-N_2O_3-N_2O_4$ .....	76
1.7. Взаємодія рідких оксидів нітрогену з водними розчинами нітратної кислоти та фізико-хімічні властивості утворюваних сумішей, що розшаровуються.....	85
1.8. Рівновага в системі оксиду нітрогену-нітратна кислота-вода .....	90
1.9. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (I) .....	95
1.10. Фізико-хімічні властивості нітритної кислоти та нітриту натрію....	118
1.11. Фізико-хімічні властивості аміачної селітри.....	121
1.12. Способи отримання оксиду динітрогену та його відновлення в газах.....	140
Розділ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ $N_2O$ ТА ЙОГО ВІДНОВЛЕННЯ ДО $N_2$ .....	143
Розділ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ І ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ДИНІТРОГЕНУ .....	148
3.1. Розробка складу та технології приготування оксидних каталізаторів окиснення аміаку .....	148
3.2. Дослідження кінетики та математичний опис процесу окиснення аміаку на оксидних каталізаторах.....	156
3.3. Розробка оксидного каталізатора окиснення аміаку та дослідження технологічних параметрів отримання оксиду динітрогену .....	160
3.4. Дослідження процесу окиснення аміаку щодо зниження концентрації оксиду динітрогену в газах .....	163
Розділ 4. ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ДИНІТРОГЕНУ В ПРОМИСЛОВИХ АГРЕГАТАХ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ .....	176
4.1. Джерела утворення оксиду динітрогену у виробництві нітратної кислоти.....	176

4.2. Вплив складу каталізаторів та технологічних параметрів на окиснення аміаку до $N_2O$ .....	177
4.3. Визначення виходу оксиду динітрогену при окисненні аміаку .....	180
4.3.1. Методика експерименту і аналізу .....	180
4.3.2. Вплив технологічних параметрів на вихід оксиду динітрогену .....	183
4.4. Механізм утворення $N_2O$ при каталітичному окисненні аміаку .....	187
4.4.1. Вплив складу каталізатора на вихід $N_2O$ .....	187
4.4.2. Оптимізація технологічних параметрів та вихід $N_2O$ . Вплив швидкості газового потоку на утворення $N_2O$ в процесі контактного окиснення аміаку .....	190
4.4.3. Домішки аміачно-повітряної суміші та утворення $N_2O$ .....	192
4.4.4. Фільтруючі матеріали та їх вплив на вихід $N_2O$ .....	194
4.5. Аналіз впливу технологічних параметрів на утворення оксиду динітрогену в промислових умовах .....	195
4.5.1. Аналіз роботи технологічної схеми .....	196
Розділ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОТРИМАННЯ ТА ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ДИНІТРОГЕНУ .....	208
5.1. Розробка технологічної схеми отримання оксиду динітрогену методом селективного окиснення аміаку в реакторі з турбулентним псевдозрідженим шаром каталізатора.....	208
5.2. Розробка технологічної схеми отримання оксиду динітрогену термічним розкладанням аміачної селітри в диспергованому потоці .....	215
5.3. Розробка технологічної схеми відновлення оксиду динітрогену в складі діючого агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти .....	220
ЛІТЕРАТУРА.....	226
ДОДАТКИ.....	242
Додаток А. Теплофізичні властивості.....	242
Додаток Б . Коефіцієнти перерахунку .....	250

---

---

## ПЕРЕДМОВА

Розвиток виробництва оксиду динітрогену, який широко застосовується в медицині та органічному синтезі, визначає необхідність приділяти серйозну увагу всім аспектам технології, зберігання й транспортування цього продукту. Поряд зі зростанням ефективності виробництва оксиду динітрогену стоять найважливіші завдання підвищення якості продукції. При створенні нових, модернізації та експлуатації існуючих виробництв оксиду динітрогену вживаються активні заходи для захисту навколишнього середовища від забруднень. Все це можливо за умови проведення інтенсивних теоретичних й експериментальних досліджень та інженерних розробок, спрямованих на удосконалення технології та апаратури у виробництві оксиду динітрогену.

Розроблений відповідно до Кіотського протоколу потенціал глобального потепління, який для діоксиду вуглецю прийнятий за одиницю, дозволяє проводити рівноцінне порівняння різних парникових газів з точки зору їх впливу на глобальне потепління і тривалості присутності в атмосфері. Потенціал глобального потепління для оксиду динітрогену дорівнює 310, тобто по впливу на навколишнє середовище 1 т  $N_2O$  еквівалентна 310 т  $CO_2$ . Внесок оксиду динітрогену в сумарний парниковий ефект оцінюється на рівні 6% і його вплив досить великий.

Основними природними джерелами надходження  $N_2O$  в атмосферу є процеси нітрифікації і денітрифікації в ґрунтах і водах Світового океану. Головними джерелами антропогенного походження визнані теплові електростанції, автомобільний транспорт, сільське господарство і деякі хімічні виробництва, в тому числі й азотнокислотні агрегати.

Проблема викидів оксиду динітрогену в виробництвах нітратної кислоти до теперішнього часу практично не вивчалася. Це було обумовлено тим, що граничнодопустима концентрація  $N_2O$  становить  $300 \text{ мг/м}^3$ , тобто оксид динітрогену є майже нешкідливим газом. У зв'язку з виявленням парникового ефекту оксиду динітрогену та його деструктивного впливу на озоновий шар атмосфери ситуація змінилася, що зажадало дослідити умови утворення і можливості зниження концентрації  $N_2O$  в реакторі окиснення аміаку і розподілення оксиду динітрогену по технологічній лінії від контактного апарату до викиду відкидних газів.

Відомості загального характеру, історія питання, а також різні довідникові дані зібрані і опубліковані в різних літературних джерелах. У цій

книзі «Технологія зв'язаного нітрогену. Синтез і відновлення оксиду динітрогену» автори ставили перед собою завдання викласти результати оригінальних досліджень і розробок, виконаних різними колективами вчених і проєктувальників в останній період та пройшли промислову перевірку.

У *розділі 1* наведено фізико-хімічні властивості оксиду динітрогену і компонентів, при виробництві та переробці яких утворюється  $N_2O$ . На підставі вивчених матеріалів визначені можливості і шляхи вирішення завдання отримання оксиду динітрогену як корисного продукту, який застосовується в різних галузях народного господарства, а також відновлення або розкладання  $N_2O$  як небажаної домішки, що утворюється в низці хімічних виробництв.

*Розділ 2* присвячений теоретичним основам отримання оксиду динітрогену і його відновлення до молекулярного азоту. Термодинамічними розрахунками підтверджена можливість отримання оксиду динітрогену різними способами. Показано, що термічне розкладання нітрату амонію призводить до утворення не тільки оксиду динітрогену, але і побічних продуктів. Теоретично визначені умови процесів, при яких може бути досягнуто практично повне відновлення оксиду динітрогену до молекулярного азоту.

У *розділі 3* розглянуті фізико-хімічні основи технологічних процесів накопичення та відновлення оксиду динітрогену на селективних оксидних каталізаторах. Показано, що високоякісний продукт ( $N_2O$ ) доцільно отримувати методом низькотемпературного окиснення аміаку на селективному каталізаторі типу Mn-Ni-Bi-Li-O. Експериментально встановлені умови максимального виходу NO при мінімальному вмісті  $N_2O$  в нітрозному газі в процесі окиснення аміаку на розроблених термостійких селективних оксидних каталізаторах складу Zr-Co-Cr-Li-O та Zr-Fe-Mn-Bi-O, а також відновлення оксиду динітрогену аміаком на низькотемпературному селективному каталізаторі типу Fe-Cr-Co-Mg-O. Запропоновано математичні моделі для розрахунку технологічних параметрів процесу окиснення аміаку киснем повітря і технологічна схема отримання оксиду динітрогену низькотемпературним окисненням  $NH_3$  технічним киснем.

*Розділ 4* присвячений промисловим випробуванням процесу відновлення оксиду динітрогену в технологічній лінії виробництва неконцентрованої нітратної кислоти. Показано, що для підтримки високого виходу NO при веденні процесу окиснення аміаку під тиском і забезпечення мінімальної концентрації  $N_2O$  в нітрозному газі необхідне створення оптимальних технологічних та гідродинамічних параметрів. Встановлена доцільність застосування платиноїдних сіток з підвищеним вмістом паладію та зниженням вмістом родію. Запропоновано використовувати двошарову каталітичну систему, що складається з платиноїдних сіток та оксидного каталізатора.

*У розділі 5* наведені описи технологічних схем отримання та відновлення оксиду динітрогену і показані переваги процесів виробництва  $N_2O$  методами селективного низькотемпературного окиснення аміаку в реакторі з турбулентним псевдозрідженим шаром оксидного каталізатора і термічного розкладання аміачної селітри в диспергованому потоці. Розглянуто стадії відновлення оксиду динітрогену в технологічній лінії діючого агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти.

Автори сподіваються, що наведені відомості та рекомендації допоможуть швидше освоювати і вдосконалювати виробництва оксиду динітрогену, що створюються або реконструюються, підвищувати якість продукції, а також знижувати вміст  $N_2O$  у відкидних газах хімічних виробництв. Вважаємо своїм приємним обов'язком висловити глибоку вдячність всім тим, хто сприяв оформленню рукопису, брав участь в підготовці і обговоренні окремих розділів книги. Автори будуть вдячні фахівцям в даній області та читачам за всі зауваження і пропозиції, спрямовані на поліпшення змісту книги.

---

---

## ВСТУП

Оксид динітрогену ( $N_2O$ , оксид нітрогену (I), нітрогену геміоксид, оксонітрид нітрогену (I), закис нітрогену) був вперше синтезований в 1772 році англійським хіміком і священнослужителем Джозефом Прістлі. Після проведених Хамфрі Деві в 1799 році досліджень дії на людину оксиду динітрогену, йому дають назву «звеселяючий газ» і з середини XIX ст.  $N_2O$  набуває популярності й поширення в якості м'якого анестетика. В даний час в медицині він використовується переважно в суміші з іншими, більш потужними інгаляційними анестетиками. Завдяки нетоксичності та добрій розчинності в ліпофільних середовищах оксид динітрогену знайшов застосування в харчовій промисловості в якості піноутворюючого газу. Оксид динітрогену одна з трьох, виявлених в міжзоряному просторі, сполук, що містить зв'язки N-O.

Протягом останніх декількох десятиліть вплив оксиду динітрогену на навколишнє середовище став предметом пильного інтересу з боку вчених-екологів. Насамперед це пов'язано з тим, що стала прояснюватися роль  $N_2O$  в атмосферних процесах, яка призводить до руйнування озонowego шару і створення парникового ефекту. Як показали дослідження, середня тривалість перебування оксиду динітрогену в нижніх шарах атмосфери складає близько 120 років, оскільки там немає умов для його хімічних перетворень. З тропосфери оксид динітрогену поступово дифундує в стратосферу, де руйнується внаслідок фотолітичної дисоціації, а також при взаємодії з реакційноздатними частинками атомарного кисню й гідроксил-радикала, що утворюються при фотолізі. В ході однієї з реакцій утворюється монооксид нітрогену (NO), який може реагувати з озоном, утворюючи кисень та діоксид нітрогену ( $NO_2$ ). Під дією сонячної енергії  $NO_2$  диспропорціонує на NO та O, і аналогічний цикл багаторазово повторюється.

Оксид динітрогену є третім за поширеністю мінорним компонентом атмосфери після діоксиду вуглецю і метану. Ці гази разом з озоном та фреонами відіграють важливу роль в процесах, що забезпечують тепловий баланс на Землі. Їх молекули адсорбують тепло, яке віддається Землею у вигляді інфрачервоного випромінювання, що призводить до помітного підвищення температури в тропосфері й парниковому ефекту. І хоча внесок оксиду динітрогену в сумарний парниковий ефект становить близько 6%, він в 310 разів потужніший «парниковоутворюючий» газ, ніж діоксид вуглецю.



Вміст оксиду динітрогену в атмосфері протягом останньої тисячі років залишався відносно стабільним. З середини XVIII століття розвиток індустріального виробництва супроводжується стійким зростанням концентрації  $N_2O$  в атмосфері, що складає 0,2-0,3% у рік.

Станом на 2010 р. підраховано, що майже 29,5 млн. т  $N_2O$  (а це 18,8 млн. т зв'язаного нітрогену) щорічно потрапляє в атмосферу, з яких 36% антропогенного походження. Основними природними джерелами надходження  $N_2O$  в атмосферу є процеси нітрифікації та денітрифікації в ґрунтах тропічних й помірних регіонів, а також у водах Світового океану. В якості головних джерел антропогенного походження були визнані теплові електростанції, автомобільний транспорт (18%), деякі хімічні виробництва (12%) та сільське господарство (70%).

В даний час робляться зусилля, спрямовані на скорочення обсягів емісії оксиду динітрогену в атмосферу. Так найбільші світові виробники адипінової кислоти уклали угоду, за якою зобов'язалися обладнати свої підприємства спеціальними технологічними циклами та скоротити об'єми викидів  $N_2O$  в атмосферу більш ніж на 90%. Для розкладання оксиду динітрогену розробляють нові каталізатори та каталітичні системи. Однак головним джерелом надходження  $N_2O$  в атмосферу залишається сільське господарство, де добитися скорочення емісії можна за рахунок помірному споживання нітрогеновмісних добрив, а також за рахунок скорочення посівів рису, де на затоплених ділянках протікають анаеробні процеси утворення оксиду динітрогену. Реалізація цих заходів утруднена, оскільки постійне зростання чисельності населення Землі змушує вирішувати продовольчі проблеми, а сучасні вископродуктивні сільськогосподарські культури вимагають внесення нітратних добрив.

Очищення газових викидів від оксиду динітрогену є одним з важливих кроків, спрямованих на скорочення його надходження в атмосферу. Одним з оптимальних варіантів прийнято вважати каталітичне розкладання  $N_2O$ .

Протягом тривалого часу дослідження в цій області велися з позицій фундаментальної науки. Розроблені системи часто не відповідали жорстким вимогам, які висуваються до промислових каталізаторів очищення газів. Великі світові виробники адипінової кислоти розробили власні технології утилізації (розкладання) оксиду динітрогену. Існуючі каталітичні композиції далеко не ідеальні, а різноманіття індустріальних джерел емісії  $N_2O$  і умови їх експлуатації, що варіюються в широких межах, змушують дослідників шукати нові, досконаліші каталізатори. Крім того, з'ясувалося, що установки, які застосовуються для знешкодження  $NO$  і  $NO_2$  в газах, можуть самі бути джерелом утворення  $N_2O$ . Денітрифікація газових викидів в подібних промислових установках здійснюється за рахунок селективного відновлення оксидів нітрогену ( $NO_x$ ) аміаком або вуглеводнями в

присутності каталізаторів. Умови та параметри такої взаємодії оксиду динітрогену з відновником також стали предметом інтенсивних досліджень. Оскільки температури, при яких досягається максимальний ступінь відновлення  $\text{NO}$  та  $\text{N}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ , різні, можливість одночасного видалення цих газів є одним з важливих критеріїв при оцінці ефективності каталізаторів очищення газових викидів від оксидів нітрогену.

Слід зазначити, що поки каталітичні методи очищення газових викидів від оксидів нітрогену, в тому числі й  $\text{N}_2\text{O}$ , більш переважні як з економічної точки зору, так і з позицій ефективності зниження вмісту  $\text{NO}_x$  до рівня граничнодопустимих концентрацій. Використання адсорбційних методів може бути ще одним способом вирішення проблеми утилізації оксиду динітрогену. За допомогою деяких цеолітів можна селективно витягувати оксид динітрогену з газових потоків, що містять 0,1-0,2%  $\text{N}_2\text{O}$ , а суміш, збагачену до 5%  $\text{N}_2\text{O}$ , потім після десорбції використовувати в якості реагенту (або вихідної сировини) в різних технологічних процесах, або направляти на очисні установки для подальшого його розкладання.

За останні півстоліття в області окисного каталізу домоглися значних успіхів, проте досягнення в здійсненні реакцій окисного гідроксилювання парафінів та ароматичних сполук залишаються поки скромними. Якщо в якості окисника використовувати повітря або молекулярний кисень, то реакції проходять з малою селективністю. Існує кілька основних підходів до вирішення цієї проблеми: застосування реакторів мембранного типу, окреме проведення реакцій відновлення і реокиснення поверхні каталізатора, використання альтернативних окисників. В останньому випадку головні надії пов'язують із застосуванням пероксиду водню на титаносилікатних каталізаторах та оксиду динітрогену на цеолітних каталізаторах.

Використання  $\text{N}_2\text{O}$  в якості окисника в гетерогенному каталізі можливе в реакціях селективного окиснення аліфатичних (ароматичних) вуглеводнів та окиснювальної конденсації нижчих алканів. Однак остання реакція видається менш корисною, ніж інші окисні перетворення вуглеводнів. Важливими процесами є пряме окиснення бензолу в фенол та метану в метанол. Дотепер для отримання фенолу використовують окиснення кумолу, а для отримання метанолу - конверсію метану через синтез-газ. Для прямого окиснення бензолу та метану було випробувано величезну кількість каталітичних систем, в тому числі і з використанням  $\text{N}_2\text{O}$  в якості окисника, але, на жаль, селективне перетворення метану в метанол здійснити поки не вдалося.

Найбільший прогрес досягнутий щодо реакції окиснення бензолу в фенол. Розроблено і створено новий процес синтезу фенолу, який базується на застосуванні  $\text{Fe}$ -вмісних цеолітів ZSM-5, що мають як високу селективність по фенолу (97-98%), так і ступінь перетворення по оксиду динітрогену (85%). На основі результатів досліджень, проведених на пілотній

установці, побудований завод (США) потужністю 140 тис. тон фенолу на рік.

Висока каталітична активність цеолітів в реакції окиснення бензолу обумовлена взаємодією  $N_2O$  з поверхнею цеоліту Fe-ZSM-5, що призводить до утворення особливої форми поверхневого кисену, умовно названої  $\alpha$ -кисеном. За своїми властивостями  $\alpha$ -кисен істотно відрізняється від відомих поверхневих форм кисену і не може бути утворений при адсорбції молекулярного  $O_2$ . Припускають, що існує деяка подібність між  $\alpha$ -кисеном і активним кисеном монооксигеназ, для яких гідроксилування C-H-зв'язків є типовою реакцією.

Відомо, що метан при кімнатній температурі практично кількісно реагує з  $\alpha$ -формою кисену, яка утворюється при розкладанні  $N_2O$  на цеолітах Fe-ZSM-5, однак утворений метанол міцно зв'язується з поверхнею цеоліту і не десорбується в газову фазу. Підвищення температури до 250-300°C призводить до інтенсивного виділення CO в результаті вторинних перетворень продукту.

Пошук можливих каталізаторів селективного окиснення вуглеводнів не обмежується цеолітами. Вдалося здійснити окиснювальне карбонілювання метану на каталізаторі Rh/FePO<sub>4</sub> при температурі 300-400°C в присутності CO та  $N_2O$  з утворенням MeOH, MeCO<sub>2</sub>H, MeCO<sub>2</sub>Me. Парціальне окиснення метану оксидом динітрогену в умовах плазмового розряду призводить до утворення HCHO та MeOH з сумарним виходом 10%, що дорівнює результатам, отриманим при використанні кращих каталітичних систем. В цілому, проблема прямого окиснення метану в метанол ще далека від остаточного розв'язання.

Аналіз літератури показав, що переважна більшість робіт, що так чи інакше стосуються оксиду динітрогену, виконано в рамках або екологічної хімії, або гетерогенного каталізу. Слід зазначити, що ці напрямки досить тісно пов'язані.

Таким чином з одного боку існує необхідність скорочення обсягів емісії оксиду динітрогену на ~70-80%, для того щоб зупинити зростання його вмісту в атмосфері. Оснащення автотранспорту, теплоелектростанцій, промислових виробництв новими селективними каталізаторами розкладання  $N_2O$  має в певній мірі сприяти цьому. З іншого боку, є підстави припускати, що в майбутньому оксид динітрогену може стати одним з окисних реагентів в промисловості. В даний час розробляють технології отримання оксиду динітрогену прямим каталітичним окисненням аміаку. У найближчому майбутньому основні зусилля дослідників, що працюють в цій області, будуть спрямовані на вирішення проблем каталітичної активації (деструкції)  $N_2O$  та екологічного моніторингу оксиду динітрогену в атмосфері.

---

---

## Розділ 1.

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОНЕНТІВ, ПІД ЧАС ОТРИМАННЯ ТА ПЕРЕРОБКИ ЯКИХ УТВОРЮЄТЬСЯ N<sub>2</sub>O

#### 1.1. Фізико-хімічні властивості безводної нітратної кислоти

Чиста безводна нітратна кислота – безбарвна, легко рухлива рідина з їдким запахом, малостійка, розкладається при звичайних температурах, димить. Вона є сильною одноосновною кислотою, яка існує в трьох агрегатних станах.

Молекула HNO<sub>3</sub> має будову, представлену на рис. 1.1:

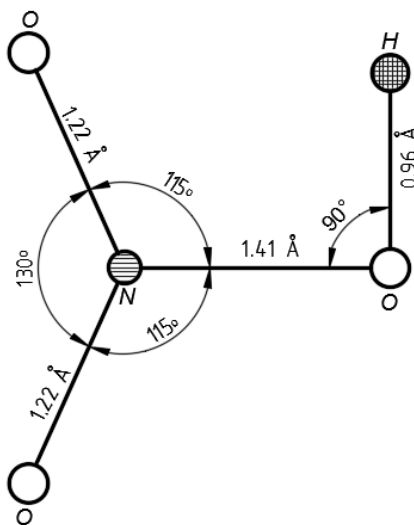


Рис. 1.1. Будова молекули HNO<sub>3</sub>

Відносна молекулярна маса HNO<sub>3</sub> при 0°C і 101,3 кПа складає 63,016 кг/кмоль, а мольний об'єм пари – 24,58 м<sup>3</sup>/кмоль.

В газовій фазі молекула  $\text{HNO}_3$  є плоскою. Температура кристалізації  $\text{HNO}_3$  дорівнює  $-41,58^\circ\text{C}$ . При цій температурі кристали мають білосніжний вигляд. Елементарна комірка кристалічної решітки нітратної кислоти містить 16 молекул  $\text{HNO}_3$ . Щільність кристалічної  $\text{HNO}_3$   $1895 \text{ кг/м}^3$ .

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

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

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

Густина рідкої  $\text{HNO}_3$  збільшується з підвищенням тиску. При  $20^\circ\text{C}$  і тиску  $0,1$ ;  $10,2$  та  $34,0$  МПа вона становить відповідно  $1512,6$ ;  $1526,4$  та  $1547,0 \text{ кг/м}^3$ .

В'язкість рідкої  $\text{HNO}_3$  при нормальних умовах становить  $1,105 \text{ кПа}\cdot\text{с}$ , а по-поверхневий натяг –  $4,356 \text{ Н/м}$ . В'язкість і поверхневий натяг безводної нітратної кислоти з підвищенням температури знижуються.

Температура кипіння чистої безводної нітратної кислоти під атмосферним тиском становить  $82,6^\circ\text{C}$ .

З табл. 1.1 видно, що температура кипіння  $99,7\%$ -ої нітратної кислоти суттєво підвищується з ростом тиску. І якщо при тиску, рівному  $6,266 \text{ кПа}$ , вона становить  $22,0^\circ\text{C}$ , то при  $101,325 \text{ кПа}$  досягає  $86,9^\circ\text{C}$ .

Таблиця 1.1

Залежність температури кипіння  $99,7\%$ -ої  $\text{HNO}_3$  від тиску

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

Питома ізобарна теплоємність пари  $\text{HNO}_3$  при нормальних умовах становить  $53,38 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{град)}$ , а рідкої  $\text{HNO}_3$  –  $110,87 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{град)}$  [2].

Мольну теплоємність пари  $\text{HNO}_3$  в інтервалі температур  $230\text{--}300^\circ\text{C}$  можна визначити за рівнянням:

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

а теплоємність рідкої  $\text{HNO}_3$  за рівнянням:

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

де  $C_p$  – мольна теплоємність  $\text{HNO}_3$ , Дж/(моль·град);  
 $T$  – температура, К.

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

Густина, в'язкість, тиск пари та поверхневий натяг рідкої безводної нітратної кислоти при різній температурі можуть бути знайдені з робіт [3-9] (рис. 1.2).

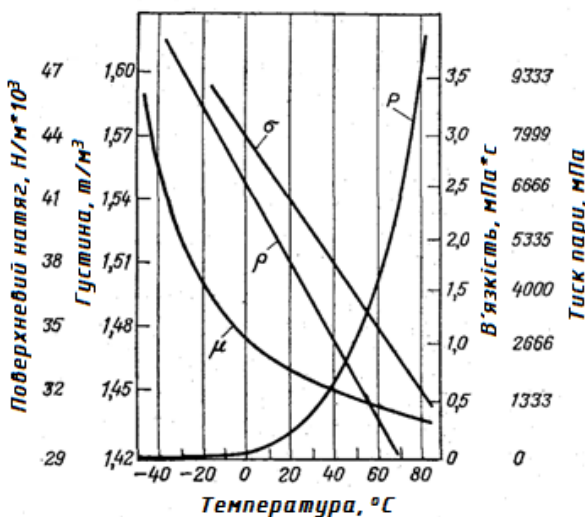


Рис. 1.2. Залежність густини, в'язкості, тиску пари та поверхневого натягу безводної нітратної кислоти від температури

Теплота плавлення безводної нітратної кислоти при 20°C і атмосферному тиску становить 10,48 кДж/моль, теплота випаровування – 39,47 кДж/моль, а теплота розведення – 31,60 кДж/моль.

Стандартні термодинамічні константи для агрегатних станів безводної нітратної кислоти представлені в табл. 1.2 [10].

Коефіцієнт теплопровідності безводної нітратної кислоти при 17°C дорівнює 0,244 Вт/(м·град). У табл. 1.3 представлена залежність коефіцієнта теплопровідності 95-99%-ої  $\text{HNO}_3$  від температури. Як випливає з наведених даних, підвищення температури збільшує теплопровідність, яка в інтервалі  $-34,4 \div 149^\circ\text{C}$  змінюється від 0,826 до 1,128 Вт/(м·град).

Таблиця 1.2

**Значення стандартних термодинамічних констант безводної HNO<sub>3</sub>**

Агрегатний стан	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , 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 нітратної кислоти**

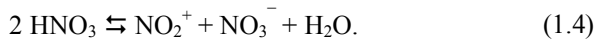
Температура, °C	-34,4	-17,8	10,0	37,8	65,6	93,3	121,0	149,0
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·град)	0,826	0,861	0,895	0,930	0,988	1,035	1,081	1,128

Таблиця 1.4

**Залежність питомої електропровідності безводної нітратної кислоти  
від температури**

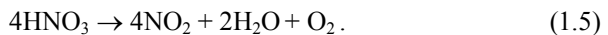
Температура, °C	0	10	15	25	30
Електропровідність, $C_{м/м}$	3,558	3,653	3,678	3,735	3,690

З табл. 1.4 видно, що питома електропровідність безводної нітратної кислоти незначно залежить від зміни температури. Зміна питомої електропровідності безводної HNO<sub>3</sub> в залежності від температури пояснюється її самоіонізацією, що протікає за реакцією з утворенням іонів нітронію та нітрату:



Ступінь самоіонізації при 0°C досягає приблизно 5%.

Розкладання нітратної кислоти відбувається з виділенням води, оксидів нітрогену та кисню:



Термічний розклад безводної нітратної кислоти за реакцією (1.5) в рідкій фазі протікає тим глибше, чим вище температура. Енергія активації розкладання HNO<sub>3</sub> дорівнює 134-155 кДж/моль [11, 12]. Рівноважний сту-

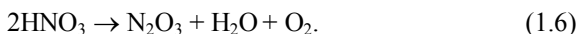
пінь рідиннофазного розкладання нітратної кислоти в замкнутому просторі приведений в табл. 1.5 [4,5].

Таблиця 1.5

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

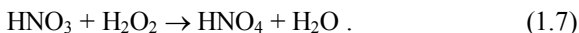
Температура, °С	86	100	130	160	190	220	250	256
Ступінь розкладання, %	9,53	11,77	18,19	28,96	49,34	72,07	93,03	100,0

При нагріванні безводна нітратна кислота розкладається більш інтенсивно за реакцією:



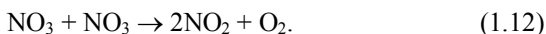
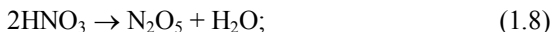
При температурі близько 256°C (табл. 1.5) вона розкладається повністю. Нітратну кислоту концентрацією вище 99,55%  $\text{HNO}_3$  при 160°C неможливо отримати шляхом простої дистиляції. Присутність в нітратній кислоті невеликої кількості води надає їй підвищену стійкість.

Існує також наднітратна кислота  $\text{HNO}_4$ , яку отримують при обробці 100%-ої нітратної кислоти пероксидом водню при низькій температурі:



Наднітратна кислота розкладається з вибухом.

Швидкість розкладання нітратної кислоти різко збільшується при підвищенні температури і концентрації  $\text{HNO}_3$ . За даними деяких авторів механізм розкладання нітратної кислоти в газовій фазі можна представити в наступному вигляді:



З наведених реакцій (1.9-1.11) виходить, що  $\text{NO}_3$  є проміжною сполукою.



Безводна нітратна кислота може бути отримана розкладанням нітратів сульфатною кислотою, ректифікацією концентрованої нітратної кислоти і дробною кристалізацією. Для отримання безводної нітратної кислоти з нітратів застосовують чисті безводні  $\text{NaNO}_3$  і  $\text{KNO}_3$  та 100%-ву  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Реакції ведуть при температурі близько  $0^\circ\text{C}$  і нижче без доступу повітря в апаратурі, захищеній від дії світла.

Ректифікація концентрованої  $\text{HNO}_3$  проводиться під вакуумом за умови охолодження дистилату нижче точки замерзання. Кислота має вигляд білих кристалів, що плавляться з утворенням безбарвної рідини, концентрація якої становить 99,95-100%. Ректифікація концентрованої нітратної кислоти ведеться при 2-3 об'ємах 100%-ої сульфатної кислоти і температурі  $0^\circ\text{C}$ .

При дробній кристалізації 98,5%-ої нітратної кислоти отримують 99,67-99,79%-у  $\text{HNO}_3$ .

В процесі зберігання безводної  $\text{HNO}_3$  в закритій посудині через деякий час в ній підвищується тиск, що є наслідком часткового розкладання кислоти. Вводячи в кислоту деяку кількість води та  $\text{NO}_2$ , можна зменшити ступінь розкладання  $\text{HNO}_3$  і звести до мінімуму виділення кисню.

За Д. Мезоном [3] нітратна кислота, що димить, найбільш стійка при вмісті  $\text{NO}_2$  12-14% та води 2,0-3,5%.

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

Нітратна кислота має сильні окиснювальні властивості за рахунок віддачі кисню.

За винятком платини, паладію, іридію та золота всі метали, які часто застосовуються в практиці, перетворюються при взаємодії з концентрованою нітратною кислотою у відповідні оксиди або нітрати. Деякі метали (залізо, алюміній та хром) через деякий час взаємодії з концентрованою  $\text{HNO}_3$  припиняють розчинятися, що пояснюється утворенням на їх поверхні шару оксиду, який не піддається дії кислоти.

Концентрована нітратна кислота також енергійно діє на неметали.

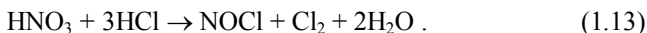
Багато органічних речовин при впливі концентрованої  $\text{HNO}_3$  руйнуються, завуглецьовуються і навіть спалахують (папір, солома, деякі масла, бавовняні пачоси тощо).

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

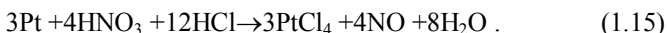
При дії концентрованої  $\text{HNO}_3$  на органічні сполуки, що мають гідроксильну групу, утворюються нітратнокислі етери.

При змішуванні 1 ч. концентрованої нітратної кислоти з 3,6 ч. концентрованої хлоридної кислоти утворюється розчин («царська горілка»),

який є найсильнішим окисником внаслідок утворення нітрозилхлориду та хлору за реакцією:

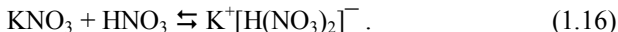


Під дією «царської горілки» благородні метали - золото та платина розчиняються з утворенням відповідних хлоридних сполук:



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

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



Реакції окиснення за участі нітратної кислоти відносяться до аутокаталітичних процесів. Роль каталізатора грає діоксид нітрогену.

## 1.2. Фізико-хімічні властивості водних розчинів нітратної кислоти

Діаграма кристалізації бінарної системи  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ , представлена на рис. 1.3, вказує на існування тригідрату  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (53,8%  $\text{HNO}_3$ ) з температурою кристалізації  $-18^\circ\text{C}$  та моногідрату  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (77,8%  $\text{HNO}_3$ ) з температурою кристалізації  $-38^\circ\text{C}$  [5].

Досить переконливо обґрунтовано існування напівгідрату  $\text{HNO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (87,5%  $\text{HNO}_3$ ) та чверть гідрату  $\text{HNO}_3 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$  (92,5%  $\text{HNO}_3$ ).

На кривій кристалізації бінарної системи  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  є три евтектичні точки: при  $-66,3^\circ\text{C}$  (89,95%  $\text{HNO}_3$ ), при  $-42^\circ\text{C}$  (70,5%  $\text{HNO}_3$ ) та при  $-43^\circ\text{C}$  (32,7%  $\text{HNO}_3$ ).

Температура кипіння водних розчинів нітратної кислоти (рис. 1.4) при збільшенні концентрації  $\text{HNO}_3$  підвищується, досягаючи максимального значення, рівного  $121,9^\circ\text{C}$  при 68,4%  $\text{HNO}_3$  ( $P=0,1$  МПа), потім знову знижується.

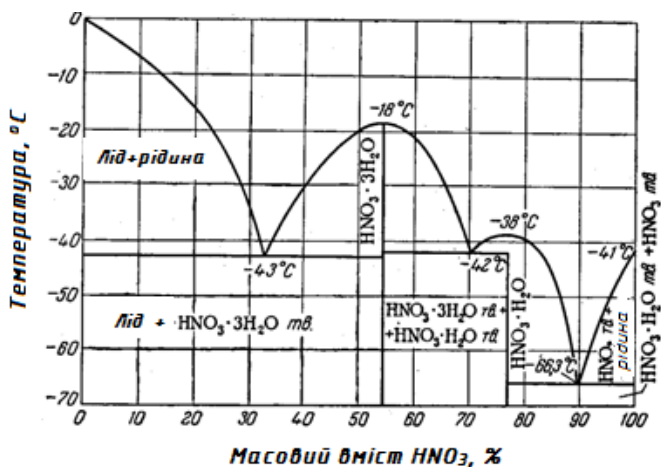


Рис. 1.3. Діаграма кристалізації бінарної системи  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

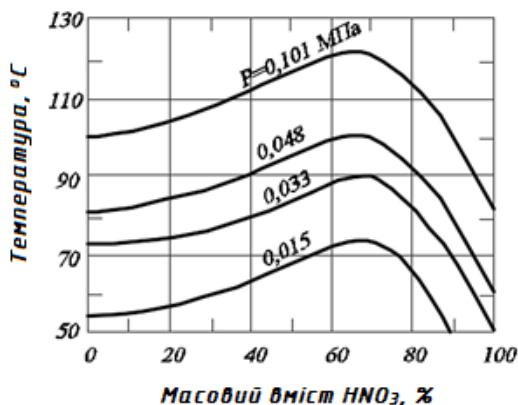


Рис. 1.4. Залежність температури кипіння водних розчинів нітратної кислоти від вмісту  $\text{HNO}_3$  при різних тисках

Розчин, що містить 68,4%  $\text{HNO}_3$ , є азеотропним, оскільки парова фаза має такий самий склад, як і рідка фаза.

Тиск пари над водними розчинами нітратної кислоти з підвищенням концентрації  $\text{HNO}_3$  зменшується, досягаючи мінімуму при вмісті 68,4%  $\text{HNO}_3$ , а потім знову підвищується (рис. 1.5).

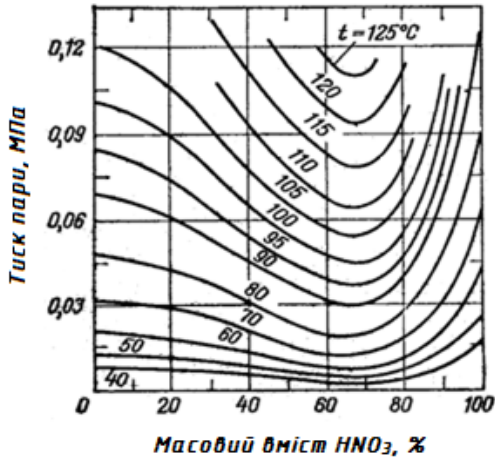


Рис. 1.5. Залежність загального тиску пари над водними розчинами нітратної кислоти при різних температурах

Залежності парціальних тисків пари  $\text{HNO}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}$  від температури і складу рідкої фази представлені на рис. 1.6.

У табл. 1.6, на рис. 1.7 та 1.8 представлені залежності температур кипіння і масового складу парової фази від масового вмісту рідкої фази бінарної системи  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  [8].

Таблиця 1.6

**Вплив складу рідкої фази бінарної системи  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  на температуру кипіння і склад парової фази при атмосферному тиску**

Температура кипіння, °C	Масовий вміст $\text{HNO}_3$ , %		Температура кипіння, °C	Масовий вміст $\text{HNO}_3$ , %	
	В рідині	В парі		В рідині	В парі
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

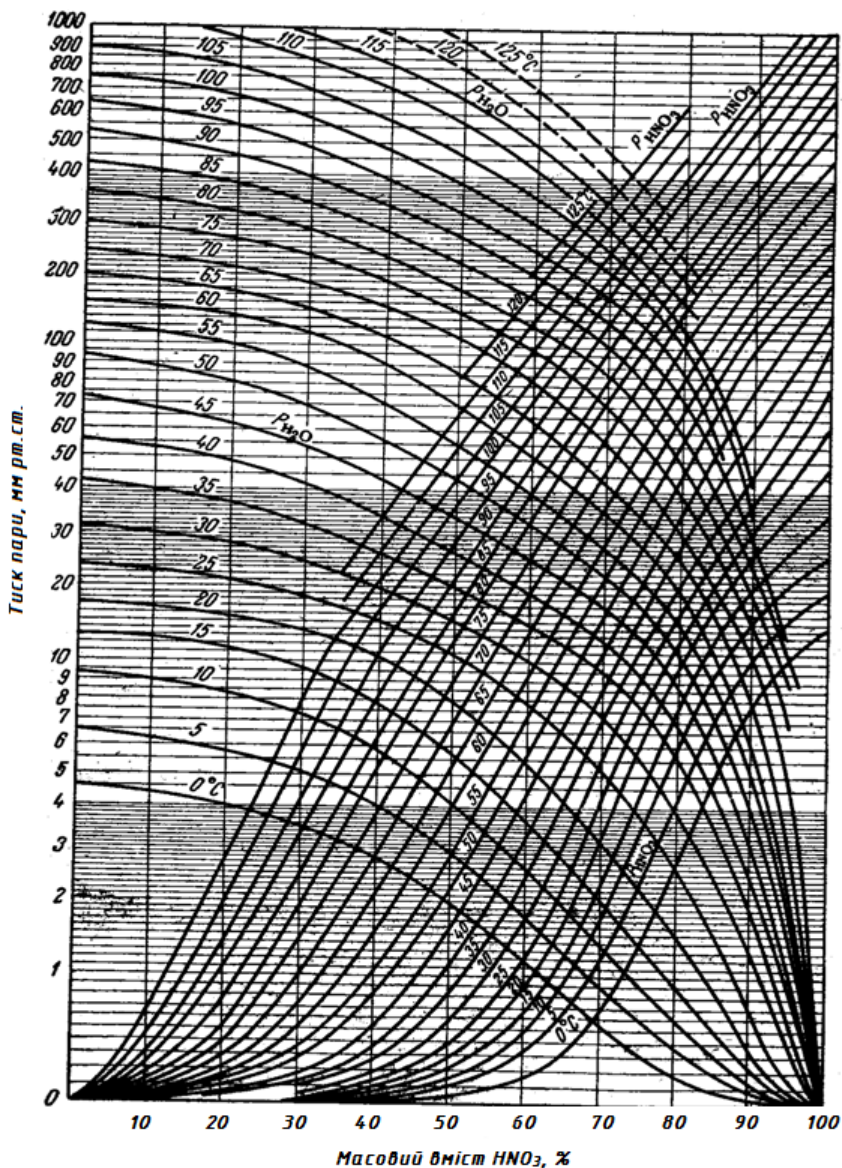


Рис. 1.6. Залежність парціальних тисків HNO<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O над водними розчинами нітратної кислоти при різних температурах

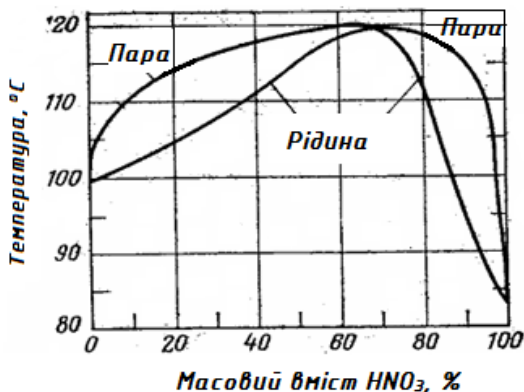


Рис. 1.7. Залежність температури кипіння і масового вмісту HNO<sub>3</sub> в паровій фазі від масового вмісту HNO<sub>3</sub> в рідкій фазі при атмосферному тиску

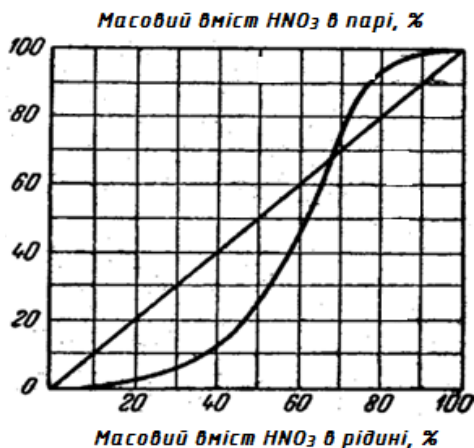


Рис. 1.8. Залежність складу парової фази від складу рідкої фази в системі HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при атмосферному тиску

Як впливає з даних, наведених в табл. 1.6 і на рис. 1.7, 1.8 при кипінні розчину, що містить менше 68,4% HNO<sub>3</sub>, в паровій фазі буде знаходитися 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, ніж води. Таким чином, при ректифікації нітратної кислоти вище азеотропного складу в дистилляті буде отримана концентрована HNO<sub>3</sub>, а в кубовому залишку 68,4%-ва HNO<sub>3</sub>.

Зміна тиску при ректифікації водного розчину нітратної кислоти практично не впливає на співвідношення складів парової та рідкої фаз. З табл. 1.7 видно, що при підвищенні тиску від 15,0 до 101,3 кПа склад азеотропної суміші змінюється від 66,8% до 68,4%  $\text{HNO}_3$ .

Таблиця 1.7

**Вплив тиску на температуру кипіння і склад азеотропної суміші  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$**

Тиск, кПа	15,0	48,0	98,0	101,3
Температура, °C	74,2	89,9	120,5	121,7
Масовий вміст $\text{HNO}_3$ , %	66,80	67,15	68,0	68,4

Фізико-хімічні властивості системи  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ , які можуть бути використані при інженерних розрахунках або в науковій практиці, наведені на рис. 1.8-1.12 та в табл. 1.8, 1.9. Теплоти розведення нітратної кислоти різної концентрації (0-100%  $\text{HNO}_3$ ) представлені на рис. 1.9.

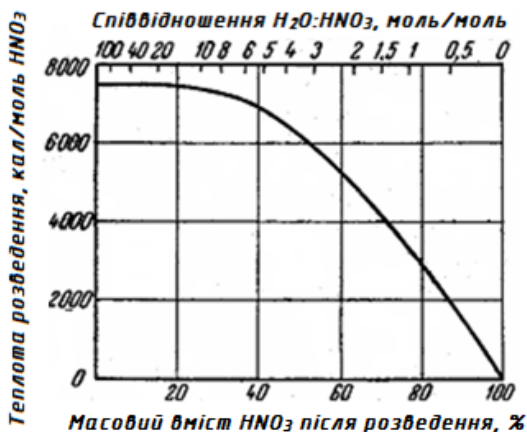


Рис. 1.9. Залежність теплоти розведення нітратної кислоти водою від масового вмісту  $\text{HNO}_3$  в розчині після розведення

Розрізняють інтегральну та диференціальну теплоти розчинення. Інтегральна теплота розчинення - кількість тепла, що виділяється при розчиненні 1 кг-моль речовини в  $n$  кг-моль розчинника з утворенням розчину з молярним вмістом речовини  $X=1/(1+n)$ . Вимірюють інтегральну теплоту розчинення в ккал/кг розчину.

Диференціальна теплота розчинення - кількість тепла, що виділяється при розчиненні 1 кг-моль речовини в нескінченно великій кількості розчи-

ну складу  $X=1/(1+n)$ . Вимірюють диференціальну теплоту розчинення в ккал/кг розчиненої речовини (або на моль-речовини).

Теплоту розчинення  $\text{HNO}_3$  у воді визначають за формулою:

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

де  $Q$  – теплота розчинення  $\text{HNO}_3$  у воді, ккал/моль;

$m$  – число молей  $\text{HNO}_3$ , що розчиняються у воді, г/моль;

$n$  – число молей  $\text{H}_2\text{O}$ , що припадають на 1 г/моль  $\text{HNO}_3$ , г/моль.

Зміна теплоємності водних розчинів нітратної кислоти в залежності від концентрації  $\text{HNO}_3$  показана на рис. 1.10 [13], з якого видно, що при підвищенні температури і зниженні вмісту  $\text{HNO}_3$  в розчині відбувається закономірне зростання теплоємності.

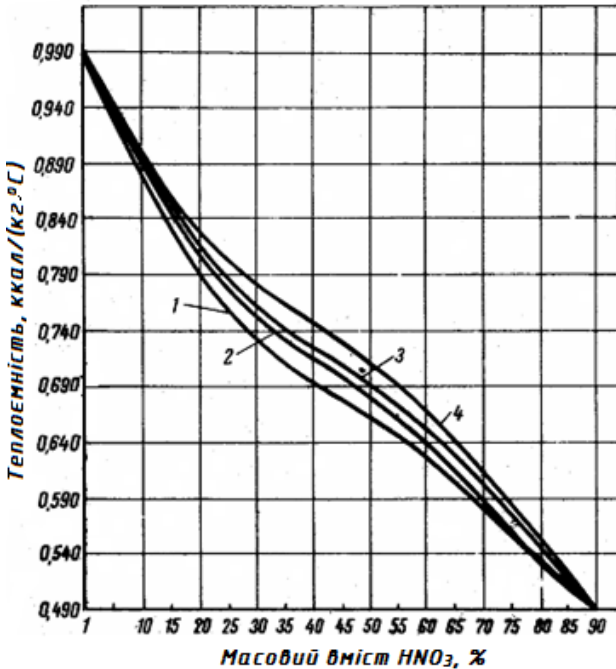


Рис. 1.10. Залежність теплоємності від масового вмісту нітратної кислоти в системі  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при різних температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ):

1 - 2,53; 2 - 21,07; 3 - 39,49; 4 - 61,11



На рис. 1.11 представлена залежність питомої електропровідності водних розчинів нітратної кислоти від масового вмісту  $\text{HNO}_3$  і температури [14, 15]. Максимальну електропровідність мають водні розчини нітратної кислоти, що містять 30-42%  $\text{HNO}_3$ . За межами цих концентрацій електропровідність розчинів зменшується. Закономірним є підвищення електропровідності розчинів  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  в залежності від зростання температури.

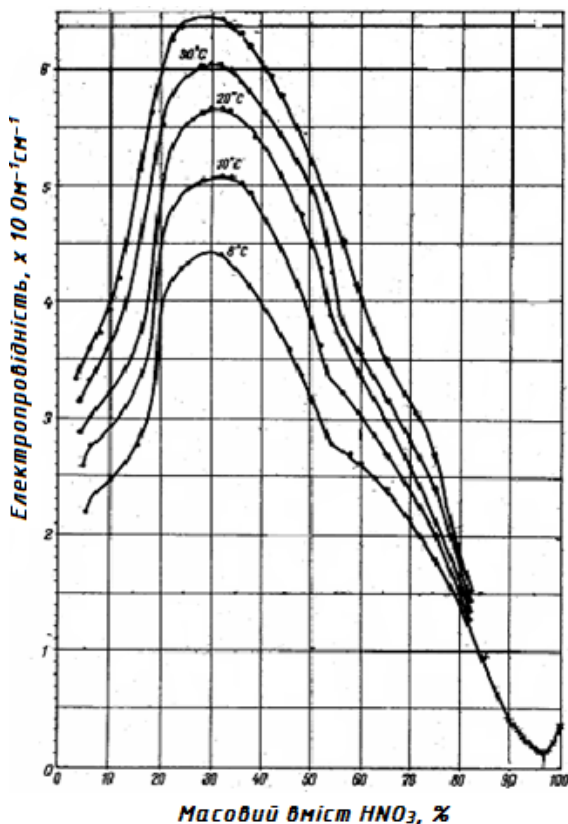


Рис. 1.11. Залежність питомої електропровідності водних розчинів нітратної кислоти від масового вмісту  $\text{HNO}_3$  і температури

З табл. 1.8 видно, що підвищення концентрації  $\text{HNO}_3$  і зниження температури призводить до збільшення густини водних розчинів нітратної кислоти [11].

**Вплив концентрації  $\text{HNO}_3$  і температури на густину ( $\text{кг/м}^3$ )  
водних розчинів нітратної кислоти**

Масова концентрація $\text{HNO}_3$ , %	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	1537,8	1529,3	1512,6	1494,8	-	-	-	-

Криві в'язкості водних розчинів нітратної кислоти за даними різних авторів [3, 14, 16-18] представлені на рис. 1.12. При постійній температурі в'язкість водних розчинів нітратної кислоти зростає з підвищенням концентрації  $\text{HNO}_3$ , досягаючи максимального значення при 60-70%-ій кислоті. В інтервалі температур 80-100°C вплив концентрації  $\text{HNO}_3$  на в'язкість водних розчинів нітратної кислоти значно менше, ніж при низьких температурах. З ростом температури в'язкість водних розчинів нітратної кислоти знижується.

У табл. 1.9 відображена залежність поверхневого натягу водних розчинів нітратної кислоти від температури і концентрації  $\text{HNO}_3$ . З ростом температури та вмісту  $\text{HNO}_3$  в розчині поверхневий натяг зменшується.

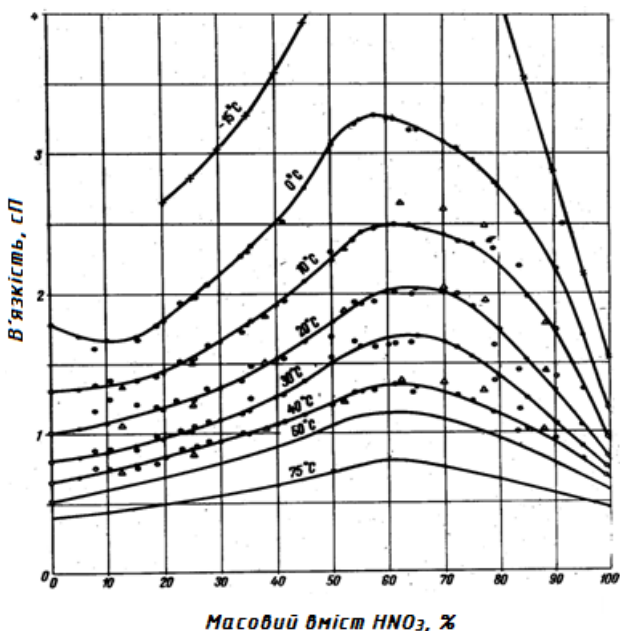


Рис. 1.12. Залежність в'язкості водних розчинів нітратної кислоти від масового вмісту  $\text{HNO}_3$  при різних температурах

Таблиця 1.9

**Вплив температури і концентрації  $\text{HNO}_3$  на поверхневий натяг (мН/м) водних розчинів нітратної кислоти**

Масова концентрація $\text{HNO}_3$ , %	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

Криві теплопровідності водних розчинів нітратної кислоти наведені на рис. 1.13. За даними роботи [19] теплопровідність водних розчинів нітратної кислоти до масової концентрації  $\text{HNO}_3$ , рівній 75%, з підвищенням температури зростає, а при масовій концентрації  $\text{HNO}_3$ , рівній 75-100% - зменшується. За даними роботи [20] з підвищенням температури значення теплопровідності водних розчинів нітратної кислоти зростає для всіх концентрацій  $\text{HNO}_3$ .

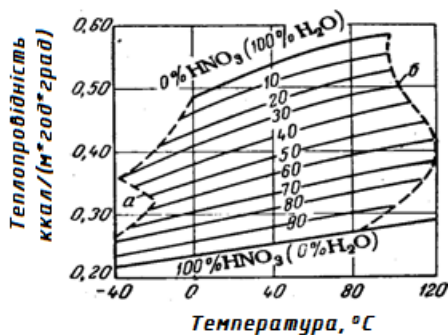
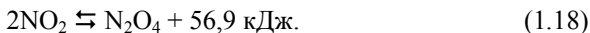


Рис. 1.13. Залежність теплопровідності водних розчинів нітратної кислоти від температури при різних масових концентраціях  $\text{HNO}_3$

### 1.3. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV)

Оксид нітрогену (IV), що має характерний задушливий запах, існує у вигляді коричнево-червоної сполуки  $\text{NO}_2$  та його безбарвного димера –  $\text{N}_2\text{O}_4$ , що пов'язано з процесом полімеризації діоксиду нітрогену:



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

Молекула  $\text{NO}_2$  в основному електронному стані є нелінійною симетричною молекулою та належить до типу асиметричних дзиг (рис. 1.14). Всі три невироджені основні частоти  $\text{NO}_2$  активні і в спектрі комбінаційного розсіювання, і в інфрачервоному спектрі [21].

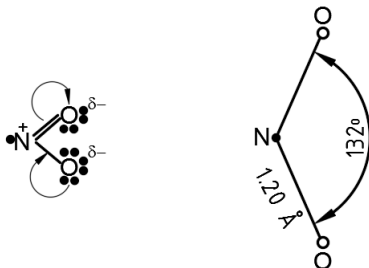


Рис. 1.14. Структура молекули  $\text{NO}_2$

Кожна молекула  $\text{NO}_2$  має один неспарений електрон при атомі нітрогену, внаслідок чого вона знаходиться в збудженому активному стані. З цим, мабуть, пов'язана коричнево-червоне забарвлення діоксиду нітрогену.

Молекула  $\text{N}_2\text{O}_4$  в газовій фазі - плоска нелінійна симетрична молекула (рис. 1.15) [22]. Зв'язок N-N не міцний, для розриву однієї молекули  $\text{N}_2\text{O}_4$  на дві молекули  $\text{NO}_2$  потрібно лише 56,9 кДж, але все ж таки молекула тетроксиду динітрогену більш стійка і тому менш активна, ніж молекула діоксиду нітрогену.

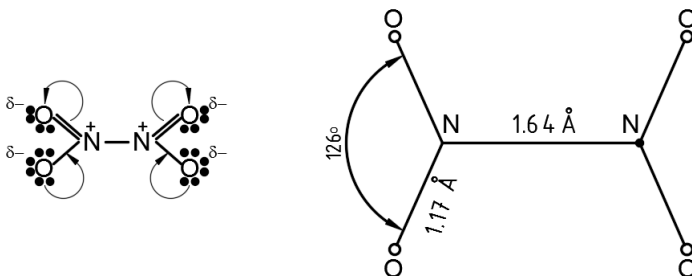


Рис. 1.15. Структура молекули  $\text{N}_2\text{O}_4$

Деякі автори вважають, що тетраоксид динітрогену відповідно до структури нітропохідного органічних сполук  $\text{R-NO}_2$  має будову  $\text{O}_2\text{N-NO}_2$ , а відповідно до структури нітритних сполук  $\text{R-ONO}$  може мати структуру  $\text{O}_2\text{N-ONO}$ . Стабільною формою є перша.

Залежно від концентрації діоксиду нітрогену, тиску і температури газу співвідношення  $\text{NO}_2$  та  $\text{N}_2\text{O}_4$  в газовій фазі буде змінюватися. Рівновагу реакції (1.18) в межах 9-13°C вивчав М.Боденштейн [23] шляхом вимірювань тиску, який змінюється при дисоціації  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Залежність знайденої таким способом константи рівноваги

$$K = P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (1.19)$$

від температури виражається наступним рівнянням

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

де  $K$  – константа рівноваги, атм;  
 $P_{\text{NO}_2}$  – парціальний тиск  $\text{NO}_2$ , атм;  
 $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$  – парціальний тиск  $\text{N}_2\text{O}_4$ , атм;  
 $T$  – температура, К.

Ф. Ферхок та Ф.Даніельс [24] встановили, що константа рівноваги залежать не тільки від температури, але і в значній мірі від вмісту оксидів нітрогену в газі:

$$\text{при } 25^{\circ}\text{C} \quad K = 0,1426 - 0,7588 C_{\text{N}_2\text{O}_4}, \quad (1.21)$$

$$\text{при } 35^{\circ}\text{C} \quad K = 0,3183 - 1,591 C_{\text{N}_2\text{O}_4}, \quad (1.22)$$

$$\text{при } 45^{\circ}\text{C} \quad K = 0,6706 - 3,382 C_{\text{N}_2\text{O}_4}, \quad (1.23)$$

де  $C_{\text{N}_2\text{O}_4}$  – вміст оксидів нітрогену в перерахунку на  $\text{N}_2\text{O}_4$ , кмоль/м<sup>3</sup>.

Залежність константи рівноваги реакції полімеризації діоксиду нітрогену від його початкової концентрації показана на рис. 1.16.



Рис. 1.16. Залежність константи рівноваги реакції полімеризації  $\text{NO}_2$  від його концентрації при різних температурах

Ступінь дисоціації чистого тетраоксиду динітрогену при атмосферному тиску наведена в табл. 1.10, з якої випливає, що полімеризація  $\text{NO}_2$  починається при температурі нижче  $200^{\circ}\text{C}$ .

Таблиця 1.10

**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, %	8,00	9,00	11,00	13,00	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 по кінетиці та механізму оборотної реакції (1.18) виконаний в роботах [25, 26]. Реакція (1.18) в газовій фазі являє собою мономолекулярний процес, що протікає за механізмом:



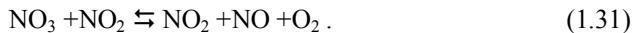
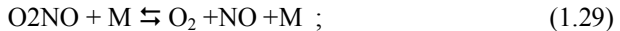
де  $N_2O_4^*$  – збуджена молекула  $N_2O_4$ ;

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

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

Термічна дисоціація діоксиду нітрогену в газовій фазі – істотно більш тривалий процес.

Встановлено [27, 28], що це гомогенний процес, який протікає за механізмом:



Як показано в роботі [25], вклади реакцій (1.27)-(1.31) залежать від температури і співвідношенні в парціальних тисках NO та NO<sub>2</sub>.

При  $P_{NO} \ll P_{NO_2}$  ( $P_{NO}/P_{NO_2} < 10^{-2}$ ) основний внесок в швидкість оборотної реакції дисоціації NO<sub>2</sub> дає механізм (1.30), (1.31), що протікає через утворення проміжної сполуки нітрат-радикала NO<sub>3</sub>, який має високу фізичну і невисоку хімічну стабільність.

При  $P_{NO} \sim P_{NO_2}$  і  $T \sim 300$  К основну роль грає механізм за участю фізично нестабільного пероксирадикала O<sub>2</sub>NO, тобто реакційний шлях (1.28), (1.29).

В області середніх і високих температур ( $T > 600-700$  К) основний внесок в швидкість сумарного процесу дає реакційний шлях (1.27).

Час встановлення рівноваги по оборотній дисоціації NO<sub>2</sub> змінюється від 10<sup>3</sup> с при  $P \sim 0,1$  МПа та  $T \sim 300$  К до 10<sup>-3</sup> с при  $P \sim 10$  МПа та  $T \sim 1000$  К [28, 29].

Особливістю системи, яка полімеризується  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ , є то, що її компоненти в роздільному вигляді не існують. Вони завжди складають рівноважну суміш і тому не можна експериментально визначити критичні параметри NO<sub>2</sub> та N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і вивчити їх теплофізичні та фізико-хімічні властивості. У зв'язку з цим у всіх експериментальних дослідженнях теплофізичних та фізико-хімічних властивостей діоксиду нітрогену в діапазоні перебігу реакції (1.18) отримані дослідні дані відносяться до системи, яка полімеризується. Система, що хімічно реагує, веде себе як єдина речовина, а не як суміш двох видів молекул, тобто вона має однакові точки плавлення та кипіння, критичні параметри, єдину лінію насичення тощо.

Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV), який представляє собою рівноважну суміш NO<sub>2</sub> та N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, наведені в табл. 1.11.

Густина тетраоксиду динітрогену в твердій фазі визначалася безпосереднім вимірюванням та за допомогою  $\gamma$ -променів при температурах 20; 78; 104; 194; 233 К й дорівнює відповідно 2000; 1981; 1940; 1902; 1950 кг/м<sup>3</sup> [30-32].

Експериментальне дослідження густини рідкого оксиду нітрогену (IV) проведено в роботах [33-35] методом безбаластного п'єзометра постійного об'єму. Згідно даним роботи [33] густина рідкого оксиду нітрогену (IV) при тисках 1-42 МПа і температурах 294-428 К становить 1510-580 кг/м<sup>3</sup>. В роботі [37] автор встановив, що при тисках 2,6-60 МПа і температурах 299-510 К густина рідкого оксиду нітрогену (IV) змінюється від 1450 до 800 кг/м<sup>3</sup>. За даними роботи [35] при тисках 2,3-6,0 МПа і температурах 262-327 К значення густини рідкого оксиду нітрогену (IV) знаходяться в інтервалі 1540-1400 кг/м<sup>3</sup>.



## Основні фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (IV)

Найменування властивості	Одиниця виміру	Значення
Відносна молекулярна маса	кг/кмоль	
NO <sub>2</sub>		46,008
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		92,016
Мольний об'єм N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> при н.у.	м <sup>3</sup> /кмоль	22,370
Густина рідкого оксиду нітрогену (IV) при °С	кг/м <sup>3</sup>	1490,5
Стандартна енергія Гіббса	кДж/моль	
NO <sub>2</sub> (газ)		51,87
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (газ)		97,89
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (р)		97,51
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (кр)		99,58
Стандартна енергія	Дж/(моль·град)	
NO <sub>2</sub> (газ)		240,32
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (газ)		304,38
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (р)		209,34
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (кр)		150,39
Ізобарна теплоємність при стандартних умовах	Дж/(моль·град)	
NO <sub>2</sub> (газ)		37,93
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (газ)		79,13
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (р)		142,80
Критичні параметри		
температура	°С	158,2
тиск	МПа	9,807
об'єм	м <sup>3</sup> /кг	1,817·10 <sup>-3</sup>
густина	кг/м <sup>3</sup>	557,0
Температура при 0,1013 МПа	°С	
плавлення		-11,2
кипіння		21,15
Теплота при -11°С	кДж/кг	
плавлення		159,10
випаровування		414,49
Питома теплоємність рідини при -10÷20°С	кДж/(кг·град)	1,5072
В'язкість при 0°С	мПа·с	0,5275
Тиск насиченої пари	Па	
при 0°С		35010
при 20°С		93163
Поверхневий натяг при 20°С	Н/м	2,65·10 <sup>-2</sup>

Результати робіт [33-35] узгоджуються між собою в межах похибок експериментальних вимірювань, рівних 0,13-0,20%. Максимальне відхилення (понад 1%) даних робіт [33, 34] спостерігається в одній точці на ізотермі 410,93 К. Аналіз, проведений в роботі [36], при аналітичному описі результатів [33] показав, що ізотерма 410,93 К через незадовільну графічну обробку поблизу лінії насичення має конфігурацію, відмінну від загальної закономірності ходу ізотерм.

Густина рідкого оксиду нітрогену (IV) при температурах 0-21°C і атмосферному тиску може бути обчислена за рівнянням:

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

де  $\rho$  – густина, кг/м<sup>3</sup>;  
 $t$  – температура, °C.

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

В роботі [40] була зроблена спроба розширити діапазон вимірювання густини в області температур до 830 К. Однак тривала витримка оксиду нітрогену (IV) при температурах вище 650 К приводила до термічного розкладання досліджуваної речовини, появи азоту, 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 К 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 роботи [41], в якій похибка дослідних даних становила 0,25%.

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

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

Таблиця 1.12

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

Температура, К	Тиск, МПа	Густина, кг/м <sup>3</sup>	
		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

Таблиця 1.13

**Залежність густини (кг/м<sup>3</sup>) газоподібного оксиду нітрогену (IV) від температури при різних тисках**

Температура, К	Тиск, кПа			Температура, К	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, К	Тиск, МПа	Густина, кг/м <sup>3</sup>
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 оксиду нітрогену (IV), який дисоціює, досліджена в інтервалі температур 254-1280 К і тисків 0,003-40 МПа в рідкій та газовій фазах різними методами:

- кулі, що котиться;
- вантажу, що падає;
- спірального капіляра;
- диску, що коливається [42-51].

Найбільш точні результати отримані методом вантажу, що падає.

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

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

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

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

де  $\mu$  – в'язкість, Па·с;

$P$  – тиск, МПа;

$P_s$  – тиск насичення, МПа, який відповідає температурі  $T$ , К;

$T_s$  – температура насичення, К, для ізолінії в'язкості ( $\mu = \text{const}$ ), яка визначається за рівнянням (1.34).

Коефіцієнти рівнянь (1.33) та (1.34) наведені в табл. 1.15.

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

Коефіцієнти  $i$ ,  $a_i$ ,  $A_i$  у рівняннях (1.33) та (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) та (1.34) при тиску вище 14 МПа дає результати, які добре узгоджуються з графічною екстраполяцією дослідних ізотерм. В області температур 430–480 К при надкритичних тисках значення в'язкості отримані графічним узгодженням різних ізолій. Похибка даних в цій області досягає 10%. У газовій фазі значення в'язкості розраховані з використанням найбільш надійних дослідних даних [46], на підставі яких отримані мікропараметри  $\sigma$  і  $\varepsilon/k$  компонентів  $N_2O_4$  та  $NO_2$  [52] (табл. 1.6), а також результатів роботи [48] в діапазоні температур 300–700 К та тисків 0,1–14,0 МПа з похибкою 3%.

Таблиця 1.16

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

Компоненти	$\varepsilon/k$ , К	$\sigma$ , 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 К і тисків 0,1–14,0 МПа описується двопараметричним поліномом:

$$\mu/\mu_{от} = 1 + \sum_{i=1}^5 a_i \rho_i^* + \frac{1}{T^*} \sum_{i=1}^5 b_i \rho_i^* + \frac{1}{T^* 2} \sum_{i=1}^5 c_i \rho_i^* + \frac{1}{T^* 3} \sum_{i=1}^5 d_i \rho_i^* , \quad (1.35)$$

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

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

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

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

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

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

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

Мольні долі компонентів  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  та  $\text{O}_2$  ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  та  $x_4$ ) визначалися через ступінь дисоціації  $\alpha_{10}$  та  $\alpha_{20}$  першої і другої стадій реакцій для випадку ідеального газового стану. Коефіцієнти полінома (1.35) наведено в табл. 1.17.

Таблиця 1.17

Коефіцієнти  $i$ ,  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  та  $d_i$  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	$0,20054 \cdot 10^5$	$-0,45795 \cdot 10^5$	$0,31552 \cdot 10^5$	$-0,91020 \cdot 10^4$
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] становить 1,8%.

В області температур 700-1000 К і тисків 14-20 МПа в'язкість оксиду нітрогену (IV) розрахована за методикою, запропонованою в роботі [49], з урахуванням реального складу газу, який дисоціює, за рівнянням:

$$\Delta\mu^* = \mu_{\text{рм}}^* - \mu_{\text{ом}}^* = \sum_{i=1}^5 a_i \rho_i^*, \quad (1.36)$$

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

Максимальна похибка значень в'язкості в зазначеному діапазоні параметрів становить 7%. Коефіцієнти рівняння (1.36) представлені в табл. 1.18.

Таблиця 1.18

**Коефіцієнти  $i$ ,  $\rho^*$  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 табл. 1.19, а при різних тисках в табл. 1.20.

Таблиця 1.19

**Вплив температури на в'язкість ( $\mu$ ) оксиду нітрогену (IV) при атмосферному тиску**

Температура, К	В'язкість, $\mu \cdot 10^5$ , Па·с	Температура, К	В'язкість, $\mu \cdot 10^5$ , Па·с
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 ( $\mu$ ) оксиду нітрогену (IV) при 300 та 600 К**

Тиск, Па	В'язкість, $\mu \cdot 10^5$ , Па·с	
	300 К	600 К
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 досить детально [53-62]. Перші роботи, присвячені експериментальному дослідженню поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV), проводилися при температурах до точки нормального кипіння. В роботі [53] автори методом підняття рідини в капілярі отримали дві експериментальні точки при температурах 274,75 і 293 К. Автором роботи [54] було отримано декілька експериментальних значень при температурах до 293 К. В роботі [55] статичним методом визначення максимального тиску бульбашки в рідині вимірний поверхневий натяг в області температур 263,15-288,15 К. Експериментальні значення описані виразом:

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

де  $\sigma$  – поверхневий натяг, Н/м;  
 $T$  – температура, К.

В роботі [62] при дослідженні розчинів оксидів нітрогену та нітратної кислоти вимірний поверхневий натяг оксиду нітрогену (IV) при 263,15; 273,15 і 293,15 К 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 точки нормального кипіння проведено в роботах [59, 60]. Вимірювання поверхневого натягу  $N_2O_4$  та його сумішей з  $HNO_3$  і  $NO$  в інтервалі температур 293,2-353,2 К проводилось авторами [59] методом капілярного підняття. 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  $\sigma$  – поверхневий натяг, Н/м;  
 $h$  – висота підняття рідини в капілярі, м;  
 $\Delta\rho$  – різниця ортобаричних густини рідини та пари,  $кг/м^3$ ;  
 $g$  – прискорення сили тяжіння,  $м/с^2$ ;  
 $r_k$  – радіус капіляра, м;  
 $\cos\theta$  – крайовий кут змочування, од.

Вивчення капілярної постійної  $a^2$  трикапілярним варіантом диференціального капілярного методу, що дозволив отримати два незалежних значення  $a^2_{12}$  та  $a^2_{13}$ , проведено в роботі [60] при температурах 295-407 К. Поверхневий натяг розраховувався в припущенні повного змочування за рівнянням:



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

Дані по поверхневому натягу оксиду нітрогену (IV) при температурах до точки нормального кипіння наведені в табл. 1.21. Як випливає з таблиці, отримані в експериментах величини суттєво різняться між собою. Значення поверхневого натягу [59, 60] (табл. 1.22), отримані при більш високих температурах, добре узгоджуються між собою і є найбільш надійними і повними. З аналізу експериментальних даних випливає, що при низьких температурах  $T \leq 293$  К 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, К	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 межі розділу рідина-пара**

T, К	Література					
	[59]	[60]	[61]	[55]	[66]	[64]
1	2	3	4	5	6	7
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	
300	24,5	24,56	25,4	24,61	24,0	

1	2	3	4	5	6	7
310	22,7	22,76	23,6	-	21,7	
320	20,9	20,96	21,8	-	19,5	
330	19,10	19,15	20,0	-	17,4	
340	17,30	17,33	18,0	-	15,4	
350	-	15,48	15,9	-	13,4	
360	-	13,60	13,9	-	11,4	
370	-	11,67	11,7	-	9,4	
380	-	9,68	9,5	-	7,6	
390	-	7,64	7,3	-	5,8	
400	-	5,54	5,3	-	4,2	
410	-	3,42	3,5	-	2,6	
420	-	1,53	1,8	-	1,2	
425	-	0,71	-	-	-	
430	-	-	0,2	-	0,1	

Аналіз даних свідчить про складну поведінку поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) в залежності від температури, обумовлену термодинамічними властивостями дисоціюючої 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, виведеними і застосовуваними для простих речовин, не можуть дати достовірних значень в широкому температурному інтервалі. У роботах [65, 66] прийнято рівняння Гуттенгейма:

$$\sigma = \sigma_0(1 - T/T_{кр})^n . \quad (1.40)$$

з  $n = 11/9$ , але воно не дає задовільного ні кількісного, ні якісного опису поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) (табл. 1.22). Розбіжність навіть з опорними значеннями досягає 3%. Як вказують автори роботи [60], обробка їх експериментальних даних методом найменших квадратів з використанням апроксимаційного рівняння (1.40) дає значення показника ступеня  $n \approx 1$ , відмінне від  $n = 1,20-1,29$ , яке приписують чистим рідинам. Значення  $n = 0,8992$  для виразу:

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

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

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

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

Для системи, що розглядається:

$$\begin{aligned} X_1 &= (1 - \alpha_p) / (1 + \alpha_p), \\ X_2 &= 2\alpha_p / (1 + \alpha_p), \\ Y_1 &= (1 - \alpha_n) / (1 + \alpha_n), \\ X_2 &= 2\alpha_n / (1 + \alpha_n), \\ M_p &= M_1 / (1 + \alpha_p), \\ M_n &= M_1 / (1 + \alpha_n), \end{aligned} \quad (1.43)$$

де  $\sigma_{\text{сум}}$  – поверхневий натяг суміші, Н/м;

$\rho_p$  – густина рідини, кг/м<sup>3</sup>;

$M_p$  – молекулярна маса рідини, кг/кмоль;

$\rho_n$  – густина пари, кг/м<sup>3</sup>;

$M_n$  – молекулярна маса пари, кг/кмоль;

$P_i$  – парачори компонентів, МПа;

$X_i$  – мольні долі компонентів в рідині, од;

$Y_i$  – мольні долі компонентів в парі, од;

$M_1$  – молекулярна маса N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, кг/кмоль;

індекс 1 стосується N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;

індекс 2 стосується NO<sub>2</sub>.

Підставляючи (1.43) у (1.42), отримуємо:

$$\sigma^{1/4}_{\text{сум}} = \frac{\rho_p}{M_1} [p_1(1 - \alpha_p) + 2p_2 \alpha_p] - \frac{\rho_n}{M_1} [p_2(1 - \alpha_n) + 2p_2 \alpha_n] \quad (1.44)$$

При  $p_1 = 2p_2$  рівняння (1.44) набуває вигляду:

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

В роботі [61] за рівнянням (1.44) з використанням співвідношення Леннарда-Джонса і Корнера [65]

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

де  $\varepsilon_i$  та  $d_i$  – коефіцієнти міжмолекулярної взаємодії потенціалу Леннарда-Джонса, були визначені за експериментальними даними [53]  $p_1$  і  $p_2$  та 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 та добре узгоджувані між собою дослідні дані [59, 60] із залученням розрахункової методики [61] та експериментальних даних [53, 56], автором роботи [64] уточнені парахори  $p_1$  та  $p_2$  і отримані значення поверхневого натягу оксиду нітрогену (IV) у всьому інтервалі рівноваги рідина-пара. Достовірність отриманих даних (табл. 1.22) в області експериментально досліджених температур [59, 60] лежить в межах похибок цих експериментів. В області низьких температур похибка оцінюється в 1%.

Експериментальні роботи [67, 68] по вимірюванню теплоємності оксиду нітрогену (IV) в газовій фазі при атмосферному тиску, проведені методом протоки, детально аналізуються в роботах [65, 69]. Ізобарна теплоємність при більш високих параметрах досліджувалась в роботах [70, 74] методом проточного калориметрування.

Експериментальні дані по дослідженню ізобарної теплоємності рідкого оксиду нітрогену (IV) наведені в роботах [35, 75-78]. Автори роботи [75] проводили дослідження при атмосферному тиску методом безпосереднього нагріву в замкнутому просторі. В роботі [77] методом проточного калориметрування по розімкнутій схемі була виміряна ізобарна теплоємність рідкого оксиду нітрогену (IV) при атмосферному тиску в інтервалі температур 277-286 К. В роботі [76] визначалася теплоємність рідкого оксиду нітрогену (IV) на лінії насичення вимірюванням ізохорної теплоємності. В роботі [78] досліджена ізобарна теплоємність рідкого оксиду нітрогену (IV) методом стаціонарної проточної калориметрії в замкнутому контурі з динамічним вимірюванням витрати.

Таблиці ізобарної теплоємності оксиду нітрогену (IV) в газовій фазі складені на підставі експериментальних даних [70-73], отриманих в діапа-

зоні температур  $T_s$ -760 К и 370-760 К для докритичних (0,981; 2,452; 4,903; 7,355; 8,826 МПа) та надкритичних ізобар (11,376; 11,768; 12,749; 14,710; 17,162 МПа) відповідно методом проточної калориметрії.

Рекомендовані значення ізобарної теплоємності оксиду нітрогену (IV) отримані шляхом аналізу всіх результатів вимірювань, заново оброблених з урахуванням значень теплоємності в рідкій фазі. Для складання докладних таблиць ізобарної теплоємності газової фази в області параметрів далеко від лінії насичення та критичної точки застосовувалась графічна інтеполяція по ізобарах та ізотермах теплоємності.

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

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

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

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

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

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 частинами лінійною залежністю:

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

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

$P$ , МПа	$A_p$	$B_p$	$D_p$	$\sigma$
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 згладжувались. Теплоємність на лінії конденсації для цих ізобар визначена графічною екстраполяцією.

Отримані значення теплоємності на кривій насичення з боку газу інтерполювалися для тисків менше 0,5 МПа з 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 сполучалися по ізобарах з даними теплоємності в газовій фазі на лівих схилах її максимумів.

Дані по ізобарній теплоємності оксиду нітрогену (IV) наведені в табл. 1.23-1.28.

Таблиця 1.23

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

$T$ , К	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)  
в закритичній області**

$P$ , МПа	11	12	13	14	15	16	17	18
$T$ , К	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 температури на ізобарну теплоємність ( $C_p''$ ) оксиду нітрогену (IV)  
на лінії конденсації**

$T$ , К	$C_p''$ , кДж/(кг·град)	$T$ , К	$C_p''$ , кДж/(кг·град)	$T$ , К	$C_p''$ , кДж/(кг·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 1.26

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

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

Таблиця 1.27

**Вплив температури на теплосмість оксиду нітрогену (IV)  
у твердій та рідкій фазах**

$T, K$	$C_p,$ Дж/(моль·град)	$T, K$	$C_p,$ Дж/(моль·град)	$T, K$	$C_p,$ Дж/(моль·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

Парціальний тиск насиченої пари оксиду нітрогену (IV) при різних температурах показаний в табл. 1.28.

Таблиця 1.28

**Залежність тиску насиченої пари оксиду нітрогену (IV) від температури**

Температура, °С	Тиск, Па	Температура, °С	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 автора роботи [81] залежність тиску пари оксиду нітрогену (IV) від температури в межах від -20 до +20°С виражається рівнянням:

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

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  $T=262-295$  К і роботи [33] при  $T=294-431,5$  К. В роботі [41] отримані дані про криву пружності пари при  $T=294-298$  К. В результаті проведених графічних погоджень даних, відображених в роботах [75, 33, 41], і аналітичної обробки отриманий поліном, що описує експериментальні дані зі середньоквадратичним відхиленням, рівним 0,34%:

$$P = \frac{6,671574 \cdot 10^4}{(T/100)^5} - \frac{1,248080 \cdot 10^5}{(T/100)^4} - \frac{9,655810 \cdot 10^4}{(T/100)^3} - \frac{3,956010 \cdot 10^4}{(T/100)^2} - \frac{9,021148 \cdot 10^3}{(T/100)} - 1088,574 + 55,8088 (T/100), \quad (1.51)$$

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

Дані по теплоті випаровування рідкого оксиду нітрогену (IV) при різних тисках і температурах представлені в табл. 1.29, з якої видно, що з підвищенням зазначених параметрів теплота випаровування зменшується.

Таблиця 1.29

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

Тиск, МПа	Температура, °С	Теплота випаровування, кДж/кг	Тиск, МПа	Температура, °С	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	-	-	-

Експериментальні дослідження теплопровідності оксиду нітрогену (IV) методом коаксіальних циліндрів представлені в роботі [84]. Необхідність уточнення значень теплопровідності рідкого  $N_2O_4$ , наведені в роботі [85], була обґрунтована критичним аналізом в роботі [86], де показана мо-

жлива методична помилка роботи [85]. Проведені дослідження теплопровідності підтвердили цей висновок. Нова серія дослідів дозволила провести подальше уточнення теплопровідності рідкого оксиду нітрогену (IV).

Більшість досліджень теплопровідності оксиду нітрогену (IV) в газовій фазі відноситься до області невисоких тисків. В роботі [88] досліди проведені при підвищеному тиску ( $P=0,1-15$  МПа;  $T=315-760$  К). Однак ці дані отримані в діапазоні параметрів, в якому вплив неідеальної системи на теплопровідність малий. Основним результатом роботи [88] є визначення впливу кінетики хімічних реакцій на величину теплопровідності при конкретних умовах досліду.

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

$$\lambda = 0,39221 - 0,119862 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0,1248 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,9157 \cdot 10^{-3} \cdot P - \\ - 0,3812 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot P + 0,7836 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \cdot P, \quad (1.52)$$

де  $\lambda$  – теплопровідність, Вт/(м·град);  
 $T$  – температура, К.

За рівнянням розраховані рекомендовані значення теплопровідності рідкого оксиду нітрогену (IV) в діапазоні температур 300–400 К і тиску 2–16 МПа, включаючи лінію насичення з боку рідини та газу (табл. 1.30, 1.31). Похибка рекомендованих даних про теплопровідність рідкого  $N_2O_4$  не перевищує 3%.

У газовій фазі через обмежену кількість експериментальних даних таблиці теплопровідності  $N_2O_4$  отримані розрахунком. Схема розрахунку наведена в роботі [89]. Рекомендовані дані відрізняються від значень теплопровідності, наведених 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], призводить до помилкового заниження теплового ефекту в області низьких температур і підвищених тисків.

Вимірювана теплопровідність визначається не тільки температурою і тиском, а й залежить від конкретних умов досліду. Для дисоціюючого  $N_2O_4$  теплопровідність може змінюватися від значення, що відповідає випадку, коли обидві реакції дисоціації рівнозначні, до значення, відповідного випадку повністю «замороженої» реакції дисоціації  $NO_2$ . Тому в табл. 1.30 при кожній температурі і тиску наводяться два значення теплопровідності:  $\lambda_{12}$ , отримане в припущенні, що обидві реакції дисоціації є рівноважними, і  $\lambda_1$ , що не враховує внесок другої реакції в реакційну складову ефективної теплопровідності.

Через відсутність експериментальних даних і методів розрахунку теплопровідності в критичній області в табл. 1.30 не наводяться значення теплопровідності поблизу критичної точки. Теплопровідність на лінії насичення з боку пари  $\lambda''$  (табл. 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 проявляється неідеальність суміші. Дослідні дані про теплопровідність 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**

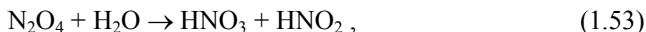
T, К	P, МПа											
	0,1		1		4		8		12		16	
	$\lambda_{12}$	$\lambda_1$	$\lambda_{12}$	$\lambda_1$	$\lambda_{12}$	$\lambda_1$	$\lambda_{12}$	$\lambda_1$	$\lambda_{12}$	$\lambda_1$	$\lambda_{12}$	$\lambda_1$
270	159	159	159	159	160	160	162	162	164	164	166	166
300	115	115	146	146	148	148	149	149	151	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

Таблиця 1.31

**Рекомендовані значення теплопровідності (Вт/(м·град)) оксиду нітрогену (IV) на лінії насичення з боку рідини  $\lambda'$  та газу  $\lambda''$**

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

Оксид азоту (IV) з'єднується з багатьма солями, утворюючи, наприклад, сполуки:  $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NO}_2$ ;  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{NO}_2$  тощо. Як правило, неорганічні солі в оксиді нітрогену (IV) не розчиняються. З рідким аміаком оксид нітрогену (IV) при температурі  $-80^\circ\text{C}$  реагує з вибухом. Рідкий оксид нітрогену (IV) і вода взаємно розчиняються лише обмежено. При цьому спливають наступні реакції:



Діаграма розчинності системи  $\text{N}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$  наведена на рис. 1.17, з якого видно, що при  $0^\circ\text{C}$  два рідких шари містять 47 і 98%  $\text{N}_2\text{O}_4$ , а при  $20^\circ\text{C}$  масова концентрація  $\text{N}_2\text{O}_4$  становить відповідно 52 та 97,5%.

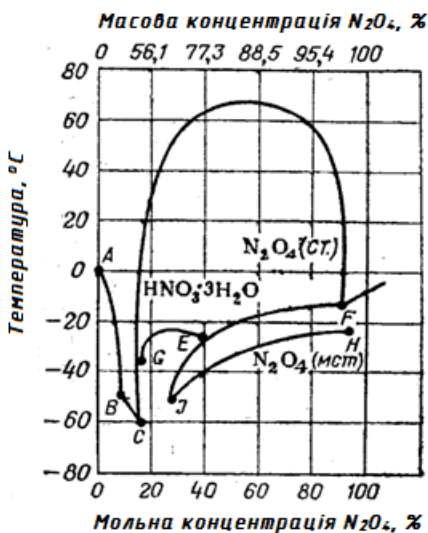
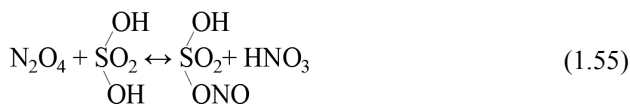


Рис. 1.17. Діаграма розчинності системи  $\text{N}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$

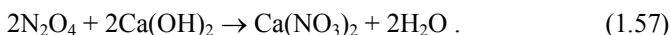
Критична температура розчинення дорівнює  $67^\circ\text{C}$ , якій відповідає масова частка оксиду нітрогену (IV) 89%.

З однорідних водних розчинів при температурах до  $-50^\circ\text{C}$  кристалізуються лід та оксиди нітрогену, що містять до 33%  $\text{N}_2\text{O}_4$ . З шару скрапленого газу кристалізується  $\text{N}_2\text{O}_4$  в звичайній стабільній формі та в нестійкій формі, яка плавиться при температурі на  $11^\circ\text{C}$  нижче першої.



Оксид нітрогену (IV) легко поглинається концентрованою сульфатною кислотою з утворенням нітрозилсульфатної кислоти:

При взаємодії з лугами утворюються солі нітратної та нітритної кислот



Вапно-пушонка (CaO) поглинає оксид нітрогену (IV) при 300-400°C. При цьому в основному утворюється нітрат кальцію.

Активоване вугілля при 20°C поглинає N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в кількості близько 20% своєї ваги. Десорбція N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при 150°C супроводжується частковим окисненням вугілля.

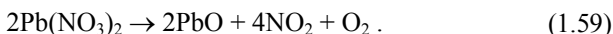
Газова суміш CO–NO<sub>2</sub> в присутності водню самозаймається. Чистий оксид нітрогену (IV) стійкий при атмосферному тиску в інтервалі температур від точки замерзання, яка дорівнює –11,2°C, до точки кипіння 21,15°C.

Деякі неметали добре розчиняються в N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; бром змішується з N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> у всіх співвідношеннях; йод розчиняється добре; сірка малорозчинна; хлор, розчиняючись, слабо реагує з N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Аміак реагує бурно навіть з твердим N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, внаслідок вторинних екзотермічних реакцій розкладання спливає до кінця. Реакція між NH<sub>3</sub> та N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> призводить до утворення H<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O та NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>. Газова реакція між NH<sub>3</sub> та NO<sub>2</sub> при 150-200°C перебігає за рівнянням:

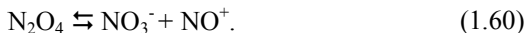


Одержання оксиду нітрогену в лабораторних умовах зручніше проводити шляхом прожарювання сухого нітрату свинцю в суміші з рівним об'ємом прожареного піску:

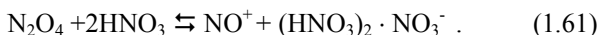


#### 1.4. Фізико-хімічні властивості розчинів концентрованої нітратної кислоти та оксиду нітрогену (IV)

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



При знижених температурах в розчині утворюється досить стійка сполука  $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$ . В системі існує наступна рівновага, яка змінюється в залежності від температури:



Масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в асоційованій сполуці становить 42%. Утворення цієї сполуки підтверджується характером залежності густини розчину  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  від концентрації оксиду нітрогену (IV).

Густина розчинів оксиду нітрогену (IV) в концентрованій нітратній кислоті при 15°C представлена в табл. 1.32, а в інтервалі температур від 0 до 40°C на рис. 1.18 [90], з яких видно, що максимальна густина розчину відповідає вмісту в ньому приблизно 42%  $\text{N}_2\text{O}_4$ . 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).

Таблиця 1.32

**Залежність густини розчинів  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  від масового вмісту оксиду нітрогену (IV) при 15°C**

Масовий вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ , %	Густина, $\text{кг/м}^3$	Масовий вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ , %	Густина, $\text{кг/м}^3$
0	1524,0	50	1644,2
5	1544,2	54	1637,6
10	1564,2	95	1463,3
20	1604,9	97	1461,4
30	1633,8	98,5	1459,3
40	1646,7	100	1457,5
45	1647,6		

В'язкість розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$  при 0,25 та 40°C представлена на рис. 1.19 [3], з якого видно, що при температурі 0°C максимальне значення в'язкості розчину досягається при масовому вмісті оксиду нітрогену (IV), який дорівнює близько 42%. Це також підтверджується утворенням стійкої сполуки  $\text{N}_2\text{O}_4\cdot 2\text{HNO}_3$ .

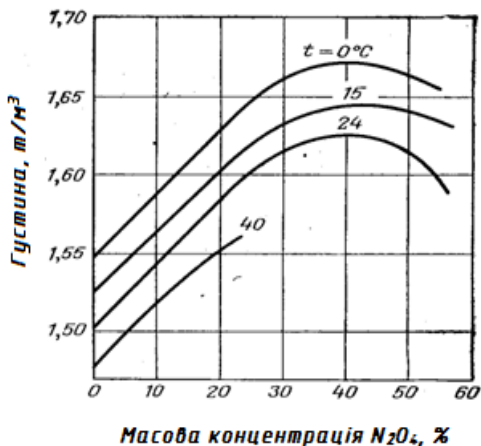


Рис. 1.18. Залежність густини розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$  від масового вмісту оксиду нітрогену (IV) при різних температурах

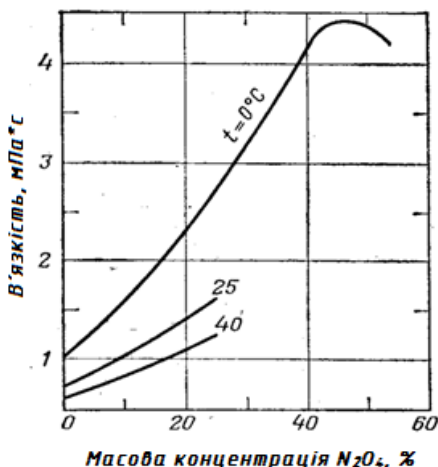


Рис. 1.19. Залежність в'язкості розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$  від масового вмісту оксиду нітрогену (IV) при різних температурах

На рис. 1.20 показана залежність температури кипіння розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$  від концентрації  $\text{N}_2\text{O}_4$ , а в табл. 1.33 – температура кипіння розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Присутня в кислоті вода (табл. 1.33) знижує температуру кипіння розчину, збільшує парціальний тиск оксидів нітрогену та знижує парціальний тиск пари  $\text{HNO}_3$ , внаслідок великої розчинності води в нітратній кислоті і витіснення молекул  $\text{N}_2\text{O}_4$  молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  зі сполуки  $\text{N}_2\text{O}_4\cdot 2\text{HNO}_3$ :

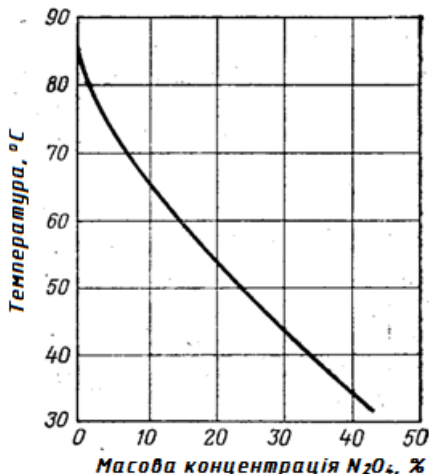
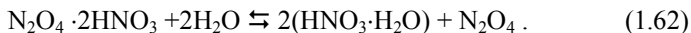


Рис. 1.20. Залежність температури кипіння розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$  при атмосферному тиску

Таблиця 1.33

**Вплив концентрацій  $\text{N}_2\text{O}_4$  та  $\text{H}_2\text{O}$  на температуру (°C) кипіння розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$**

Масове співвідношення $\text{N}_2\text{O}_4:\text{HNO}_3$	Масовий вміст $\text{H}_2\text{O}$ 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



У табл. 1.34 і на рис. 1.21 приведена залежність температури кипіння розчинів оксиду нітрогену (IV) в концентрованій нітратній кислоті та складу парової фази від складу рідкої фази при різних тисках.

Таблиця 1.34

**Вплив концентрації оксиду нітрогену (IV) і тиску в системі  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$  на температуру кипіння та масовий вміст  $\text{N}_2\text{O}_4$  в парі**

Масовий вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ в рідкій фазі, %	Загальний тиск, МПа					
	0,101		0,080		0,047	
	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Масовий вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ в парі, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Масовий вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ в парі, %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Масовий вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ в парі, %
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 14 } шари	98
49	24,5	99	20	99		98

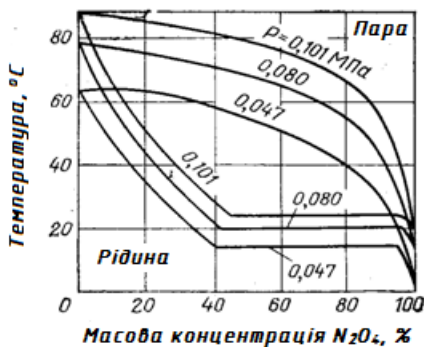


Рис. 1.21. Діаграма кипіння розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$  при різних тисках

Якщо нагрівати нітратну кислоту, яка містить 30%  $N_2O_4$ , вона закипить при 0,101 МПа та температурі близько  $40^\circ C$ , а в парі буде міститися 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  $HNO_3$ .

При нагріванні розчину, що містить 80% оксиду нітрогену (IV), доти, доки його вміст не досягне 45%, розчин буде кипіти при постійній температурі та виділяти пару постійного складу. Після цього температура почне підвищуватися, і пара буде збагачуватися нітратною кислотою. Якщо, наприклад, розчин, що містить 10%  $N_2O_4$ , нагрівати до температури кипіння при тиску 0,101 МПа, то в парах буде міститися 85%  $N_2O_4$  та 15%  $HNO_3$ . При кип'ятінні цього ж розчину при 0,080 МПа пара буде містити 78%  $N_2O_4$  та 22%  $HNO_3$ .

Дані про рівноважні тиски пари оксиду нітрогену та нітратної кислоти над розчинами  $HNO_3-N_2O_4$  при різних температурах представлені на рис. 1.22.

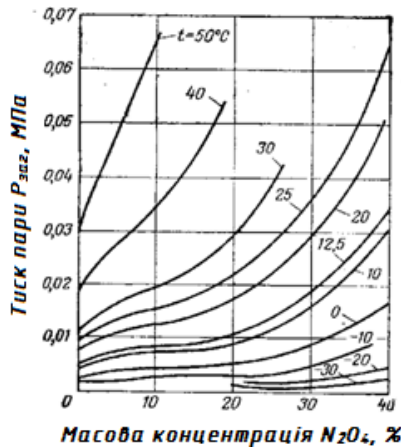


Рис. 1.22. Залежність загального тиску пари над розчинами  $HNO_3-N_2O_4$  при різних температурах

Парціальні тиски пари оксиду нітрогену та нітратної кислоти над розчинами  $HNO_3-N_2O_4$  при різних тисках наведені в табл. 1.35, з якої видно, що в міру збільшення вмісту оксиду нітрогену (IV) в розчині тиск пари  $HNO_3$  знижується, а тиск пари оксиду нітрогену зростає. При мольному

вмісті  $N_2O_4$  в розчині більше 10% парціальний тиск пари нітратної кислоти зі зменшенням тиску від 0,101 до 0,047 МПа змінюється несуттєво, тоді як тиск пари оксиду нітрогену (IV) знижується досить сильно. У зв'язку з цим підвищений тиск більш сприятливий для поділу розчину  $HNO_3-N_2O_4$  на складові частини, однак він обумовлює більш високі температури кипіння і, отже, сприяє посиленій корозії апаратури промислових установок.

Фазова рівновага рідина-пара в системі  $HNO_3-N_2O_4$  розглянуто в роботах [91-93]. Найбільш достовірними прийнято вважати 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, задовільно узгоджуваних з даними [94].

Таблиця 1.35

**Вплив концентрації оксиду нітрогену (IV), розчиненого в нітратній кислоті, і загального тиску пари на парціальні тиски пари  $HNO_3$ ,  $NO_2$  та  $N_2O_4$**

Мольний 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

Однак виконані в інтервалі температур  $-30 \div 80^\circ C$  і концентрацій від чистої  $HNO_3$  до чистого оксиду нітрогену (IV) вимірювання загального тиску [97] перевищують дані роботи [94] на 18-20% та свідчать про наявність гетероазетропа при температурі нижче  $18^\circ C$ . З іншого боку мінімум тиску пари на ізотермах  $70^\circ C$  і вище [92] дозволяють припустити існування гомогенного азеотропа.

Використовуючи рівняння Дюгема-Маргуліса та умови рівноваги дисоціації  $N_2O_4$ , можна визначити парціальні тиску компонентів в рівноважній суміші за рівнянням:

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

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 доля  $N_2O_4$  в рідкій фазі,  $Pa^{-1}$ .

Автор роботи [94] виконав графічну обробку ізотерм і отримав значення парціальних тисків пари компонентів в інтервалі концентрацій від чистої  $HNO_3$  до межі кривої розшарування в системі. У роботах [98, 99] також був використаний цей метод для концентрованого нітроолеуму. Однак використання наближеного аналога рівняння (1.63) і початок рішення від чистого оксиду нітрогену (IV) призвело до термодинамічно неузгоджених результатів.

Парціальні тиски компонентів і відносні формальні частки  $NO_2$  в парі в залежності від формальної долі  $NO_2$  в розчині приведені в табл. 1.36.

Таблиця 1.36

**Загальний і парціальний тиски пари над розчинами  $HNO_3-N_2O_4$  при  $^{\circ}C$**

Формальна мольна доля $NO_2$ 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 парі, од.	Масовий вміст $N_2O_4$ в парі, %	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 впливає із залежності логарифмів коефіцієнтів активності компонентів ( $\ln \gamma_i$ ) від формальної долі  $\text{NO}_2$  в розчині (рис. 1.23), розбавлені розчини  $\text{HNO}_3$ – $\text{N}_2\text{O}_4$  характеризуються негативними відхиленнями від закону Рауля, що незвично для систем з верхньою критичною температурою розшарування [100]. Лише при концентраціях  $\text{NO}_2$  вище 40% коефіцієнт активності  $\text{NO}_2$  перевищує одиницю. Коефіцієнт активності нітратної кислоти перевищує одиницю тільки всередині області розшарування і при мольній частці  $\text{NO}_2$  в розчині порядку одиниці. До абсолютно аналогічних результатів можна прийти, якщо використовувати для розрахунку рівняння:

$$\overline{X}_1 \cdot d \ln P_{\text{NO}_2} + (1 - \overline{X}_1) \cdot d \ln(P - P_{\text{NO}_2} - K_p \cdot P_{\text{NO}_2}^2) = 0, \quad (1.64)$$

де  $\overline{X}_1$  – формальна мольна доля  $\text{NO}_2$  в рідині, отримана в припущенні відсутності дисоціації  $\text{N}_2\text{O}_4$  в розчині [100], од;

$P_{\text{NO}_2}$  – парціальний тиск  $\text{NO}_2$ , кПа;

$P$  – загальний тиск в системі, кПа;

$K_p$  – константа рівноваги асоціації  $\text{NO}_2$  в парі,  $\text{Па}^{-1}$ .

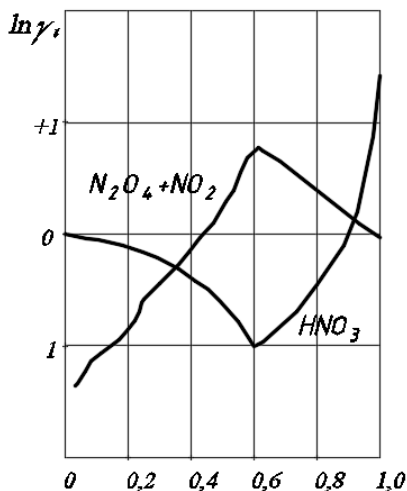


Рис. 1.23. Залежність коефіцієнтів активності оксиду нітрогену (IV) і нітратної кислоти від формальної мольної частки  $\text{NO}_2$  в розчині  $\text{HNO}_3$ – $\text{N}_2\text{O}_4$

Масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в безводній нітратній кислоті при температурах 33; 40; 50; 69; 70; 78,5°C становить відповідно 27,0; 21,5; 14,2; 7,8; 3,1; 0%. Максимальна розчинність  $\text{N}_2\text{O}_4$  може досягати 54%. При

більш високому вмісті оксиду нітрогену (IV) в розчині відбувається його розшарування, тобто система  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  обмежено взаємно розчинна і схильна до утворення двох шарів: верхнього – розчину  $\text{HNO}_3$  в  $\text{N}_2\text{O}_4$ , та нижнього – розчину  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{HNO}_3$ . Склад рідких шарів в системі  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  приведений в табл. 1.37, з якої видно, що масовий вміст  $\text{N}_2\text{O}_4$  в шарах змінюється при підвищенні температури.

Таблиця 1.37

**Вплив температури на вміст оксиду нітрогену (IV)  
в рідких шарах системи  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4$**

Темпе- ратура, °C	Масовий вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ , %		Темпе- ратура, °C	Масовий вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ , %	
	в нижньому шарі	в верхньому шарі		в нижньому шарі	в 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

Критична точка взаємного розчинення двох незмішуваних шарів для безводної  $\text{HNO}_3$  дорівнює  $61,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  і відповідає масовому вмісту  $\text{N}_2\text{O}_4$  в розчині, рівному 68,3%.

Зі зниженням концентрації нітратної кислоти розчинність оксиду нітрогену (IV) в системі  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$  різко знижується. Система також обмежено розчинна і утворює дві рідкі фази. Вода і кислота переважно знаходяться в нижньому шарі. Вода, що додається до розчину  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4$ , витісняє оксид нітрогену (IV) у верхній шар, що містить переважно  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Дані про рівновагу рідина-рідина в системі  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$  приведені в табл. 1.38.

Для 88,6%-ої  $\text{HNO}_3$  критична точка взаємного розчинення двох незмішуваних шарів дорівнює  $43,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  і відповідає масовому вмісту  $\text{N}_2\text{O}_4$  в розчині, рівному 68,3%. Критична точка для кислот в інтервалі концентрацій від 88,6 до 100% може бути знайдена інтерполяцією [90].

На рис. 1.24 представлена діаграма стану системи  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4$ , яка вказує на існування двох евтектичних точок, відповідних  $-65^\circ\text{C}$  і масовому

вмісту оксиду нітрогену 25,6% та  $-45,7^{\circ}\text{C}$  і вмісту 43,0%. Тверда сполука має склад  $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$ , вона існує в  $\alpha$ - і  $\beta$ - кристалічних модифікаціях.

Таблиця 1.38

**Залежність вмісту оксиду нітрогену (IV) в рідких шарах системи  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$  від концентрації нітратної кислоти при  $20^{\circ}\text{C}$**

Масова концентрація вихідної $\text{HNO}_3$ , %	Масовий вміст компонентів, %					
	в нижньому шарі			в верхньому шарі		
	$\text{HNO}_3$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_3$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{O}$
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	-

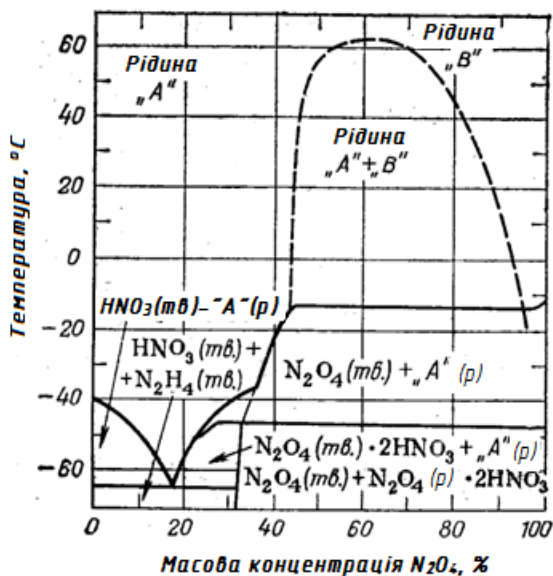


Рис. 1.24. Діаграма стану системи  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  при тиску 0,1013 МПа

В табл. 1.39 показані значення поверхневого натягу в розчинах  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  [62], який зі збільшенням вмісту оксиду нітрогену (IV) зменшується. Для суміші, що розшаровується, поверхневий натяг шару кислоти і шару оксиду нітрогену знаходиться приблизно на одному і тому ж рівні.

**Вплив температури і концентрації оксиду нітрогену (IV) на поверхневий натяг ( $\sigma \cdot 10^{-3}$ , Н/м) розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$**

Вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ , % мас.	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	-	-	-

Зі зниженням температури поверхневий натяг розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$  збільшується. Математично залежність поверхневого натягу від температури можна виразити формулою:

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

де  $\sigma_t$  – поверхневий натяг, Н/м;

$\sigma_{20}$  – поверхневий натяг при  $20^\circ\text{C}$ , Н/м;

$t$  – температура,  $^\circ\text{C}$ ;

$A$  – коефіцієнт, що залежить від складу розчину і температури. для чистої  $\text{HNO}_3$

$$\sigma_{20} = 41,2 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}, \quad A = 128.$$

Диференціальна та інтегральна теплоти розчинення оксиду нітрогену (IV) у 98%-ій нітратній кислоті при 0 та  $20^\circ\text{C}$  наведені в табл. 1.40 [101].

Диференціальна теплота розчинення оксидів нітрогену (IV) в нітратній кислоті зменшується з ростом масової концентрації  $\text{N}_2\text{O}_4$  від 0 до 52% і може бути виражена рівнянням:

$$Q_d = 6,0 - 0,153 \cdot \text{CN}_2\text{O}_4, \quad (1.66)$$

де  $Q_d$  – диференціальна теплота розчинення, ккал/моль;

$\text{CN}_2\text{O}_4$  – масова концентрація розчинення  $\text{N}_2\text{O}_4$ , %.

Інтегральна теплота розчинення оксидів нітрогену в нітратній кислоті при збільшенні масової концентрації  $\text{N}_2\text{O}_4$  від 0 до 52% при  $0^\circ\text{C}$  збільшується. При  $20^\circ\text{C}$  спостерігається підвищення концентрації  $\text{N}_2\text{O}_4$ , яка дорівнює 30%, а потім відбувається її зниження.



**Вплив концентрації оксиду нітрогену (IV) на теплоту його розчинення  
в 98%-ій нітратній кислоті при різних температурах**

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	-	-	-

Ізобарна теплоємність розчинів  $HNO_3-N_2O_4$  представлена на рис. 1.25. За даними роботи [19] ізобарна теплоємність системи, що містить 95-97%  $HNO_3$  та ~2%  $H_2O$ , не змінюється в межах 34-148°C і дорівнює 1,771 кДж/(кг·град).

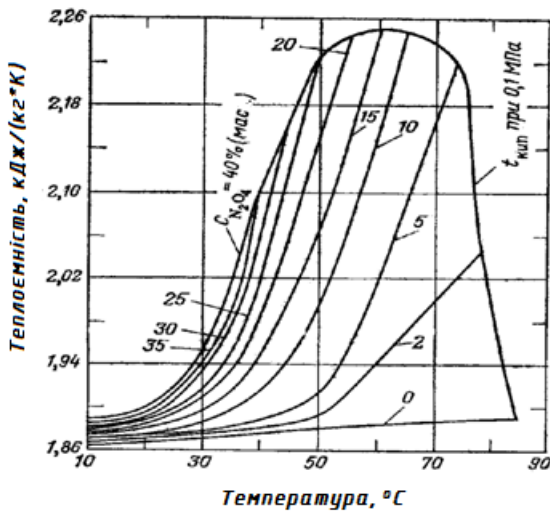


Рис. 1.25. Залежність ізобарної теплоємності розчинів  $HNO_3-N_2O_4$  від температури при різних масових вмістах оксиду нітрогену (IV)

Питома електропровідність розчинів оксиду нітрогену (IV) в концентрованій нітратній кислоті показана в табл. 1.41 [102]. Електрична провід-

ність  $\text{HNO}_3$ , розчиненої в  $\text{N}_2\text{O}_4$ , близька до провідності рідкого оксиду нітрогену (IV), а розчину  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{HNO}_3$  і після розшарування системи близька до величини, яка спостерігається при граничному насиченні нітратної кислоти перед розшаруванням.

Таблиця 1.41

**Вплив масового вмісту оксиду нітрогену (IV)  
на питому електропровідність ( $\chi$ ) розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$  при  $0^\circ\text{C}$**

Масовий вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ , %	$\chi \cdot 10^2$ , $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	Масовий вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ , %	$\chi \cdot 10^2$ , $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	Масовий вміст $\text{N}_2\text{O}_4$ , %	$\chi \cdot 10^2$ , $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$
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

При додаванні води до розчину  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$  питома електропровідність зростає. Залежність електричної провідності від складу розчину  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  представлена на рис. 1.26.

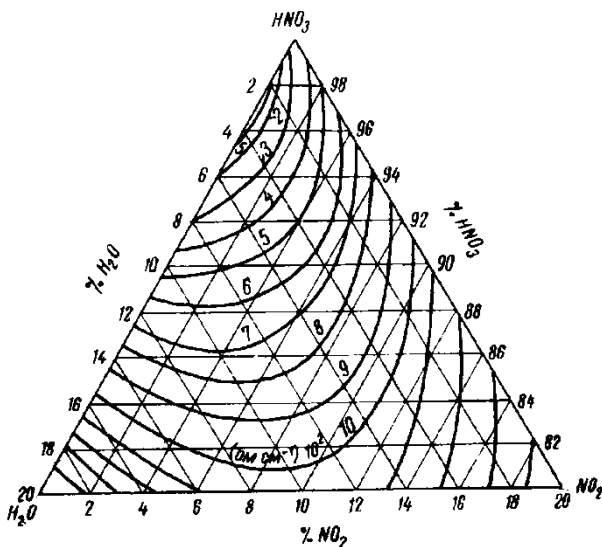


Рис. 1.26. Залежність питомої електропровідності,  $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ , розчинів  $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$  від масових концентрацій оксиду нітрогену (IV) та води при  $0^\circ\text{C}$

Коефіцієнт теплопровідності розчину, що містить 95-97,5%  $\text{HNO}_3$ , 2,5-5,0%  $\text{N}_2\text{O}_4$  та не більше 2,0%  $\text{H}_2\text{O}$  при температурах від  $-40$  до  $160^\circ\text{C}$  можна визначити за рівнянням:

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

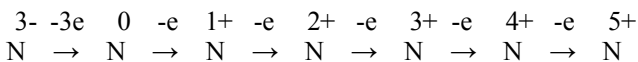
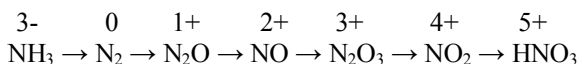
де  $\lambda$  – теплопровідність, Вт/(м·град);  
 $t$  – температура,  $^\circ\text{C}$ .

З рівняння (1.67) видно, що з підвищенням температури коефіцієнт теплопровідності розчину  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$  збільшується і залежність носить прямолінійний характер.

### 1.5. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (II)

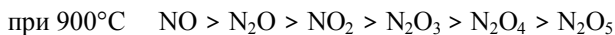
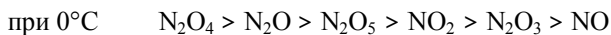
Вивченню фізико-хімічних властивостей оксидів нітрогену, які є проміжними продуктами при виробництві нітратної кислоти, присвячено досить велику кількість робіт [21-90], [103-121].

У нітрозних газах, що утворюються при контактному окисненні аміаку, міститься переважно оксид нітрогену (II) –  $\text{NO}$ , з якого при подальшому окисненні виходять вищі оксиди нітрогену. Процес окиснення нітрогену протікає з послідовною зміною валентності:

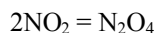
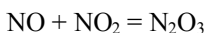
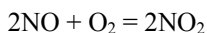


Таким чином, нітроген може віддати 8 електронів.

В ряду термодинамічної стійкості оксиди нітрогену розташовуються в такий послідовності:



Утворення з  $\text{NO}$  вищих оксидів нітрогену протікає за рівняннями:



Зі зниженням температури рівновага всіх цих реакцій зміщується вправо. При низьких температурах і часі, достатньому для встановлення рівноваги, а також при надлишку кисню можна очікувати перетворення всіх оксидів нітрогену в  $N_2O_4$ . У разі нестачі кисню або при несталій рівновазі в нітрозних газах можуть бути присутніми одночасно всі вказані вище оксиди нітрогену, тобто  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$  та  $N_2O_4$ . Пентаоксид динітрогену ( $N_2O_5$ ) при звичайних умовах з цих оксидів нітрогену не утворюється. Оксид нітрогену (I) –  $N_2O$  киснем повітря надалі не окиснюється.

Оксид нітрогену (II) є безбарвний газ, що зріджується при атмосферному тиску і температурі  $-151,4^\circ C$  в безбарвну рідину. Критична температура  $NO$   $-92,9^\circ C$ , а критичний тиск  $64,6$  атм. Температура кристалізації оксиду азоту (II) становить  $-163,7^\circ C$ .

Тиск пари над рідким оксидом нітрогену (II) можна обчислити за рівнянням:

$$\lg P = 9,562128 - 776 / T - 0,002364 \cdot T + 2,125, \quad (1.68)$$

де  $P$  – тиск пари,  $H/m^2$ ;  
 $T$  – температура,  $K$ .

Мольний об'єм газоподібного  $NO$  дорівнює  $22,393$   $dm^3$ .

Розчинність оксиду нітрогену (II) у воді мала. Коефіцієнти розчинності  $\beta$  при атмосферному тиску мають такі значення:

Температура, $^\circ C$	0	10	20	40	60	80
Коефіцієнт розчинності, $\beta$	0,07381	0,05709	0,04706	0,03507	0,02954	0,0270

З розведеними розчинами лугів  $NO$  не реагує, а при тривалій взаємодії з концентрованими розчинами лугів половина  $NO$  перетворюється в нітритну сіль, половина – в  $N_2O$ :



При високих температурах ( $315^\circ C$ ) оксид нітрогену (II) відновлює нітрати до нітритів з виділенням  $NO_2$ . Розчинність  $NO$  у водних розчинах нітратної кислоти в багато разів більша, ніж у воді. Коефіцієнти розчинності оксиду нітрогену (II) в нітратній кислоті при  $25^\circ C$  мають такі значення:

Масова концентрація $HNO_3$ , %	0	0,5	1	2	4	6	12	65	99
Коефіцієнт розчинності, $\beta$	0,041	0,7	1,0	1,48	2,36	3,19	4,2	9,22	12,5

При розчиненні NO відбувається відновлення нітратної кислоти в  $\text{HNO}_2$ .

Найменш розчинний оксид нітрогену (II) в 68%-ій сульфатній кислоті ( $\beta = 0,03$ ).

Оксид нітрогену (II) легко поглинається водними розчинами  $\text{FeCl}_2$  та  $\text{FeSO}_4$ . Один об'єм концентрованого розчину  $\text{FeCl}_2$  здатний поглинути близько 22-х об'ємів NO, а розчину  $\text{FeSO}_4$  – до 3-х об'ємів NO.

Рівновагу та швидкість реакції окиснення NO вивчав Боденштейн [23] по змінюванню тиску, що відбувається в ході реакції. Залежність константи рівноваги від температури виражається наступним рівнянням:

$$\lg K = \lg \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2} = -\frac{5749}{T} + 1,75 \lg T - 0,0005T + 2,839. \quad (1.70)$$

В табл. 1.42 наведені експериментальні та розраховані значення констант рівноваги.

Таблиця 1.42

**Константи рівноваги реакції окиснення NO до NO<sub>2</sub>**

Температура, °C	Константа рівноваги, K		Температура, °C	Константа рівноваги, K	
	експериментальна	розрахована		експериментальна	розрахована
225,9	0,0000608	0,0000614	398,4	0,0762	0,0733
246,5	0,000184	0,000184	454,7	0,382	0,384
297,4	0,00197	0,00199	513,8	0,637	0,611
353,4	0,0176	0,0175	552,3	3,715	3,690

Розрахунки ступеня окиснення NO за рівнянням (1.70), представлені на рис. 1.27, показують, що зниження температури і підвищення тиску газу зміщують реакцію вправо. При температурі нижче 200°C реакція окиснення NO при атмосферному тиску протікає практично на 100%, тому в цих умовах її можна розглядати як реакцію, що протікає необоротно в бік утворення NO<sub>2</sub>. Вище 700°C відбувається майже повна дисоціація NO<sub>2</sub> на NO і O<sub>2</sub>.

Окиснення оксиду нітрогену (II) протікає за рівнянням третього порядку. Диференціальне рівняння швидкості окиснення NO киснем має такий вигляд:

$$-\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = \frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_2} - k_2 C_{\text{NO}_2}^2, \quad (1.71)$$

де  $k_1, k_2$  – константи швидкості прямої та зворотної реакцій;  
 $C_{NO}, C_{O_2}, C_{NO_2}$  – концентрація компонентів в даний момент.

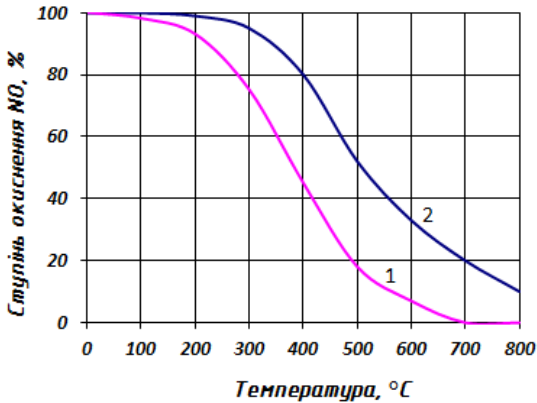


Рис. 1.27. Рівноважний ступінь окиснення NO в залежності від температури при тиску: 1 – 0,1 МПа; 2 – 0,8 МПа

Коли окиснення NO протікає практично необоротно, дисоціацією  $NO_2$  можна знехтувати.

У цьому випадку рівняння швидкості окиснення NO прийме наступний вигляд:

$$-\frac{dC_{NO}}{dt} = \frac{dC_{NO_2}}{dt} = k_1 C_{NO}^2 \cdot C_{O_2}. \quad (1.72)$$

Прийнявши  $2k_1 = k_c$ ;

$x$  – зниження концентрації  $O_2$  за час  $\tau$ ;

$2a$  – початкова концентрація NO;

$b$  – початкова концентрація  $O_2$ , отримаємо диференціальне рівняння:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_c \cdot (a-x)^2 (b-x). \quad (1.73)$$

Інтегруючи це рівняння, отримаємо основне рівняння для визначення швидкості окиснення NO.

$$k_c \cdot \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[ \frac{(b-a) \cdot x}{(a-x) \cdot a} + \ln \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a} \right]. \quad (1.74)$$

Значення констант швидкості реакції окиснення NO ( $k_c=2k_1$ ) представлені в табл. 1.43 [23].

Таблиця 1.43

**Константи швидкості окиснення NO (концентрація, моль/л; час, хв.)**

Температура, °C	Константа швидкості, $k_c \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Температура, °C	Константа швидкості, $k_c \cdot 10^{-6}$	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
0	2,09	0,912	200	0,786	0,980
30	1,59	0,932	240	0,725	0,989
60	1,31	0,953	300	0,677	0,993
100	1,08	0,968	340	0,659	0,995
140	0,93	0,973	-	-	-

Температурний коефіцієнт  $k_{t+10}/k_t$  показує зміну константи швидкості з підвищенням температури на 10°C. Вище 300°C температурний коефіцієнт швидкості окиснення NO наближається до одиниці, а константа швидкості до постійного значення.

У табл. 1.44 наведені значення констант швидкості дисоціації NO<sub>2</sub>, визначені експериментально та обчислені зі значень константи швидкості прямої реакції і константи рівноваги.

Таблиця 1.44

**Константи швидкості дисоціації NO<sub>2</sub>**

Температура, °C	Константа швидкості $k_2$		$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
	розрахована	експериментальна	
319	66,4	61,0	-
330	97	89,3	1,5
354	222	204	1,5
378	485	478	1,53
383	501	568	1,51

З табл. 1.43 та 1.44 видно, що швидкість дисоціації NO<sub>2</sub> з підвищенням температури сильно зростає, а швидкість окиснення NO значно зменшується. При температурах 20-300°C швидкості реакції окиснення NO ( $k_p$ ) можна розрахувати за формулою:

$$k_{p,t} = 4,2 \frac{705-t}{36+t}, \quad (1.75)$$

де  $t$  – температура, °С.

Особливістю реакції окиснення оксиду нітрогену (II) є підвищення її швидкості зі зниженням температури. Енергія активації, розрахована за рівнянням Арреніуса

$$E = -2,3R \frac{d \lg k}{d \frac{1}{T}}, \quad (1.76)$$

має від'ємне значення  $-7,5$  кДж.

Від'ємне значення енергії активації елементарної реакції знаходиться в протиріччі з уявленнями класичної теорії зіткнень.

Імовірність одночасного зіткнення трьох молекул дуже мала. Тому реакцію окиснення NO розглядають як суму двох бімолекулярних реакцій (ступенів):



При такому двохстадійному механізмі допускається, що перша реакція (1.77) спливає дуже швидко, і її швидкість збільшується з підвищенням температури. Кількість утвореного  $\text{NO}_3$  визначається рівновагою:

$$K = \frac{C_{\text{NO}_3}}{C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{NO}}}. \quad (1.79)$$

З підвищенням температури рівновага зміщується вліво, в сторону розпаду  $\text{NO}_3$ . Друга реакція (1.78) протікає більш повільно. Таким чином, зі зниженням температури концентрація  $\text{NO}_3$  збільшується, що призводить до прискорення другої реакції (1.78), яка є визначальною для швидкості сумарного процесу. Деякі дослідники допускають утворення проміжного продукту  $\text{NO}_3 \cdot \text{NO}$ , який потім перетворюється в  $\text{NO}_2$ .

На швидкість реакції окиснення NO впливають пара  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ , співвідношення  $\text{O}_2:\text{NO}$  і особливо стінки судини та наповнювачі. Однак при великому відношенні об'єму судини до його поверхні реакція окиснення NO протікає в основному як гомогенна.

При розрахунку швидкості окиснення NO концентрацію компонентів можна вимірювати не тільки в моль/л, а й в об'ємних відсотках і, що особливо зручно, через парціальні тиски.



Тривалість перебігу реакції зручніше вимірювати в секундах. Тоді

$$k_{\%} = \frac{k_c}{60} \cdot \left( \frac{P}{1000 \cdot RT} \right)^2, \quad (1.80)$$

$$k_p = \frac{k_c}{60 (RT)^2}, \quad (1.81)$$

де  $k_{\%}$  – константа швидкості, що відповідає концентрації в об'ємних %, і часу в секундах;

$k_c$  – константа швидкості, що відповідає концентрації в моль/л, і часу в хвилинах (см. таб. 1.43);

$k_p$  – константа швидкості, що відповідає концентрації, вираженій через парціальний тиск в атмосферах, і часу в секундах;

$P$  – загальний тиск газу, атм;

$R$  – газова постійна [0,082 л·атм/(град·моль)]

$T$  – абсолютна температура, К.

Значення констант  $k_c$ ,  $k_p$ , та  $k_{\%}$  приведені в табл. 1.45.

Таблиця 1.45

**Константи швидкості окиснення NO киснем при різних температурах  
(час в секундах)**

Температура, °C	$k_c \cdot 10^{-4}$	$k_p$	$k_{\%}$ при 1 атм	Температура, °C	$k_c \cdot 10^{-4}$	$k_p$	$k_{\%}$ при 1 атм
0	3,48	69,3	0,00693	200	1,31	8,71	0,000871
30	2,65	42,0	0,00428	240	1,21	6,83	0,000683
60	2,18	29,2	0,00292	300	1,12	5,13	0,000513
100	1,80	19,5	0,00195	310	1,10	4,34	0,000434
140	1,55	13,5	0,00135	390	1,08	3,66	0,000366

З підвищенням тиску константа швидкості окиснення NO зменшується. При 20°C вона має такі значення:

Тиск, атм.	1	2	3	4	5	6
$k_p$	55,3	51,0	45,9	41,4	36,6	31,1

У табл. 1.46 наведені значення констант швидкості окиснення NO при його малій концентрації в нітрозному газі та низьких температурах, розраховані за рівнянням:

$$k_{\%} \cdot \tau = \frac{\alpha}{a(1-\alpha)}, \quad (1.82)$$

де  $k_{\%}$  – константа швидкості, в яку входить постійна об’ємна концентрація кисню  $v$ , що дорівнює 21% ;

$\tau$  – час окиснення NO, секунди;

$\alpha$  – ступінь окиснення NO, долі одиниці;

$a$  – початкова об’ємна концентрація NO, %.

Таблиця 1.46

**Константи швидкості окиснення NO киснем повітря при його малій концентрації в нітрозному газі та низьких температурах**

Температура, °C	$k_{\%}$	Температура, °C	$k_{\%}$
75	0,0265	-45	0,122
50	0,0358	-50	0,130
20	0,0494	-80	0,194
0	0,0612	-100	0,335
-25	0,0795	-183	2,880

Вплив температури, концентрації газу і тиску на час окиснення NO показано в табл. 1.47.

Таблиця 1.47

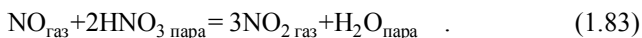
**Час окиснення NO в залежності від концентрації NO і O<sub>2</sub>, тиску та температури нітрозного газу**

Об’ємна концентрація газу, %	Тиск, атм (0,1 МПа)	Температура, °C	Час окиснення, с, при ступені окиснення NO, %				
			25%	50%	75%	90%	98%
9,92% NO 5,68% O <sub>2</sub>	1	30	3,15	12,4	53,2	248	2830
	1	90	6,43	25,3	108	508	5760
	1	200	15,50	61,2	262	1230	11450
	8	30	0,049	0,194	0,83	3,88	36,4
	8	90	0,101	0,394	1,85	7,86	74,4
	8	200	0,242	0,956	4,10	19,20	179,0
	1	30	172	532	1730	5750	33900
0,82% NO 1,20% O <sub>2</sub>	1	90	352	1084	3500	11740	69200
	1	200	848	2610	8470	28300	167000
	8	30	2,7	8,3	27	89,8	530
	8	90	5,5	16,9	54,8	183,0	1080
	8	200	13,2	40,8	132,0	442,0	2610

Як видно з табл. 1.47, досягти повного окиснення NO дуже важко. Для пришвидшення цієї реакції, яка спливає повільно, необхідно застосувати знижені температури, високий тиск і, по можливості, створювати високі концентрації NO та O<sub>2</sub> в газі. Пришвидшити реакцію можна також використанням каталізаторів.

Процес окиснення NO каталізується силікагелем, склом, пемзою, азбестом, коксом, марганцем, кобальтом, нікелем, коксівним вугіллям тощо. Є дані про пришвидшення реакції за допомогою тихого регульованого електричного розряду.

Оксид нітрогену (II) здатний окиснитися парою нітратної кислоти:



Константа швидкості цієї реакції становить  $1,75 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

За даними М. Тьомкіна та В. Пижева [122] швидкість гетерогенного окиснення NO на склі при температурі рідкого повітря 83-85 К і зниженому тиску 0,005-0,08 мм рт. ст. виражається рівнянням:

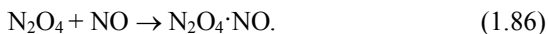
$$V = 4,2 \cdot 10^{-9} \cdot e^{4300} \cdot S \cdot p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{O}_2}, \quad (1.84)$$

де  $V$  – кількість прореагованого кисню за 1 хвилину (мм рт. ст.);

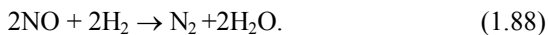
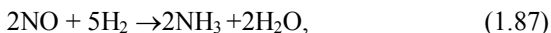
$S$  – поверхня каталізатора, см<sup>2</sup>;

$p_{\text{NO}}, p_{\text{O}_2}$  – парціальні тиски NO та O<sub>2</sub>, мм рт. ст.

Гетерогенне окиснення NO, за даними авторів [122], протікає за рівнянням другого порядку зі швидкістю в мільйон разів більшою, ніж при гомогенному процесі. При низьких температурах реакція протікає з утворенням N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·NO:

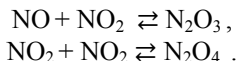


Оксид нітрогену (II) легко відновлюється воднем. На паладій-рутенієвому каталізаторі при 180-200°C спливають реакції:

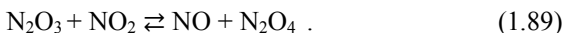


## 1.6. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (III) та системи NO–NO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Кисневі сполуки нітрогену з валентністю від 2 до 4 при спільній їх присутності знаходяться між собою в рухомих рівновагах:



З цих рівнянь може бути виведено ще одне, яке зв'язує між собою всі чотири види молекул:



Ця реакція відбувається без зміни об'єму, отже, її константа рівноваги безрозмірна і змінюється тільки зі зміною температури. Оцінка величини цієї константи дає значення порядку одиниці, тобто при порівняних концентраціях всіх чотирьох видів молекул суміш являє собою ідеальну рівноважну систему. З огляду на надзвичайно велику рухливість перших двох реакцій, ця реакція (1.89) має бути також дуже рухливою.

Незважаючи на те, що NO, NO<sub>2</sub>, та N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> вивчені досить добре, вивченню оксиду нітрогену (III) – N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – приділялось порівняно мало уваги. Це певною мірою пов'язано з тим, що в звичайних умовах, тобто при температурах вище 0°C і пружностях оксидів нітрогену нижче 0,1 МПа N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> майже без остачі дисоційований, і мати справу з оксидом нітрогену (III), як таким, широкому колу дослідників не доводилося. Мабуть, цим можна пояснити ту обставину, що до теперішнього часу в довідковій [11, 123] та навчальній [119, 124, 125] літературі наводяться невірні дані про деякі властивості оксиду нітрогену (III), наприклад, про його температуру кипіння. У той час, як в довідниках наводяться значення температури кипіння, що коливається близько 0°C, деякі автори стверджують, і не без підстав, що N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в рідкому стані при атмосферному тиску існувати не може.

Оксид нітрогену (III) при температурі 3,5°C конденсується в рідину блакитного кольору, яка, однак, швидко розкладається. Сталий стан N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спостерігали при –27°C, при цьому рідина мала темно-синє забарвлення. Температура кристалізації N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дорівнює –103°C. Тиск пари над рідким оксидом нітрогену (III) приведений нижче:

<i>t</i> , °C	–70	–60	–50	–40	–30	–20	–10	0	3,5
<i>P</i> , мм рт. ст.	171	176	182	200	227	264	310	455	760

Парціальний тиск пари над рідким  $N_2O_3$  (мм рт. ст.) при  $0-25^\circ C$  можна розрахувати за рівнянням:

$$\lg P_{N_2O_3} = 10,3 - \frac{2057,8}{T} . \quad (1.90)$$

Пара, яка знаходиться в рівновазі з рідкою сумішшю еквімолекулярних кількостей  $NO$  та  $NO_2$ , складається виключно з  $NO$ , що є наслідком малої його розчинності в  $N_2O_3$ .

Оксид нітрогену (III) обмежено змішується з водою. Діаграма розчинності системи  $N_2O_3-H_2O$  приведена на рис. 1.28. Аналіз системи показує, що при  $0^\circ C$  два рідких шари містять 42 та 97%  $N_2O_3$ . Критична температура розчинення дорівнює  $55^\circ C$  і відповідає масовому вмісту 65%  $N_2O_3$ .

Чотирна точка, при якій одна газоподібна і дві рідкі фази знаходяться в рівновазі з чистим льодом, відповідає  $33,3^\circ C$  і масовому вмісту  $N_2O_3$  36%. Потрійна точка, при якій оксид нітрогену (III) знаходиться в твердій фазі, знаходиться нижче  $-103^\circ C$  при масовому вмісті  $N_2O_3$  більше 98%.

Авторами робіт [103-113] вивчені:

- стабільність оксиду нітрогену (III) в газовій та рідкій фазах і рівновага в системі  $NO-NO_2-N_2O_3-N_2O_4$  в широкому інтервалі температур і тисків, розрахована константа рівноваги для реакцій утворення  $N_2O_3$  при різних температурах та обчислені термодинамічні константи реакції  $\Delta H$  та  $\Delta G$ ;

- температура замерзання системи  $N_2O_3-N_2O_4$  для всього діапазону складів, визначена температура замерзання  $N_2O_3$  і положення евтектичної точки;

- тиск пари над сумішами  $NO-NO_2$ , отримана залежність температури кипіння від складу при атмосферному тиску;

- склад пари над системою  $NO-NO_2$  і запропонований метод розрахунку складів рідкої та парової фаз, що знаходяться в рівновазі;

- структура оксиду нітрогену (III) і можливість отримання чистого  $N_2O_3$ ;

- густина оксиду нітрогену (III) та її суміші з  $N_2O_4$  при різних температурах.

Серед робіт, присвячених вивченню пружності пари системи  $N_2O_3-N_2O_4$ , особливо слід відзначити дані роботи [114]. Авторами вивчена вся область складів від  $N_2O_4$  до  $N_2O_3$  в діапазоні температур  $20-60^\circ C$  і при тисках до 15 атм. Ці дані можуть мати важливе прикладне значення для виробництва  $N_2O_3$  при підвищеному тиску.

Вивченню складу пари над системою  $NO-NO_2$  при атмосферному тиску присвячена більш рання робота [115], авторами якої при складі рідини, близької до  $N_2O_3$ , не було отримано тиск нижче 2 атм при охолодженні рі-

дини аж до замерзання. На підставі цього автори стверджують, що крива рідини, так само як і крива пари, під час наближення складу рідини до  $N_2O_3$ , повинна різко згинатися в бік низьких температур. Оскільки з підвищенням вмісту  $N_2O_3$  в сумішах  $N_2O_3-N_2O_4$  склад пари наближається до  $NO$ , автори стверджують, що оксид нітрогену (III) не можна отримати простою ректифікацією, а можна тільки розігнати систему на  $NO$  та  $NO_2$ .

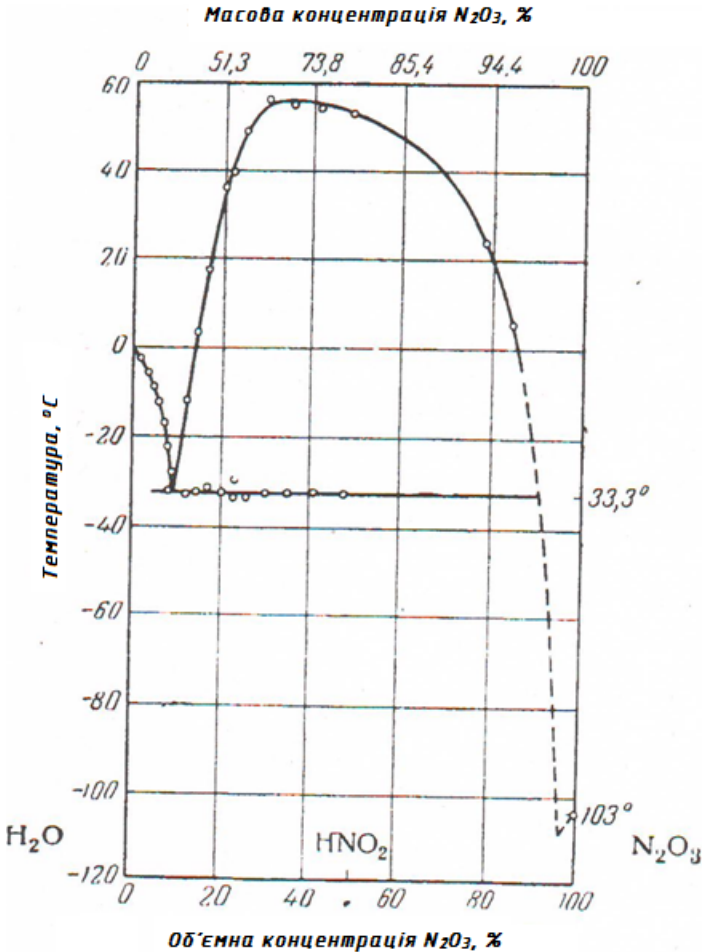


Рис. 1.28. Діаграма розчинності системи  $N_2O_3-H_2O$

З наявних в літературі даних виявлено ряд фізико-хімічних властивостей системи  $N_2O_3-N_2O_4$  ( $NO-NO_2$ ), які можуть бути використані для практичних розрахунків.

Термодинамічні величини, які характеризують реакцію утворення оксиду нітрогену (III) в газовій фазі, отримані Бітті та Белом [103]. Згідно з даними цієї роботи теплота реакції утворення  $N_2O_3$  дорівнює  $9527 \pm 96$  кал/моль, а зміна ентропії становить  $33,25 \pm 0,35$  кал/(моль·град). Константа рівноваги при низькому тиску  $NO_2$  змінюється від  $5,193 \pm 0,059$  атм при  $45^\circ C$  до  $0,595 \pm 0,018$  атм при  $5^\circ C$ .

Бітті, Белом і Воспер [104] проведено вимірювання температури кристалізації системи  $N_2O_3-N_2O_4$ . Точка замерзання рідини зі стехіометричним вмістом  $N_2O_3$  дорівнює  $-100,7^\circ C$ . Евтектичній точці відповідає масовий вміст  $83,5\%$   $N_2O_3$  і температура  $-106,2^\circ C$ .

Бітті і Воспер [105] отримали дані щодо пружності пари над розчинами  $N_2O_3-N_2O_4$  при тиску не вище атмосферного і показали, що пружність пари може бути розрахована за рівнянням:

$$\lg P = 8,95 - f(x) \frac{1}{T}, \quad (1.91)$$

де  $P$  – тиск пари, мм рт. ст.;

$T$  – температура, К;

$f(x)$  – кутовий коефіцієнт, що залежить від складу суміші.

Пружність пари вивчена в області складів від  $NO_2$  до практично 100%-ого  $N_2O_3$  при температурах від  $0$  до  $-60^\circ C$ . За дослідними даними побудована залежність температури кипіння від складу при атмосферному тиску.

Ця залежність добре узгоджується з даними робіт [115-117, 120] і може бути використана для визначення складу газу сумішшю  $N_2O_3-N_2O_4$  по їх температурі кипіння. Як й інші дослідники, автори цієї роботи не можуть вказати точне значення температури кипіння чистого оксиду нітрогену (III), оскільки при наближенні до складу 100%-ого  $N_2O_3$  температура кипіння починає різко падати і екстраполяція до складу чистого оксиду нітрогену (III) стає неможливою. Однак вони зазначають, що очевидна температура кипіння  $N_2O_3$  лежить нижче  $-40^\circ C$ , що знайшло підтвердження в роботі Воспер і Шава [107]. Рівновага рідина-пара в системі  $N_2O_3-N_2O_4$  вивчено Перцеллем та Чізменом [115] при атмосферному тиску, а також Бітті і Воспер [106] при тисках 200 і 500 мм рт.ст. Отримані дані обох робіт практично збігаються. На підставі цього автори роботи [106] роблять висновок, що склад пари над рідкою сумішшю  $N_2O_3-N_2O_4$  майже не залежить від температури розчину.

Абель та Пройзль [121] вивчили вплив температури і тиску газу на вміст оксиду нітрогену (III) в еквімолекулярній суміші NO–NO<sub>2</sub>. Дані цієї роботи представлені в табл. 1.48.

Таблиця 1.48

**Вміст N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в еквімолекулярній суміші NO–NO<sub>2</sub> при різних тиску та температурі газу**

Температура, °C	Вміст N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , атм									
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8	1,0	2,0	8,0	50,0
0	1,20	3,60	5,50	8,00	11,30	15,60	-	-	-	-
25	0,35	1,40	2,40	4,00	6,30	9,30	10,50	15,00	-	-
50	0,10	0,50	0,90	1,70	3,00	5,00	5,80	9,10	19,0	-
75	0,03	0,10	0,15	0,25	0,50	1,00	1,20	2,40	7,3	21,9

Як видно з табл. 1.48, вміст N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в рівноважному стані дуже малий при низькому тиску і високих температурах, що свідчить про зміщення вліво рівноваги утворення N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Залежність константи рівноваги реакції утворення оксиду нітрогену (III):

$$K = \frac{P_{NO} \cdot P_{NO_2}}{P_{N_2O_3}} \quad (1.92)$$

від концентрації N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна виразити наступними рівняннями, отриманими Ферхоком і Даніельсом [24]:

$$\text{при } 25^\circ\text{C} \quad K = 2,105 - 45,63 \cdot C_{N_2O_3} ; \quad (1.93)$$

$$\text{при } 35^\circ\text{C} \quad K = 3,673 - 78,11 \cdot C_{N_2O_3} ; \quad (1.94)$$

$$\text{при } 45^\circ\text{C} \quad K = 6,880 - 196,4 \cdot C_{N_2O_3} . \quad (1.95)$$

Величина  $C_{N_2O_3}$  відповідає концентраціям оксидів нітрогену NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, перерахованим на N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і вираженим в моль/л. Виходячи з парціального тиску газів, концентрацію N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна визначити за рівнянням:

$$C_{N_2O_3} = 0,5 (P_{NO} + P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4}) / RT , \quad (1.96)$$

де  $R$  – газова постійна [0,0821 л · атм./ (моль · град)];

$T$  – температура, К.



Залежність константи рівноваги від концентрації газу представлена на рис. 1.29.

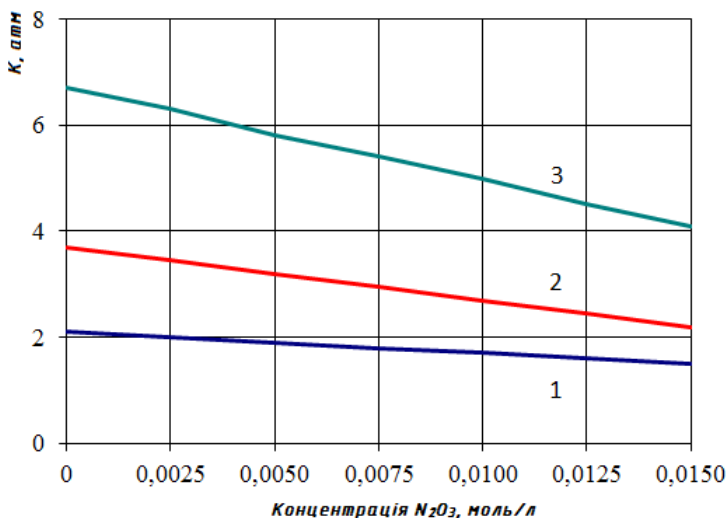


Рис. 1.29. Залежність константи рівноваги реакції утворення оксиду нітрогену (III) від концентрації N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах, °C: 1 – 25, 2 – 35, 3 – 45

За даними Бітті і Белла [103] константа рівноваги при низькому тиску NO<sub>2</sub> має такі значення:

Температура, °C	5	15	25	35	45
K <sub>p</sub> , атм	0,595	1,082	1,916	3,097	5,193

З підвищенням тиску NO<sub>2</sub> константа рівноваги зменшується.

Розрахунок рівноважної концентрації оксиду нітрогену (III) значно ускладнюється, тому що поряд з утворенням N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з NO та NO<sub>2</sub> відбувається також утворення N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> з NO<sub>2</sub>.

При поглинанні оксидів нітрогену лугом утворюється переважно нітритна сіль, що свідчить про перебіг реакції:



У міру накопичення NO поряд з утворенням NO<sub>2</sub> і N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> збільшується вміст N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Максимальна його кількість утворюється при окисненні NO, що дорівнює 50%. При подальшому окисненні NO вміст N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> знову зменшується, а при повному його окисненні наближається до нуля.

Швидкість досягнення рівноважної концентрації  $N_2O_3$  в суміші  $NO-NO_2$  дуже велика. При поглинанні  $N_2O_3$  лугами або сульфатною кислотою зі слабоокиснених нітрозних газів оксид нітрогену (III) утворюється з  $NO$  та  $NO_2$  настільки швидко, що багато хто припускає можливість поглинання  $NO$  і  $NO_2$  на рівні з  $N_2O_3$ .

Швидкість реакції взаємодії  $NO$  та  $NO_2$

$$\frac{dP_{N_2O_3}}{dt} = k \cdot P_{NO} \cdot P_{NO_2} \quad (1.98)$$

досить велика. Є відомості, що рівновага реакції утворення  $N_2O_3$  встановлюється за 0,1 секунди.

Із залежності (1.91) тиску пари оксиду нітрогену (III) від температури можна оцінити мольну теплоту випаровування системи  $N_2O_3-N_2O_4$ . За даними Бітті і Воспер [105] значення кутового коефіцієнта  $f(x)$  зменшується з ростом вмісту оксиду нітрогену (III). Для складу, близького до  $N_2O_3$ , величина його становить 1100-1200. Аналогічна обробка даних Епштейна і Чиркової [114] дає для складу, близького до  $N_2O_3$ , значення  $f(x)=1140$ , хоча у цих авторів при великих вмістах  $N_2O_3$  збільшення тангенса кута нахилу майже не спостерігається. Можливо, це пов'язано з відносно великим зростанням летючості  $NO$  в порівнянні з  $NO_2$  при підвищенні температури. Однак близькість значень даних обох робіт при наближенні складу розчину до  $N_2O_3$  дозволяє прийняти значення 1140 як відносно надійне. Тоді мольна теплота випаровування для рідин, близьких до складу  $N_2O_3$ , буде становити

$$1140 \cdot 2,303 \cdot 1,987 = 5217 \text{ кал/моль.}$$

За даними Перцелля і Чізмена [115] склад пари поблизу складу рідини, що відповідає  $N_2O_3$ , можна оцінити як 5% моль  $NO_2$  та 95% моль  $NO$ . З огляду на те, що при великому надлишку оксиду нітрогену (II)  $NO_2$  практично повністю має бути зв'язаний в  $N_2O_3$ , середня молекулярна маса пари складе приблизно

$$30 \cdot 0,9 + 76 \cdot 0,1 = 34,6 \text{ г/моль.}$$

Тоді питома теплота випаровування для  $N_2O_3$  може бути оцінена на рівні

$$\frac{5217 \text{ кал/моль}}{34,6 \text{ г/моль}} = 150 \text{ кал/г.}$$

Питома теплота випаровування  $N_2O_4$  становить 100 кал/г. Припускаючи, що залежність теплоти випаровування суміші від масової частки  $N_2O_3$  в першому наближенні лінійна, для орієнтовного розрахунку питомої теплоти випаровування розчинів  $N_2O_3-N_2O_4$  можна прийняти наступне співвідношення:

$$r = 100 + 0,5 \cdot C_{N_2O_3}. \quad (1.99)$$

По вивченню густини розчинів  $N_2O_3-N_2O_4$  є дані Паскаля і Гарньє [118], які наведені в табл. 1.49.

Таблиця 1.49

**Густина розчинів  $N_2O_3-N_2O_4$  при різних температурах**

Масовий вміст $N_2O_3$ , %	Густина, кг/м <sup>3</sup>				
	-14°C	-10°C	-5°C	0°C	+5°C
0	-	-	1500	1490	1479
12	1,512	-	1492	1483	1472
20	-	-	1488	-	1466
30	-	-	1482	1472	-
75	-	1470	1458	-	-
100	-	1453	1443	-	-

Цілком ймовірно, ці дані не можна вважати точними, оскільки речовина, яку автори брали за триоксид динітрогену, кипіла при температурі -4°C, що за сучасними даними [105, 115] відповідає суміші, яка складається з 58%  $N_2O_3$  та 42%  $N_2O_4$ .

Густина суміші  $N_2O_3-N_2O_4$ , близької до складу  $N_2O_3$ , вивчена Шавом і Воспером [112] у діапазоні температур -72 ÷ -37°C. На підставі отриманих даних авторами було запропоновано рівняння, яке виражає залежність густини від температури та має вигляд:

$$d = 1,09552 + \frac{87,48}{t}. \quad (1.100)$$

При вивченні можливості отримання триоксида динітрогену високої чистоти в лабораторних умовах в роботі [109] розглянуті розбіжності в механізмі взаємодії NO з рідким або твердим тетраоксидом динітрогеном. Показано, що таким шляхом можна отримати  $N_2O_3$  високої чистоти - близько 99,5%.

За твердженням всіх дослідників, пара над сумішами  $N_2O_3-N_2O_4$  завжди багатша триоксидом динітрогену, ніж рідка фаза. При будь-якому певному тиску існує певний склад рідини, пара над якою відповідає складу зі стехіометричним відношенням  $N_2O_3$ , хоча пара містить при цьому всі види молекул  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$  та  $N_2O_4$ . При підвищенні вмісту оксиду нітрогену (III) в розчині вище цього складу, пара має формально розглядатися як суміш  $NO$  та  $N_2O_3$ . Над рідиною, стехіометричний склад якої близький до  $N_2O_3$ , пара складається вже в основному з  $NO$ . Таким чином, подібно тетраоксиду динітрогену, триоксид динітрогену має розглядатися як дисоціююча хімічна сполука. Зважаючи на те, що  $N_2O_3$  утворюється з різного типу молекул ( $NO$  та  $NO_2$ ), фізичні властивості яких істотно відрізняються, а теплоти хімічної взаємодії між  $NO_2$  та  $NO_2$ , і  $NO$  та  $NO_2$  сумірні як між собою, так і з теплотами випаровування, система  $NO-NO_2$  представляє той випадок, коли важко провести чітку грань між фізичними і хімічними процесами. Рідкі суміші  $N_2O_3-N_2O_4$  в ряді випадків зручніше розглядати як розчини  $NO$  в  $N_2O_4$ , хоча, з іншого боку, важко уявити, щоб типовий газ  $NO$  добре розчинявся в рідкому тетраоксиді динітрогену, не утворюючи з ним хімічної сполуки.

З підвищенням вмісту  $N_2O_3$  в  $N_2O_4$  температура кипіння істотно знижується, тому при отриманні концентрованих розчинів  $N_2O_3-N_2O_4$  необхідно підтримувати порівняно невисокі температури в системі. Так, наприклад, для отримання розчинів, що містять 50-60%  $N_2O_3$ , температури, при яких можуть бути виділені такі рідини при атмосферному тиску, мають становити  $-5 \div 0^\circ C$  і для конденсації необхідно мати холодоагент з температурою  $-10 \div -20^\circ C$ .

Отримання продукту, близького до складу  $N_2O_3$ , при атмосферному тиску практично неможливе. Згідно з даними роботи [114] такий продукт може бути виділений при підвищеному тиску, причому навіть при температурах порядку  $20-30^\circ C$ . Таким чином, з підвищенням тиску витрати холоду на виділення розчинів  $N_2O_3-N_2O_4$  значно знижуються, і тому набагато доцільніше проводити процес при підвищених тисках. При наявності в газах, з яких виділяється суміш  $N_2O_3-N_2O_4$ , інертів, що не конденсуються при температурі вилучення оксидів нітрогену, надлишковий  $NO$ , необхідний для утворення потрібної кількості  $N_2O_3$ , буде нестися з цими інертами. Тому отримання розчинів  $N_2O_3-N_2O_4$  з газів, що містять інерти, буде дещо ускладненим. Витяг сумішей  $N_2O_3-N_2O_4$  доцільно організувати з газів, що не містять інертів.

## 1.7. Взаємодія рідких оксидів нітрогену з водними розчинами нітратної кислоти та фізико-хімічні властивості утворюваних сумішей, що розширковуються

Для перетворення тетраоксиду динітрогену в монооксид нітрогену або в триоксид динітрогену можуть бути використані різні компоненти, що зв'язують нітроген вищої валентності (вище чотирьох), наприклад, вода або водні розчини нітратної кислоти. Утворені в результаті розкладання тетраоксиду динітрогену NO та N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не містять інертів і тому можуть бути практично повністю перероблені в продукт – розчини N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> необхідної якості.

Взаємодія оксидів нітрогену з водою або водними розчинами нітратної кислоти є складним фізико-хімічним процесом, що включає низку хімічних реакцій, які протікають як в газовій, так і в рідкій фазах. Вивченню цих процесів присвячено велике число досліджень [126-144]. Відповідно до накопичених експериментальних матеріалів прийнято вважати, що розкладання тетраоксиду динітрогену водою базується на наступній сумарній реакції:



Процес розкладання протікає за кількома стадіями. В роботі Караваєва М. М. [126] показано, що стан рідкої фази, яка утворюється при взаємодії тетраоксиду динітрогену з водою або водними розчинами нітратної кислоти, може бути представлений схемою, що приведена на с. 86.

Залежно від концентрації нітратної кислоти та інших компонентів суміші ймовірність тієї чи іншої реакції або її вплив на процес будуть різні. Істотний вплив на перебіг процесу кислотоутворення надає дисоціація N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в рідині, особливо при підвищених температурах [127]. Нітритна кислота нестійка в розчинах нітратної кислоти підвищеної концентрації [124], тому рівновага реакції (9) має бути зрушена у бік утворення N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та H<sub>2</sub>O. Внаслідок цього малоймовірно протікання реакції (10). Іонізація нітратної кислоти за реакцією (8) навіть в системі HNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O в інтервалі концентрацій 55-75 % HNO<sub>3</sub> не перевищує 10%, а при наявності в суміші тетраоксиду динітрогену, який дисоціює з утворенням однойменного іона NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, вона буде ще менше. Ступінь іонізації за реакцією (2) в розчинах концентрованої нітратної кислоти доходить до 70% [128]. В розчинах 60-70%-ої нітратної кислоти, ймовірно, він буде трохи меншим, але все ж рівновага реакції (2) може мати значний вплив на рівновагу реакції кислотоутворення (1). Відомо [129-130, 145-146], що з ростом концентрації нітратної кислоти в системі HNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O збільшується число молекул, зв'язаних у гідрат. Відповідно до розрахунку це зменшує більш ніж на 1/3 вміст

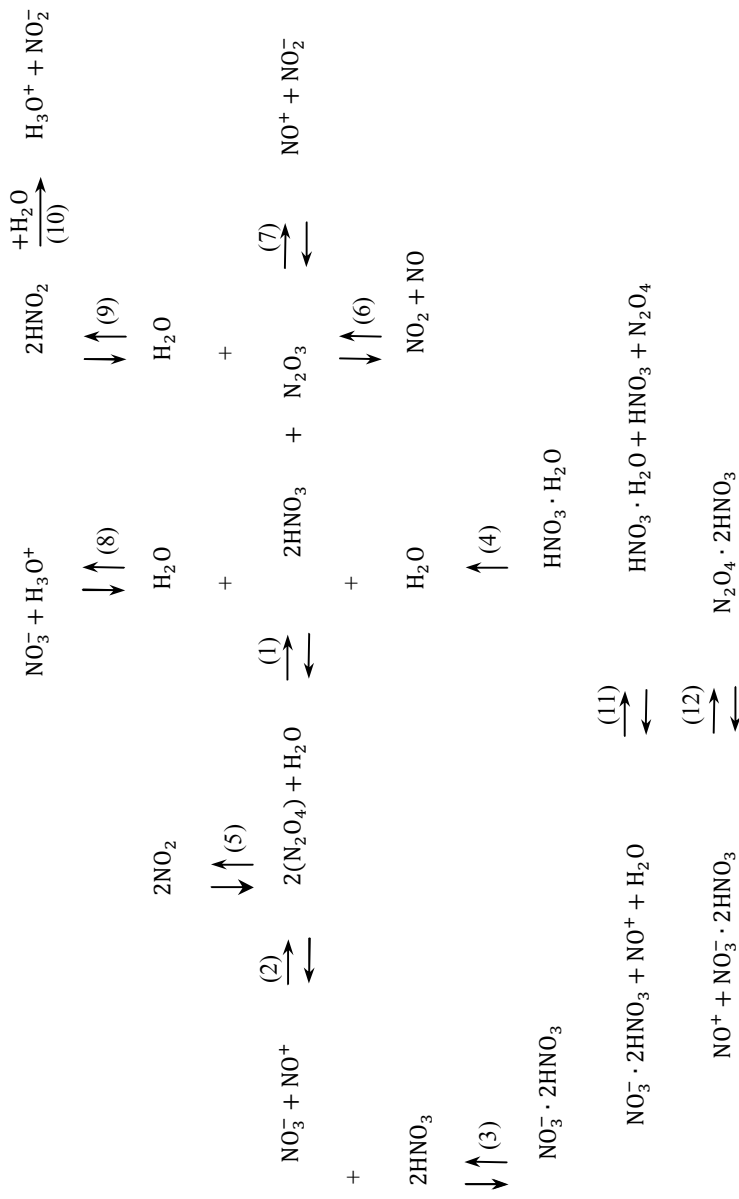


Схема взаємодії тетраоксиду динітрогену з водою або водними розчинами нітратної кислоти

вільних молекул води в розчині, що можуть взяти участь в акті взаємодії з тетраоксидом динітрогену. Крім того, в розчинах з концентрацією вище 70%  $\text{HNO}_3$  тетраоксид динітрогену здатний фізично розчинятися в нітратній кислоті, утворюючи комплексну сполуку типу сольвату за реакцією (3). Однак в роботі [147] показано, що існування сольватної сполуки можливе і при концентраціях нітратної кислоти нижче 70%. З цієї точки зору при введенні в водний розчин нітратної кислоти тетраоксиду динітрогену певна його частина має взаємодіяти не тільки з водою, але і з  $\text{HNO}_3$  до утворення сольватів. Утворення сольватів можливе тільки при наявності вільних молекул  $\text{HNO}_3$  в розчині. Вміст сольвату в розчині визначається не тільки реакцією (3), а і концентрацією води, тобто певну роль грає рівновага реакції утворення гідрату. Рівновага цих процесів (іонізація тетраоксиду динітрогену, сольватація та гідратація) може бути виражена реакцією (11). Тому в загальному вигляді стан рівноваги в рідкій фазі, що містить  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , має описуватися реакціями (1) та (11). Якщо одночасно з комплексом в формі  $\text{NO}_3^- \cdot 2\text{HNO}_3$  існує сольват у вигляді  $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$ , необхідно враховувати також і рівновагу реакції (12).

Найбільш ймовірний механізм процесу кислотоутворення наступний:

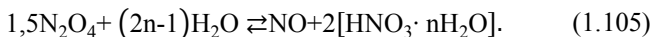


Згідно з термодинамічними розрахунками для газової фази реакції гідролізу тетраоксиду динітрогену та окиснення нітратної кислоти близькі до рівноважних і кілька зрушені в ліву сторону. Перебігу цих реакцій (1.102)-(1.103) в прямому напрямку сприяє супутня їм реакція гідратації (4), оскільки вона зв'язує один з продуктів реакції. Розрахунок вільної енергії для цієї реакції в рідкій фазі показує, що вона дещо зрушена в бік утворення гідрату. При надлишку води сумарний процес може розглядатися наступним чином:

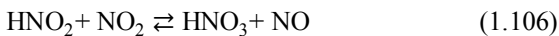


При значному надлишку води концентрація триоксиду динітрогену знижується, що дуже впливає на дисоціацію  $\text{N}_2\text{O}_3$ , яка протікає за рівнянням (6). З продуктів розкладання триоксиду динітрогену більшою летючістю володіє  $\text{NO}$ , ніж  $\text{NO}_2$ . Це пояснюється тим, що монооксид нітрогену по своїм властивостям більш газоподібний, оскільки при звичайних умовах далі віддалений від критичної точки. Тому розчинність його в нітратній кислоті значно нижче і, відповідно, пружність пари вище, ніж у діоксиду

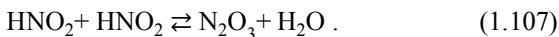
нітрогену. В результаті цього при великому надлишку води з рідкої фази може виділятися значна кількість монооксиду нітрогену і сумарний процес може наблизитися до описуваного загальним рівнянням:



Описаний механізм утворення  $\text{N}_2\text{O}_3$  не виключає можливості отримання його іншими шляхами. Наприклад, нітритна кислота може окиснюватися не тетраоксидом динітрогену, а рівноважним з ним діоксидом нітрогену:



і далі монооксид нітрогену, що виділився, зв'язується з діоксидом нітрогену. Можливе і пряме з'єднання двох молей нітритної кислоти:



Переважаання того чи іншого механізму утворення триоксиду динітрогену залежить від відносних кількостей реагентів і продуктів реакції.

При змішуванні тетраоксиду динітрогену з водними розчинами нітратної кислоти при деяких умовах можливе утворення двох рідких фаз: одна фаза являє оксиди нітрогену з невеликою кількістю кислоти, інша – нітратну кислоту з розчиненими в ній оксидами нітрогену. Наявні в літературі дані про фізико-хімічні властивості сумішей, що розшаровуються, обмежені.

Паскаль і Гарньє [118] досліджували взаємну розчинність тетраоксиду динітрогену в безводній нітратній кислоті. Лоурі і Лемон [148] вивчали систему  $\text{N}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$  в залежності від складу розчину та температури. Діаграма розчинності представлена на рис. 1.16.

Одіно [131, 132] досліджував розшарування сумішей водної нітратної кислоти масовою концентрацією 70-100% і діоксиду нітрогену, а також фазову рівновагу суміші водної нітратної кислоти масовою концентрацією 90-100% і діоксиду нітрогену. У сумішах  $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$  виявляється критична температура розшарування, при якій суміш має загальний склад, що наближається до масової концентрації  $\text{N}_2\text{O}_4$  68%. Зі зниженням концентрації нітратної кислоти розчинність тетраоксиду динітрогену в потрійній системі різко знижується.

Марков С. С. і Валікова Є. В. [149, 150] при вивченні залежності окиснювально-відновного потенціалу (ОВП) від складу розчину  $\text{N}_2\text{O}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  встановили, що ОВП є мірою пружності кисню над да-



ною системою. Дані дослідження, а також результати роботи [151] покладені в основу аналізу розчинів, що містять оксиди нітрогену, нітратну кислоту та воду.

Дослідженню температур кристалізації та кипіння, рівноваг рідина–рідина і рідина–пара, поверхневого натягу розчинів  $N_2O_4-HNO_3-H_2O$  присвячені роботи [133-135]. В результаті досліджень було встановлено, що температура кристалізації трикомпонентних розчинів, які містять більше 30% мас.  $N_2O_4$ , знижується при збільшенні в них концентрації води. Особливо помітне зниження температур кристалізації спостерігається при масовій концентрації тетраоксиду динітрогену 42-56%. Виявлено, що трикомпонентна система має евтонічні точки. Зі збільшенням вмісту води в системі  $N_2O_4-HNO_3-H_2O$  температура евтоніки знижується й евтонічна точка зміщується в бік зменшення масової концентрації тетраоксиду динітрогену. У трикомпонентній системі виявляються також і максимуми температур кристалізації. Зі збільшенням вмісту води максимуми зміщуються в бік менших концентрацій  $N_2O_4$ . Величина цього зміщення є такою, що дозволяє стверджувати про утворення гідрату  $HNO_3 \cdot H_2O$ . Факт утворення гідрату нітратної кислоти, як більш стійкої сполуки, ніж сольват  $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$ , пояснює збільшення парціального тиску оксидів нітрогену з підвищенням вмісту води в розчині [136]. При гідролізі сольвату  $N_2O_4 \cdot 2HNO_3$  збільшується концентрація вільного тетраоксиду динітрогену і, отже, зростає його пружність пари над розчином.

Температура кипіння трикомпонентної системи  $N_2O_4-HNO_3-H_2O$  в діапазоні масового вмісту тетраоксиду динітрогену 37-100%, лежить трохи нижче, ніж температура кипіння бінарної системи  $N_2O_4-HNO_3$ . В області сумішей, що розшаровуються, різниця в температурах кипіння стає приблизно  $0,2^\circ C$ . Температура кипіння трикомпонентних систем  $N_2O_4-HNO_3-H_2O$ , що розшаровуються, є в даному випадку постійною і становить  $22,1^\circ C$ .

В умовах рівноваги рідина-пара трикомпонентної системи  $N_2O_4-HNO_3-H_2O$  вміст нітратної кислоти в паровій фазі практично не залежить від зміни її масової концентрації в рідкій фазі в інтервалі 90-99,7% в перерахунку на вибілену  $HNO_3$  і знаходиться на рівні 1,7-1,8% за умови постійного масового співвідношення тетраоксиду динітрогену до сумарного вмісту нітратної кислоти та води. При подальшому зниженні масової концентрації вибіленої  $HNO_3$  до 82% відбувається зменшення масового вмісту нітратної кислоти в паровій фазі до 1,3-1,4%. Дані по фазовій рівновазі рідина-пара системи  $N_2O_4-HNO_3-H_2O$  показують, що при підвищенні масового вмісту 98%-ої нітратної кислоти в рідині від 0,3 до 7,8% її масовий вміст в парі збільшується від 0,2 до 1,8%. Над двохшаровими розчинами масовий вміст  $HNO_3$  в парі практично не залежить від її масової концентрації в рідкій фазі і становить близько 1,8%.

Поверхневий натяг розчинів  $\text{N}_2\text{O}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  залежить від складу. З ростом вмісту тетраоксиду динітрогену в розчині поверхневий натяг знижується. Для взаємно-насичених гомогенних розчинів величина поверхневого натягу при постійній температурі знаходиться приблизно на одному рівні і при  $20^\circ\text{C}$  складає 28 дин/см. Характер кривих зміни поверхневого натягу в залежності від складу розчину дає підставу судити про наявність процесів абсорбції в поверхневих шарах гомогенних розчинів. У гетерогенній системі  $\text{N}_2\text{O}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  поверхневі явища обумовлюють швидкість процесу переходу речовини з однієї фази в іншу.

### 1.8. Рівновага в системі оксиди нітрогену-нітратна кислота-вода

Питанню рівноваги між оксидами нітрогену і водними розчинами нітратної кислоти присвячена ціла низка робіт [137–144, 152–159]. Аналіз всіх цих робіт показує, що майже всі дослідники вивчали рівновагу при не дуже високих парціальних тисках оксидів нітрогену і абсолютно не торкалися вивчення рівноваги в системах, що розшаровуються.

Основна реакція, яка визначає процес кислотоутворення, виражається рівнянням:



Ще Бердик і Фрід [152] запропонували розглядати константу рівноваги

$$K = \frac{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{NO}_2}^3 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (1.109)$$

цієї реакції, як добуток двох часткових констант:

$$K = K_1 \cdot K_2, \quad (1.110)$$

де

$$K_1 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3}; \quad K_2 = \frac{P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Величину часткової константи  $K_2$ , залежну як від температури, так і від концентрації нітратної кислоти, зазвичай визначають на підставі даних про склад пари над розчинами  $\text{HNO}_3$ . Часткову константу  $K_1$ , яка має виключно важливе значення для практики, оскільки вона визначає парціальний тиск  $\text{NO}$  та  $\text{NO}_2$  над водними розчинами нітратної кислоти та оксидів нітрогену, всі дослідники визначали експериментально. Однак, в роботі

[159] автор показав, що часткова константа  $K_1$  може бути з достатнім ступенем точності знайдена термодинамічним розрахунком.

Значення знайдених констант рівноваги наведені в табл. 1.50-1.52.

Таблиця 1.50

**Константи рівноваги реакції взаємодії оксидів з водними розчинами нітратної кислоти [152]**

Масова концентрація $\text{HNO}_3$ , %	$\lg K_1$			$\lg K_2$			$\lg K$		
	25°C	50°C	75°C	25°C	50°C	75°C	25°C	50°C	75°C
24,1	5,37	4,20	3,10	-7,77	-6,75	-5,66	-2,40	-2,55	-2,49
33,8	4,36	3,18	2,19	-6,75	-5,65	-4,66	-2,39	-2,47	-2,47
40,2	3,70	2,58	1,63	-5,91	-4,86	-3,97	-2,21	-2,28	-2,35
45,1	3,20	2,10	1,18	-5,52	-4,44	-3,50	-2,30	-2,34	-2,32
49,4	2,75	1,67	0,77	-5,12	-3,93	-3,10	-2,37	-2,26	-2,33
69,9	-0,13	-0,69	-1,12	-2,12	-1,69	-1,27	-	-	-

Таблиця 1.51

**Значення констант рівноваги  $K_1$  та  $K$  [137]**

Температура, °C	Масова концентрація $\text{HNO}_3$ , %	$\lg K_1$	$K$	Температура, °C	Масова концентрація $\text{HNO}_3$ , %	$\lg K_1$	$K$
15	54,5	2,85	0,019	25	48,4	3,12	0,016
20	54,5	2,65	0,018	25	58,8	1,97	0,017
25	37,1	4,44	0,017	30	54,6	2,06	0,011
25	40,7	4,00	0,017	35	54,8	1,86	0,010

Таблиця 1.52

**Значення констант рівноваги  $K_1$  [139]**

Масова концентрація $\text{HNO}_3$ , %	$\lg K_1$				
	15°C	10°C	0°C	-10°C	-20°C
35,2	4,905	5,187	5,739	6,406	6,602
40,1	4,250	4,401	5,140	5,450	6,159
45,5	3,695	4,046	4,650	5,301	5,603
50,1	3,258	3,499	4,100	4,751	5,013
55,0	2,650	2,708	3,459	4,159	4,351
59,5	2,152	2,350	2,903	3,707	3,750

Тихонов [154] вивчав часткові константи рівноваги  $K_1$  в ширшому інтервалі концентрацій нітратної кислоти. Автором показано, що для нітратної кислоти з масовим вмістом менше 68% значення часткової константи рівноваги  $K_1$  визначається за рівнянням:

$$\lg K_1 = 21,98 - 0,1047 \cdot C_{\text{HNO}_3} - 0,0464 T, \quad (1.111)$$

де  $C_{\text{HNO}_3}$  – масова концентрація нітратної кислоти, %;  
 $T$  – температура, К.

Для нітратної кислоти з масовим вмістом більше 68% часткова константа рівноваги  $K_1$  визначається за рівнянням

$$\lg K_1 = -0,0414T + 13,38. \quad (1.112)$$

Це пояснюється тим, що рівноважні концентрації NO над концентрованою  $\text{HNO}_3$  малі і загальний тиск визначається майже виключно тиском  $\text{NO}_2$ .

Автори роботи [155] вивчали рівновагу реакції між оксидами нітрогену і водними розчинами нітратної кислоти в діапазоні парціальних тисків оксидів нітрогену 0,04-0,98 атм, ступеня окиснення NO 6-95%, масової концентрації  $\text{HNO}_3$  5-80% та температури 20-70°C. Знайдена авторами залежність часткової константи рівноваги  $K_1$  від температури і масової концентрації нітратної кислоти, яка дорівнювала 0-62%, описується рівнянням:

$$\lg K_1 = 2,188 \cdot 10^7 \cdot T^{-2,58} - 4,571 \cdot 10^2 \cdot T^{-1,424} \cdot C_{\text{HNO}_3}, \quad (1.113)$$

де  $T$  – температура, К;  
 $C_{\text{HNO}_3}$  – масова концентрація нітратної кислоти, %.

При виведенні рівняння константу полімеризації  $\text{NO}_2$  автори обчислювали за рівнянням Боденштейна [23].

З аналізу літературних даних видно, що величина часткової константи рівноваги  $K_1$  у більшості авторів навіть при аналогічних умовах часто не збігається. Так дані Бердика та Фріда [152] істотно відрізняються від чисельної величини  $K_1$ , отриманої Чемберсом і Шервудом [137] при 25°C, але близькі до даних Перова і Торочешнікова [139] при температурі 10°C.

Значення  $K_1$ , отримані Тихоновим [154], збігаються з даними Чемберса і Шервуда [137] при 20-30°C, але відрізняються від даних Бердика і Фріда [152].

Різницю в чисельній величині констант рівноваги, отриманих більшістю авторів, можна пояснити відмінністю методів проведення досліджень, а також недосконалістю методів контролю газової фази. Ряд авторів [138, 140, 152, 156, 159] при вивченні рівноваги застосовували динамічний метод. Інші дослідники [141, 153] знаходили значення  $K_1$ , застосовуючи статичний метод. Газову фазу аналізували також різними методами: хімічним, спектральним, спектрофотометричним. І все ж можна стверджувати, що основним чинником, який викликає неузгодженість в даних, є недосконалість методів аналізу газової фази, оскільки при будь-якій методиці експерименту співвідношення між  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$  над водними розчинами нітратної кислоти та оксидів нітрогену за умови рівності концентрацій  $\text{HNO}_3$  буде однаковим. Найбільш достовірними даними по рівновазі в системі оксиди нітрогену–нітратна кислота–вода можна вважати дані Теобольда [141] та Удовенка А. Г. [159]. Розраховані за експериментальними даними часткові константи рівноваги добре узгоджуються з константами рівноваги, розрахованими термодинамічно, у всьому діапазоні вивчених авторами концентрацій. Слід зазначити, що розрахунок часткової константи рівноваги  $K_1$ , пов'язаний з низкою труднощів, які пояснюються тим, що співвідношення між оксидами нітрогену різного ступеня окиснення та їх димерами  $\text{N}_2\text{O}_4$  і  $\text{N}_2\text{O}_3$  не може бути визначено існуючими методами аналізу. У зв'язку з цим вміст тетраоксиду і триоксиду динітрогену визначають на підставі рівнянь для розрахунку константи рівноваги реакції полімеризації  $\text{NO}_2$  в  $\text{N}_2\text{O}_4$  (1.19) і константи рівноваги реакції утворення  $\text{N}_2\text{O}_3$  (1.91). Величину константи полімеризації  $\text{NO}_2$  (1.19) визначають найчастіше за відомим рівнянням Боденштейна [23]. Константою рівноваги реакції утворення  $\text{N}_2\text{O}_3$  більшість дослідників нехтували, оскільки вміст  $\text{N}_2\text{O}_3$  при не дуже високих парціальних тисках  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$  над розчинами нітратної кислоти та оксидів нітрогену малий і помітної помилки в розрахунку не вносив. Для парціальних тисків оксидів нітрогену понад 0,2 МПа та високих ступенях їх окиснення зневажа вмістом триоксиду в газовій фазі, як показано в роботі [159], призводить до значних помилок у величині часткової константи рівноваги  $K_1$ . За даними Ферхока і Даніельса [24] залежність константи рівноваги реакції утворення  $\text{N}_2\text{O}_3$  від концентрації оксидів нітрогену при різних температурах виражається рівняннями (1.93)–(1.95). На жаль, запропоновані авторами рівняння для розрахунку мають обмежене застосування, тому що вони надаються лише для фіксованих температур 25, 35 і 45°C.

З достатнім ступенем точності константу рівноваги реакції утворення  $\text{N}_2\text{O}_3$  визначають за термодинамічними даними:

$$\lg K = \frac{\Delta S_0}{2,303R} - \frac{\Delta H_0}{2,303 RT} \quad (1.114)$$

Значення  $\Delta S_0$  и  $\Delta H_0$  для компонентів реакції приводяться в літературі [10].

У табл. 1.53 представлені дані про перетворення оксиду нітрогену (IV) в нітратну кислоту, розраховані через часткову константу рівноваги  $K_1$ .

Таблиця 1.53

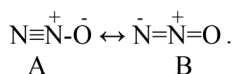
**Ступінь перетворення оксиду нітрогену (IV) в нітратну кислоту при атмосферному тиску**

Масова концентрація, $\text{HNO}_3$ , %	Температура, °C	$\lg K_1$	Масовий вміст оксиду нітрогену (IV) в газі, %							
			0,1	0,6	1	2	4	6	10	20
			Ступінь перетворення, %							
5	10	8,45	59,8	64,5	65,4	65,7	66,1	66,2	66,3	66,4
	25	7,90	57,1	63,3	64,4	65,3	65,7	65,9	66,2	66,3
	50	6,90	48,8	60,0	61,0	63,7	64,8	65,2	65,6	66,0
	75	5,93	32,6	53,0	56,8	60,2	62,7	63,6	64,6	65,3
20	10	6,50	40,0	57,0	59,2	62,3	63,8	64,5	66,1	66,7
	25	5,75	26,3	51,3	55,0	59,4	62,1	63,1	64,2	65,0
	50	4,64	6,3	34,5	42,1	51,4	56,2	58,6	61,0	63,1
	75	3,55	0,7	13,1	21,7	35,0	44,4	49,0	54,0	58,7
30	10	5,62	24,4	48,4	53,3	57,6	60,8	62,1		
	25	4,75	7,6	43,0	51,6	56,4	58,5	58,8		
	50	3,55	0,7	13,1	21,2	34,6	44,2	48,8		
	75	2,55	-	2,8	5,8	14,0	25,6	32,8		
40	10	4,68	6,1	32,4	39,5	47,6	53,4	56,1		
	25	3,73	1,0	16,3	23,0	35,4	43,5	48,0		
	50	2,60	0,1	2,6	5,6	15,6	26,0	32,0		
	75	1,65	-	0,3	0,8	3,4	9,0	11,4		
50	10	3,55	0,6	9,7	14,3	26,0	35,0	39,4		
	25	2,66	-	2,8	5,0	9,6	20,8	26,6		
	50	1,60	-	0,3	0,7	2,6	7,0	11,6		
	75	0,71	-	-	-	0,4	1,5	3,0		
60	10	2,20	-	0,6	1,1	2,8	5,5	7,8		
	25	1,42	-	-	0,2	1,0	2,6	4,1		
	50	0,55	-	-	-	0,3	0,9	1,6		
	75	-0,25	-	-	-	-	-	0,3		

Ступінь перетворення оксиду нітрогену (IV) в нітратну кислоту становить 2/3 відповідно до рівняння реакції кислотоутворення (1.108). З наведених даних випливає, що поглинання оксиду нітрогену (IV) водними розчинами нітратної кислоти відбувається повніше при знижених температурах. Чим нижча концентрація кислоти, тим більший ступінь перетворення оксиду нітрогену (IV) в нітратну кислоту. При масовій концентрації нітратної кислоти вище 65% поглинання оксиду нітрогену (IV) майже припиняється. Незначні кількості NO, що знаходиться в газовій фазі, вже затримують поглинання NO<sub>2</sub>.

### 1.9. Фізико-хімічні властивості оксиду нітрогену (I)

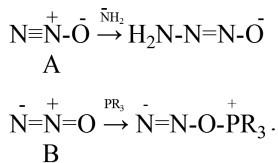
Будову молекули оксиду нітрогену (I) описують резонансними формами А і В [160]:



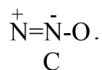
Припускають, що N-оксидна форма А вносить основний вклад в опис геометричної та електронної структур молекули. Значення повних ефективних зарядів на атомах в формі А такі:  $q_{\text{N}} = -0,14$ ;  $q_{\text{N}(\text{O})} = 0,47$ ;  $q_{\text{O}} = -0,33$ .

Протилежний розподіл зарядів в резонансних формах А і В допомагає пояснити відносно низький дипольний момент молекули, що дорівнює 0,161 Дб. Зв'язок N-N (1,128 Å) в молекулі оксиду нітрогену (I) значно коротше нормального зв'язку N=N (1,24 Å, MeN=NMe) і лише трохи довше зв'язку N≡N (1,10 Å, N<sub>2</sub>). Зв'язок N-O (1,184 Å, N<sub>2</sub>O) близький до звичайного подвійного зв'язку N=O (1,21 Å, MeN=O). Таким чином, порядки зв'язків N-N та N-O в молекулі оксиду нітрогену (I) оцінюють як 2,73 і 1,61 відповідно.

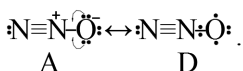
Легко помітити, що зображення структури N<sub>2</sub>O у вигляді резонансних гібридів А і В формально передбачає наявність амбидентних властивостей, які мають виявлятися у взаємодії оксиду нітрогену (I) як з електрофільними, так і з нуклеофільними агентами



Цвиттер-іонні резонансні форми А і В можуть бути доповнені формою С (1,3-диполь), здатною взяти участь в реакціях циклоприєднання

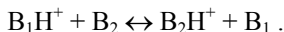


Некласичне представлення молекули оксиду динітрогену у вигляді бірадикалу D також дозволяє цілком задовільно описати поведінку N<sub>2</sub>O в хімічних реакціях:

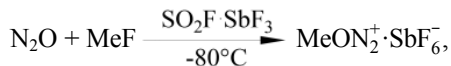


З позицій методу молекулярних орбіталей мається на увазі, що в результаті одноелектронної делокалізації 2рπ<sub>x</sub>- та 2рπ<sub>y</sub>-орбіталей O<sup>-</sup> електрони займають π<sub>x</sub> і π<sub>y</sub> зв'язуючи молекулярні орбіталі з утворенням одноелектронних π<sub>x</sub>(NO)- та π<sub>y</sub>(NO)-зв'язків і слабких часткових π<sub>x</sub>(NN)- та π<sub>y</sub>(NN)-зв'язків.

На підставі даних про константи рівноваги декількох десятків газофазних реакцій



запропонована абсолютна шкала основності для широкого кола сполук від N<sub>2</sub> до третбутіламіну. Відповідно до цієї шкали спорідненість до протону оксиду динітрогену (137,8 ккал/моль) порівняна зі спорідненістю до протону метану (130,2 ккал/моль) і монооксиду вуглецю (141,9 ккал/моль). І хоча дослідники отримали MeON<sub>2</sub><sup>+</sup> за реакцією

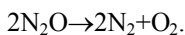


проте вони не виявили гідроксидіазонієвого іону NNOH<sup>+</sup> при взаємодії N<sub>2</sub>O з суперкислотами. Протоновану форму оксиду динітрогену в газовій фазі виявили методом ІЧ-спектроскопії. Отримані спектральні характеристики не були однозначно віднесені до будь-якого з ізомерів NNOH<sup>+</sup> або <sup>+</sup>HNNO. Розрахунки вказують на те, що більш переважне протонування атома кисню, ніж нітрогену. Однак результати подібних обчислень сильно залежать від обраних методів електронної кореляції.

Оксид нітрогену (I) - безбарвний діаманітний газ зі слабким приємним запахом і солодкуватим смаком, не горючий, але здатний підтримува-



ти горіння (в  $N_2O$  як і в  $O_2$  спалахує тліюча скіпка). Молекула оксиду нітрогену (I) дуже стійка. За відсутності каталізатора при  $400-530^\circ C$  термічне розкладання  $N_2O$  незначне (0,22-0,23%)



Енергія активації ( $E_a$ ) цього неадіабатичного спін-забороненого процесу становить близько 59 ккал/моль.

Маючи високу критичну температуру, оксид динітрогену під тиском може існувати у вигляді рідини при кімнатній температурі (50,1 атм при  $21^\circ C$ ), і його можна зберігати в сталевих балонах. У лабораторних умовах  $N_2O$  зазвичай отримують термічним розкладанням нітрату амонію або реакцією нітрозилсульфату калію з сульфатною кислотою. Фізичні властивості оксиду динітрогену наведені нижче:

Температура плавлення, $^\circ C$	-90,86
Температура кипіння, $^\circ C$	-88,48
Критичний тиск, атм	71,7
Критична температура, $^\circ C$	36,5
Критична густина, г/см <sup>3</sup>	0,452
Критичний об'єм, дм <sup>3</sup> /моль	0,0973
Густина $N_2O(l)$ при $-88,48^\circ C$ , г/см <sup>3</sup>	1,226
Густина $N_2O(g)$ при $0^\circ C$ , мг/см <sup>3</sup>	1,997
Ентальпія утворення ( $\Delta H_{298}^0$ ), ккал/моль	19,6
Вільна енергія утворення ( $\Delta G_{298}^0$ ), ккал/моль	24,6
Ентропія ( $S_{298}^0$ ), кал/(моль·К)	52,52
Теплоємність ( $C_{p298}^0$ ), кал/(моль·К)	9,19

При температурі  $-89,5^\circ C$  оксид динітрогену скраплюється в безбарвну рухливу рідину, яка твердне при  $-102,3^\circ C$ , утворюючи безбарвні кристали або снігоподібну масу.  $N_2O$  є постійною складовою частиною повітря ( $5 \cdot 10^{-5}\%$ ). З водою хімічно не взаємодіє, але добре в ній розчиняється. Залежність розчинності оксиду динітрогену в воді від температури представлена нижче [11].

Температура, $^\circ C$	0	5	10	15	20	25
м <sup>3</sup> $N_2O$ в м <sup>3</sup> $H_2O$	1,2469	1,0480	0,8898	0,7377	0,6294	0,5443

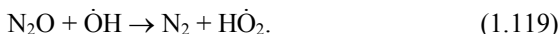
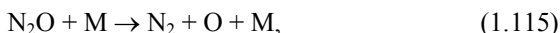
Оксид динітрогену також добре розчиняється у водних розчинах сульфатної кислоти. Залежність розчинності  $N_2O$  від концентрації  $H_2SO_4$  має наступні значення:

Масова концентрація $H_2SO_4$ , %	34	78	88
$m^3 N_2O$ в $m^3 H_2SO_4$	0,330	0,391	0,660

В  $1 m^3$  етилового спирту при  $0^\circ C$  розчиняється  $4,2 m^3 N_2O$ .

Гомогенне термічне розкладання оксиду динітрогену відноситься до числа найбільш вивчених хімічних реакцій. Даний процес часто вибирають в якості моделі для перевірки нових теорій та експериментальних систем, а також широко використовують для отримання атомарного оксигену.

Виділяють наступні найбільш важливі елементарні стадії, що призводять до розкладання  $N_2O$ :



З наведених вище рівнянь видно, що розкладання оксиду динітрогену може відбуватися як внаслідок зіткнень з третьою частинкою  $M$  (реакція (1.115)), так і в результаті вторинних реакцій з атомом оксигену (реакція (1.116)) або радикальними частинками (реакції (1.117)-(1.119)). Природа частинки  $M$ , а також характер і концентрації радикальних частинок істотно впливають на перебіг цього процесу.

Кінетику розкладання оксиду динітрогену вивчали в присутності аргону або азоту при температурах  $850-1300^\circ C$ . Між тим в промислових установках по денітрифікації газових викидів і в теплових електростанціях, що є важливими антропогенними джерелами надходження  $N_2O$  в атмосферу, утворення оксиду динітрогену відбувається при помірно високих температурах ( $600-900^\circ C$ ) та в складних за складом газових сумішах. Необхідність розуміння кінетики цих процесів зумовила проведення робіт з термічного розкладання  $N_2O$  при температурах  $600-900^\circ C$  в присутності  $CO_2$ , пари  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  та інших газів.

Пошук нових альтернативних окисників та необхідність виконання природоохоронних заходів, спрямованих на скорочення промислових викидів оксиду динітрогену в атмосферу, стимулюють розробку ефективних

процесів каталітичного розкладання  $N_2O$ . Перш за все ці процеси розробляють великі виробники адипінової кислоти. Так фірми BASF, Bayer, DuPont та Asahi застосовують каталітичні системи для розкладання оксиду динітрогену в газових викидах, а компанія Solutia повертає  $N_2O$  в технологічний цикл, використовуючи його як окисник в процесі прямого отримання фенолу з бензолу.

В даний час зібрано та проаналізовано дані по розкладанню оксиду динітрогену на різних гетерогенних каталізаторах (табл. 1.54).

Таблиця 1.54

**Каталітичні системи розкладання  $N_2O$**

Каталізатор	Носій
<i>Каталізатори, закріплені на інертних носіях</i>	
Cu, Co, Ni, K, Mg, Mn, Ba	C
Rh, Ru	ZrO <sub>2</sub>
CuO, Ru, RuO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cu	C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZSM-5
Rh	USY, NaY, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , FSM-16, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CuO, CoO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> , MgO, CaO
<i>Цеолітні каталізатори</i>	
[Fe], [Al] – ZSM-22	
Ca, Cu, Fe – ZSM-5	
<i>Оксидні каталізатори</i>	
CaO, MgO	
<i>Екс-гідротальміти</i>	
Mg, Co, Ti, Al, La, Rh	
<i>Шпінелі</i>	
(Mg, Co <sub>1-x</sub> )Co <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	

У процесі досліджень було відкрито явище ізотермічної осциляції концентрацій  $N_2O$ ,  $N_2$  та  $O_2$  при розкладанні оксиду динітрогену на цеолітному каталізаторі Cu-ZSM-5, і запропонований механізм, згідно з яким хвилеподібна зміна концентрацій компонентів відбувається внаслідок циклічного окиснення-відновлення активних центрів міді (I), відповідальних за розкладання  $N_2O$ . Явище осциляції оксиду динітрогену спостерігали також на каталізаторах Rh/ZrO<sub>2</sub> та Fe-ZSM-5.

Продуктами фоторозкладання оксиду динітрогену є  $N_2$ ,  $O_2$ , NO та NO<sub>2</sub>. Первинні процеси (1.120) і (1.121), заборонені по спину, які протікають під дією світла ( $\lambda \approx 250$  та 200 нм відповідно), є зручними способами отримання атомарного кисню при проведенні експериментів з вивчення кінетики різних реакцій в газовій фазі:



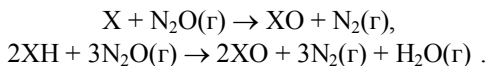
Для максимально повного опису фотолізу  $\text{N}_2\text{O}$  багато уваги приділяють вивченню електронних, коливальних та обертальних станів обох фотофрагментів  $\text{N}_2$  і  $\text{O}$ . Виявляють також інтерес і до фотохімічних реакцій оксиду динітрогену в атмосфері, тому що фотолітичне розкладання  $\text{N}_2\text{O}$  є ключовим процесом в перетвореннях оксиду динітрогену в стратосфері.

Фотокаталіз – напрямок фотохімії, що дуже бурхливо розвивається в даний час та може бути успішно використаний для розкладання оксиду динітрогену. Під дією УФ-випромінювання ( $\lambda < 300$  нм) при кімнатній температурі фотодеградація  $\text{N}_2\text{O}$  легко протікає на поверхнях  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Cu-ZSM-5}$ . Високу каталітичну активність проявили сполуки  $\text{Cu(I)}$ , нанесені на інертні носії  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu/TiO}_2$ , іони різних перехідних металів в цеолітних матрицях. На підставі даних ІЧ- та УФ-спектроскопії показано, що при взаємодії  $\text{N}_2\text{O}$  з системою  $\text{Ag}^+ \text{-ZSM-5}$  утворюється комплекс  $\text{Ag}^+ \text{-N}_2\text{O}$ , в результаті фотоактивації якого відбувається розкладання оксиду динітрогену на  $\text{N}_2$  та  $\text{O}_2$ .

Явище фотодисоціації оксиду динітрогену на гетерогенних катализаторах може виявитися вельми корисним не тільки в процесах денітрифікації, але і в реакціях окиснення або деструкції органічних сполук. В якості приклада може служити фотокаталітична деградація саліцилової кислоти в насичених оксидом динітрогену водних розчинах в присутності  $\text{ZnO}$  або  $\text{ZnO/TiO}_2$ .

В якості критерію можливості здійснення тієї чи іншої реакції можна використовувати зміну енергії Гіббса або вільної енергії утворення ( $\Delta G_{298}^\circ$ ). При негативних значеннях  $\Delta G_{298}^\circ$  (ккал/моль) реакція можлива і спливає самовільно. В інтервалі 0-10 ккал/моль здійснення реакції сумнівне і необхідні подальші дослідження, а при значеннях  $\Delta G_{298}^\circ > 10$  ккал/моль реакція неможлива, проте можуть допомогти спеціальні умови її проведення.

В табл. 1.55-1.58 представлені термохімічні дані для гіпотетичних та реалізованих на практиці реакцій оксиду динітрогену з реагентами X або  $\text{HX}$ , розраховані як різниця сумарної зміни ентальпії ( $\Delta H_{298}^\circ$ ) та енергії Гіббса ( $\Delta G_{298}^\circ$ ) утворення кінцевих та вихідних сполук.



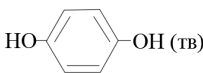
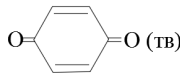
Таблиця 1.55

**Зміни ентальпії та енергії Гіббса реакцій оксиду динітрогену  
з неорганічними сполуками**

Субстрат (X або HX)	Продукт реакції (XO)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , ккал/моль
$\text{PCl}_3(\text{r})$	$\text{POCl}_3(\text{r})$	-88	-87
$\text{CO}(\text{r})$	$\text{CO}_2(\text{r})$	-89	-86
$\text{SO}_2(\text{r})$	$\text{SO}_3(\text{r})$	-43	-42
$\text{NH}_3(\text{r})$	$\text{NH}_2\text{OH}(\text{r})$	-34	-
$\text{NH}_3(\text{r})$	$\text{N}_2(\text{r})$	-210	-230
$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{r})$	6	5
$\text{H}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	-77	-80
$\text{Cu}(\text{тв})$	$\text{CuO}(\text{тв})$	-57	-55

Таблиця 1.56

**Зміни ентальпії та енергії Гіббса реакцій оксиду динітрогену  
з деякими класами органічних сполук**


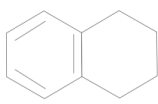
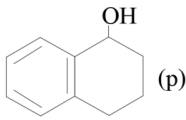
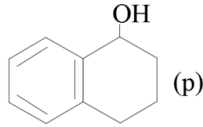
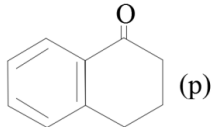
Субстрат (X)	Продукт реакції (XO)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , ккал/моль
$\text{PhSH}(\text{p})$	$\text{PhSOPh}(\text{p})$	-57	-
$\text{Me}_2\text{S}(\text{r})$	$\text{Me}_2\text{SO}(\text{p})$	-58	-50
$\text{Me}_2\text{SO}(\text{p})$	$\text{Me}_2\text{SO}_2(\text{тв})$	-80	-73
$\text{MeNC}(\text{r})$	$\text{MeNCO}(\text{p})$	-77	-
$\text{PhN=NPh}(\text{тв})$	$\text{PhN(O)=NPh}(\text{тв})$	-42	-
 $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-OH}(\text{тв})$	 $\text{O=C}_6\text{H}_4\text{=O}(\text{тв})$	-35	-47

Таблиця 1.57

**Зміни ентальпії та енергії Гіббса в деяких реакціях  
за участі оксиду динітрогену**

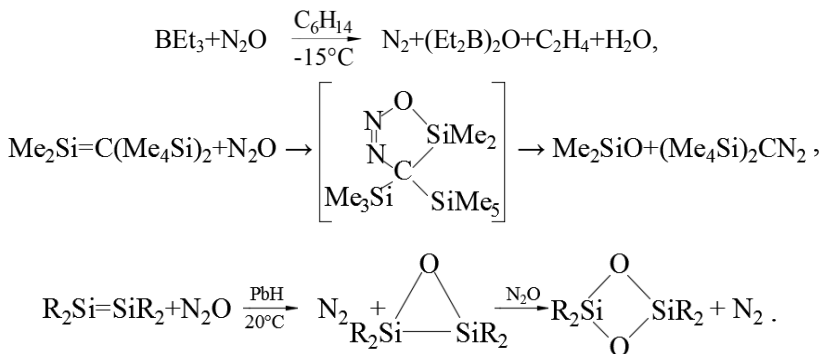
Тип реакції	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , ккал/моль
$4\text{Na}(\text{тв})+3\text{N}_2\text{O}(\text{r})+\text{NH}_3(\text{r})\rightarrow\text{NaN}_3(\text{тв})+3\text{NaOH}(\text{тв})+2\text{N}_2(\text{r})$	-349	-322
$2\text{NaNH}_2(\text{тв})+\text{N}_2\text{O}(\text{r})\rightarrow\text{NaN}_3(\text{тв})+\text{NaOH}(\text{тв})+\text{NH}_3(\text{r})$	-71	-70
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2(\text{r})+\text{N}_2\text{O}(\text{r})\rightarrow\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3(\text{p})+\text{H}_2\text{O}(\text{p})$	-27	-
$2\text{NH}_3(\text{тв})+\text{N}_2\text{O}(\text{r})\rightarrow\text{NH}_4\text{N}_3(\text{тв})+\text{H}_2\text{O}(\text{p})$	-38	-8
$2\text{Na}_2\text{O}(\text{тв})+\text{N}_2\text{O}(\text{r})+\text{NH}_3(\text{r})\rightarrow\text{NaN}_3(\text{тв})+3\text{NaOH}(\text{тв})$	-112	-

**Зміни ентальпії та енергії Гіббса реакцій оксиду динітрогену  
з деякими аліфатичними та ароматичними вуглеводнями**

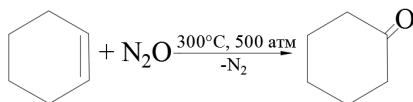
Субстрат (X)	Продукт реакції (XO)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , ккал/моль
CH <sub>4</sub> (г)	HCOH(г)	-50	-51
MeOH(г)	MeO <sub>2</sub> H(г)	-57	-68
HCOH(г)	HCO <sub>2</sub> H(г)	-82	-81
n-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	MeCH(OH)Me(г)	-61	-61
MeCH(OH)Me(г)	Me <sub>2</sub> C(O)(г)	-63	-74
Me <sub>3</sub> CH(г)	Me <sub>3</sub> COH(п)	-73	-64
Me <sub>3</sub> COH(п)	Me <sub>3</sub> COOH(п)	-4	-
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> (г)	 (г)	-47	-54
H <sub>2</sub> C=CHMe(г)	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> OH(г)	-56	-57
H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> OH(г)	H <sub>2</sub> C=CHCHO(г)	-64	-73
H <sub>2</sub> C=CHCHO(г)	H <sub>2</sub> C=CHCO <sub>2</sub> H(г)	-82	-82
PhH(г)	PhOH(п)	-62	-64
PhMe(п)	PhCH <sub>2</sub> OH(п)	-61	-59
PhCH <sub>2</sub> OH(п)	PhCHO(п)	-76	-
PhCHO(п)	PhCO <sub>2</sub> H(ТВ)	-94	-
PhCO <sub>2</sub> H(ТВ)	PhCO <sub>3</sub> H(ТВ)	-15	-
PhEt(п)	PhCOMe(п)	-128	-137
 (п)	 (п)	-82	-
 (п)	 (п)	-59	-

Аналіз отриманих даних вказує на те, що потенційно оксид динітрогену є потужним окисником, проте в силу кінетичних причин він вельми

інертний. У м'яких умовах  $N_2O$  реагує лише з високореакційноздатними речовинами, такими як борати, сілієтени або дисілени.

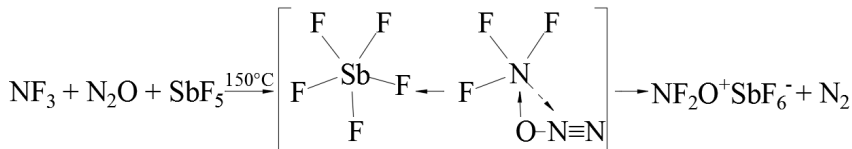


За відсутності каталізатора  $N_2O$  не реагує з алканами, аренами, амінами, естерами та аліфатичними спиртами навіть при 200-300°C та 100-500 атм. Алкени та алкіни в цих умовах утворюють переважно карбонільні сполуки

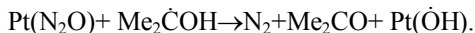
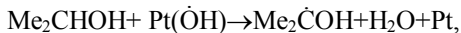


Взаємодія оксиду динітрогену з розчином триетілфосфіта або циклогексилізоціаніду в бензолі (20 атм, 130°C) призводить відповідно до триетілфосфату (80%) або циклогексилізоціанату (20%). Низка оксидів третичних фосфінів була отримана з кількісним виходом при використанні  $N_2O$  в надкритичному стані (100-140 атм, 60-100°C).

При взаємодії  $N_2O$  з трифторидом нітрогену в присутності надлишку  $SbF_5$  утворюється  $NF_2O^+Sb_2F_6^-$ , вакуумний піроліз якого приводить до  $NF_3O$ . До недавнього часу не існувало способу отримання  $NF_3O$  за допомогою прямого хімічного оксопереносу від O-донора до  $NF_3$ .



Окиснення водних розчинів спиртів, амінів та етерів оксидом динітрогену в присутності Pt- та Pd-черні протікає за радикальним механізмом. Вважають, що в результаті відновлювального розкладання адсорбованого на платині  $N_2O$  утворюється  $N_2$  та радикали  $Pt(\dot{O}H)$ , які і є сильними електрофільними окисниками.

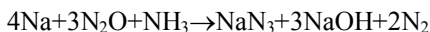


В цілому, в більшості випадків для участі  $N_2O$  як оксодонора в реакціях окиснення необхідною умовою є його активація.

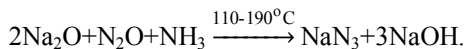
Однією з найбільш важливих реакцій  $N_2O$  з нуклеофільними реагентами є взаємодія з розплавами амідів лужних та лужноземельних металів, в результаті чого утворюються відповідні азиди. Будучи відносно стабільним,  $NaN_3$  служить вихідною речовиною для отримання інших азидів, і ця реакція лежить в основі промислового виробництва  $NaN_3$



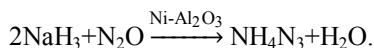
Азид натрію утворюється також при взаємодії  $N_2O$  з Na в рідкому аміаку



або з оксидом натрію



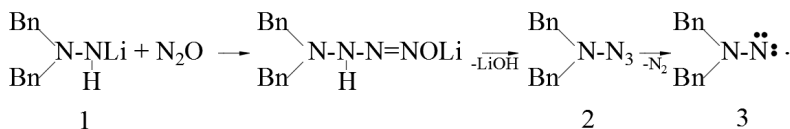
Реакція  $N_2O$  з аміаком над каталізатором  $Ni-Al_2O_3$  призводить до азиду амонію



Здійснений діазоперенос від молекули  $N_2O$  до аніонів різних анілінів (2-5 атм,  $20^\circ C$ ) і були виділені відповідні арілази (10-35%).

Взаємодія  $N_2O$  з моновалентним похідним 1,1-добензилгідразина (1) здійснюється послідовно через утворення N-азидаміну (2) і потім N-нітрена (3).

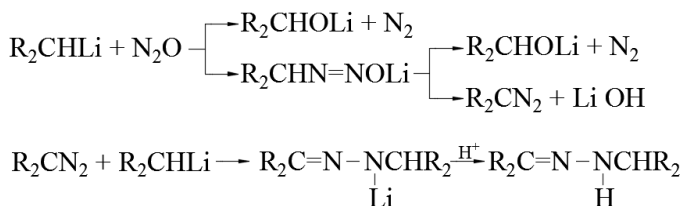




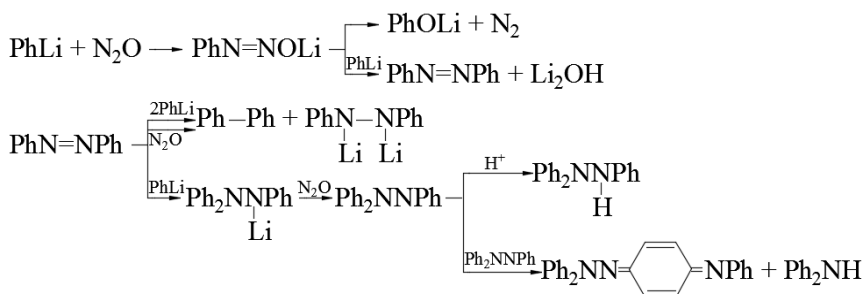
В якості основних продуктів в цій реакції були ідентифіковані 1,2-дифенілетан (12%) та N,N-добензилбензальгідразон (11%).

При взаємодії N<sub>2</sub>O з фосфорним імідом Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>CH<sub>2</sub><sup>-</sup> або з MeLi було зафіксовано утворення діазометану (25 та 75% відповідно). Слід зазначити, що за рідкісним винятком взаємодія оксиду динітрогену з аніонами літійорганічних сполук в силу його амбідентного характеру призводить до утворення суміші N- та O-продуктів. Крім того, не можна виключати можливість прямого окиснення металорганічних сполук оксидом динітрогену. В результаті дослідження взаємодії N<sub>2</sub>O з різними літійорганічними сполуками були запропоновані два шляхи реакцій.

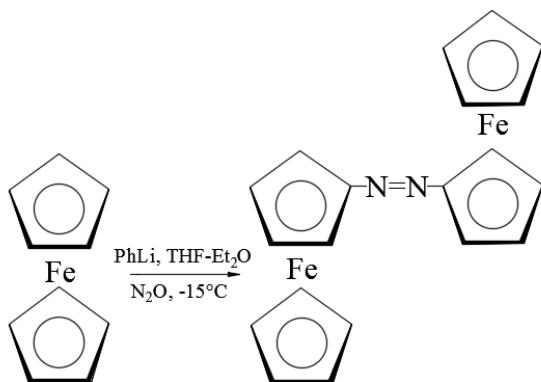
Шлях *a*



Шлях *b*



Єдиним прикладом успішного, з синтетичної точки зору, застосування реакції діазопереносу за участю оксиду динітрогену став метод отримання діазоферроцена (4) (вихід 25%)



4

Цей спосіб був використаний для отримання N=N-зв'язаних олігомерів ферроцена.

Реактиви Гриньяра, на відміну від літійорганічних сполук, не взаємодіють з оксидом динітрогену. Однак показано, що в присутності CuCl (10 мол.%) в реакції PhMeBr та N<sub>2</sub>O утворюються невеликі кількості PhN=NPh (2%) і Ph<sub>2</sub>NH (1%). Кальційорганічні аналоги реактивів Гриньяра, наприклад, PhCaI, реагують з N<sub>2</sub>O з утворенням азобензолу (8%), біфенілу (10%) та слідів бензидину, фенолу, гідрозобензолу.

Були вивчені можливості цієї реакції як нового способу формування зв'язків C–N. Виявилося, що вихід та співвідношення продуктів сильно залежить від розчинника і від типу заміщення в бензольному кільці. Максимальний вихід азобензолу (60%) був досягнутий в диметоксиетані, проте значні кількості побічного біфенілу знижують синтетичну цінність цієї реакції. В реакції N<sub>2</sub>O з Ph<sub>2</sub>Ca як основний продукт (10%) був виділений азобензол. Це свідчить про те, що PhN=NPh може утворитися в результаті прямого введення N<sub>2</sub>O по зв'язку R–M–R, а не тільки при взаємодії оксиду динітрогену R–N=N–OM з другою молекулою R–M.

У реакціях з металокомплексними сполуками оксид динітрогену може виступати в якості оксодонора. За допомогою N<sub>2</sub>O синтезована ціла низка оксометалоценів з термінальними або мостіковими атомами кисню, таких як оксоциклопентадієнільні похідні титану, хрому, ванадію. Взаємодія низьковалентних циклопентадієнільних похідних перехідних металів з N<sub>2</sub>O призводить до оксометалоценів, в яких центральний атом металу знаходиться в проміжному ступені окиснення, в той час як з O<sub>2</sub> утворюються оксокластери з металом у високому ступені окиснення. Так, окиснення дициклопентадієнілхрому киснем і оксидом динітрогену призводить до двох різних оксопохідних (5) та (6).



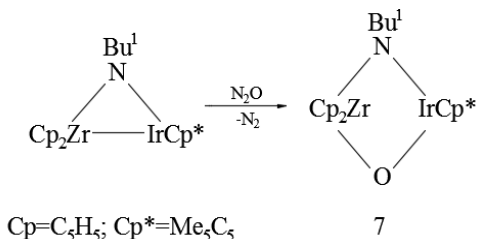
5



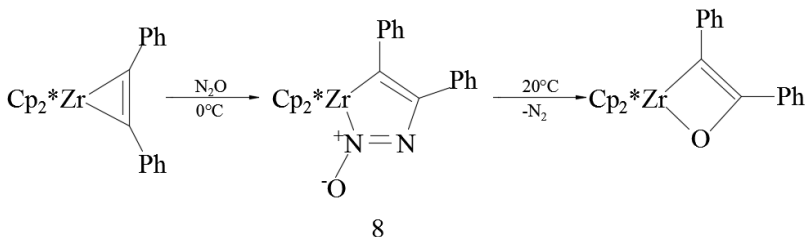
6

Пояснити цей факт тільки на підставі термодинамічних причин (енергія зв'язку N–O ( $D_{298}^\circ$ ) в  $\text{N}_2\text{O}$  складає  $\sim 40$  ккал/моль, а енергія зв'язку O=O в молекулі  $\text{O}_2$  – 119 ккал/моль) не можна. Різниця в будові оксометалоценів має визначитися механізмами реакцій, які через їхню складність до кінця не з'ясовані. У разі металоценів титану та ванадію взаємодія з оксидом динітрогену йде через утворення мономерів  $[(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}(\text{O})]$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}$ ), розкладання яких призводить до оксокластерів  $[(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{M}_4(\mu\text{-O})_6]$ . В даний час при отриманні різних термінальних (мостікових) оксометалокомплексів поряд з традиційними оксодонорами ( $\text{PuO}$ ,  $\text{OPPh}$ ,  $\text{MeSO}$  або  $\text{O}_2$ ) використовують оксид динітрогену.

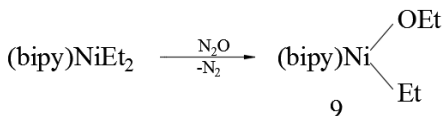
Циклопентадієнільні похідні урану, самарію, цирконію, гафнію також реагують з  $\text{N}_2\text{O}$  з утворенням оксополук. Зовсім недавно був отриманий гетеробіядерний цирконій-іридієвий оксокомплекс (7).



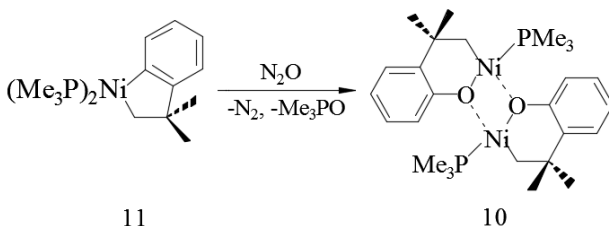
Взаємодія  $\text{N}_2\text{O}$  з металокомплексами може також супроводжуватися його введенням по зв'язку  $(\text{Ln})\text{M}-\text{R}$ . Кінцевим продуктом подібних реакцій є сполуки типу  $(\text{Ln})\text{MOR}$ . Однак в разі титано- і цирконоценових систем вдалося виділити і охарактеризувати проміжні комплекси (8), що містять молекулу оксиду динітрогену.



Сполуки нікелю реагують з  $N_2O$  з утворенням стійких алкіл(арил) оксокомплексів (9) та (10).

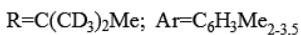
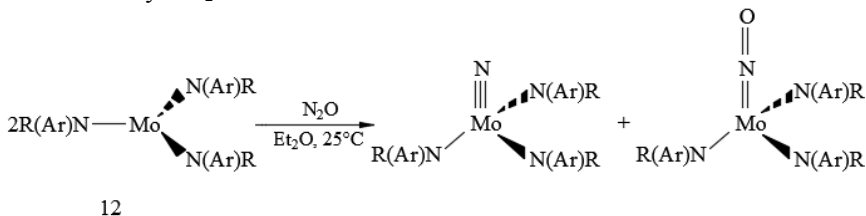


де bipy – 2,2'-біпіридил



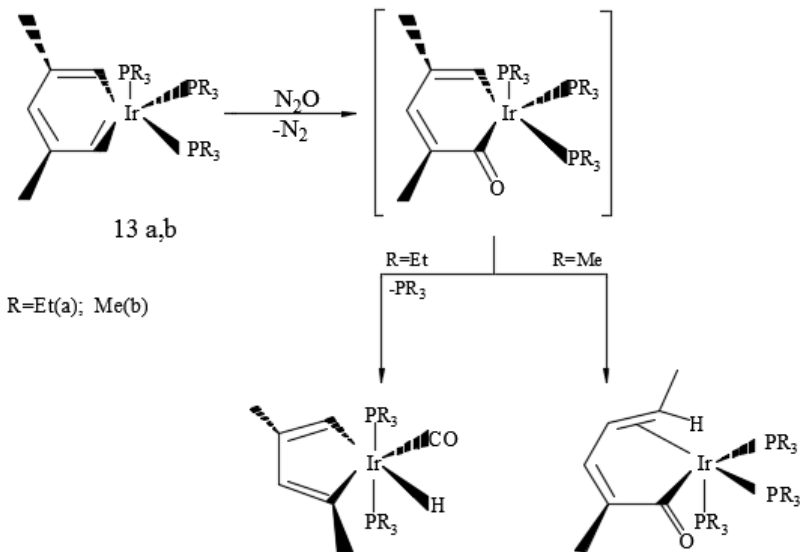
Вважають, що в разі нікелевого комплексу (11) реакція спливає через інтермедіати, подібні цирконієвим комплексам (8).

Взаємодія оксиду динітрогену з деякими металокомплексами носить іноді винятковий характер. Так, комплекс молібдену (12) залишається поки єдиним відомим металокомплексом, здатним розщеплювати зв'язок N–N в молекулі  $N_2O$ .



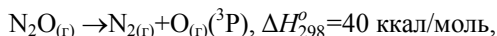
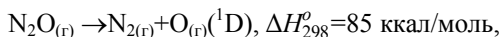
На підставі розрахунків припущено, що реакція цього комплексу з  $N_2O$  та  $N_2$  відбувається за різними механізмами: бімолекулярним для оксиду динітрогену і мономолекулярним для  $N_2$ .

Два різних комплекси виходять при взаємодії іридійбензолів (13a, b), що відрізняються замісниками при фосфінових лігандах.



Було виявлено, що комплекс  $[\text{Cr}(\text{OCP})\text{Li}_2(\text{THF})_4]$  (OCP – октаалкіл-калікс[4]піррол) в залежності від розчинника дає два різних оксигенвмісних продукти в реакції з  $\text{N}_2\text{O}$ .

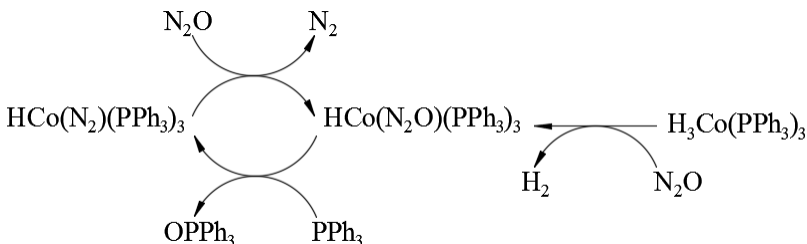
Висока енергія активації процесу розкладання  $\text{N}_2\text{O}$  ( $E_a=59$  ккал/моль)



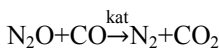
мабуть, єдине, що стримує широке застосування оксиду динітрогену як оксодонора. Потужний, дешевий, легко відокремлюється зі сфери реакції і не вносить в неї сторонніх домішок,  $\text{N}_2\text{O}$  міг би стати цінним окиснюючим реагентом. Підбір відповідного каталізатора розкладання  $\text{N}_2\text{O}$  здається найбільш перспективним способом вирішення цієї проблеми. Явище оксопереноса від реагенту до субстрату за сприяння металокомплексних каталізаторів використовують при проведенні найрізноманітніших реакцій. Найбільш поширеними оксодонорами є ацил(алкіл)перокси, молекулярний кисень, N-оксиди амінів, пероксид водню, арилодозосполуки. Траплялися також спроби використовувати оксид динітрогену, але відчутних успіхів в цьому напрямку поки досягнуто не було. Як правило, елімінування атома O з  $\text{N}_2\text{O}$  призводить або до оксопохідних комплексів, нездатних в силу різ-

них причин брати участь в каталітичному циклі, або до окиснення лігандів, що входять в координаційну сферу металу.

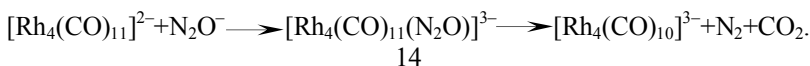
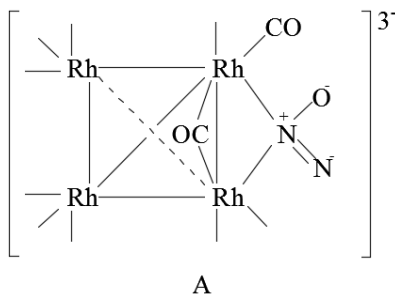
Запропонована реакційна схема при використанні  $N_2O$  в каталітичному циклі окиснення  $PPh_3$  до  $Ph_3PO$  в присутності  $HCo(N_2)(PPh_3)_3$ :



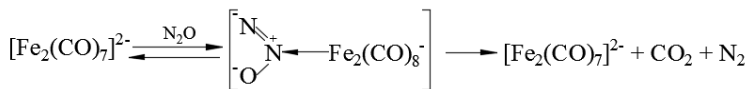
Окиснення карбону монооксиду каталізують карбонільні комплекси Rh, Ru, Cs, Fe.



В системах  $[Rh]-CO-N_2O$  та  $[Fe]-CO-N_2O$  реакції йдуть за різними механізмами. У разі родієвого комплексу каталітичний цикл включає одноелектронне перенесення від  $[Rh(CO)]^+$  до  $N_2O$  з утворенням  $N_2O^+$ , його захват аніоном  $[Rh_4(CO)_{11}]^{2-}$  та подальше елімінування  $N_2$  та  $CO_2$  (показаний фрагмент А, утвореного при цьому кластера (14))



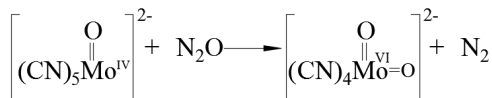
У присутності карбонилів заліза здійснюється нуклеофільна атака  $N_2O$  на реакційноздатні інтермедіати з утворенням проміжного аддукта (15)



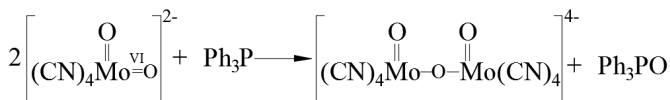
15

Слід зазначити, що в наведених прикладах субстратами для реакцій окиснення за участю  $N_2O$  є молекули, які входять до складу комплексів, здатні регенерувати ці комплекси в ході каталітичного циклу. Такі реакції не носять універсального характеру, що знижує їх практичну цінність. Описано також окиснення оксидом динітрогену  $CO$  та  $PR_3$ , що входять до складу металокомплексів, поза каталітичного циклу. Взаємодія  $N_2O$  з циклопентадієнільними комплексами кобальту при температурі  $130^\circ C$  призводить до їх руйнування і утворення відповідних фуранів та бут-2-ен-1,4-діон.

Окисперенос від молекули  $N_2O$  до трифенілфосфіну в присутності  $[(CN)_5Mo(O)](PPh_4)$  відбувається через утворення  $[(CN)_4Mo(O)_2]^{2-}$  (16), який відповідно і є окисником.



16



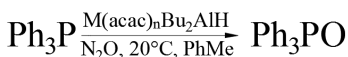
16

17

Однак взаємодія діоксокомплекса (16) з субстратом призводить до структур (17), які не здатні брати участь у подальшій реакції, і її не можна здійснити в каталітичному варіанті. Було також виконано окиснення  $PPh_3$  оксидом динітрогену в автоклаві при  $80^\circ C$  в присутності фталоціанінових комплексів алюмінію та міді.

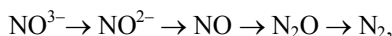
На цих прикладах лише позначена можливість використання  $N_2O$  як оксодонора в реакціях, що каталізуються металокомплексами. Однак в останні роки стали використовувати  $N_2O$  в каталітичних циклах. Так було

показано, що комплекс Ru(II)(TMP)(THF)<sub>2</sub> (TMP – тетраметилпорфірин) в м'яких умовах реагує з оксидом динітрогену. Взаємодія утвореного комплексу – транс-Ru(IV)(O)<sub>2</sub>(TMP) – зі стиолом дає в кінцевому підсумку вихідний комплекс Ru(II) і оксиран, замикаючи каталітичний цикл. Вивчена можливість активації N<sub>2</sub>O деякими низьковалентними комплексами перехідних металів. Використовуючи в якості модельної реакції окиснення PPh<sub>3</sub>, як передкаталізаторов ацетілацетонату відповідних металів, знайдено, що сполуки кобальту і нікелю проявляють високу активність. Реакцію проводили в присутності 20% мол. ацетілацетонату металу, 40% мол. діізобутилалюмініюгідриду і при атмосферному тиску N<sub>2</sub>O.



M(acac) <sub>n</sub>	Co(acac) <sub>2</sub>	Ru(acac) <sub>3</sub>	Fe(acac) <sub>3</sub>	Pd(acac) <sub>2</sub>	Ni(acac) <sub>2</sub>
Вихід Ph <sub>3</sub> PO, %	98	43	18	0	89

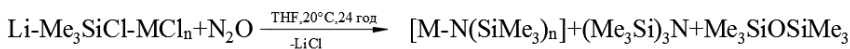
Відновлення оксиду динітрогену, здійснюване мідьвмісним ферментом - N<sub>2</sub>O-редуктазою – є одним з етапів процесу мікробіологічної денітрифікації



який, в свою чергу, разом з фіксацією нітрогену і процесом нітрифікації утворює глобальний біогеохімічний цикл нітрогену в природі. У той же час оксид динітрогену може служити субстратом як для природних нітрогеназ, так і для синтетичних протонних нітрогенфіксуючих систем:



Оксид динітрогену реагує і з апротонними синтетичними нітрогенфіксуючими композиціями:



M=Gr, Fe, Co, Ti

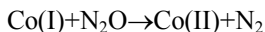
З оксидом динітрогену взаємодіють і деякі інші металвмісні ферменти (CO-дегідрогеназа або метонінсинтетаза).

Водні розчини сильних неорганічних відновників, таких як CrCl<sub>2</sub>, також здатні відновлювати N<sub>2</sub>O, хоча таке відновлення відбувається дуже повільно. Константа швидкості цієї реакції зростає більш ніж в 10<sup>8</sup> разів,

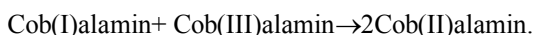
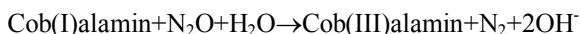


якщо оксид динітрогену знаходиться в якості ліганда в складі комплексу  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2\text{O})]^{2+}$ . Цей комплекс, виділений в індивідуальному стані у вигляді солей з  $\text{PF}_6^-$  або  $\text{BF}_4^-$ , до теперішнього часу залишається єдиним стабільним металокомплексом, що містить в якості ліганда  $\text{N}_2\text{O}$ . Молекула оксиду динітрогену координована в ньому зв'язком  $\text{Ru}-\text{NNO}$ .

В водних розчинах відновлення  $\text{N}_2\text{O}$  боргідридом калію каталізують комплекси кобальту –  $\text{Co}(\text{bipy})_3(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{Co}(\text{DMG})_2\text{PyCl}$  ( $\text{DMG}$  – диметіл-гліоксим) – та вітамін  $\text{B}_{12}$ .



Вітамін  $\text{B}_{12}$  за відсутності відновника окиснюється  $\text{N}_2\text{O}$  за схемою:

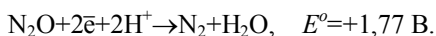


Відкриття даної реакції, що протікає як *in vitro*, так і *in vivo*, мало важливе значення для анестезіології та гематології.

Тетрааза[14]аннуленові сполуки  $\text{Ni(I)}$  та  $\text{Cu(I)}$  також виявилися здатними до двохелектронного відновлення оксиду динітрогену. Комплекс  $\text{Ni(II)Anp}$  ( $\text{Anp}$  – тетрааза[14]аннулен) згодом був використаний в якості каталізатора в процесі електрохімічного відновлення  $\text{N}_2\text{O}$  і показав високу ефективність та хімічну стабільність.

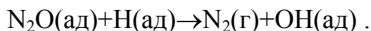
Відновлення  $\text{N}_2\text{O}$  у водних розчинах є термодинамічно вигідним процесом, однак через кінетичні причини реакція за відсутності каталізатора протікає в більшості випадків вкрай повільно.

В даний час електрохімічні процеси з успіхом використовують як для синтезу найрізноманітніших сполук, так і в природоохоронних технологічних циклах. Відомо, що поряд з фреонами оксид динітрогену грає основну роль в руйнуванні стратосферного озону, тому роблять значні зусилля для скорочення його надходження в атмосферу. Для нейтралізації оксидів нітрогену використовують високотемпературні каталітичні процеси. У разі оксиду динітрогену електрохімічне відновлення має низку переваг перед термічною деструкцією, оскільки не супроводжується утворенням побічних продуктів  $\text{NO}_x$ . Відновлення  $\text{N}_2\text{O}$  до молекулярного азоту є термодинамічно вигідним.

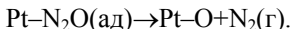


Кінетика процесу електрохімічного відновлення на платинових електродах в лужних і кислотних розчинах досліджена методом циклічної

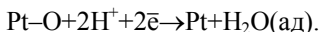
вольтамперометрії. Запропонована модель, згідно з якою ключову роль у відновленні  $N_2O$  відіграє адсорбований гідроген:



Лімітуючою стадією в цьому процесі є розкладання адсорбованого оксиду динітрогену:



Стадія подальшого відновлення на електроді, навпаки, протікає дуже швидко:



Електрохімічне відновлення  $N_2O$  досліджено на інших металевих, а також на напівпровідникових оксидних електродах. Висока ефективність за струмом спостерігалася при використанні Au, Pd, Cu, Ag, ZnO,  $In_2O_3$ .

В якості каталізаторів електрохімічного відновлення оксиду динітрогену можуть бути використані тетрааза[14]аннуленові комплекси нікелю, кобальтові порфірини, міоглобін, залізомолібденові комплекси, закріплені на графітових електродах.

Видається перспективною можливість здійснювати катодну деструкцію оксидів нітрогену в умовах газового електрода. В якості катода використовують як платинові електроди, так і електроди, виготовлені з інших металів. У всіх випадках відновлення  $N_2O$  в  $N_2$  протікає гладко, без утворення побічних продуктів. Крім того, паливні елементи  $N_2O-H_2$  (1М КОН) можуть бути використані в якості хімічних джерел струму.

Каталітичне відновлення  $N_2O$  атомарним воднем було успішно здійснене в особливому електрохімічному реакторі мембранного типу. Відновлення оксиду динітрогену монооксидом вуглецю реалізоване також в електrolітичній комірці з твердим оксидним електролітом.

Велику увагу приділяють дослідженню хімічних методів аналізу  $N_2O$  в рідинах. Ці методи, на відміну від хроматографічних, дозволяють відслідковувати зміну вмісту  $N_2O$  в режимі реального часу. Подібні аналізатори знайдуть застосування в медицині, харчовій промисловості, системах екологічного моніторингу.

Під дією іонізуючого випромінювання в воді протікають процеси, що призводять до утворення радикалів, іонів та стабільних частинок.

Продукт радіолізу води	$\dot{O}H$	$\dot{H}$	$\bar{e}_{aq}$	$H_2$	$H_2O_2$	$H_3O^+$
Радіохімічний вихід G, мкмоль/Дж	0,29	0,06	0,29	0,04	0,08	–

У водних розчинах, насичених оксидом динітрогену, сольватовані електрони  $\bar{e}_{aq}$  реагують з  $N_2O$  з утворення радикалів  $\dot{O}H$ , при цьому сумарний радіохімічний вихід ( $G(\dot{O}H)$ ) останніх збільшується і стає рівним  $\sim 0,58$  мкмоль/Дж

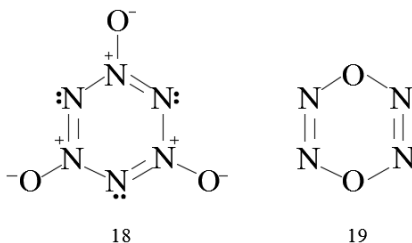


Генерування подібним способом гідроксильних радикалів, які є потужними електрофільними окисниками, широко використовують в лабораторній практиці. Здатність  $N_2O$  реагувати з сольватованими електронами  $\bar{e}_{aq}$  привертає увагу дослідників, що займаються застосуванням іонізуючих випромінювань для очищення стічних вод. Радіаційна обробка (електронно-променева або  $\gamma$ -випромінювання) в поєднанні з іншими хімічними або біологічними методами очищення рідких відходів виявляється зручним способом розкладання шкідливих домішок. Одним з методів підвищення ефективності такого очищення може бути введення в розчин речовин, що трансформують продукти радіолізу води в радикали-відновники (окисники). Барботування оксиду динітрогену в стоки, що очищуються, може збільшити ефективність процесу очищення. Однак в деяких випадках наявність  $N_2O$  значно її знижує.

Як джерело іонізуючого випромінювання можна використовувати не тільки  $\gamma$ -випромінювачі або електронно-променеві прискорювачі, але й ультразвукові зонди та УФ-лампи. Відомо про фотоіндуковане окиснення насичених оксидом динітрогену водних розчинів  $Am(III)$ ,  $Np(IV)$ ,  $Pu(IV)$ , аліфатичних спиртів та амінокислот. Під дією ультразвуку (44 кГц)  $\sim 35\%$   $Np(V)$  у вигляді суспензії його гідроксиду в 1 М розчині  $LiOH$ , насиченому  $N_2O$ , перетворюється в  $Np(VII)$  за 40 хвилин.

Окиснення органічних субстратів оксидом динітрогену в результаті обробки іонізуючим випромінюванням може відбуватися і в газовій фазі, і в наведених середовищах.

Розрахунки гіпотетичних олігомерів оксиду динітрогену вказують на можливість існування циклічних тримера  $(N_2O)_3$  (18) та димера  $(N_2O)_2$  (19), які є потенційними високоенергетичними сполуками.



Теплота утворення ( $\Delta H_{298}^{\circ}$ ), розрахована різними методами, приведена в табл. 1.59.

Т а б л и ц я 1.59

Теплота утворення  $\Delta H_{298}^{\circ}$  циклічних олігомерів оксиду динітрогену

Олігомер	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал/моль					
	MINDO/3	MNDO	AMI	DZPSCF	MP <sub>2</sub>	QCSISD
18	-17	-48	-155			
19	-48,5	-3,2	-82,0	-86,3	-100,5	-78,5

Потенційний бар'єр реакції розпаду  $(N_2O)_3 \rightarrow 3N_2O$  бензолподібної молекули (18) (значення  $\Delta E_a$  коливається від 33 до 85 ккал/моль) досить високий і вона могла б існувати за рахунок кінетичної стабільності.

Варто зазначити, що полімери  $(N_2O)_n$  у вигляді іон-кластерів або слабозв'язаних комплексів відомі досить давно. Однак подібні утворення не представляють інтересу як високоенергетичні сполуки. Так, тример оксиду динітрогену, який спостерігали в молекулярному пучку за допомогою ІЧ-спектроскопії, являє собою непланарний, нециклічний слабозв'язаний молекулярний комплекс з енергією дисоціації на мономери, яка дорівнює близько 3,5 ккал/моль.

Оксид динітрогену у надкритичному стані ( $N_2O_{(нк)}$ ), на відміну від  $CO_2$ , більш полярний, що дозволяє з великим успіхом використовувати його як для екстракції різних органічних сполук, так і в якості рухомої фази в хроматографії. У синтетичній хімії  $N_2O_{(нк)}$  може бути використаний або як реагент, або як розчинник. Оксид динітрогену в надкритичному стані використовували при окисненні третичних фосфінів. Однак окиснити інші класи органічних сполук, включаючи такі чутливі до окиснення киснем повітря сполуки, як альдегіди, не вдалося. У подібних умовах можливо окиснити вторинні спирти в присутності паладієвої черні. Крім того, відомі випадки, коли використання  $N_2O_{(нк)}$  в присутності відносно невисоких концентрацій органічних речовин приводило до вибуху. Це є серйозною перешкодою на шляху широкого використання  $N_2O_{(нк)}$  як реагенту. Однак можна припустити, що застосування співрозчинників, двофазних систем або ретельно підібраних умов може знизити ризик проведення цих реакцій.

При охолодженні насичених водних розчинів оксиду динітрогену утворюється кристалогідрат складу  $N_2O \cdot 6H_2O$ , при нагріванні якого отримують дуже чистий  $N_2O$ . Холод, викликаний випаровуванням оксиду динітрогену при атмосферному тиску, достатній для того, щоб вся рідина  $N_2O$  охолола з утворенням кристалів.

Оксид динітрогену не вступає у взаємодію з киснем і навіть такі сильні окисники як  $\text{KMnO}_4$  та  $\text{Cl}_2\text{O}$  майже не окиснюють  $\text{N}_2\text{O}$ .

Суміш оксиду динітрогену з воднем та аміаком при нагріванні вибухає. В присутності губчастої платини реакція  $\text{N}_2\text{O}$  з  $\text{H}_2$  та  $\text{NH}_3$  протікає самовільно з утворенням молекулярного азоту і води. Вибухає також суміш, що складається з оксиду динітрогену і монооксиду вуглецю, причому присутність води активізує цю реакцію.

Оксид динітрогену утворюється при відновленні сполук нітрогену з більш високим ступенем окиснення і при відібранні води від нітритнокислого гідроксиламіну  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_2$ , нітрату амонію тощо.  $\text{N}_2\text{O}$  утворюється також з  $\text{HNO}_3$  та  $\text{HNO}_2$  при їх взаємодії з різними відновниками ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  та ін.) і при реагуванні  $\text{NO}$  з концентрованими розчинами лугів (див. рівняння 1.69). Теплофізичні властивості оксиду динітрогену наведені в табл. 1.60-1.64.

Таблиця 1.60

**Залежність теплосмості, ентальпії та ентропії  $\text{N}_2\text{O}$  від температури при атмосферному тиску**

$t, ^\circ\text{C}$	$C_p$	$C_v$	$i$	$S$
	ккал/(кг·град)		ккал/кг	ккал/(кг·град)
0	0,2032	0,1581	0	0
100	0,2269	0,1817	21,55	0,0681
200	0,2456	0,2005	45,22	0,1243
300	0,2611	0,2160	70,61	0,1730
400	0,2740	0,2289	97,37	0,2161
500	0,2849	0,2398	125,30	0,2548
600	0,2941	0,2490	154,30	0,2918
700	0,3017	0,2566	184,10	0,3224
800	0,3084	0,2632	214,70	0,3523
900	0,3141	0,2689	245,80	0,3801
1000	0,3189	0,2738	277,50	0,4060
1100	0,3232	0,2789	309,60	0,4303

Таблиця 1.61

**Теплопровідність газоподібного оксиду динітрогену**

Температура, $^\circ\text{C}$	-71,8	0	100
Теплопровідність, ккал/(м·год·град)	0,00975	0,01267	0,01822

Таблиця 1.62

**Залежність тиску пари від температури над твердим оксидом динітрогену**

$t, ^\circ\text{C}$	-170	-165	-160	-157,5	-154,5	-152,5	-150,0
$P, \text{мм рт.ст.}$	0,0013	0,0096	0,0300	0,0590	0,1140	0,1820	0,3060

Таблиця 1.63

**Тиск пари над рідким оксидом динітрогену**

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ат}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ат}$
-80,5	1,6	-7,2	26,4
-59,5	4,4	-6,7	27,1
-48,0	6,7	0	30,3
-39,5	9,7	6,0	35,4
-34,5	11,0	11,0	38,7
-24,0	16,5	14,0	43,9
-17,0	19,0	18,0	49,5
-11,2	23,8	35,4	75,0

Таблиця 1.64

**Рівноважні температури та тиски при зміні агрегатного стану системи  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2$  (температури кипіння або сублімації та пружності пари)**

$t, ^\circ\text{C}$	-144,1	-131,3	-117,2	-99,5	-90,6	-90,1	-88,7
$P, \text{мм рт.ст.}$	1,2	7	50	300	660	700	760

$t, ^\circ\text{C}$	-60	-34	0	20	40
$P, \text{ат}$	5,05	13,19	30,75	49,4	83,37

**1.10. Фізико-хімічні властивості нітритної кислоти та нітриту натрію**

Нітритна кислота ( $\text{HNO}_2$ ) – нестійка речовина. Вона відома тільки в розбавлених водних розчинах, що мають слабо виражені кислотні властивості. Теплота утворення водного розчину нітритної кислоти становить 26,5 ккал/моль при атмосферному тиску і температурі 18°C. Теплота розкладання за реакцією



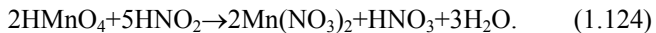
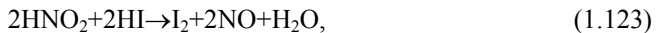
становить 18,13 ккал/моль.

В табл. 1.65 показана константа рівноваги реакції розкладання нітритної кислоти при різних температурах.

**Залежність константи рівноваги реакції розкладання  $\text{HNO}_2$  від температури**

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{NO}}, \text{ ат}$	Вміст кислот в рідині, моль		Коефіцієнт активності $\text{HNO}_3$	Константа рівноваги	
		$\text{HNO}_2$	$\text{HNO}_3$		$K$	$K$ середня
25	0,430	0,1360	0,955	0,710	31,8	29,4
25	0,344	0,1230	0,959	0,710	29,2	
25	0,561	0,1035	0,465	0,740	28,8	
25	0,671	0,0566	0,231	0,780	28,1	
25	0,759	0,0397	0,112	0,825	28,8	
35	0,552	0,0835	0,472	0,740	52,0	51,0
35	0,328	0,0604	0,480	0,740	51,6	
35	0,645	0,0614	0,230	0,780	50,5	
35	0,328	0,0394	0,237	0,780	49,1	
45	0,647	0,0308	0,233	0,775	86,2	
45	0,296	0,0310	0,240	0,775	82,8	80,0
45	0,736	0,0375	0,113	0,825	77,5	
45	0,346	0,0235	0,117	0,825	74,1	

Нітритна кислота в залежності від властивостей реагуючих з нею речовин може бути окисником або відновником:

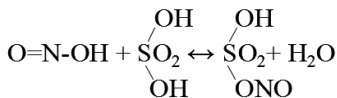


Обидві реакції (1.123) та (1.124) протікають в сильно кислому середовищі.

Підвищення парціального тиску монооксиду нітрогену сприяє збільшенню вмісту нітритної кислоти в нітратній кислоті і гальмує реакцію розкладання  $\text{HNO}_2$  за рівнянням (1.122). Підвищення температури, особливо вище  $40^\circ\text{C}$ , призводить до збільшення швидкості розпаду нітритної кислоти. На прискорення процесу розкладання  $\text{HNO}_2$ , крім температури, вельми сильно впливають велика поверхня масообміну, інтенсивність перемішування і розбризкування рідини, а також присутність надлишку повітря, який окиснює або видаляє утворений  $\text{NO}$ .

Під дією нітратної кислоти різко збільшується початкова швидкість розкладання  $\text{HNO}_2$ . Нітритна кислота повністю окиснюється до  $\text{HNO}_3$  звичайними окисниками ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  тощо).

При взаємодії розчинів, що містять нітритну кислоту, з концентрованою сульфатною кислотою утворюється нітрозилсульфатна кислота



або



Нітритна кислота утворюється в більшості процесів, де застосовується як окисник  $\text{HNO}_3$ . Нітритна кислота може бути отримана при пропусненні через холодну воду триоксиду динітрогену або еквімолекулярної суміші  $\text{NO}$  та  $\text{NO}_2$ , а також при обробці неконцентрованими кислотами нітритів лужних або лужноземельних металів.

Отримана в промислових умовах неконцентрована нітратна кислота постійно містить деяку кількість  $\text{HNO}_2$ . Іноді кількість нітритної кислоти в продукційній  $\text{HNO}_3$  досягає декількох кілограмів на  $1 \text{ м}^3$ .

Солі нітритної кислоти зазвичай отримують з лугів та нітрозних газів, що містять  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$  в співвідношеннях, близьких до еквімолекулярних. Нітрити знаходять широке застосування у виробництві капролактаму, фарб, у багатьох органічних синтезах і як лабораторний реактив.

Нітритна кислота та її солі у водних розчинах можуть бути визначені дуже чутливими кольоровими реакціями (реактивом Грісса-Глосвая, який з нітритами дає рожеве забарвлення, йодистим калієм з крохмалем, що призводить до синього фарбування).

Нітрит натрію ( $\text{NaNO}_2$ ) являє собою безбарвні або злегка жовтуваті кристали ромбічної системи, що мають щільність  $2170 \text{ кг/м}^3$  (при  $20^\circ\text{C}$ ) і температуру плавлення  $271^\circ\text{C}$ . Теплота утворення твердого нітриту натрію з простих речовин дорівнює  $88,3 \text{ ккал/моль}$ .

Дані про розчинність нітриту натрію у воді приведені в табл. 1.66.

Таблиця 1.66

**Розчинність  $\text{NaNO}_2$  у воді (г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ )**

$t, ^\circ\text{C}$	Розчинність	Тверда фаза	$t, ^\circ\text{C}$	Розчинність	Тверда фаза
-2,8	6,3	Лід	20	81,8	$\text{NaNO}_2$
-8,7	19,5	Лід	40	95,7	$\text{NaNO}_2$
-19,5	39,1	Евтектика	60	112,3	$\text{NaNO}_2$
-10,0	57,5	$\text{NaNO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	80	135,5	$\text{NaNO}_2$
-5,1	71,4	$\text{NaNO}_2$	100	163,0	$\text{NaNO}_2$
0	73,0	$\text{NaNO}_2$	128	219,5	$\text{NaNO}_2$



Одним із способів отримання нітриту натрію є виділення його з нітрит-нітратних лугів до інверсії  $\text{NaNO}_2$ . В цьому випадку процес абсорбції оксидів нітрогену ведуть таким чином, щоб отримати луг з можливо більшим вмістом нітриту і з меншим вмістом нітрату натрію. Це досягається шляхом зниження концентрації кисню в нітрозному газі, що надходить на лужну абсорбцію, підтримки еквімолекулярного співвідношення  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$ , прямоочного руху нітрозного газу і розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в абсорбційній колоні.

### 1.11. Фізико-хімічні властивості аміачної селітри

Аміачна селітра ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – нітрат амонію, азотнокислий амоній) в чистому вигляді являє собою білу кристалічну речовину, що містить 60% кисню, 5% гідрогену і 35% нітрогену в аміачній та нітратній формах. Технічний продукт має білий колір з жовтуватим відтінком і містить не менше 34,2% нітрогену.

Основні фізико-хімічні властивості аміачної селітри наведені нижче:

Щільність, $\text{кг}/\text{м}^3$	1690-1725
Насипна щільність, $\text{кг}/\text{м}^3$	
вільно насипаних гранул	826
при щільній упаковці частинок	1164
Температура, $^\circ\text{C}$	
плавлення	169,6-170,4
розкладання	вище 190
Теплота	
плавлення, $\text{ккал}/\text{кг}$	16,2
утворення з простих речовин (при $18^\circ\text{C}$ і 1 атм), $\text{ккал}/\text{моль}$	87,2
Коефіцієнт теплопровідності (при $0-100^\circ\text{C}$ ), $\text{ккал}/(\text{м}\cdot\text{год}\cdot\text{град})$	0,205

Питома теплоємність аміачної селітри в залежності від температури змінюється наступним чином:

$t, ^\circ\text{C}$	-100	0	10	20-28	100	124
$C_p, \text{ккал}/(\text{кг}\cdot\text{град})$	0,306	0,397	0,398	0,422	0,428	0,426

Кути природного укосу аміачної селітри при різній відносній вологості повітря і температурі  $10-30^\circ\text{C}$  мають такі значення:

	Температура, °С										
	10			20				30			
	50	60	70	40	50	60	70	30	40	50	60
Відносна вологість, %											
Кут природного укосу	36	36	38,5	36	36,5	37	45	34	35	37	37

Твердий нітрат амонію в інтервалі температур від  $-17$  до  $169,6^{\circ}\text{C}$  має п'ять кристалічних модифікацій, термодинамічно стійких при атмосферному тиску [161-163]. Кожна модифікація існує лише в певній області температур, і перехід з однієї модифікації в іншу (поліморфний перехід) супроводжується змінами кристалічної структури й об'єму кристалічної решітки (табл. 1.67).

Таблиця 1.67

### Кристалографічні характеристики модифікацій нітрату амонію

Модифікація	Температурна область існування модифікації, °С	Вид симетрії	Параметри кристалічної решітки, Å			Об'єм кристалічної решітки, (Å) <sup>3</sup>
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
I	169,6-125,2	Кубічна	4,40	4,40	4,40	85,2
II	125,2-84,2	Тетрагональна	5,75	5,75	4,95	163,7
III	84,2-32,3	Ромбічна моноклінна	7,06	7,66	5,80	313,7
IV	32,3÷(-17)	Ромбічна біпірамідальна	5,75	5,45	4,96	155,4
V	(-17)÷(-50)	Тетрагональна	8,03	8,03	9,83	633,8

Процеси переходу однієї модифікації нітрату амонію в іншу є зворотними - енантіотропними. Вони супроводжуються виділенням (або поглинанням) тепла і стрибкоподібною зміною питомого об'єму, теплоємності, ентропії тощо. В табл. 1.68 наведені параметри модифікаційних перетворень.

Таблиця 1.68

### Параметри модифікаційних перетворень нітрату амонію

Перетворення	Температура, °С	Теплота перетворення		Зміна об'єму, $10^{-3}$ м <sup>3</sup> /кг
		кДж/кг	ккал/кг	
плав $\leftrightarrow$ I	169,6	68,03	16,25	0,054
I $\leftrightarrow$ II	125,2	52,83	12,62	0,013
II $\leftrightarrow$ III	84,1	16,75	4,00	0,008
III $\leftrightarrow$ IV	32,3	19,89	4,75	0,022
II $\leftrightarrow$ IV	50,5	25,62	6,12	–

Перетворення II↔IV стабільне при тиску 81,7 МПа [164]. Екстраполяція даних роботи [164] в метастабільну область низького тиску призводить для цього перетворення до температури 50,5°C при атмосферному тиску. Перехід II↔IV при 50,5°C був експериментально виявлений в роботі [165], проведений на добре висушених зразках.

Термодинамічні рівноважні температури модифікаційних перетворень NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> можна змінити лише введенням добавок неорганічних солей, які змінюють його кристалічну решітку в разі утворення твердих розчинів або хімічних сполук. Тому волога принципово не може змінити термодинамічні температури поліморфних переходів. Вода впливає на кінетику поліморфних переходів. Це підтверджено в роботі [166], проведений в інтервалі температур від 25 до 170°C при зміні вологості досліджуваних зразків від 0,03 до 3,4%. Результати роботи [166] представлені в табл. 1.69 та 1.70.

Таблиця 1.69

**Термографічна характеристика аміачної селітри при нагріванні до 170 та охолодженні до 25°C**

Вміст вологи, %		Температури модифікаційних переходів, °C							
початковий	кінцевий	IV→III	III→II	II→I	I→I→плав	плав→I	I→II	II→IV→III	III→IV
0,07	0,03	48	88	126	169	169	125	48-44	29
0,26	0,06	45	87	126	169	165	123	48-44	30
1,90	0,50	37	85	124	163	163	120	48-43	28

Таблиця 1.70

**Термографічна характеристика аміачної селітри при нагріванні до 100 та охолодженні до 25°C**

Вміст вологи, %		Температури модифікаційних переходів, °C				
початковий	кінцевий	IV→III	III→II	II→III	II→IV	III→IV
0,05	0,03	48	89	–	50	–
0,07	0,04	47	88	–	49-50	–
0,12	0,06	43	85	49	–	21
0,32	0,16	44	84	48	–	28
0,39	0,20	42	85	73	–	28-30
0,80	0,40	41	85	79	–	29-30
0,98	0,50	39	87	78	–	31
1,24	0,60	39	85	81	–	31
1,90	0,92	37	86	75	–	31
2,10	1,10	38	85	81	–	30
3,40	1,70	37	84	81	–	29

У міру збільшення вмісту вологи від 0,05 до 3,4% температура переходу IV→III знижується від 48 до 37°C. В інтервалі концентрацій вологи 0,12-3,4% температура переходу III→II майже не змінюється.

В процесі охолодження від 100°C при мінімальній вологовмісті зразків (0,03-0,07%) спостерігається заміна послідовних перетворень II→III та III→IV на метастабільне перетворення II→IV, яке фіксується при температурі 49-50°C, що узгоджується з роботою [167], виконаною для переходів IV↔III.

Кристалізація плаву NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> незалежно від вмісту вологи протікає через перетворення I→II, II→IV→III та III→IV.

З підвищенням вмісту вологи від 0,03 до 0,5% температура переходу I→II знижується зі 125 до 120°C, а модифікаційних переходів III→IV та II→IV→III не змінюється. Площі, відповідні термічним ефектам, які супроводжують модифікаційні перетворення нітрату амонію, при різному вологовмісті зразків практично не змінюються. Це свідчить про те, що волога не змінює природу модифікаційних переходів аміачної селітри.

Термографічний аналіз системи NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, проведений в ряді робіт [168-172], показав, що в системі утворюються подвійні солі NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з мольним співвідношенням 1:1, 2:1, 3:1 та тверді розчини подвійної солі і нітрату амонію. Зміна кристалічної структури NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> при введенні (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> супроводжується зміною температури модифікаційних переходів (табл. 1.71).

Таблиця 1.71

**Температури модифікаційних переходів аміачної селітри з добавкою сульфату амонію**

Вміст, % мас.		Температура, °C								
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O (за Фішером)	нагрівання від 25 до 170 °C				охолодження від 170 до 25 °C				
		IV→ →III	III→ →II	II→ →I	I→ →плав	плав→ →I	I→ →II	II→ →IV	II→IV→ →III	III→ →IV
0	0,05	46	85	126	169	169	125	–	48	30
0,46	0,05	46	85	117	170	170	116	45	–	–
1,46	0,04	47	86	115	174	175	106	45	–	–
2,43	0,09	46	85	115	176	176	96	45	–	–
3,50	0,04	48	87	114	177	177	95	47	–	–
8,42	0,03	50	85	109	178,5	178	96	46	–	–

При збільшенні вмісту  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  від 0,46 до 8,42% температура переходу IV→III підвищується від 46 до 50°C, а переходу III→II не змінюється. Добавка сульфату амонію суттєво впливає на температуру переходу II→I: вона стабілізує фазу I, розширюючи область її існування в порівнянні з чистою сілью.

Температура плавлення системи  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  зі збільшенням концентрації  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  підвищується і при вмісті 8,42% становить 178,5°C.

Волога знижує температуру кристалізації системи  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Залежність температури кристалізації виражається рівнянням [173]:

$$t_{\text{крист}} = 169,5 + 2C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} - 13,2C_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1.127)$$

де  $C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$  – вміст сульфату амонію в плаві аміачної селітри, % мас.;

$C_{\text{H}_2\text{O}}$  – вміст вологи в плаві аміачної селітри, % мас.

При введенні в систему  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  фосфату амонію  $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$  стабілізується перехід II→IV.

Вплив нітрату магнію на температуру модифікаційних переходів досліджено в роботах [174-176], результати яких наведені в табл. 1.72. З табл. 1.72 випливає, що при вмісті нітрату магнію 1,2-2,4% і вологості 0,8% температура перетворення IV→III дорівнює 40-42°C. Зниження вологості до 0,4% призводить до підвищення температури цього перетворення до 52-53°C.

Таблиця 1.72

**Вплив нітрату магнію на температури модифікаційних переходів аміачної селітри**

Вміст $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , % мас.	Вологість (за Фішером), %	Температура, °C						
		нагрівання від 25 до 170 °C				охолодження від 170 до 25 °C		
		IV→III	III→II	II→I	I→плав	плав→I	I→II	II→IV
1,2 (0,33 MgO)	0,76	40	88	128	164	–	–	–
	0,76	41	83	127	164	–	–	–
	0,76	40	90	129	164	167	127	50
	0,76	40	90	129	164	167	128	50
	0,40	52	87	127	167	167	127	50
	0,82	42	88	128	162	–	–	–
	0,82	42	88	128	162	–	–	–

Вміст $Mg(NO_3)_2$ , % мас.	Вологість (за Фішером), %	нагрівання від 25 до 100 °С				охолодження від 100 до -50 °С		
		IV→III		III→II		II→IV		IV→V
2,4 (0,65 MgO)	0,82	41	89	129	162	166	128	50
	0,82	40	88	130	162	166	127	51
	0,40	51	87	130	163	166	127	51
1,2 (0,33 MgO)	0,40	52		88		48		-24,5
	0,40	53		87		48		-24
	0,82	40		89		50		-28
2,4 (0,65 MgO)	0,82	41		89		51		-25
	0,40	51		88		51		-27

При охолодженні зазначених вище зразків аміачної селітри від 100 до -50 °С послідовно протікають переходи II→IV та IV→V при температурах відповідно 48-51 і -24÷28 °С. Таким чином, добавка нітрату магнію стабілізує модифікацію IV. При зберіганні аміачної селітри з цією добавкою в інтервалі температур від 50 °С до -28 °С не відбуватиметься різких об'ємних змін, пов'язаних з модифікаційними переходами.

Температури переходів III→II, II→I та II→IV у вивченому інтервалі концентрацій  $Mg(NO_3)_2$  та води не змінюються і знаходяться в межах відповідно 87-90, 127-130 та 48-50 °С.

Введення нітрату магнію знижує температуру плавлення аміачної селітри. При охолодженні плаву  $NH_4NO_3$  з добавкою  $Mg(NO_3)_2$  послідовно протікають перетворення плав→I, I→II, II→IV при температурах відповідно 167, 128, 50 °С. Фаза III при охолодженні не утворюється.

Зменшення розміру мікрочастинків аміачної селітри з деякими добавками сприяє зростанню щільності упаковки речовини в гранулі, а отже, підвищенню її міцності. Фосфатно-сульфатна добавка і добавка нітрату магнію зменшує розмір мікрочастинків  $NH_4NO_3$  втричі.

Теплоємність кристалічної аміачної селітри при постійному тиску ( $C_p$ ) зазнає стрибкоподібних змін в точках модифікаційних переходів, а в температурній області існування даної модифікації теплоємність збільшується з підвищенням температури [177]. Нижче наведені рівняння, що виражають залежності теплоємності кристалічної  $NH_4NO_3$  від температури для його різних модифікацій.

Модифікація	Інтервал температур, °С	Залежність питомої теплоємності ( $C_p$ , кДж/(кг·К)) від температури
V	(-50)÷(-17)	$C_p=1,722+5,453 \cdot 10^{-3} \cdot t$
IV	(-17)÷32,3	$C_p=1,625+4,714 \cdot 10^{-3} \cdot t$
III	32,3-84,2	$C_p=1,414+2,424 \cdot 10^{-3} \cdot t$
II	84,2-125,2	$C_p=1,724+1,290 \cdot 10^{-3} \cdot t$
I	125,2-140,0	$C_p=1,803+1,523 \cdot 10^{-3} \cdot t$

У роботах [178, 179] проведено узагальнення та кореляція даних про розчинність, в'язкість і густину системи  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$  в інтервалі концентрацій – від чистої  $\text{H}_2\text{O}$  до 100%-ого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Нижче представлені значення в'язкості та густини плавів аміачної селітри в інтервалі температур 170-220°С:

$t$ , °С	170	175	180	185	190	195	200	210	220
$\mu$ , мПа·с	5,71	5,36	5,03	4,74	4,47	4,22	3,99	3,59	3,23
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1436	1434	1431	1428	1426	1424	1421	1416	1411

Поверхневий натяг плавів аміачної селітри, чистої та з добавкою сульфату амонію (0,3%) було виміряно методом максимального тиску бульбашки. З підвищенням температури коефіцієнт поверхневого натягу плавів  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  зменшується. Додавання  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  підвищує поверхневий натяг в 1,2 рази в порівнянні з чистою аміачною селітрою. Значення коефіцієнтів поверхневого натягу плавів чистої  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $\sigma_1$ ) та з добавкою 0,27%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $\sigma_2$ ) в інтервалі температур 170-200°С наведені нижче:

$t$ , °С	170	175	180	185	190	195	200
$\sigma_1$ , мН/м	89,27	88,39	87,55	86,78	86,02	85,31	84,70
$\sigma_2$ , мН/м	107,80	106,32	105,09	104,00	103,16	102,50	102,21

Значення коефіцієнтів теплопровідності кристалічної аміачної селітри в інтервалі від 0 до 170,5°С наведені нижче:

$t$ , °С	$\lambda$ , $10^{-4}$ Вт/(м·К)	$t$ , °С	$\lambda$ , $10^{-4}$ Вт/(м·К)	$t$ , °С	$\lambda$ , $10^{-4}$ Вт/(м·К)	$t$ , °С	$\lambda$ , $10^{-4}$ Вт/(м·К)
0	4220	45	4160	90	4070	135	3930
5	4215	50	4150	95	4055	140	3915

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, 10^{-4}$ Вт/(м·К)	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, 10^{-4}$ Вт/(м·К)	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, 10^{-4}$ Вт/(м·К)	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, 10^{-4}$ Вт/(м·К)
10	4205	55	4140	100	4040	145	3895
15	4200	60	4135	105	4025	150	3875
20	4195	65	4125	110	4015	155	3860
25	4190	70	4115	115	4000	160	3840
30	4180	75	4105	120	3980	165	3825
35	4170	80	4095	125	3965	170,5	2640
40	4165	85	4085	130	3950		

Тиск пари над кристалічною ( $P_1$ ) та розплавленою ( $P_2$ ) аміачною селітрою, за даними роботи [180], в інтервалі температур 75-240 $^\circ\text{C}$  має такі значення:

$t, ^\circ\text{C}$	$P_1, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P_1, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P_2, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P_2, \text{Па}$
76	0,32	138	29,13	170	186,20	210	1203,65
100	2,05	143	38,44	180	333,83	220	1635,90
111	4,89	148	59,58	190	490,77	230	2939,30
123	9,81	160	127,41	200	839,23	240	4442,20
130	16,76	165	155,61	-	-	-	-

В роботі [178] були узагальнені літературні дані про фазову рівновагу системи  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при атмосферному тиску, представлені в табл. 1.73, і побудована діаграма стану. Система  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  відноситься до систем з простою евтектикою.

Таблиця 1.73

**Розчинність в системі  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$**

Температура, $^\circ\text{C}$	Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , %	Тверда фаза (модифікація)	Температура, $^\circ\text{C}$	Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , %	Тверда фаза (модифікація)
1	2	3	4	5	6
0	0	Лід	70,0	83,6	III
-5,0	13,0	Лід	75,0	85,0	III
-10,0	25,6	Лід	80,0	86,3	III
-15,0	38,3	Лід	84,2	87,4	III+II
-16,9	42,4	Лід+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$	85,0	87,6	II
-15,0	43,1	IV	90,0	88,8	II



Продовження табл. 1.73

1	2	3	4	5	6
-10,0	47,1	IV	95,0	90,0	II
-5,0	50,8	IV	100,0	91,1	II
0	54,3	IV	105,0	92,2	II
5,0	57,4	IV	110,0	93,2	II
10,0	60,3	IV	115,0	94,2	II
15,0	63,0	IV	120,0	95,0	II
20,0	65,5	IV	125,0	95,7	II
25,0	68,0	IV	125,2	95,8	II+I
30,0	70,2	IV	130,0	96,4	I
32,2	71,1	IV+III	135,0	97,1	I
35,0	72,2	III	140,0	97,5	I
40,0	74,1	III	145,0	97,9	I
45,0	75,9	III	150,0	98,3	I
50,0	77,6	III	155,0	98,8	I
55,0	79,2	III	160,0	99,2	I
60,0	80,8	III	165,0	99,6	I
65,0	82,2	III	169,6	100,0	I

Евтектичній точці відповідають концентрація 42,4%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  та температура  $-16,9^\circ\text{C}$ . Ліва гілка діаграми - лінія ліквідусу води. Права гілка кривої ліквідусу відповідає  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ця крива має три точки перелому, відповідних температурам модифікаційних переходів аміачної селітри I $\leftrightarrow$ II ( $125,2^\circ\text{C}$ ), II $\leftrightarrow$ III ( $84,2^\circ\text{C}$ ) та III $\leftrightarrow$ IV ( $32,2^\circ\text{C}$ ).

Аміачна селітра розчиняється в воді з поглинанням тепла. Значення теплот розчинення  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у воді при  $18^\circ\text{C}$  наведені нижче [181]:

Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , %	0	10	20	30	40	50	60
$Q$ , кДж/кг	-345	-310	-280	-260	-240	-225	-215

Залежність температури кристалізації ( $t_{\text{крис}}$ ,  $^\circ\text{C}$ ) від вмісту вологи ( $C_{\text{H}_2\text{O}}=0,08-1,5\%$ ) описується рівнянням:

$$t_{\text{крис}} = 169,4 - 13,2C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.128)$$

В роботі [178] узагальнені літературні дані про густину водних розчинів аміачної селітри, представлені в табл. 1.74.

Таблиця 1.74

Густина водних розчинів  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  різної концентрації

Густина, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С									
	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
	Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , % мас.									
1200	-	-	-	-	49,6	50,6	51,4	52,2	53,1	54,1
1220	-	50,4	51,4	52,5	53,6	54,6	55,5	56,5	57,5	58,5
1240	53,2	54,4	55,5	56,5	57,6	58,6	59,5	60,5	61,7	62,5
1260	57,2	58,4	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,4
1280	61,5	63,0	64,5	65,5	66,6	67,6	68,8	69,7	70,4	-
1300	64,9	66,5	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	73,8	-
1320	68,3	69,8	71,3	72,3	73,3	74,3	75,3	76,3	77,3	78,1
1340	-	73,2	74,6	75,6	76,6	77,6	78,6	79,6	80,4	81,2
1360	-	-	77,8	78,8	79,8	80,8	81,7	82,6	83,4	84,2
1380	-	83,2	84,0	84,8	85,6	86,4	87,2	88,1	89,0	-
1400	-	-	-	87,7	88,5	89,4	90,2	91,0	91,9	92,9
1420	-	-	-	-	91,0	92,0	92,9	93,8	94,7	95,7
1440	-	-	-	-	-	-	95,5	96,5	97,4	98,4

В роботі [183] на підставі кореляції літературних даних отримані значення загального тиску пари над водними розчинами, що містять 0-99,8%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , в інтервалі температур 0-170°C (табл. 1.75).

Таблиця 1.75

Загальний тиск (кПа) пари ненасичених водних розчинів  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 

$t$ , °С	Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , % мас.									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	98
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
20	2,30	2,26	2,17	2,02	1,83	1,62	-	-	-	-
40	7,37	7,13	6,94	6,52	5,94	5,13	4,33	-	-	-
60	19,4	18,7	17,8	16,6	15,0	13,1	10,8	8,43	-	-
80	45,1	43,1	41,0	38,3	35,0	30,7	25,9	19,7	-	-

Продовження табл. 1.75

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
100	97,9	93,2	88,3	82,5	75,8	66,6	55,6	42,8	25,4	-
120	191,5	185,8	174,5	162,3	146,3	127,0	103,7	79,0	48,3	-
140	355,1	344,5	328,5	305,9	279,3	246,6	206,1	152,0	83,9	-
150	469,5	452,2	432,2	409,4	372,4	334,1	276,6	198,2	100,9	22,1
160	613,5	597,2	567,9	538,1	494,1	442,9	363,1	254,6	125,3	24,2
170	786,8	768,9	741,1	699,6	639,5	567,2	468,2	328,0	162,3	38,3

При 170°C для 99%-ого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $P=22,1$  кПа.

За узагальненими даними про тиск пари розраховані диференціальні теплоти випаровування води в системі  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . В табл. 1.76 наведені диференціальні теплоти випаровування  $\text{H}_2\text{O}$  з розчинів, що містять 60-99% мас.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , в області температур, близьких до температур кипіння цих розчинів.

Таблиця 1.76

**Диференціальна теплота випаровування  $\text{H}_2\text{O}$  з водних розчинів  
аміачної селітри при температурах кипіння (115-225°C)**

Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , % мас.	Диференціальна теплота випаровування		Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , % мас.	Диференціальна теплота випаровування	
	ккал/моль	кДж/кг		ккал/моль	кДж/кг
60	10,0	2326	91	9,2	2140
65	9,9	2300	92	9,1	2115
70	9,9	2300	93	9,1	2115
75	9,8	2280	94	9,0	2090
80	9,7	2260	95	8,9	2070
85	9,5	2210	96	8,8	2050
90	9,3	2160	99	8,7	2020

В роботі [184] узагальнені літературні дані по температурах кипіння водних розчинів нітрату амонію при атмосферному тиску. Значення температур кипіння водних розчинів, що містять від 5 до 100%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , наведені нижче:

Концентрація NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , % мас.	Температура, °С	Концентрація NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , % мас.	Температура, °С	Концентрація NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , % мас.	Температура, °С
5	100,8	45	108,3	85	137,3
10	101,7	50	110,0	90	149
15	102,4	55	111,8	95	178
20	103,0	60	114,0	96	188
25	103,7	65	116,6	97	200
30	104,8	70	120,1	98	210
35	105,8	75	124,3	99	223
40	107,0	80	129,8	100	238

Теплопровідність системи NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O досліджена в роботі [185] у всій області концентрацій від 0 до 100% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> при температурах 10-180°C (табл. 1.77).

Таблиця 1.77

**Коефіцієнти теплопровідності (Вт/(м·К)) системи NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O**

t, °С	Концентрація NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , % мас.						
	0	25	50	75	90	95	100
1	2	3	4	5	6	7	8
10	0,580	0,527	0,472	-	-	-	-
20	0,599	0,537	0,480	-	-	-	-
30	0,614	0,549	0,491	-	-	-	-
40	0,627	0,559	0,500	-	-	-	-
50	0,640	0,569	0,507	0,434	-	-	-
60	0,651	0,574	0,514	0,437	-	-	-
70	0,661	0,586	0,521	0,441	-	-	-
80	0,669	0,592	0,527	0,443	-	-	-
90	0,676	0,599	0,508	0,445	-	-	-
100	0,681	0,605	0,537	0,448	0,372	-	-
110	-	-	0,543	0,449	0,366	-	-
120	-	-	-	0,450	0,359	-	-
130	-	-	-	-	0,352	0,328	-
140	-	-	-	-	0,347	0,317	-
150	-	-	-	-	0,339	0,306	-
160	-	-	-	-	-	0,294	-
170	-	-	-	-	-	0,284	0,253
180	-	-	-	-	-	-	0,241

Значення в'язкості системи  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$  на лініях кипіння, кристалізації  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  та води наведені в табл. 1.78 [179].

Таблиця 1.78

**В'язкість водних розчинів нітрату амонію**

Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , % мас.	$t$ , °C	$\mu$ , мПа·с	Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , % мас.	$t$ , °C	$\mu$ , мПа·с
На лінії кристалізації нітрату амонію					
42,4	-16,9	2,375	94,0	114,2	4,440
50,0	-6,8	2,250	95,0	121,0	4,900
60,0	3,6	2,180	96,0	127,4	5,320
70,0	30,0	2,250	97,0	134,4	5,720
80,0	57,5	2,525	98,0	145,8	5,920
85,0	71,5	2,750	99,0	157,0	5,875
90,0	92,7	3,400	100,0	170,0	5,710
92,0	104,0	3,840	-	-	-
На лінії кристалізації води					
0	0	1,775	30,0	-11,7	1,810
10	-3,9	1,620	40,0	-15,6	2,020
20	-7,7	1,670	-	-	-
На лінії кипіння					
0	100,0	0,290	85,0	137,0	1,710
10,0	101,5	0,285	90,0	147,4	2,170
20,0	103,0	0,295	92,0	155,7	2,500
30,0	105,8	0,330	94,0	166,5	2,880
40,0	107,1	0,385	95,0	174,5	2,975
42,4	107,8	0,400	96,0	185,8	3,030
50,0	108,4	0,430	97,0	200,3	3,030
60,0	113,0	0,620	98,0	211,0	3,000
70,0	119,2	0,880	99,0	222,0	2,900
80,0	128,7	1,340	100,0	232,0	2,825

За даними робіт [186, 187] приведені в табл. 1.79 значення коефіцієнтів дифузії в системі  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

За даними роботи [188] значення коефіцієнта дифузії води в 98,0-99,8%-ому плаві аміачної селітри при температурі 170°C дорівнює  $7,15 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. При введенні в плав 0,3% сульфату амонію коефіцієнт дифузії води при цих же умовах зменшується до  $4,9 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с.

Таблиця 1.79

**Коефіцієнти дифузії ( $D \cdot 10^5$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$ ) в системі  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--H}_2\text{O}$** 

Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , % мас.	Температура, °C			Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , % мас.	Температура, °C		
	25	40	60		25	40	60
0	1,93	2,62	3,65	18,60	1,60	-	-
0,80	1,77	2,48	3,13	22,00	1,58	2,25	2,80
1,60	1,75	2,45	3,06	28,30	1,52	-	-
3,95	1,72	2,43	3,03	34,90	1,47	-	-
8,45	1,69	2,40	3,01	40,90	1,42	-	-
11,50	1,66	-	-	46,60	1,37	-	-
15,10	1,63	2,35	2,96	51,80	1,32	-	-

В табл. 1.80 наведені значення ізобарної теплоємності водних розчинів аміачної селітри за даними роботи [189].

Таблиця 1.80

**Теплоємність ( $C_p$ , кДж/(кг·К)) водних розчинів аміачної селітри**

Концентрація $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , % мас.	Температура, °C			
	25	50	75	100
1	2	3	4	5
10	3,842	3,854	3,871	3,884
15	3,690	3,704	3,723	3,741
20	3,549	3,566	3,578	3,599
25	3,410	3,432	3,440	3,453
30	3,285	3,306	3,310	3,327
35	3,162	3,181	3,183	3,202
40	3,051	3,063	3,068	3,076
45	2,939	2,946	2,957	2,959
50	2,829	2,833	2,837	2,842
55	2,732	2,733	2,737	2,741
60	2,632	2,632	2,637	2,640
63,7	2,567	2,574	2,574	2,574
65	-	2,540	2,540	2,640
70	-	2,452	2,457	2,457
75	-	-	2,377	2,377
80	-	-	2,302	2,310

Гранули аміачної селітри, що утворюються при кристалізації її розплаву, є капілярнопористим тілом. Відповідно до прийнятої класифікації макропори мають ефективний радіус пор більше  $10^{-7}$  м ( $10^3$  Å), перехідні пори – від  $25 \cdot 10^{-10}$  м до  $10^{-7}$  м ( $25 \cdot 10^3$  Å) і мікропори – менше  $25 \cdot 10^{-10}$  м (25 Å). В табл. 1.81 наведені відомості про структуру пор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  як чистого, так і з неорганічними добавками.

Таблиця 1.81

**Структура пор аміачної селітри з неорганічними добавками**

№ зразка	Добавка	Загальна поруватість, $\text{см}^3/\text{г}$	Перехідні пори		Макропори	
			об'єм, $\text{см}^3/\text{г}$	% від загальної поруватості	об'єм, $\text{см}^3/\text{г}$	% від загальної поруватості
1	Без добавок	0,060	0,020	33,4	0,040	66,6
2	0,3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,052	0,044	84,6	0,008	15,4
3	0,18% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + +0,3% $\text{P}_2\text{O}_5$	0,047	0,040	84,8	0,007	15,2
4	1,2% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,040	0,025	62,7	0,015	37,3
5	2% бентоніту Черкаського родовища	0,063	0,048	76,2	0,015	23,8

Аміачна селітра відрізняється високою гігроскопічністю. Процес поглинання вологи з повітря твердою сіллю протікає в дві стадії. Спочатку суха сіль адсорбує вологу, яка покриває більшу частину поверхні кристалів, утворюючи плівку насиченого розчину. Якщо парціальний тиск водяної пари в повітрі більше, ніж тиск пари над насиченим розчином, то речовина буде поглинати вологу з повітря. Відносна вологість повітря, при якій речовина не зволожується і не підсихає, називається гігроскопічною точкою. Гігроскопічна точка є функцією температури, що впливає з визначального рівняння:

$$X = \frac{P_n}{P} \cdot 100, \quad (1.129)$$

де  $P_n$  – парціальний тиск пари води над насиченим розчином речовини;  
 $P$  – парціальний тиск насиченої водяної пари при даній температурі;  
 $X$  – відносна вологість повітря, %.

Гігроскопічні точки ( $\Gamma$ ) аміачної селітри при різних температурах мають (у % відносної вологості  $X$ ) наступні значення:

Температура, °C	10	15	20	25	30	40	50
Гігроскопічна точка, %	75,3	69,8	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4

Додавання в плав аміачної селітри розчинних неорганічних солей знижує гігроскопічну точку. Так, при додаванні 1,2%  $Mg(NO_3)_2$  гігроскопічна точка знижується від 62,7 до 57,3% [190].

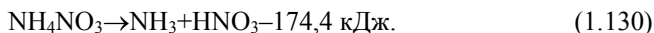
Гігроскопічні властивості  $NH_4NO_3$  можна характеризувати швидкістю поглинання вологи. Швидкість поглинання води гранулами аміачної селітри з неорганічними добавками, склад яких наведено в табл. 1.81, при початковій вологості зразків 0,2-0,3% (за Фішером) представлена нижче:

№ зразка (см. табл. 1.81)	1	2	3	4	5
Швидкість поглинання, %/хв.	0,069	0,062	0,069	0,160	0,134

З наведених даних випливає, що при введенні в аміачну селітру 1,2%  $Mg(NO_3)_2$  швидкість поглинання вологи збільшується в 2,3 рази порівняно з чистою сіллю, що обумовлено зниженням гігроскопічної точки  $NH_4NO_3$ .

Бентоніт, введений в плав аміачної селітри, збільшує швидкість поглинання вологи внаслідок того, що він володіє великою питомою поверхнею [191]. Введенням неорганічних розчинних солей можна поліпшити гігроскопічні властивості  $NH_4NO_3$ . Для цієї мети необхідно застосовувати гідрофобні покриття.

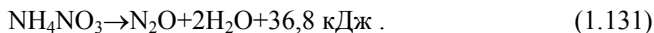
Чиста аміачна селітра плавиться при 169,6°C. У початковий період нагрівання при 110°C відбувається ендотермічна дисоціація  $NH_4NO_3$  на аміак і нітратну кислоту за рівнянням:



Швидкість цієї реакції при атмосферному тиску незначна і залежить не тільки від температури, але й від інших факторів. При 165°C втрата маси  $NH_4NO_3$  не перевищує 6% на добу [192].

Аміак менш розчинний в розплаві, ніж  $HNO_3$ , і тому видаляється швидше. Наявність нітратної кислоти в розплаві обумовлює автокаталітичний характер терморозкладання.

В інтервалі температур 200-270°C протікає екзотермічна реакція розкладання  $NH_4NO_3$  на оксид динітрогену і воду за рівнянням:



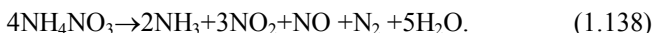
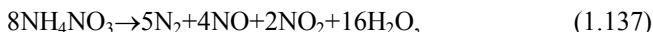
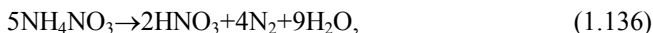
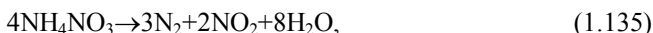
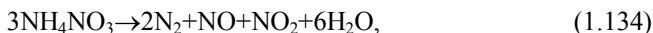
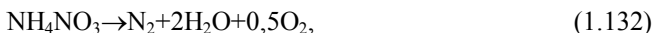
Вважають, що термічний розклад аміачної селітри протікає за такими стадіями:

- дисоціація  $NH_4NO_3$  на  $NH_3$  та  $HNO_3$ ;
- термічне розкладання  $HNO_3$  на оксид нітрогену (IV),  $O_2$  та  $H_2O$ ;
- взаємодія оксиду нітрогену (IV) з  $NH_3$ .

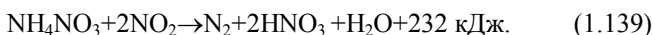


При інтенсивному нагріванні  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до 220-240°C розкладання солі може викликати її спалах. Присутність води в аміачній селітрі дуже сильно впливає на склад газів, які утворюються при її розкладанні. Так, при розкладанні сухої солі в газовій фазі міститься 71,2%  $\text{N}_2\text{O}$ , 2,5%  $\text{O}_2$  та 26,3% інших компонентів, а при розкладанні вологої селітри в газовій фазі перебуває 45%  $\text{N}_2\text{O}$ , 13%  $\text{NO}$ , 10%  $\text{NH}_3$ , 6%  $\text{O}_2$  та 28-35%  $\text{N}_2$ .

Розкладання аміачної селітри може протікати і за таких реакцій [192]:



При взаємодії оксиду нітрогену (IV) з  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  утворюється  $\text{N}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  та  $\text{H}_2\text{O}$ :



Тепловий ефект реакції (1.139) більш ніж в 6 разів вище теплового ефекту реакції (1.131). Таким чином, можна припустити, що в закисленій аміачній селітрі навіть при звичайних температурах внаслідок протікання реакції (1.139) відбувається самовільне терморозкладання, яке при великій масі  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  може привести до бурхливого розкладання солі.

Розкладання аміачної селітри значно посилюється при нагріванні в присутності  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , деяких органічних речовин і багатьох металів в порошкоподібному стані. Схильність  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до розпаду при високих температурах значно зменшується в присутності нітратів кальцію і магнецію, вапнякового пилу, трикальційфосфату й особливо карбаміду.

Швидкість терморозкладання нітрату амонію вивчена багатьма авторами [193-202]. Кінетичні рівняння і розраховані на їх основі значення констант швидкості наведені в табл. 1.82.

Залежність константи швидкості розпаду  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  від температури

Літературне джерело	Рівняння константи швидкості	Температура, К	Константа швидкості $k \cdot 10^4$ , хв <sup>-1</sup>	$\lg(k \cdot 10^4)$
[195]	$k=10^{15} \exp\left(\frac{-41000}{RT}\right)$	498	12,0	1,079
		523	87,0	1,940
		548	523,0	2,718
[196]	$k=10^{13,3} \exp\left(\frac{-36500 \pm 1800}{RT}\right)$	498	22,3	1,348
		523	140,0	2,146
		548	630,0	2,800
[197]	$k=10^{12,8} \exp\left(\frac{-35550 \pm 1500}{RT}\right)$	498	18,0	1,256
		523	99,6	1,998
		548	480,0	2,681
[198]	$k=10^{18,3} \exp\left(\frac{-49450}{RT}\right)$	498	4,8	0,681
		523	51,0	1,707
		548	435,0	2,638
[199]	$k=10^{14,7} \exp\left(\frac{-39000 \pm 3000}{RT}\right)$	498	45,6	1,659
		523	294,0	2,469
		548	1620,0	3,210
[200]	$k=10^{15,6} \exp\left(\frac{-40500 \pm 2500}{RT}\right)$	498	79,2	1,898
		523	591,6	2,772
		548	3300,0	3,518
[201]	$k=10^{14,1} \exp\left(\frac{-38300 \pm 300}{RT}\right)$	498	21,8	1,338
		523	138,0	2,140
		548	612,0	2,787
[194]	$k=10^{13,7} \exp\left(\frac{-38000 \pm 4000}{RT}\right)$	498	13,8	1,140
		523	87,0	1,939
		548	451,0	2,654

Отримані в роботі [194] дані задовільно узгоджуються з найбільш достовірними відомими результатами по термічному розкладанню аміачної селітри.

В роботі [194] досліджено кінетику терморозпаду трьох промислових зразків  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , що містять одну з наступних добавок:

- 0,7%% доломіту (в перерахунку на  $\text{CaO}$  і  $\text{MgO}$ );
- 1,0% фосфорної сполуки (в перерахунку на  $\text{P}_2\text{O}_5$ );
- 0,16% сульфату амонію.

На основі отриманих даних про швидкість терморозкладання зазначених зразків при 200-275°C виведені відповідні кінетичні рівняння:

$$k_{\text{доломит}} = 6,25 \cdot 10^{12} \exp\left(\frac{-35000}{RT}\right), \quad (1.140)$$

$$k_{\text{фосфат}} = 1,8 \cdot 10^{15} \exp\left(\frac{-40500}{RT}\right), \quad (1.141)$$

$$k_{\text{сульфат}} = 9,7 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{-39000}{RT}\right). \quad (1.142)$$

Значення констант швидкості, розраховані на основі кінетичних рівнянь для чистої аміачної селітри і з добавками, представлені в табл. 1.83.

Таблиця 1.83

**Константи швидкості термічного розкладання чистої аміачної селітри та з різними добавками**

Температура, К	Константа швидкості термічного розпаду $k \cdot 10^4$ , хв <sup>-1</sup>			
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (х.ч.)	аміачної селітри з добавкою		
		доломітовою	фосфорною	сульфату амонію
453	0,286	1,00	0,661	0,187
473	1,72	5,12	4,38	1,15
498	13,8	32,9	37,6	9,15
523	87,0	177,0	263,0	59,5
548	451,0	812,0	1550,0	328,0

В роботі [202] досліджено термічне розкладання аміачної селітри при підвищеному тиску. Результати досліджень наведені в табл. 1.84.

Таблиця 1.84

**Середні значення швидкостей терморозкладання аміачної селітри при тисках 0,1; 1,1 МПа і температурі 200°C**

Час розкладання, хв.	Швидкість розкладання при 1,1 МПа, см <sup>3</sup> /(Г·хв.)	Інтенсивність наростання швидкості $\omega_{\tau+1}/\omega_{\tau}$	Швидкість розкладання при 0,1 МПа, см <sup>3</sup> /(Г·хв.)	Інтенсивність наростання швидкості $\omega_{\tau+1}/\omega_{\tau}$	Співвідношення швидкостей розкладання при 0,1 і 1,1 МПа
1	2	3	4	5	6
60	1,4	2,07	2,0	2,40	1,43
120	2,9	1,55	4,8	1,73	1,65

1	2	3	4	5	6
180	4,5	1,40	8,3	1,50	1,84
240	6,3	1,32	12,4	1,44	1,97
300	8,3	1,28	17,8	1,33	2,07
360	10,6	1,26	23,6	1,26	2,18
420	13,4	1,23	29,8	1,13	1,89
480	17,8	1,22	33,8	1,09	1,60
540	21,7	-	34,8	-	-

Порівняння швидкостей показує, що терморозкладання протікає при атмосферному тиску більш інтенсивно, ніж при 1,1 МПа. Спочатку співвідношення відповідних швидкостей зростає з часом, а потім знову зменшується. При різних значеннях температури, тиску і часу протікання процесу сумарний ефект від спільного впливу цих параметрів на терморозкладання аміачної селітри може бути різним.

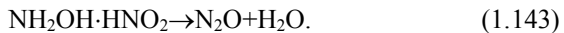
При взаємодії  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  з деякими відновниками (мідь, сульфіді, колчедан та ін.) утворюється нітрит амонію, в присутності якого різко зростає можливість вибуху селітри.

Втрати аміачної селітри при її термічному розкладанні порівняно невеликі і в залежності від температури складають:

Температура, °С	230	215	200
Втрати, %	0,50	0,25	0,15

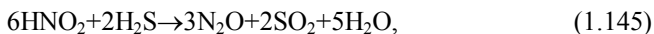
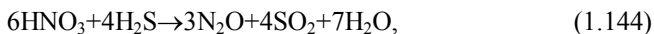
### 1.12. Способи отримання оксиду динітрогену та його відновлення в газах

Одним з препаративних способів отримання оксиду динітрогену є термічне розкладання азотистоокислого гідроксиламіну:



Недоліком цього способу є використання дефіцитної та коштовної вихідної сировини.

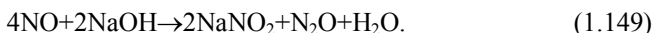
Згідно з літературними даними [11] пропонується процес отримання оксиду динітрогену з нітратної і нітритної кислот при їх взаємодії з сірководнем або сульфідною кислотою:



При необхідності отримання в чистому вигляді, в невеликих кількостях, зручним методом отримання  $\text{N}_2\text{O}$  є слабе нагрівання сульфамінової кислоти з 73%-ою нітратною кислотою. З 4 г  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$  та  $10 \text{ см}^3$   $\text{HNO}_3$  може бути отримано близько 1 л  $\text{N}_2\text{O}$ :



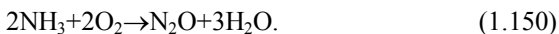
В роботі [203] описаний спосіб отримання оксиду динітрогену, заснований на взаємодії монооксиду нітрогену з концентрованим розчином лугу. У цьому процесі половина монооксиду нітрогену перетворюється в нітрит натрію, а половина в оксид динітрогену:



Цей спосіб може бути застосований при спільному виробництві нітратної кислоти і нітриту натрію.

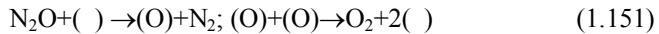
У промислового масштабі оксид динітрогену отримують шляхом обережного нагрівання аміачної селітри при  $220^\circ\text{C}$ . При температурі  $260^\circ\text{C}$  розкладання нітрату амонію може супроводжуватися вибухом. Реакція спливає за рівнянням (1.131). Оксид динітрогену, який отримують термічним розкладанням  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , завжди містить сліди монооксиду нітрогену, що утворюється за реакціями (1.133), (1.134), (1.137) і (1.138). Для очищення  $\text{N}_2\text{O}$  від  $\text{NO}$  газ пропускають через розчин  $\text{FeSO}_4$ .

Одержання оксиду динітрогену може бути здійснено за способом, запропонованим в роботах [204-231]. Розроблено та запропоновано багатокомпонентні металооксидні каталізatori низькотемпературного окиснення аміаку до  $\text{N}_2\text{O}$ , як цільового продукту. Дані каталізatori характеризуються високою селективністю по оксиду динітрогену і низькою селективністю по монооксиду нітрогену. Реакція утворення  $\text{N}_2\text{O}$  протікає за рівнянням:



До основного недоліку цього способу слід віднести те, що оптимальною умовою процесу, яка забезпечує практично повне видалення кисню і відсутність дефіксації нітрогену, є температура процесу 550-650 К. Це не дозволяє в повній мірі утилізувати тепло реакції окиснення аміаку й ускладнює процес. Крім того, наявність в нітрозних газах близько 90% азоту ускладнює виділення з суміші N<sub>2</sub>O.

Головними джерелами походження оксиду динітрогену є теплові електростанції, автомобільний транспорт, окремі хімічні виробництва та сільське господарство. Реакція розпаду N<sub>2</sub>O вивчалася багатьма дослідниками [232-235], які показали, що високу каталітичну активність проявляють деякі оксиди металів, цеоліти типу Y та пентосіла (ZSM-5). Згідно з механізмом розпаду N<sub>2</sub>O виділяють два великі класи каталізаторів окиснення. До першого класу відносяться каталізатори Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, SrO, LaCoO<sub>3</sub>, Cu-ZSM-5, на яких розпад оксиду динітрогену відбувається на кисневих вакансіях ( ). Розпад N<sub>2</sub>O на каталізаторах другої групи – Fe-HZSM-5, Co-HZSM-5, Fe-HY, LaCoO<sub>3</sub>, Na/Fe-CaO – відбувається за участю ізольованих іонів [M<sup>n+</sup>] перехідних металів.



За способом, запропонованим в роботі [235], N<sub>2</sub>O видаляють з газів, що відходять, шляхом його розкладання в присутності силікатного каталізатора при температурі 250-800°C і часі контакту 0,05-10 секунд.

Очищення газів, що відходять у виробництві нітратної кислоти, здійснюється методами каталітичного розкладання або відновлення оксидів нітрогену до молекулярного азоту. Каталітичне розкладання N<sub>2</sub>O на металевих поверхнях здійснюється при температурах вище 400°C. В якості каталізатора використовується платина, застосовується також паладій, срібло, золото, германій, рутеній, нанесені на носії, такі як Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO та ZrO<sub>2</sub>. Розкладання оксиду динітрогену здійснюють також на складних оксидних каталізаторах шпінельного типу.

Таким чином, представлені в цьому розділі фізико-хімічні властивості компонентів, при виробництві та переробці яких утворюється оксид динітрогену, мають специфічні особливості, які необхідно враховувати при розробці технології отримання N<sub>2</sub>O та його відновлення або розкладання як небажаної домішки, що утворюється в ряді хімічних процесів. Для вирішення цієї проблеми був проведений великий обсяг фізико-хімічних і технологічних досліджень, результати яких відображені в наступних розділах.

## Розділ 2.

### ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ N<sub>2</sub>O ТА ЙОГО ВІДНОВЛЕННЯ ДО N<sub>2</sub>

Технологічні процеси виробництва оксиду динітрогену можуть бути створені в складі діючих агрегатів отримання неконцентрованої або концентрованої нітратної кислоти, аміачної селітри та нітриту натрію, а також сульфатної кислоти. Першою основною стадією процесу є контактне окиснення аміаку, що протікає за рівнянням:

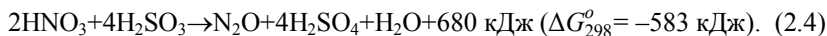
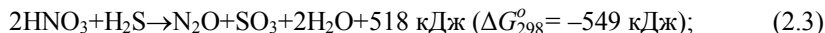
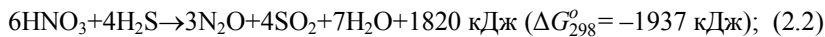


Реакція протікає з виділенням тепла і її рівновага зміщена в праву сторону. При збільшенні температури від 25 до 900°C константа рівноваги реакції (2.1) зменшується:

Температура, °C	25	300	400	500	600	700	800	900
Константа рівноваги	$1,00 \cdot 10^{96}$	$3,98 \cdot 10^{49}$	$1,48 \cdot 10^{42}$	$3,98 \cdot 10^{36}$	$2,51 \cdot 10^{32}$	$1,00 \cdot 10^{29}$	$1,58 \cdot 10^{26}$	$8,71 \cdot 10^{23}$

Селективність по N<sub>2</sub>O навіть при температурі 900°C становить практично 100%.

У разі створення виробництва оксиду динітрогену шляхом взаємодії нітратної кислоти з сірководнем або сульфідною кислотою будуть протікати наступні реакції:

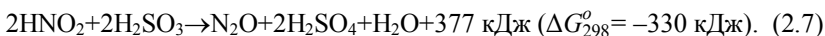
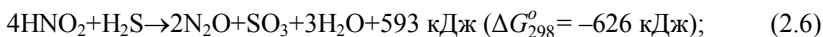
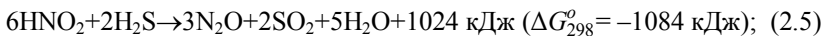


Реакції (2.2)–(2.4) є екзотермічні і тому з підвищенням температури константи рівноваги знижуються:

Температура, °С	0	10	20	25	30	40	50	100	
Константа рівноваги	2.2	$2,0 \cdot 10^{367}$	$1,1 \cdot 10^{355}$	$4,1 \cdot 10^{343}$	$1,3 \cdot 10^{338}$	$8,5 \cdot 10^{332}$	$8,7 \cdot 10^{322}$	$3,7 \cdot 10^{313}$	$1,7 \cdot 10^{274}$
	2.3	$1,1 \cdot 10^{104}$	$3,7 \cdot 10^{100}$	$2,1 \cdot 10^{97}$	$5,6 \cdot 10^{95}$	$1,9 \cdot 10^{94}$	$2,8 \cdot 10^{91}$	$5,9 \cdot 10^{88}$	$3,8 \cdot 10^{77}$
	2.4	$4,6 \cdot 10^{112}$	$1,3 \cdot 10^{108}$	$6,5 \cdot 10^{103}$	$5,8 \cdot 10^{101}$	$6,8 \cdot 10^{99}$	$1,3 \cdot 10^{96}$	$4,0 \cdot 10^{92}$	$8,1 \cdot 10^{77}$

Селективність по  $N_2O$  за реакціями (2.2)-(2.4) в інтервалі температур 0-100°C становить 100%.

При отриманні оксиду динітрогену з нітритної кислоти і сірководню або сульфїтної кислоти протікають реакції:

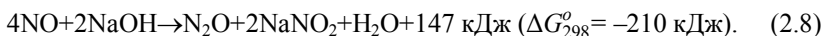


Рівновага екзотермічних реакцій (2.5)-(2.7) зміщена вправо, константи рівноваги при різних температурах мають таке значення:

Температура, °С	0	10	20	25	30	40	50	100	
Константа рівноваги	2.5	$5,0 \cdot 10^{205}$	$6,3 \cdot 10^{198}$	$2,5 \cdot 10^{192}$	$2,0 \cdot 10^{189}$	$2,5 \cdot 10^{186}$	$6,0 \cdot 10^{180}$	$3,2 \cdot 10^{175}$	$2,5 \cdot 10^{153}$
	2.6	$5,8 \cdot 10^{118}$	$5,8 \cdot 10^{114}$	$1,1 \cdot 10^{111}$	$1,7 \cdot 10^{109}$	$3,6 \cdot 10^{107}$	$2,0 \cdot 10^{104}$	$1,8 \cdot 10^{101}$	$2,7 \cdot 10^{88}$
	2.7	$5,0 \cdot 10^{63}$	$1,3 \cdot 10^{61}$	$5,8 \cdot 10^{58}$	$4,2 \cdot 10^{57}$	$3,6 \cdot 10^{56}$	$3,2 \cdot 10^{54}$	$3,2 \cdot 10^{52}$	$2,5 \cdot 10^{44}$

Селективність по  $N_2O$  за вказаними реакціями становить 100%.

При взаємодії монооксиду нітрогену з їдким натром протікає реакція за рівнянням:



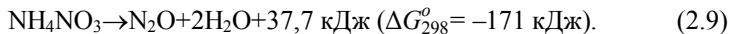
Рівновага екзотермічної реакції (2.8) зміщена вправо. Константа рівноваги в інтервалі температур 0-100°C має наступні значення:

Температура, °С	0	10	20	25	30	40	50	100
Константа рівноваги	$1,1 \cdot 10^{39}$	$1,1 \cdot 10^{38}$	$1,3 \cdot 10^{37}$	$4,6 \cdot 10^{36}$	$1,7 \cdot 10^{36}$	$2,7 \cdot 10^{35}$	$4,8 \cdot 10^{34}$	$3,1 \cdot 10^{31}$

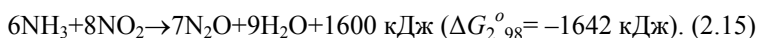
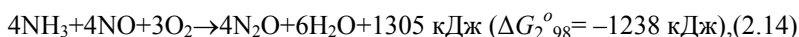
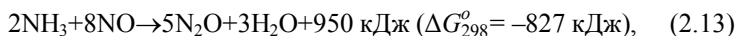
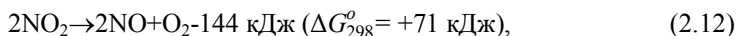
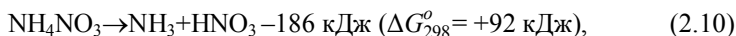


Селективність по  $N_2O$  в реакціях у всьому діапазоні температур 0-100°C становить 100%.

Виробництво оксиду динітрогену в промислових умовах засноване на термічному розпаді аміачної селітри при температурі 200-260°C. Сумарна реакція описується рівнянням:



Фактично розпад нітрату амонію можна представити як комплекс паралельно-послідовних перетворень:



Константи рівноваги реакцій (2.9)-(2.15) при температурах 25-280°C змінюються таким чином:

Температура, °C	25	200	220	240	260	280	
Константа рівноваги	2.9	$8,1 \cdot 10^{29}$	$3,0 \cdot 10^{27}$	$2,0 \cdot 10^{27}$	$1,4 \cdot 10^{27}$	$1,0 \cdot 10^{26}$	$7,4 \cdot 10^{26}$
	2.10	$7,4 \cdot 10^{17}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
	2.11	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^6$	$7,8 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^7$
	2.12	$4,1 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	2.13	$2,2 \cdot 10^{144}$	$1,0 \cdot 10^{83}$	$6,0 \cdot 10^{78}$	$7,4 \cdot 10^{74}$	$1,8 \cdot 10^{71}$	$7,9 \cdot 10^{67}$
	2.14	$1,3 \cdot 10^{216}$	$7,2 \cdot 10^{131}$	$1,0 \cdot 10^{126}$	$4,7 \cdot 10^{120}$	$5,0 \cdot 10^{115}$	$1,0 \cdot 10^{111}$
	2.15	$5,4 \cdot 10^{286}$	$2,7 \cdot 10^{183}$	$1,9 \cdot 10^{176}$	$5,0 \cdot 10^{169}$	$4,1 \cdot 10^{163}$	$9,1 \cdot 10^{157}$

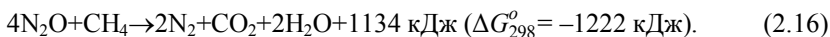
Рівновага екзотермічної реакції (2.9) при підвищенні температури буде зміщуватися вліво. Незважаючи на незначне зниження константи рівноваги, ступінь розпаду нітрату амонію практично наближається до 100%.

При підвищенні температури рівноваги ендотермічних реакцій (2.10) і (2.11) будуть зміщуватися вправо. Константа рівноваги реакції (2.10) при температурі 200-280°C досягає значень  $8,1 \cdot 10^{-5} \div 7,4 \cdot 10^{-2}$ , що відповідає ступеню розпаду нітрату амонію, який дорівнює 0,12-27,32%. При цій же температурі константа рівноваги реакції (2.11) дорівнює  $4,0 \cdot 10^4 \div 3,5 \cdot 10^7$  і ступінь розпаду нітратної кислоти становить 96-98%.

Розпад діоксиду нітрогену за рівнянням (2.12) проходить з поглинанням тепла, тому при збільшенні температури рівновага реакції (2.12) буде зміщуватися вправо. При температурі 200-280°C константа рівноваги становить  $1,0 \cdot 10^{-5} \div 6,3 \cdot 10^{-4}$ , що відповідає ступеню розпаду 3-10%.

Реакції взаємодії аміаку з NO і NO<sub>2</sub> протікають з виділенням тепла і їх рівноваги зміщені вправо. При температурі 200-280°C константи рівноваги реакцій (2.13)-(2.15) відповідно складають:  $1,0 \cdot 10^{83} \div 7,9 \cdot 10^{67}$  (2.13);  $7,2 \cdot 10^{131} \div 1,0 \cdot 10^{111}$  (2.14) та  $2,7 \cdot 10^{183} \div 9,1 \cdot 10^{157}$  (2.15). Такі значення константи рівноваги свідчать про те, що селективність по оксиду динітрогену становить 100%.

Відновлення оксиду динітрогену до азоту метаном протікає за рівнянням:

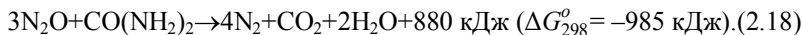
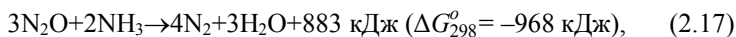


Екзотермічна реакція (2.16) зміщена вправо. Константа рівноваги при різних температурах має такі значення:

Температура, °C	750	800	850	900	950	1000
Константа рівноваги	$1,0 \cdot 10^{73}$	$2,1 \cdot 10^{70}$	$7,6 \cdot 10^{67}$	$4,4 \cdot 10^{65}$	$3,8 \cdot 10^{63}$	$4,9 \cdot 10^{61}$

Ступінь відновлення N<sub>2</sub>O при температурах 750-1000°C становить 100%.

При низькотемпературному відновленні оксиду динітрогену аміаком або карбамідом протікають реакції за рівняннями:

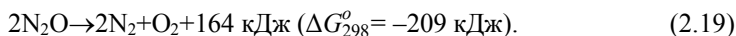


Реакції взаємодії N<sub>2</sub>O з NH<sub>3</sub> та CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> протікають з виділенням тепла і їх рівноваги зміщені вправо. Константи рівноваги при підвищенні температури знижуються:

Температура, °С		25	100	150	200	250	300	350	400
Константа рівноваги	2.17	$1,0 \cdot 10^{169}$	$1,0 \cdot 10^{138}$	$3,0 \cdot 10^{123}$	$1,0 \cdot 10^{112}$	$5,2 \cdot 10^{102}$	$1,0 \cdot 10^{95}$	$4,2 \cdot 10^{88}$	$1,4 \cdot 10^{83}$
	2.18	$8,3 \cdot 10^{171}$	$1,4 \cdot 10^{141}$	$4,4 \cdot 10^{126}$	$1,6 \cdot 10^{115}$	$8,9 \cdot 10^{105}$	$2,0 \cdot 10^{98}$	$7,9 \cdot 10^{91}$	$2,7 \cdot 10^{86}$

Незважаючи на суттєве зменшення констант рівноваги в діапазоні температур 25-400°C, ступінь відновлення оксиду динітрогену за реакціями (2.17) і (2.18) становить 100%.

Термічний розпад оксиду динітрогену спливає за рівнянням:



Екзотермічна реакція (2.19) зміщена вправо і, отже, при підвищенні температури константа рівноваги зменшується:

Температура, °С	600	700	800	900	1000	1100	1200
Константа рівноваги	$4,0 \cdot 10^{17}$	$3,9 \cdot 10^{16}$	$5,9 \cdot 10^{15}$	$1,2 \cdot 10^{15}$	$3,2 \cdot 10^{14}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$4,0 \cdot 10^{13}$

В інтервалі температур 600-1200°C зміна константи рівноваги реакції (2.19) термічного розпаду  $\text{N}_2\text{O}$  незначна і ступінь його розпаду дорівнює близько 100%.

Таким чином, на підставі теоретичних досліджень підтверджена можливість отримання оксиду динітрогену різними способами. Встановлено, що при отриманні продукту безпосередньо з нітрозних газів після контактного окиснення аміаку селективність по  $\text{N}_2\text{O}$  досягає практично 100%. Термодинамічними розрахунками показано, що розпад нітрату амонію відбувається як комплекс паралельно-послідовних перетворень, який призводить до утворення не тільки  $\text{N}_2\text{O}$ , але і побічних продуктів. При встановленні хімічних рівноваг ступінь відновлення оксиду динітрогену до  $\text{N}_2$  різними методами досягає 100%.

---

---

## Розділ 3.

# ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ І ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ДІНІТРОГЕНУ

### 3.1. Розробка складу та технології приготування оксидних каталізаторів окиснення аміаку

Одним з найбільш раціональних шляхів отримання оксиду динітрогену, а також його відновлення до молекулярного азоту є каталітичні процеси. Основою для створення та здійснення високоефективних процесів є дані по складу і технології приготування оксидних каталізаторів окиснення аміаку до NO і N<sub>2</sub>O технічним киснем або киснем повітря на основі багатокомпонентних систем, підбору структуроутворюючих промоторів, які підвищують селективність та термостабільність каталітичних композицій. Для досягнення поставленої мети досліджений широкий спектр каталізаторів, хімічний склад яких варіювався в таких межах, щоб охопити максимально більший діапазон електронної будови атомів каталізатора [218–255]. Це дозволило виявити вплив таких чинників як енергія зв'язку реагент–каталізатор, наявність неспарених електронів в атомі металу, залежність каталітичної активності оксидів металів IV періоду від числа *d*-електронів тощо.

При збільшенні енергії зв'язку кисню з поверхнею каталізатора ( $q_s$ ), зміна якої перевищує зміну енергії інших зв'язків з каталізатором, селективність оксидних каталізаторів по продукту м'якого окиснення (N<sub>2</sub>) зростає, по продукту найбільш глибокого окиснення (NO) - падає, а селективність по N<sub>2</sub>O проходить через максимум. При збільшенні ступеня окиснення аміаку і кількості зв'язків киснем-каталізатор, що розриваються, спостерігається збільшення енергій активацій і температур початку утворення продуктів. Зіставлення селективності оксидів металів за N<sub>2</sub>O з типом провідності показує, що спостерігається відповідність між типом провідності і енергією зв'язку кисню з поверхнею каталізатора. Напівпровідники *p*-типу характеризуються найменшою енергією зв'язку кисню з поверхнею, а ізолятори - найбільшими значеннями. Активність каталізатора підвищується з пониженням енергії зв'язку кисню з поверхнею контакту. Отже, високу селективність по продуктам глибокого окиснення (NO і N<sub>2</sub>O) можна досягти при використанні каталізаторів, які характеризуються ма-

лими значеннями енергій зв'язку кисисен-каталізатор, що збігається з умовами найбільшої активності в сумарному процесі. Оскільки в однотипових системах їх каталітичні властивості в реакціях окиснення визначаються переважно енергією зв'язку кисисен-каталізатор, то модифікація каталізаторів можлива шляхом введення добавок, які утворюють з головним компонентом каталізатора нові хімічні сполуки або тверді розчини для цілеспрямованого підвищення активності і селективності за рахунок наближення енергії зв'язку до оптимального значення.

На підставі теоретичних та експериментальних досліджень високотемпературного окиснення аміаку запропоновані багатокомпонентні каталітичні системи, що містять цирконій, на основі оксидів кобальту, заліза і хрому з добавками оксидів марганцю та вісмуту. Оксид цирконію в каталізаторі підвищує кислотостійкість і стабільність роботи в гідротермічних умовах протягом тривалого часу [230].

Вивчено каталітичну активність трьох бінарних систем  $ZrO_2-Co_3O_4$ ,  $ZrO_2-Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2-Cr_2O_3$  в реакції окиснення аміаку в залежності від складу при оптимальному часі контактування і різних температурах. Показано, що введення тугоплавкого оксиду цирконію призводить до значного підвищення термостабільності каталізатора при збереженні високої активності в широкому інтервалі температур. Встановлена залежність фазового складу та каталітичної активності бінарних композицій, що містять цирконій, від способу приготування і показані залежності властивостей каталізаторів від особливостей структури активного компонента та різних добавок, а також їх взаємного впливу. Дифузійна рухливість іонів кисисену в оксидах металів в значній мірі залежить від дисперсності оксидів і дефектності їх структури [227, 233, 239, 241].

Дослідження процесу формування структури зразків цирконій-кобальтового оксидного каталізатора, прожарених при температурі 320-850°C, показали, що оксид цирконію, прожарений при 320°C, аморфний, частинки мають розмір менше 15Å. При підвищенні температури формується кубічна фаза  $ZrO_2$ , а потім тетрагональна ( $t-ZrO_2$ ). Ступінь тетрагональності  $c/\sqrt{2a}$  збільшується з підвищенням температури прожарювання. Вміст моноклінної фази ( $m-ZrO_2$ ), що утворюється при температурах вище 620°C, не перевищує 6%. Кубічна і тетрагональна фази оксиду цирконію характеризуються високою питомою поверхнею та підвищеною іонною провідністю.

Структура оксиду цирконію, пропеченого при 450°C ( $a=3,631$  Å,  $c=5,128$  Å,  $c/\sqrt{2a}=0,989$ ), дефектна і характеризується тетрагональним викривленням підґратки кисисену. При подальшому зростанні температури прожарювання тетрагональна фаза також дефектна (при 650°C

$a=3,614 \text{ \AA}$ ,  $c=5,159 \text{ \AA}$ ,  $c/\sqrt{2a}=1,015$ ,  $m\text{-ZrO}_2 < 3,5\%$ , при  $850^\circ\text{C}$   $a=3,604 \text{ \AA}$ ,  $c=5,163 \text{ \AA}$ ,  $c/\sqrt{2a}=1,014$ ,  $m\text{-ZrO}_2 < 6\%$ ). Розмір тетрагональної фази оксиду цирконію збільшується від 100 до 250  $\text{\AA}$  при підвищенні температури від 450 до  $850^\circ\text{C}$  [229].

В процесі прожарювання змінюється також структура зразків цирконій-кобальтового оксидного каталізатора. Співвідношення розмірів частинок, отриманих з адсорбційних та рентгенографічних даних, свідчать про сильно розвинену поверхню зразків і формування великого числа пор в зразку, пропеченому при температурі  $450^\circ\text{C}$ . При збільшенні температури прожарювання формується значна кількість меж розділу внаслідок агломерації частинок тетрагональної фази оксиду цирконію з дефектною структурою. Така специфічна будова забезпечує високу каталітичну активність в реакції окиснення аміаку і термостабільність в широкому діапазоні температур.

Фізико-хімічні дослідження природи взаємодії між компонентами оксидних каталізаторів показали, що у вивчених системах при окисненні аміаку утворюються тверді розчини при характерних для кожної системи температурах. Для підвищення селективності каталізатора по NO при мінімальній селективності по  $\text{N}_2\text{O}$ , термостабільності, стійкості до каталізаторних отрут запропоновано і досліджено в широкому інтервалі зміни параметрів групу трьох- та чотирьохкомпонентних каталітичних композицій, що містять: термостабілізуючу і структуроутворюючу добавку  $\text{ZrO}_2$  (10-20% мас.),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (75-85% мас.) в якості активного компонента. Крім того, до складу каталізатора входять промотори і структуроутворюючі добавки на основі оксидів заліза, вісмуту і марганцю, а також на основі оксидів кобальту, хрому та літію [230–232]. Результати досліджень показані на рис. 3.1.

Аналіз фізико-хімічних і термодинамічних параметрів каталізаторів, що відображують ймовірність реалізації процесу окиснення аміаку, а також експериментальних досліджень впливу зовнішніх факторів на кінетику процесу були розроблені дві високоселективні цирконій-кобальтову та цирконій-залізну каталітичні композиції зі структуроутворюючими добавками і промоторами: Fe-Zr-Mn-Bi-O та Co-Zr-Cr-Li-O, які значно менше піддаються впливу каталітичної отрути  $\text{SO}_2$  (рис. 3.1, з), характеризуються підвищеною термостабільністю і стійкістю до термоударів. На основі результатів досліджень перебігу реакції окиснення аміаку в широкому діапазоні технологічних параметрів встановлені оптимальні умови, при яких на каталізаторі Co-Zr-Cr-Li-O ступінь перетворення у NO  $\alpha_{\text{NO}}=95,0\text{-}96,0\%$  ( $880\text{-}900^\circ\text{C}$ ), а на каталізаторі Fe-Zr-Mn-Bi-O ( $950^\circ\text{C}$ ) -  $\alpha_{\text{NO}}=93,5\text{-}94,5\%$ .

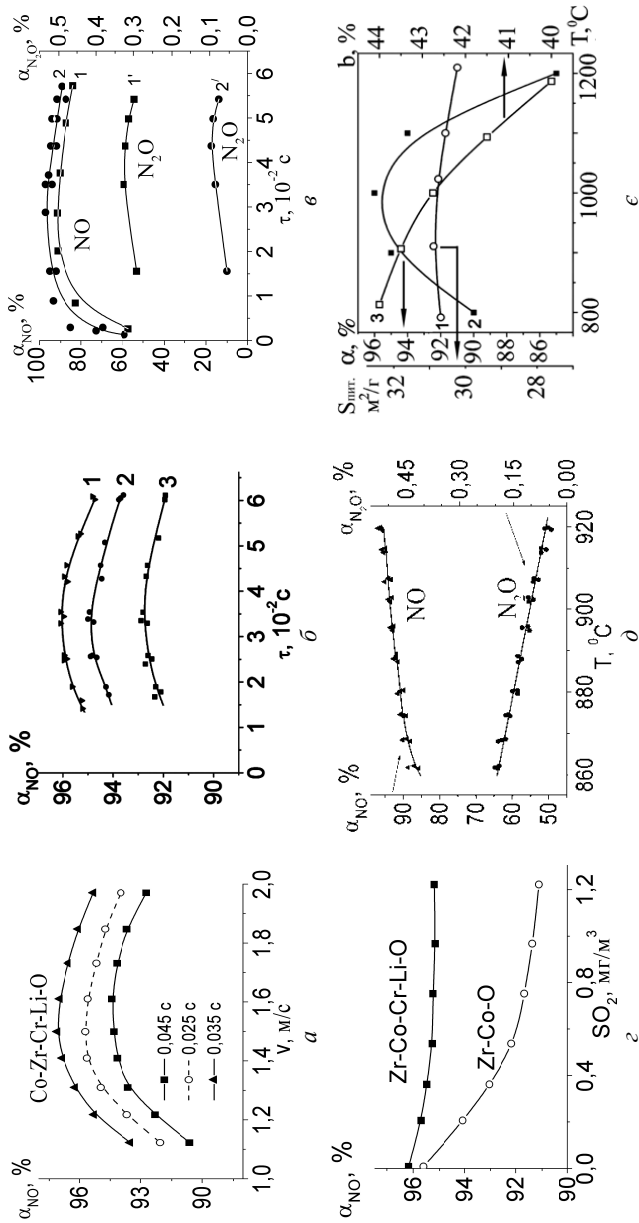


Рис. 3.1. Залежність ступеня перетворення в NO ( $\alpha_{\text{NO}}$ )  
 а - від лінійної швидкості,  $T=1123 \text{ K}$ ; б - від часу контакту на 1 - Co-Zr-Cr-Li-O, 2 - Zr-Fe-Mn-Bi-O, 3 - промислового залізо-алюмінієвого катализаторі; в - від часу контакту: 1, 1' - на промислового залізо-алюмінієвому; 2, 2' - двошаровому оксидному катализаторі (Co-Zr-Cr-Li-O+Zr-Fe-Mn-Bi-O); г - від вмісту катализаторної отрути в аміачно-повітряній суміші; д - від температури на двошаровому катализаторі (метали платинової групи +Co-Zr-Cr-Li-O); е - залежність питомої поверхні  $S_{\text{нар}}$ : (1),  $\alpha_{\text{NO}}$  (2), загальної поруватості б (3) від температури прожарювання зразків катализатора Zr-Fe-Mn-Bi-O.

Розроблений каталізатор Fe-Zr-Mn-Bi-O являє собою обмежений твердий розчин на основі  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з параметрами кристалічної решітки 0,541 нм. Взаємодія гематиту з оксидом цирконію призводить до утворення твердого розчину  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·ZrO<sub>2</sub> та фериту вісмуту Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, активного в реакції окиснення аміаку до NO. В системі Fe-Zr-Mn-Bi-O утворюється також структура типу Mn<sub>3</sub><sup>II</sup>(Fe, Bi)<sub>2</sub><sup>III</sup>(Zr<sub>3</sub>)O<sub>12</sub>, яка представляє кубічну елементарну комірку - 8 формульних одиниць. Ізольовані тетраедри ZrO<sub>4</sub>, пов'язані через атоми кисню з октаедричними групами R<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>, утворюють складний каркас, в порожнечах якого розміщені катіони R<sup>2+</sup> в оточенні 8 атомів кисню. Такий розподіл катіонів по пустотах щільної упаковки аніонів кисню підвищує термічну стабільність отриманої композиції [230–232].

Розроблений каталізатор Zr-Co-Cr-Li-O також є обмеженим твердим розчином, в якому присутні сполуки ZrO<sub>2</sub>·Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також кристали метакроміту літію (LiCrO<sub>2</sub>) та кобальт-хромової шпінелі CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, які активують каталізатор і підвищують стабільність в гідротермальних умовах перебігу реакцій. Картина поверхні каталізатора вказує на те, що каталізаторний конгломерат досить рівномірно пухкий і без щільно сплавлених ділянок. Додавання до оксиду хрому тугоплавких оксидів здатне стабілізувати і підвищити селективність Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакції окиснення аміаку до NO, завдяки модифікації поруватої структури та підвищення енергетичної неоднорідності каталітичної маси. Термічна обробка суміші оксидів хрому і цирконію, що містить 10-15% мас. ZrO<sub>2</sub>, при T=950°C перетворює контактну масу в твердий розчин за рахунок проникнення іонів Cr<sup>3+</sup> в кристалічну решітку термостійкого оксиду цирконію. Додавання структуроутворюючих оксидів призводить до збільшення концентрації активних центрів на поверхні в результаті диспергування частинок каталізатора, зростання термічної стабільності активного кисню. За рахунок високого ступеня дефектності зростає кількість активного кисню та його рухливість [231].

Експериментально показано, що на Co-Zr-Cr-Li-O, в порівнянні з іншими каталізаторами окиснення аміаку, утворюється набагато менше оксиду динітрогену через розпад N<sub>2</sub>O до N<sub>2</sub> і адсорбованого кисню, що перешкоджає подальшій адсорбції N<sub>2</sub>O. У присутності аміаку атоми адсорбованого кисню не перешкоджають подальшій дисоціації N<sub>2</sub>O, тому для зниження виходу N<sub>2</sub>O і розширення температурного інтервалу необхідно цирконій-кобальтовий каталізатор використовувати в верхніх шарах каталітичної системи, де високий вміст NH<sub>3</sub> в реакційному газі. У двохшаровій каталітичній системі з каталізаторами Co-Zr-Cr-Li-O і Fe-Zr-Mn-Bi-O при селективності по NO, що дорівнює 95,5-96,5%, утворюється значно менша



кількість  $N_2O$  (~ 200-300 ppm), ніж на промислових каталізаторах (рис. 3.1, в) [230–232].

Визначення механізму і особливостей формування текстури цирконійовмісних каталізаторів на основі оксидів кобальту та заліза дозволили рекомендувати для вибору зв'язуючих компонентів і добавок з метою фізико-хімічного та структурно-кінетичного модифікування шихти, умов сушки та термообробки для забезпечення необхідного комплексу експлуатаційних властивостей. Встановлено вплив кількості добавок петролатуму, нітратної або олеїнової кислот, карбоксиметилцелюлози (КМЦ), полівінілового спирту (ПВС), синтетичного кордіериту на реологічні властивості, пористу структуру, активність та селективність каталізатора. При підвищенні концентрації  $HNO_3$  спостерігається зростання пластичності системи і зниження періоду релаксації. Крім того каталізатор, до якого додавали нітратну кислоту, характеризується найбільшою селективністю за цільовим продуктом  $NO$  і мінімальною селективністю за  $N_2O$  (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

### Пориста структура екструдованих каталізаторів

Добавка	Поруваність, $b$ , об. %	Водопоглинання, мас. %	Об'єм пор, $V_p$ , $cm^3/g$	Розподіл пор по розмірам (нм), %				$\alpha_{NO}$ , %
				<15	15-50	50-100	>100	
Co-Zr-Cr-Li-O каталізатор								
КМЦ	46-48	12,0-12,5	0,24	5	12	13	70	94,0-95,0
ПВС	48-50	11,5-12,0	0,25	3	9	14	74	94,5-95,0
5-7% $HNO_3$	46-48	10,5-11,5	0,22	2	9	16	73	95,0-96,0
Fe-Zr-Mn-Bi-O каталізатор								
петролатум	41-42	8,5-9,0	0,24	10	12	13	65	93,0-93,5
ПВС	43-44	9,5-10,0	0,25	4	8	15	73	92,0-93,0
5-7% $HNO_3$	41-42	8,0-9,0	0,22	3	6	16	75	93,5-94,0

Введення близько 10% мас. порошку кордіериту з частинками розміром 15-18 мкм призвело до трансформації великих безформних каталітичних агрегатів в рухливі однорідні кінетичні одиниці і рівномірного перерозподілу в об'ємі дисперсної системи пластифікатора, який використовують для підвищення пластичності. Визначено реологічні параметри пластичних мас, які відображають їх внутрішні властивості і здатність до формування методом екструзії, придатність до еластичних і пластичних де-

формацій і продавлювання крізь фільтри. Модифікування каталізаторної шихти призвело до збільшення швидкості релаксації на 25%, двократного зростання індексу плинності, істотного зниження напруги зсуву й ефективно в'язкості при збереженні достатньої міцності структури маси в процесі екструзії на виході з фільтри [230–232].

На підставі проведених досліджень [230–232, 239] побудовано математичну модель взаємодії реагентів і встановлено зв'язок активності та селективності цирконійвмісних оксидних каталізаторів, модифікованих добавками, які надають матричному матеріалу необхідні реологічні властивості. Отримано залежність між загальним тиском ( $P$ ) і середньою швидкістю ( $V_{cep}$ ) руху шихти через канал фільтри з урахуванням ефекту пристінного ковзання:

$$P = (\sigma_{\tau,0} + \alpha \cdot V_{cep}^n) \cdot \ln(S_0/S) + f \cdot P_m + (2kL/R) \cdot [V_{cep} \cdot (1-a) \cdot (3n+1)/nR]^n, (3.1)$$

де  $\sigma_{\tau,0}$  – напруга плинності на вході в канал фільтри, Па;

$\alpha$  – фактор розвитку швидкості;

$S_0$  – площа перетину гільзи екструдера, м<sup>2</sup>;

$S$  – площа перетину каналу фільтри, м<sup>2</sup>;

$L$  – довжина каналу фільтри, м;

$n$  – індекс течії;

$R$  – радіус каналу фільтри, м;

$k$  – константа консистенції, Па·с<sup>n+1</sup>;

$f$  – коефіцієнт пристінного ковзання, яке характерне для пластичних дисперсних середовищ та приводить до перевищення межі пластичної міцності середовища в пристінній зоні і переходу до в'язкої плинності при зростанні навантаження;

$a$  – доля пристінного ковзання від середньої швидкості течії каталізаторної пасти.

Параметри  $\sigma_{\tau,0}$ ,  $\alpha$ ,  $k$ ,  $n$  – характеристики пасти, які не залежать від режиму формування. Параметр  $a$  є функцією радіусу каналу і зменшується при збільшенні радіусу, оскільки зростає поверхня тертя каталізаторної пасти. Розроблено математичну модель екструзії високоселективних блокових каталізаторів із необхідними фізико-механічними властивостями, яка дозволяє розраховувати фільтри різних геометричних форм і розмірів.

Фізико-хімічні дослідження [230–232] дали можливість визначити основні закономірності формування текстури на стадіях пров'ялювання, сушки і прожарювання, які обумовлені протіканням процесів видалення капілярної вологи, зникненням дрібних пор і укрупненням частинок каталізатора, фазовими перетвореннями оксидного і зв'язуючих компонентів. При термообробці багатокomпонентного каталізатора формується високо-

дисперсна кубічна фаза оксиду цирконію, яка характеризується кращими зміцнюючими властивостями в порівнянні з грубодисперсною моноклінною фазою чистого оксиду цирконію ( $m\text{-ZrO}_2$ ), вміст якого не перевищує 5%. Механічна міцність каталізаторів, що містять цирконій, для високотемпературного окиснення аміаку в інтервалі температур до 850-900 К зменшується, а потім різко зростає, так як спостерігається часткове спікання, в результаті чого стабілізується структура і фазовий склад каталізатора і знижується селективність.

На основі проведених досліджень для Fe-Zr-Mn-Bi-O каталізатора запропонований наступний режим термічної обробки, що визначає його експлуатаційні властивості і збереження правильної геометричної форми:

- відгін пластифікатора при температурі 700-750 К;
- підвищення температури до 640 К для збереження цілісності стільникової структури;
- нагрівання до температури 870 К і витримка 1-1,5 год. для низькотемпературного спікання структури;
- нагрів до 1070 К і витримка протягом 2-х год. для протікання високотемпературного ефекту стиснення структури та регенерації активної фази гематиту;
- випал протягом 2 год. при 1220-1320 К в аміачно-азотному середовищі з метою формування розкиснених ділянок для забезпечення максимальної селективності.

Для процесу синтезу каталізатора безпосередньо з активної шихти розроблена технологічна схема, відмінною рисою якої є:

- створення кислого середовища в процесі термічного розпаду;
- введення добавок, які зміцнюють і модифікують каталізаторну шихту;
- випал в газовому середовищі, що сприяє формуванню розкиснених ділянок.

За рівнем фізико-механічних властивостей (усадка, стійкість до термоударів, поруватість, водопоглинання, механічна міцність), селективності в реакції окиснення аміаку, питомої активності, мінімізації утворення  $\text{N}_2\text{O}$  в якості побічного продукту запропоновані блокові каталізатори перевершують промислові оксидні каталізатори. Застосування блокових монолітів, завдяки їх регулярній структурі дозволило на відміну від таблетованих оксидних каталізаторів знизити газодинамічний опір шару каталізатора на 20-30% та енергетичні витрати на подачу газу в реактор, а також вагу при однаковій висоті шару таблетованого і блочного каталізаторів на 30-40%. Вирівнювання газового потоку та його стабілізація дали можливість знизити ймовірність проскока аміаку, зменшити утворення побічного продукту оксиду динітрогену і підвищити вибухонебезпечність процесу, що має важливе значення для технології та екології .

Ресурсні випробування показали високу термостабільність розроблених композицій. При роботі на дослідній установці істотних змін хімічного і фазового складу не спостерігалось, каталізатори зберігають високий рівень активності та міцності (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

**Основні характеристики каталізаторів окиснення аміаку до монооксиду нітрогену [230]**

Склад каталізатора, % мас.	$S_{\text{пит.}}, \text{м}^2/\text{г}^*$	$V_{\text{пор. заг.}}, \text{см}^3/\text{г}$	Міцність, $\text{кг}/\text{см}^2$	Селективність, %
Co-Zr-Cr-O (75-20-5,0)	35/15,5	0,24	70/100	94,5-95,5/93,0-94,0
Co-Zr-Cr-Li-O (75-20-4,5-0,5)	36,4/28,5	0,26	80/100	95,0-96,0/94,0-94,5
Fe-Zr-Mn-O (80-17-3,0)	25/15,5	0,27	80/100	92,0-93,0/90,0-91,0
Fe-Zr-Mn-Bi-O (80-17-1,5-1,5)	30/22,5	0,28	90/110	93,3-94,0/92,0-92,5

\* До/після роботи (6 місяців)

Дослідження термічної стійкості показали, що модифіковані каталізаторні блоки витримують без розтріскування 30 термоциклів (швидкого розігріву до 900°C і охолодження до 25°C). Виготовлена методом екструзії дослідна партія Co-Zr-Cr-Li-O каталізатора для другого ступеня окиснення аміаку з наступними показниками після прожарювання протягом 4 год. при температурах 860°C і 980°C відповідно: водопоглинання 10,1% та 8,3%; відкрита поруватість 40,7% та 36,4%; уявна щільність 3,38  $\text{г}/\text{см}^3$  і 3,45  $\text{г}/\text{см}^3$ . Проведені випробування цих зразків каталізатора в пілотних умовах, включаючи і ресурсні.

Застосування каталізатора Co-Zr-Cr-Li-O в якості другого ступеня окиснення аміаку не вимагає реконструкції реакторів і дозволяє зменшити початкову масу платиноїдних сіток на 25-40%, скоротити безповоротні втрати металів платинової групи на 15-25%, збільшити час роботи сіток з 2800-3000 до 4000-5000 год., зберегти вихід NO при мінімальному утворенні  $\text{N}_2\text{O}$ , забезпечити рівномірний розподіл газового потоку в реакторі і знизити перепад тиску з 1050 до 950-980 Па, що дозволить отримати значний економічний ефект [230].

**3.2. Дослідження кінетики та математичний опис процесу окиснення аміаку на оксидних каталізаторах**

З метою пояснення фізико-хімічних особливостей протікання процесу окиснення аміаку на оксидних каталізаторах, побудови кінетичних і математичних моделей проведено дослідження в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів:

- часу контакту;
- лінійної швидкості газу;
- температури;
- співвідношення  $\text{NH}_3:\text{O}_2$ ;
- впливу реакційного середовища, каталітичних отрут, водяної пари, азоту і метану [230, 240, 241].

Вивчено зміну фізико-хімічних властивостей і складу поверхневого шару каталізатора в процесі експлуатації, а також розподіл та розмір активних розкиснених ділянок в залежності від складу залізо-цирконієвого оксидного каталізатора і реакційного середовища. Дослідження закономірностей адсорбції реагентів та протікання високотемпературної реакції окиснення аміаку на залізо-цирконієвому оксидному каталізаторі показало, що при знижених температурах кисень адсорбується на поверхні каталізатора у вигляді молекул з низькою енергією зв'язку, яка дорівнює 1,45 еВ, і має незначну реакційну здатність. При температурі 600 К і вище спостерігається розкиснення поверхні каталізатора під дією аміаку, що входить до складу реакційної суміші. Швидкість розкиснення поверхні каталізатора не збігається зі швидкістю реакції окиснення  $\text{NH}_3$ , що вказує на асоціативний механізм реакції. Селективність реакції окиснення аміаку за цільовим продуктом  $\text{NO}$  збільшується зі зростанням ступеня розкиснення поверхні каталізатора і досягає максимуму при ступені розкиснення, рівному 0,35 від монослойного покриття.

Слід зазначити, що повного розкиснення ділянок поверхні каталізаторів не відбувається в процесі взаємодії з реакційною сумішшю. В реакції окиснення аміаку кисень адсорбується при температурі 800 К на частково розкиснених ділянках оксидного каталізатора з енергією активації десорбції, яка дорівнює 2,1 еВ, що збігається з аналогічним значенням для платини. Звідси випливає, що найбільш ефективним оксидним каталізатором є той, для якого характерна максимальна швидкість адсорбції кисню.

Визначені кінетичні параметри процесу десорбції і запропонований асоціативний механізм реакції окиснення аміаку киснем на оксидному каталізаторі. Встановлена швидкість реакції, яка пропорційна площі відновленої поверхні каталізатора. Відновлені ділянки каталізатора розростаються на поверхні і не проникають в його об'єм, тому кисень, що знаходиться в структурі решітки каталізатора, не приймає участі в реакції окиснення аміаку. Під дією аміаку при температурах 300-1000°C відбувається багаточислове утворення відновленої фази на поверхні залізо-цирконієвого оксидного каталізатора, і відстань між острівцями не перевищує 20 нм. Температурна залежність швидкості відновлення підпорядковується експоненціальному закону [230].

На оксидних цирконій-залізних каталізаторах кисень адсорбується в двох станах з енергією активації десорбції 159 кДж/моль та 206 кДж/моль.

Зрушення термодесорбційних максимумів при збільшенні заповнення поверхні в бік низьких температур і форма термодесорбційних кривих свідчать про другий порядок процесу десорбції, що вказує на атомарний стан адсорбованого кисню.

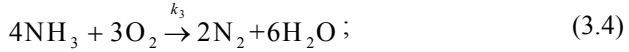
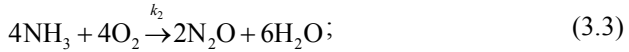
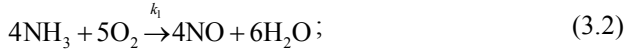
На підставі вищевикладеного розроблена комп'ютерна програма для встановлення закономірностей утворення розкисненої фази. Стаціонарному протіканню реакції окиснення аміаку відповідає динамічна рівновага відновлення і окиснення поверхні каталізатора при ступені розкиснення 0,4. При оптимальних технологічних параметрах і складі каталізатора ступінь розкиснення 0,4 ( $i$ , відповідно, швидкість реакції) є максимальними [230, 241, 242]. Підвищенню каталітичної активності оксидного каталізатора сприяє збільшення ступеня розкиснення поверхні за рахунок:

- збільшення концентрації  $\text{NH}_3$  в реакційній суміші, розмірів і способів розташування гранул каталізатора для запобігання зниженню температури реакції і селективності каталізатора;

- застосування текстурного промотору, який при меншій концентрації утримував би структуру каталізатора, запобігав його спіканню і отруєнню при тривалій експлуатації.

Розроблена модель поверхневого шару каталізатора дозволяє прогнозувати зміну активності та селективності каталізатора [241, 242]. Введення оксиду цирконію у каталізатор сприяє стабілізації його структури, підвищенню термостабільності та запобігає при цьому спіканню і зменшенню питомої поверхні.

На підставі проведених досліджень з використанням фізико-хімічних характеристик процесу і даних про явище перенесення розроблена математична модель високотемпературного і низькотемпературного окиснення аміаку на оксидних каталізаторах з урахуванням утворення  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  [230, 240, 241]. Процес протікає в адіабатичному режимі і при високих температурах контролюється зовнішньою дифузією. Впливом потоків, що виникають в неізотермічному прикордонному шарі в багатокомпонентній суміші, нехтували внаслідок незначної зміни об'єму реакційної суміші при окисненні аміаку і невеликої різниці в молекулярних масах компонентів та їх коефіцієнтів дифузії, сильного розведення інертним газом реагуючої суміші. Оскільки в експериментах температура поверхні каталізатора підтримувалася постійною, то поздовжнє перенесення тепла і речовини не враховувалося, застосовувалася модель ідеального витіснення по газовій фазі із застосуванням рівнянь матеріального балансу по  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ . Швидкість процесу окиснення аміаку визначається швидкістю його масо- і теплопереносу. Стехіометричний базис кінетично незалежних маршрутів для високотемпературного окиснення аміаку до  $\text{NO}$  з урахуванням утворення  $\text{N}_2\text{O}$  як побічного продукту для оксидного каталізатора наступний:



Кінетична модель побудована на основі теорії стаціонарних швидкостей реакції при деяких припущеннях про співвідношення швидкостей окремих стадій та концентрацій проміжних продуктів. В загальному вигляді математичний опис процесу окиснення аміаку в шарі оксидного каталізатора з урахуванням процесів переносу, швидкостей витрат аміаку та кисню і утворення NO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O виражається рівнянням [230, 241, 242]:

$$\begin{cases} \frac{dx_i}{d\tau} = \frac{\beta_i \cdot S}{10^2 \cdot y_{0i}} \cdot (x_i - x_{si}) \\ \frac{dy_k}{d\tau} = \frac{\beta_k \cdot S}{10^2 \cdot y_{0k}} \cdot (y_k - y_{sk}) \end{cases};$$

$$\begin{cases} \frac{\beta_i \cdot P}{RT} (y_i - y_{s,i}) = \sum_{j=1}^4 v_{ij} w_j \\ \alpha (T_S - T_0) = \sum_{i=1}^4 \Delta H_j w_j \end{cases}; \quad (3.6)$$

$$w_j = \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^4 k_{i,j} \cdot P_{\text{NH}_3}^{m_j} \cdot P_{\text{O}_2}^{n_j};$$

$$x_{s6} = 1 - \sum_{i=1}^5 x_{si}, \quad T_S = \text{const},$$

де  $i = 1, 2; k = 3, 4, 5, 6; 1 - \text{NH}_3, 2 - \text{O}_2, 3 - \text{NO}, 4 - \text{H}_2\text{O}, 5 - \text{N}_2\text{O}, 6 - \text{N}_2;$   
 $T_0$  - температура суміші в газовому об'ємі, К;  $T_S$  - температура поверхні каталізатора, К;  $w_j$  - швидкість реакції;  $\Delta H_j$  - тепловий ефект реакції по  $j$ -му маршруту;  $\alpha$  - коефіцієнт теплопередачі від каталізатора до газового потоку, кДж/(м<sup>2</sup>·с·К);  $w_i$  - швидкість накопичення компонентів (граничні умови:  $\tau=0; y_k, x_i = 0$ ).

Для розрахунку процесу окиснення аміаку визначені коефіцієнти масо- і теплопереносу від газового потоку до оксидного каталізатора, та фізико-хімічні властивості суміші в залежності від температури, тиску та її складу. Концентрацію речовин на поверхні оксидного каталізатора розраховували на основі системи рівнянь, які описують зовнішньодифузійний процес на пористій поверхні каталізатора в стаціонарних умовах. Отримані залежності дали можливість визначити константи швидкості окиснення аміаку та енергії активації. Експериментальні та розрахункові залежності в цілому демонструють адекватність розробленої математичної моделі та можливість її застосування для розрахунку шарів оксидного каталізатора.

На підставі розробленої моделі процесу окиснення аміаку на оксидному каталізаторі з урахуванням фізико-хімічних властивостей компонентів реакційної суміші створена комп'ютерна програма, яка дозволяє розрахувати промисловий реактор окиснення  $\text{NH}_3$  в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів, і прогнозувати кількість  $\text{N}_2\text{O}$ , що утворюється як побічний продукт [230, 241, 242].

### **3.3. Розробка оксидного каталізатора окиснення аміаку та дослідження технологічних параметрів отримання оксиду динітрогену**

Розробка ефективного оксидного каталізатора і вивчення впливу технологічних параметрів на його активність та селективність для вибору оптимальних умов проведення процесу окиснення аміаку стали метою створення великотоннажного агрегату виробництва оксиду динітрогену для потреб органічного синтезу. Оскільки відомі каталізатори не задовольняють сукупності вимог, що пред'являються до них, то знадобилося вивчення процесу низькотемпературного окиснення аміаку до оксиду динітрогену на різних оксидних каталізаторах. При розробці оксидних каталізаторів дотримувалися такі умови:

- на складних каталізаторах досягаються ті ж співвідношення між температурами начала утворення  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ;
- строго виконуються залежності між енергією зв'язку кисню з поверхнею контакту ( $q_s$ ), його активністю і селективністю;
- використовують такий же якісний склад продуктів при поверхневому відновленні як для складних оксидів металів, так і для простих оксидів металів [230].

В результаті дослідження двох-, трьох- і чотирьохкомпонентних каталітичних систем розроблений та запропонований  $\text{Mn-Ni-Bi-Li-O}$  каталізатор низькотемпературного окиснення аміаку до оксиду динітрогену як цільового продукту, який характеризується високою селективністю по  $\text{N}_2\text{O}$



(92,5-93,5%) і низькою селективністю по NO (не вище 0,1-0,2%) при температурі 600-610 К.

Наявність промотуючих добавок оксидів вісмуту та нікелю сприяє диспергуванню частинок оксиду марганцю, зниженню агрегації частинок при термічній обробці каталізатора, збільшенню концентрації активних центрів на його поверхні. Внаслідок високого ступеня дефектності зростає кількість активного кисню в каталізаторі та його рухливість, що призводить до збільшення селективності через енергетично неоднорідний стан кисню в активному компоненті каталізатора. Модифікування каталізаторів шляхом введення добавок, що утворюють з головним компонентом каталізатора нові хімічні сполуки або тверді розчини, підвищує активність та селективність за рахунок наближення енергії зв'язку кисню з поверхнею ( $q_s$ ) до оптимального значення [230].

На розробленому каталізаторі Mn-Ni-Bi-Li-O проведені дослідження кінетичних закономірностей реакції окиснення аміаку в широкому діапазоні технологічних параметрів процесу (рис. 3.2). Аміак окиснюється з утворенням  $N_2$ ,  $N_2O$  та NO. Збільшення концентрації аміаку призводить до зростання швидкості його окиснення. Швидкість утворення  $N_2$  збільшується сильніше, ніж швидкості утворення  $N_2O$  та NO. Отже, при збільшенні концентрації  $NH_3$  зростає селективність по  $N_2$  і знижується селективність по  $N_2O$  та NO.

З температурних залежностей швидкостей реакцій на Mn-Ni-Bi-Li-O каталізаторі визначені енергії активації, які складають:

89,7 кДж/моль для окиснення  $NH_3$  в  $N_2O$ ,

76,3 кДж/моль для окиснення  $NH_3$  в  $N_2$ ,

96,3 кДж/моль для окиснення  $NH_3$  в NO.

Оскільки енергії активації утворення  $N_2O$  та NO перевищують енергію активації утворення  $N_2$ , то спостерігається зростання селективності по оксиду динітрогену при підвищенні температури.

Збільшення концентрації кисню призводить до зростання швидкості окиснення аміаку. При цьому швидкості утворення  $N_2$  та  $N_2O$  збільшуються, а швидкість утворення NO знижується, що призводить до зростання селективності по  $N_2O$ . Швидкість утворення  $N_2$  збільшується більш різко, ніж швидкість утворення оксиду динітрогену, що призводить до зменшення селективності по  $N_2O$  [230, 233, 234].

Збільшення концентрації води призводить до зниження загальної швидкості окиснення аміаку. При цьому вода зменшує більшою мірою швидкість утворення азоту, ніж утворення оксиду динітрогену. Співвідношення цих швидкостей обумовлює зростання селективності по оксиду динітрогену з ростом концентрації води. Оскільки з ростом конверсії аміаку концентрація аміаку зменшується, а води збільшується, то це сприяє підвищенню селективності по  $N_2O$  на розробленому каталізаторі Mn-Ni-Bi-Li-O [230-234].

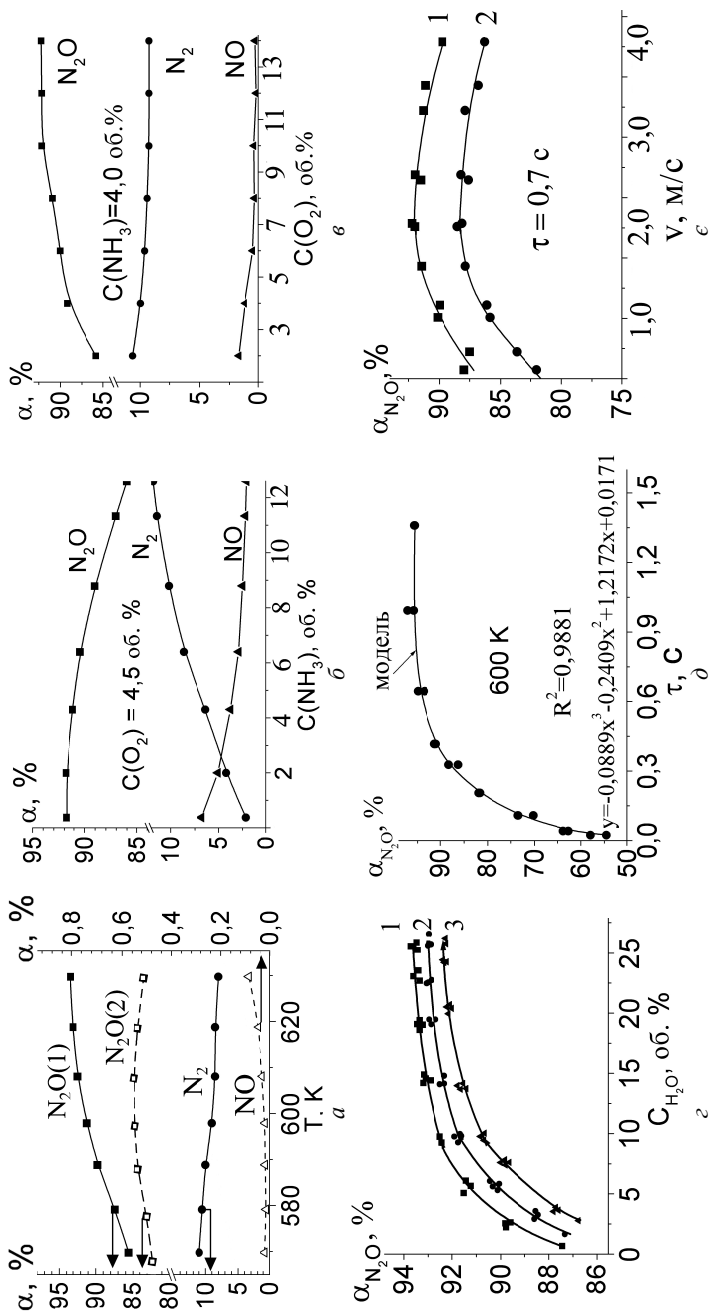


Рис. 3.2. Залежність селективності катализатора Mn-Ni-Vi-Li-O від температури: 1 – надлишок  $O_2$ , 2 – надлишок  $NH_3$ ; б – від концентрації  $NH_3$  в суміші, в – від концентрації  $O_2$  в суміші; г – від концентрації в суміші води, 1 – 610 K, 2 – 600 K, 3 – 590 K; д – залежність селективності по  $N_2O$  від часу контактування, (—) – модель, (●) – експеримент; ε – залежність ступеня перетворення в  $N_2O$  від лінійної швидкості: 1 – надлишок  $O_2$ , 2 – надлишок  $NH_3$ .

Розроблений каталізатор характеризується високою активністю. При температурі 590-610 К ступінь перетворення аміаку становить 99,4-99,6%. Визначено умови проведення процесу окиснення аміаку, при яких досягається максимальна селективність по  $N_2O$  92,5-93,5% і мінімальна по  $NO$  на розробленому каталізаторі  $Mn-Ni-Bi-Li-O$ , що дорівнює 0,1-0,2%. Надмірна концентрація кисню в газовій фазі становить близько 25% об., температура 600-610 К, час контакту 1,2 с. Селективність по оксиду динітрогену майже не залежить від загального тиску в інтервалі 0,2-0,6 МПа.

На підставі результатів досліджень розроблено та виготовлено трубчастий реактор отримання оксиду динітрогену методом низькотемпературного окиснення аміаку, апробацію якого провели в лабораторних умовах. Розроблено математичну модель, яка дозволяє розрахувати матеріальні і теплові потоки трубчастого реактора, кількість трубок, технологічні параметри процесу. Розроблена конструкція реактора рекомендована для дослідно-промислових випробувань [230–234].

### **3.4. Дослідження процесу окиснення аміаку щодо зниження концентрації оксиду динітрогену в газах**

Вивчення процесу утворення оксиду динітрогену як побічного продукту в реакторі окиснення аміаку до  $NO$  на промислових платиноїдних каталізаторах показали, що підвищення тиску через високі навантаження по аміаку сприяє його накопиченню на поверхні каталізатора, взаємодії з  $NO$  і утворенню при цьому  $N_2O$  (рис. 3.3, а) [230]

З ростом температури на платиноїдних сітках утворення  $N_2O$  зменшується (рис. 3.3, б). При зміні температури від 860°C до 930°C об'ємна частка  $N_2O$  в нітрозних газах змінюється від 0,17 до 0,08% об. Зона знижених температур формується в центрі комірки сітчастого каталізатора, оскільки розмір комірки на кілька порядків перевищує розмір молекул реагуючих речовин. Температурний градієнт залежить від температури нитки і швидкості потоку. При високих температурах сітки в надлишку покриті киснем і на них протікає селективне окиснення  $NH_3$  в  $NO$  за рахунок зниження швидкості побічних реакцій. При малому часі контакту через високе навантаження по аміаку на каталізатор створюються умови для адсорбції аміаку і його взаємодії з  $NO$  до  $N_2O$ . Підвищення часу контакту або збільшення числа контактних сіток знижує напруженість каталізатора і створюються умови для спрямування процесу в бік цільової реакції утворення  $NO$ . Вихід  $N_2O$  зростає при збільшенні лінійної швидкості до певної межі, а потім не змінюється. При збільшенні швидкості газу поліпшується тепло- і масообмін між газом і каталізатором, підвищується температурний градієнт від каталізатора до газової фази за рахунок зменшення діаметра .

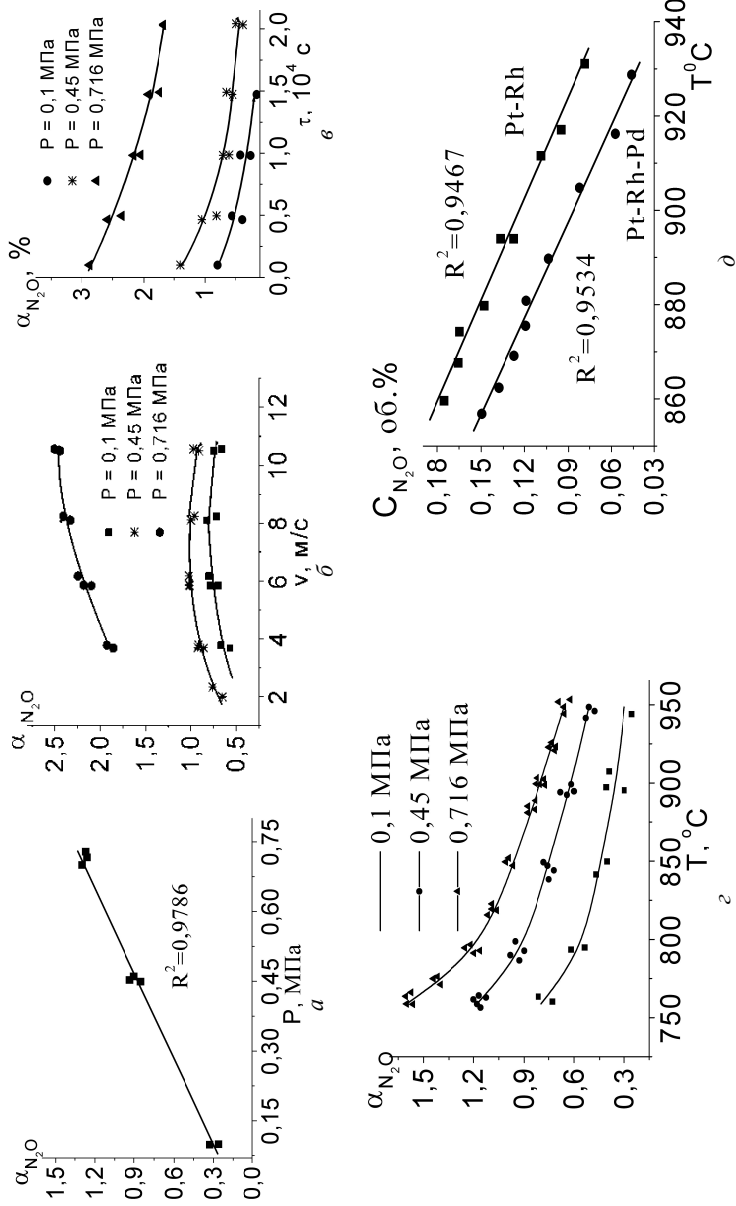


Рис. 3.3. Залежність ступеня перетворення в  $N_2O$  в якості побічного продукту при окисненні аміаку на металах платинової групи: *a* – від тиску; *b* – від лінійної швидкості; *z* – від лінійної швидкості; *e* – від часу контакту; *d* – від температури на Pt-Rh каталізаторі; *д* – залежність концентрації  $N_2O$  від складу каталізатора

високотемпературного шару, який оточує нитку каталізатора. Це призводить до спливання побічних реакцій і утворення більшої кількості  $N_2O$ . У тканинній сітці місця перетинів дротів екрануються одне одним, а у в'язаній сітці рівномірний розвиток поверхні дроту по всій довжині призводить до значного збільшення ефективності каталізатора і внаслідок цього зниження утворення  $N_2O$  як побічного продукту [219–221, 225, 226, 230].

Для підтримки високого виходу  $NO$  при веденні процесу під тиском і забезпечення мінімальних втрат аміаку у вигляді оксиду динітрогену, а також для вирівнювання концентрації  $NH_3$  та швидкості газового потоку по перетину реактора необхідно реконструювати змішувач аміаку з повітрям, встановити в реакторі розподільник і дегурбулізатор аміачно-повітряної суміші для зменшення турбулентних пульсацій. Процес окиснення необхідно проводити при лінійній швидкості 2-4 м/с, температурі 880-920°C і часі контакту  $(1,3-1,7) \cdot 10^{-4}$  с на платиноїдному каталізаторі, що дозволить скоротити кількість  $N_2O$  до 450-550 ppm, що відповідає  $\sim 3,5-4,5$  кг  $N_2O$  на 1 т  $HNO_3$ .

Оксид динітрогену утворюється при високотемпературному окисненні аміаку на платино-родієвому каталізаторі в результаті побічної реакції між  $NH_3$  та  $NO$  на перших по ходу газу сітках каталізаторного пакета. Причиною більшого утворення  $N_2O$  на родії може бути більш сильний зв'язок  $NO$  з родієм, ніж з платиною. Зменшення швидкості десорбції з каталітичної поверхні після утворення  $NO$  збільшує ймовірність його взаємодії з  $NH_3$  з утворенням  $N_2O$ . Піки температур утворення  $N_2$ ,  $N_2O$  та  $NO$  на платині відрізняються на декілька сотень градусів. Для родію піки температур утворення  $N_2$  та  $NO$  частково перекриваються піком утворення  $N_2O$ . Оскільки при температурі каталізу  $PtO_2$  і  $RhO$  летючі, а  $Rh_2O_3$  - ні, то платино-родієвий каталізатор в процесі роботи деградує, і в наслідок винесення платини на поверхню каталізатора виходить родій, що сприяє протіканню реакції утворення  $N_2O$ . Порівняльні дослідження вмісту компонентів сплаву сіток і шламу, відібраного з різних місць його осідання в промислових умовах, показали, що в шламі платини в 4-5 разів більше, ніж родію в порівнянні з їх співвідношенням у вихідному сплаві сіток [228–230].

Після сіток, що містять паладій, концентрація оксиду динітрогену в газі менше і знижується зі зростанням концентрації  $Pd$  в сплаві. Паладій сприяє розкладанню  $N_2O$  до  $N_2$  і адсорбованого оксигену, який гальмує адсорбцію оксиду динітрогену. У присутності аміаку атоми адсорбованого оксигену не перешкоджають подальшій дисоціації  $N_2O$ , тому сітки, що містять паладій, слід розміщувати в каталізаторному пакеті першими по ходу газу, де вміст аміаку в реакційній суміші ще високий. Це дозволяє при оптимальних технологічних параметрах знизити концентрацію оксиду динітрогену після реактора високотемпературного окиснення аміаку до 200-300 ppm, що відповідає  $\sim 1,3-2,0$  кг  $N_2O$  на 1 т  $HNO_3$ .

Дослідження оксидних каталізаторів показали, що на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при до- сить високій активності по  $\text{NO}$  утворюється порівняно мало  $\text{N}_2\text{O}$  як побіч- ного продукту, однак через невисоку термостійкість він не використову- ється в якості високотемпературного каталізатора окиснення аміаку. Дода- вання термо- і кислотостійкого  $\text{ZrO}_2$ , а також промотуючих і структуроут- ворюючих добавок дозволили розробити термостабільний та стійкий до термоударів каталізатор  $\text{Co-Zr-Cr-Li-O}$  з високою селективністю по  $\text{NO}$  і мінімальною селективністю по  $\text{N}_2\text{O}$  (рис. 3.1) в порівнянні з іншими окси- дними каталізаторами й на основі металів платинової групи. Застосування двоступеневої системи, що складається з 8 платиноїдних сіток, які містять паладій, і шару 120-150 мм каталізатора  $\text{Co-Zr-Cr-Li-O}$ , дозволить при оп- тимальних технологічних параметрах зменшити вихід  $\text{N}_2\text{O}$  на 20-30%. При температурі 1123 К ступінь перетворення в  $\text{NO}$  складає  $\sim 95-96\%$ , а в  $\text{N}_2\text{O} \sim 0,15-0,2\%$ . Двошарова оксидна каталізаторна система  $\text{Co-Zr-Cr-Li-O}$  (I шар) і  $\text{Fe-Zr-Mn-Bi-O}$  (II шар) дає можливість знизити концентрацію ок- сиду динітрогену до 100-150 ppm [230].

Компонентами шкідливих викидів у виробництві нітратної кислоти є оксиди нітрогену (II, IV), сумарну концентрацію яких позначають  $\text{NO}_x$ , і оксид динітрогену. Економічна ефективність очищення відкидних газів від  $\text{NO}_x$  селективним відновленням визначається кількістю газу-відновника, а також вартістю каталізатора. У сучасних агрегатах виробництва нітратної кислоти УКЛ-7 для очищення від оксидів нітрогену (II, IV) аміаком засто- совуються алюмо-ванадієві каталізатори АОК-78-55М та АВК-10М. Після реактора в очищених газах вміст  $\text{NO}_x$  не може перевищувати 0,005% об., а аміаку 0,015% об. Згідно промисловим даними вміст  $\text{N}_2\text{O}$  в неочищеному і в очищеному газі після реактора низькотемпературного каталітичного очищення майже однаковий, а іноді навіть вищий, ніж до очищення. Дос- лідження показали, що при різних температурах і кількостях аміаку, який подається на відновлення, ванадійвмісні промислові каталізатори АОК-78-55, АВК-10, АПК-2 можуть як відновлювати, так і виробляти ок- сиди нітрогену (I, II, IV). Кількість утворюваного  $\text{N}_2\text{O}$  зростає зі збільшен- ням вмісту ванадію в каталізаторі. У зв'язку з тим, що ні на одному проми- словому низькотемпературному каталізаторі, який застосовується в реак- торі каталітичного очищення, розкладання  $\text{N}_2\text{O}$  не відбувається, розробле- но ефективний каталізатор відновлення  $\text{N}_2\text{O}$  в газах при збереженні норм витрати по аміаку та  $\text{NO}_x$ . На основі випробування двох- і трикомпонент- них композицій найбільш активних оксидів заліза, кобальту, хрому та маг- нію розроблений і запропонований до впровадження ефективний оксидний каталізатор  $\text{Fe-Cr-Co-Mg-O}$ . Визначено умови, при яких селективність ма- ксимальна, і запропонована технологія виготовлення у вигляді блоків сті- льникової структури [230].

Дослідження залежності ступеня відновлення оксиду динітрогену аміаком від температури на розробленому Fe-Cr-Co-Mg-O каталізаторі при різній об'ємній швидкості газу показали високу ступінь очищення від  $N_2O$  (~95%) при об'ємній швидкості газу  $10000 \text{ год}^{-1}$  і температурі  $270^\circ\text{C}$ . При нестачі аміаку сумарний ступінь відновлення  $NO_x$  невисокий, але при збільшенні співвідношення  $NH_3:NO_x$  він зростає, і при співвідношенні, рівному (1,2-1,4):1 та температурі  $270^\circ\text{C}$  досягає 94-97%. Ступінь очистки 97% забезпечує норму вмісту  $NO_x$  на рівні 0,005% об. Верхня межа залежить від того, наскільки надлишок аміаку прореагує з киснем або оксидами нітрогену.

Результати досліджень залежності концентрації оксиду динітрогену на виході з реактора від температури при різних співвідношеннях  $NH_3:NO_x$ , представлені на рис. 3.4, показують, що при оптимальних параметрах концентрація  $N_2O$  на оксидному каталізаторі Fe-Cr-Co-Mg-O мінімальна. При температурі  $230-270^\circ\text{C}$  і знижених співвідношеннях  $NH_3:NO_x$  можливе як відновлення оксиду динітрогену, так і його утворення. При підвищених співвідношеннях  $NH_3:NO_x$  переважає утворення  $N_2O$  у всьому вивченому інтервалі температур [230–232].

У зв'язку з тим, що газ, який відходить з абсорбційної колони в агрегатах виробництва нітратної кислоти УКЛ-7, містить від 2,5 до 2,8% об. кисню, знадобилося вивчення процесу відновлення оксиду динітрогену аміаком в залежності від температури на Fe-Cr-Co-Mg-O каталізаторі при різній концентрації кисню. При підвищенні вмісту кисню в газовій суміші від 0,25 до 6,0% об. концентрація оксиду динітрогену в суміші зростає повільно до температури  $350^\circ\text{C}$ , але різко починає зростати при підвищенні температури понад  $350^\circ\text{C}$  (рис. 3.4). Збільшення концентрації кисню в реакційній суміші від 0,1 до 3,0% об. підвищує ступінь відновлення  $NO$ . У присутності кисню концентрація  $N_2O$  зменшується з ростом концентрації  $O_2$ , а при постійній концентрації кисню збільшується з ростом температури. Підвищення співвідношення  $NH_3:NO_x$  від 0,8 до 2,0 збільшує максимальний ступінь відновлення  $NO_x$ , але супроводжується зростанням концентрації  $N_2O$  незалежно від концентрації кисню в реакційній суміші. Збільшення швидкості газу від  $7000$  до  $64000 \text{ год}^{-1}$  знижує максимальний ступінь відновлення  $NO_x$  від 97% до 60%, але зменшує також концентрацію  $N_2O$  на виході з реактора незалежно від концентрації кисню в реакційній суміші (рис. 3.4). Оптимальними умовами проведення процесу відновлення оксидів нітрогену аміаком на каталізаторі Fe-Cr-Co-Mg-O є:

- температура  $230-270^\circ\text{C}$ ,
- об'ємна швидкість газу  $10000 \text{ год}^{-1}$ ,
- співвідношення  $NH_3:(NO_x+N_2O) \sim 1,25$  [230, 235–238].

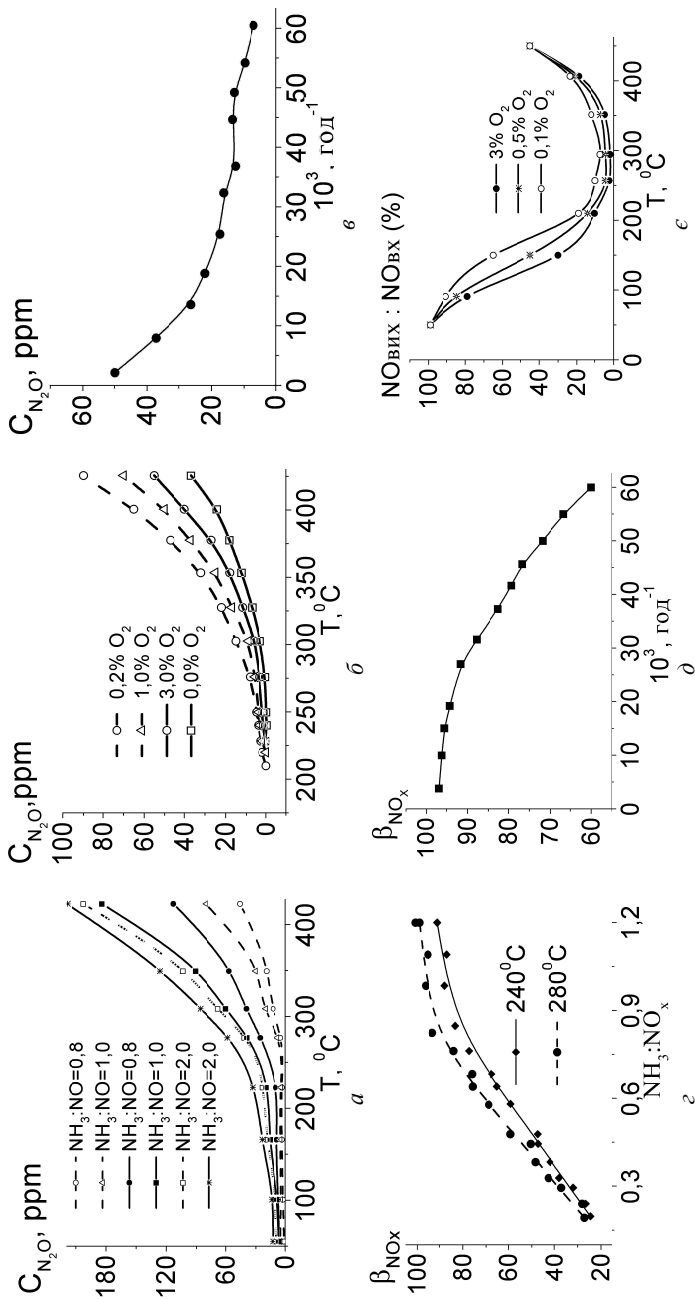


Рис. 3.4. Залежність залишкового вмісту  $N_2O$  ( $C_{N_2O}$ ):

*a* – на катализаторі Fe-Cr-Co-Mg-O (---) та промислового АВК-10М (-) від температури. Катализатор Fe-Cr-Co-Mg-O: залежність *b* – від температури при різному вмісті  $O_2$  в суміші; *e* – від об'ємної швидкості; залежність ступеня відновлення  $NO_x$ ; *c* – від  $NH_3:NO_x$ ; *d* – від об'ємної швидкості; *f* – від температури при різному вмісті  $O_2$



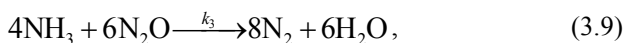
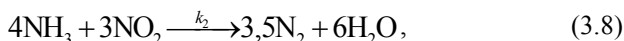
Розроблені оксидні каталізатори до та після роботи представляють собою тверді розчини на основі  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO} \cdot \text{MgO}$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ , які показали високу стабільність композиції і при роботі практично зберегли хімічний та фазовий склад (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

**Характеристики Fe-Cr-Co-Mg-O каталізатора до та після роботи [230]**

Характеристика	$S_{\text{питт}}, \text{М}^2/\text{Г}$	Питома маса, г/г		Об'єм пор, $V_{\text{п}}, \text{мм}^3/\text{Г}$	$\frac{d_{\text{noz}}}{d_{\text{icm}}}$	Розподіл об'єму пор, $\text{мм}^3/\text{Г}$ , по радіусам, нм,			
		$d_{\text{icm}}$	$d_{\text{noz}}$			<15	15-50	50-100	>100
до	38,8	4,96	2,95	385,0	59,4	9,9	158,9	131,0	86,2
після	32,8	5,55	3,15	312,0	56,7	—	151,5	128,5	32,5

На основі результатів досліджень запропоновано кінетичну схему механізму відновлення оксидів нітрогену на Fe-Cr-Co-Mg-O каталізаторі, розроблено кінетичну та математичну модель процесу селективного відновлення  $\text{NO}_x$  та  $\text{N}_2\text{O}$  аміаком [230, 235–238]. При вивченні впливу кінетичних параметрів на процес відновлення оксидів нітрогену аміаком встановлений механізм, що протікає за маршрутами:



Для математичного опису процесу застосовувалася модель ідеального витіснення по газовій фазі з використанням рівнянь матеріального балансу по аміаку, азоту і оксиду динітрогену з урахуванням процесів перенесення. Концентрація речовин на поверхні оксидного каталізатора визначалася з системи рівнянь, що описують процес на пористій поверхні контакту в стаціонарних умовах:

$$dC_i / d\tau = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^l w_j, \quad (3.11)$$

де  $i = 1, 2 \dots n$ ;

$n$  – число реагентів, що беруть участь в реакції ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ );

$j = 1, 2 \dots l$ ;

$l$  – число реакцій;

$C_i$  – концентрація  $i$ -го компонента;

$w_j$  – швидкість  $j$ -ої реакції ( $w_j = dC_i / dt$ ).

В результаті рішення системи рівнянь (3.11) отримані функціональні залежності:

$$w_1 = k_{01} \exp(-E_1 / RT) C_{\text{NH}_3}^{m_1} C_{\text{NO}}^{m_2}, \quad (3.12)$$

$$w_2 = k_{02} \exp(-E_2 / RT) C_{\text{NH}_3}^{m_3} C_{\text{NO}_2}^{m_4}, \quad (3.13)$$

$$w_3 = k_{03} \exp(-E_3 / RT) C_{\text{NH}_3}^{m_5} C_{\text{N}_2\text{O}}^{m_6}, \quad (3.14)$$

$$w_4 = k_{04} \exp(-E_4 / RT) C_{\text{NH}_3}^{m_7} C_{\text{O}_2}^{m_8}, \quad (3.15)$$

де  $m_i$  – порядок реакції по даному компоненту.

Дані рівняння (3.12)-(3.15) дозволили визначити константи швидкості, енергії активації та порядки реакцій по кожному компоненту. На підставі розробленої математичної моделі розрахований ступінь конверсії оксиду динітрогену й аміаку при різних співвідношеннях  $\text{NH}_3:\text{N}_2\text{O}$  та різних температурах (рис. 3.5, а).

На рис. 3.5, б приведена залежність ступеня відновлення  $\text{NO}_x$  аміаком від температури на каталізаторі Fe-Cr-Co-Mg-O. Зіставлення експериментальних і розрахункових даних показало хороший збіг. Проведене в рамках запропонованої схеми моделювання дає кількісний опис процесу, а запропонований механізм адекватно описує експериментальні результати [230, 235–238].

Розроблено технологію виготовлення Fe-Cr-Co-Mg-O каталізатора у вигляді блоків стільникової структури. Запропоновано схему двоступеневої очистки відкидних газів азотнокислотних виробництв від оксидів нітрогену ( $\text{N}_2\text{O}+\text{NO}_x$ ), яка наведена на рис. 3.5, в.

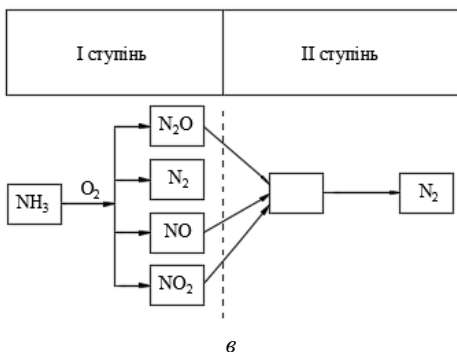
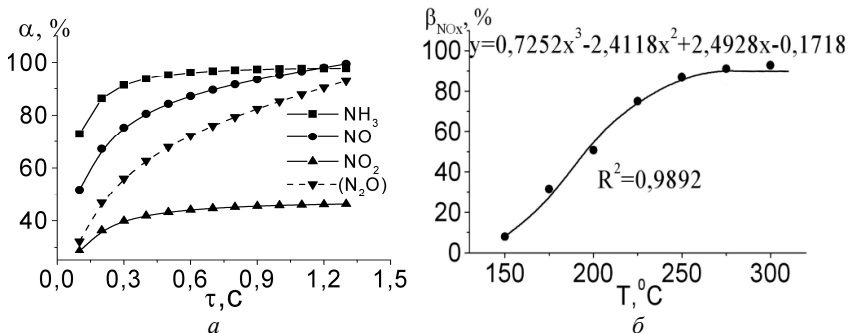


Рис. 3.5. Залежність:  
*a* – ступеня конверсії від часу контакту (модель);  
*б* – ступеня відновлення  $\text{NO}_x$  аміаком від температури;  
*в* – схема двоступеневої очистки від оксидів нітрогену (I, II, IV)

Аналіз даних розподілу температур газового потоку по перерізу промислового реактора показав на просторову неоднорідність концентрації аміаку і, як наслідок, флуктуації температур по перетину сіток, та підвищення швидкості утворення побічних продуктів азоту й оксиду динітрогену. Одночасно турбулентні пульсації приводять до збільшення втрат платини. Для вирівнювання газового потоку по перетину реактора окиснення аміаку, застосування інтенсивних методів ведення процесу в промислових реакційних об'ємах вивчена аеродинаміка газового потоку, проведені теоретичні дослідження і випробування каталітичних елементів різної форми для розробки оптимальної конструкції реактора та каталітичного контакту. Порівняльні дослідження каталітичного елементу показали переваги параболоїдної форми (рис. 3.6) [219–221, 230].

Проведені промислові випробування реактора в агрегаті виробництва нітратної кислоти під тиском 0,716 МПа з параболоїдною формою каталітичного елементу (рис. 3.6) з 6 платиноїдними сітками, розташованими на спеціально розробленій конструкції пристрою у вигляді об'ємного колосникового елемента, який підтримує платиноїдний каталізатор, а також спеціального розподільного пристрою для рівномірної подачі аміачно-

повітряної суміші (АПС) на платиноїдний каталізатор. Впровадження такої конструкції у агрегатах нітратної кислоти призвело (табл. 3.4) до зниження гідравлічного опору в реакторі через зменшення лінійної швидкості газу з 4,5 до 3,2 м/с в результаті підвищення каталітичної поверхні в 1,5 рази, що дало можливість збільшити ступінь конверсії на 0,5-1,5%, знизити безповоротні втрати МПГ з 0,165 г/т до 0,104 г/т нітратної кислоти [219–221, 230].

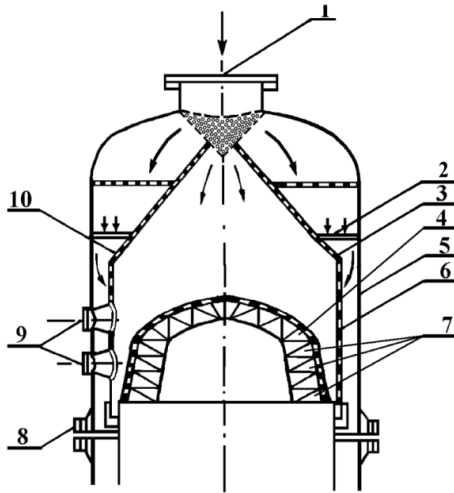


Рис. 3.6. Конструкція реактора з параболоїдними сітками.

- 1 - вхід АПС, 2 - кільцева решітка; 3, 6, 10 - розподільний пристрій;  
 4 - сітки металів платинової групи; 5 - корпус реактора; 7 - конічні колосники;  
 8 - фланцеве з'єднання; 9 - оглядові вікна

Реконструкція змішувача аміаку з повітрям, установка розподільника і детурбулізатора дали можливість вирівняти концентрації в газовому потоці перед пакетом каталізаторних сіток, середню швидкість та інтенсивність турбулентних пульсацій аміачно-повітряної суміші, що призвело до зростання конверсії  $\text{NH}_3$  у  $\text{NO}$  і зменшення утворення  $\text{N}_2$  та  $\text{N}_2\text{O}$ .

Використання замість повітря технічного кисню для окиснення аміаку є ефективним, тому що суттєво скорочуються витрати енергії на транспортування газу внаслідок зменшення його об'ємів по всій технологічній лінії виробництва нітратної кислоти, дозволяє отримувати концентрований нітрозний газ, збільшується швидкість окиснення  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$ . Досліджено процес окиснення аміаку киснем в трубчастому реакторі і встановлені технологічні параметри, при яких ступінь перетворення  $\text{NH}_3$  у  $\text{NO}$  склав

## Показники роботи реакторів з різною формою каталітичних елементів

Показник	Форма каталітичного елемента		
	горизонтальна	конічна	параболідна
Навантаження, $\text{нм}^3/\text{год.}$	5600-6300	5600-6300	5600-6300
Площа поверхні, $\text{м}^2$	2,543	3,56	3,8145
Вкладення металів платинової групи: загальне (разове завантаження), кг	21,0	20,00	17,5
кількість сіток, шт.	12	7-8	6
г/т $\text{HNO}_3$	0,705	0,6995	0,6326-0,5535
Пробіг сіток, год.	2100-2200	2200-2520	2700-2880
Швидкість газу, $\text{м/с}$	4,63-4,87	3,83	3,2
Безповоротні втрати металів платинової групи, г/т $\text{HNO}_3$ :			
платиноїдний каталізатор	0,165-0,163	0,149-0,122	0,104-0,100
двоступеневий каталізатор	0,115-0,130	0,010-0,103	0,073-0,09
Гідрравлічний опір системи, початок/кінець пробігу, мм вод. ст.	120	95-100	60-70 / 50-60
Ступінь конверсії у $\text{NO}$ , $\alpha_{\text{NO}}$ , %	94,0	94,5	95,5

96-97% при мінімальній концентрації  $\text{N}_2\text{O}$ . На підставі експериментальних даних створена модель процесу для розрахунку кількості трубок, теплових потоків, технологічних параметрів процесу з використанням двошарового оксидного каталізатора (в трубках  $\text{Co-Zr-Cr-Li-O}$ ; в кошику  $\text{Zr-Fe-Mn-Vi-O}$ ). Результати порівняльних досліджень на різних каталізаторах показали високий ступінь перетворення  $\text{NH}_3$  у  $\text{NO}$  на двошаровому оксидному каталізаторі при мінімальному утворенні оксиду динітрогену [225–230, 243].

Розроблено технологічну схему отримання оксиду динітрогену великої одиничної потужності низькотемпературним окисненням аміаку технічним  $\text{O}_2$  та повітрям з високими техніко-економічними показниками, екологічною безпекою, високим виходом і якістю цільового продукту, що дозволяє отримувати газоподібний або рідкий оксид динітрогену високої чистоти.

Принципова схема установки представлена на рис. 3.7.

Аміак, що пройшов аміачний випарник **1**, і повітря (або  $\text{O}_2$  не менше 95%) стискають (0,25 МПа), очищують у фільтрах **1**, **2**, змішують у змішувачі **3**. Зі змішувача **3** аміачно-повітряна (аміачно-киснева) суміш надходить в змішувач **3a**, розташований в контактному вузлі окиснення  $\text{NH}_3$ . Ретельно перемішана аміачно-повітряна (аміачно-киснева) суміш надходить

в трубний простір трубчастого реактора **4**. У міжтрубний простір реактора подають теплоносії (конденсат або азот) для підігріву суміші під час пуску установки або відведення тепла реакції при робочому режимі. Реакційна суміш, яка містить  $N_2O$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$  та  $O_2$ , надходить на I шар оксидного каталізатора, де ступінь перетворення в оксид динітрогену становить 92-93%. Потім суміш надходить на II шар оксидного каталізатора, де відбувається остаточної конверсії аміаку до оксиду динітрогену. Загальний ступінь конверсії  $NH_3$  до  $N_2O$  становить 99,5%. Суміш, що виходить з реактора і містить 0,3-0,5%  $NO_x$ , подають в реактор селективного очищення **5**. Очищений від  $NO_x$  газ надходить через теплообмінник **6** і холодильник-конденсатор-сепаратор **7** в ємність зневодненої суміші **8** для накопичення. Газоподібний оксид динітрогену направляють в компресор **9**, з якого подають в апарати **10** та **11** глибокого очищення від домішок  $NH_3$  та  $NO_x$ . З апарату **11** оксид динітрогену направляють в сепаратор **12**, де видаляють інертні гази. Рідкий або газоподібний  $N_2O$  з вузла вилучення інертних газів **12** подають в збірник **13**, з якого відвантажують споживачеві. Технологічні параметри, що забезпечують високий вихід якісного оксиду динітрогену, мають такі значення:

- температура в реакторі 600-610 К;
- лінійна швидкість газу 2,5-4,0 м/с;
- співвідношення  $NH_3:O_2=(1,0-1,2):1$ .

Цільовий продукт після очистки містить: 94%  $N_2O$ ; 0,5-0,7%  $O_2$ ; 5-6%  $N_2$ ;  $NO_x < 25$  ppm;  $NH_3 < 5$  ppm [218, 222–224, 230].

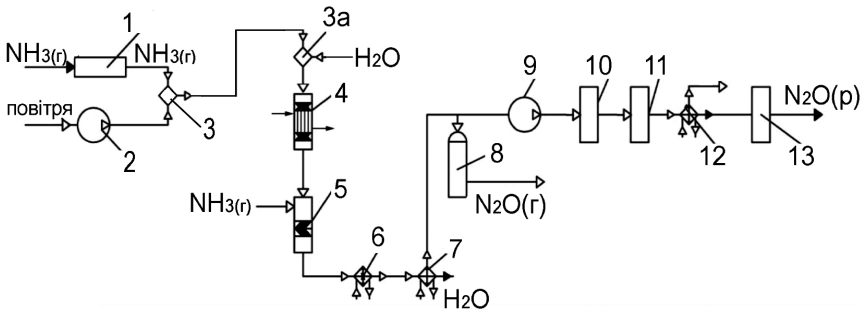


Рис. 3.7. Принципова схема отримання  $N_2O$  [218, 222–224, 230]:

- 1 - аміачний випарник; 2 - блок розділення повітря; 3, 3а - змішувачі;
- 4 - трубчастий реактор; 5 - реактор каталітичної очистки; 6 - теплообмінник;
- 7 - холодильник-конденсатор-сепаратор; 8 - ємність для зберігання  $N_2O(r)$ ;
- 9 - компресор; 10, 11 - холодильники-конденсатори;
- 12 - вузол видалення інертних газів; 13 - збірник  $N_2O(p)$

Таким чином, розроблені термостійкі та селективні оксидні каталізатори складу Co-Zr-Cr-Li-O і Fe-Zr-Mn-Bi-O, досліджено кінетику, обґрунтовано механізм і розроблена математична модель окиснення аміаку для розрахунку висоти шарів та технологічних параметрів для досягнення високого виходу NO і мінімізації утворення N<sub>2</sub>O як побічного продукту. Визначено вплив реакційного середовища на формування активної каталітичної структури та динаміки зміни структури і фазового складу оксидних каталізаторів. Розроблено фізико-хімічні основи структурно-кінетичного модифікування оксидних цирконійвмісних шихт на стадіях приготування оксидних каталізаторів методом екструзії. Знайдено технічні рішення мінімізації вмісту оксиду динітрогену в газах виробництва нітратної кислоти. Розроблено активний каталізатор Fe-Cr-Co-Mg-O низькотемпературного селективного відновлення оксидів нітрогену аміаком і встановлені оптимальні технологічні параметри процесу, що забезпечують ступінь очищення від N<sub>2</sub>O на рівні 95-96%. Запропонований селективний каталізатор Mn-Ni-Bi-Li-O низькотемпературного окиснення аміаку до N<sub>2</sub>O і визначені оптимальні технологічні параметри процесу, при яких селективність максимальна. Розроблено технологічну схему отримання N<sub>2</sub>O низькотемпературним окисненням аміаку киснем, яка характеризується високими техніко-економічними показниками, екологічною безпекою, високим виходом та якістю цільового продукту в газоподібному або рідкому стані [230].

---

---

## Розділ 4.

### ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ДИНІТРОГЕНУ В ПРОМИСЛОВИХ АГРЕГАТАХ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

#### 4.1. Джерела утворення оксиду динітрогену у виробництві нітратної кислоти

В даний час єдиним промисловим способом отримання нітратної кислоти є каталітичне окиснення аміаку киснем повітря з подальшим поглинанням отриманих оксидів нітрогену водою. Процес виробництва нітратної кислоти включає в себе кілька стадій:

- 1) контактне окиснення аміаку киснем повітря;
- 2) абсорбцію оксидів нітрогену водою з утворенням нітратної кислоти;
- 3) каталітичне очищення хвостових газів.

Стадія конверсії  $\text{NH}_3$  багато в чому визначає показники всього виробництва нітратної кислоти, від умов та якості її проведення залежать витратні коефіцієнти по  $\text{NH}_3$ , вкладення і втрати металів платинової групи (МПП) та енергетичні можливості технологічних схем.

Оксид динітрогену ( $\text{N}_2\text{O}$ ) утворюється у виробництві нітратної кислоти як небажаний продукт при отриманні  $\text{NO}$  окисненням аміаку киснем повітря, як на платиноїдних, так і на оксидних каталізаторах, а також в реакторі каталітичного очищення.

Великі азотнокислотні установки в світі викидають близько 400 тис. т оксиду динітрогену в рік. Оксид нітрогену (I), що утворюється при окисненні аміаку, проходить через всі інші стадії виробництва  $\text{HNO}_3$  без змін і викидається в атмосферу. Це зумовлює необхідність дослідження та розробки шляхів скорочення утворення оксиду динітрогену по всій технологічній лінії виробництва  $\text{HNO}_3$ . Методи зменшення  $\text{N}_2\text{O}$  можуть бути категоризовані на первинні заходи, спрямовані на зменшення кількості оксиду динітрогену, що утворюється безпосередньо в реакторі окиснення аміаку, вторинні заходи щодо зменшення кількості  $\text{N}_2\text{O}$  в газовому потоці між реактором та абсорбційною колоною або третинні заходи щодо зменшення кількості  $\text{N}_2\text{O}$  після абсорбційної колони в реакторі селективного очищення, наведені на (рис. 4.1) [225, 226, 228, 230].



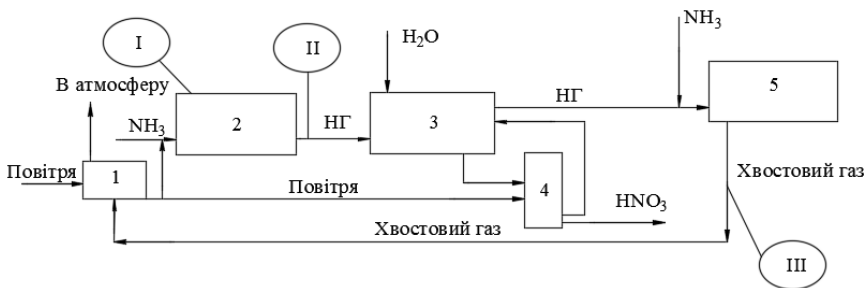
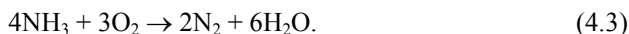
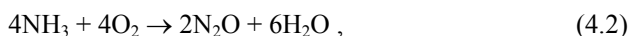


Рис. 4.1. Розподіл оксиду динітрогену в технології нітратної кислоти:  
 1 – газотурбінна установка; 2 – реактор окиснення аміаку; 3 – абсорбційна колона;  
 4 – продувальна колона; 5 – реактор селективного очищення

Головним джерелом утворення оксиду динітрогену є реактор окиснення аміаку, включаючи підготовку аміачно-повітряної суміші, платиноідний каталізатор та технологічні параметри проведення процесу.

#### 4.2. Вплив складу каталізаторів та технологічних параметрів на окиснення аміаку до $N_2O$

Каталітичне окиснення аміаку є складним процесом і протікає як до цільового продукту оксиду нітрогену (II), так і до молекулярного азоту та оксиду нітрогену (I). Спливають наступні реакції:



Крім основної реакції (4.1) в залежності від умов окиснення аміаку можуть протікати побічні реакції (4.2)-(4.3), а також взаємодія оксиду нітрогену (II) з аміаком, розкладання оксиду нітрогену та термічний розпад аміаку, що призводять до утворення молекулярного азоту. В ряду нітрогенвмісних продуктів окиснення аміаку  $N_2-N_2O-NO$  частка кисню зростає від 0 до 1 і в такій же послідовності збільшується ступінь окиснення нітрогену. Тому природно вважати молекулярний азот продуктом м'якого окиснення аміаку, а оксиди нітрогену - продуктами глибокого окиснення ( $NO$  – більш глибокого, ніж  $N_2O$ ).

При окисненні аміаку до вищих оксидів нітрогену використовують платиноїдні каталізатори - зазвичай сітки зі сплавів платини з паладієм та родієм у співвідношенні Pt/Pd/Rh – 92,5/4,0/3,5; Pt/Rh – 95/5; Pt/Rh/Ru – 81/15/3,5/0,5 діаметром 60, 76 і 90 мкм. Окиснення аміаку до NO проводиться при підвищених тисках (5-9 ат), високих температурах (880-910°C), концентраціях аміаку в аміачно-повітряній суміші 9,5-11%, навантаженні по аміаку 2500-3500 кг/(м<sup>2</sup>·год.) [263].

Методом нестационарної кінетики з використанням ізотопів <sup>14</sup>N та <sup>15</sup>N встановлено, що N<sub>2</sub>O утворюється при високотемпературному окисненні аміаку на Pt-Rh каталізаторі, в основному, в результаті побічної реакції між непрореагованим аміаком і утвореним NO на перших по ходу газу сітках каталізаторного пакета [263].

Окиснення аміаку протікає по декількох напрямках, тому важлива не тільки активність, а й селективність каталізатора, і визначається широким діапазоном взаємопов'язаних факторів від складу каталізатора до технологічних параметрів [230, 263].

Автори роботи [240] встановили, що ефективність каталізаторної сітки зі сплаву Pt/Rh (95,0/5,0) пов'язана з максимальним виходом оксиду нітрогену (II) в початковий момент часу. У міру збагачення поверхні каталізатора родієм, в результаті втрат платини у вигляді PtO<sub>2</sub>, вибірковість по NO зменшується і зростає вихід N<sub>2</sub>O. Оскільки платина і родій працюють в високоокиснювальному середовищі то, за ступінь утворення у NO, зниження активності по NO, а також скорочення терміну служби каталізатора відповідає підвищення вмісту родію в сплаві.

В роботі [264] наведено порівняння каталітичної поведінки чистих Pt та Rh в реакції окиснення аміаку. Встановлено, що на Pt піки температур утворення N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO відрізняються на декілька сотень градусів, в той час як для Rh піки температур утворення N<sub>2</sub> та NO частково перекриваються піком утворення N<sub>2</sub>O (рис. 4.2).

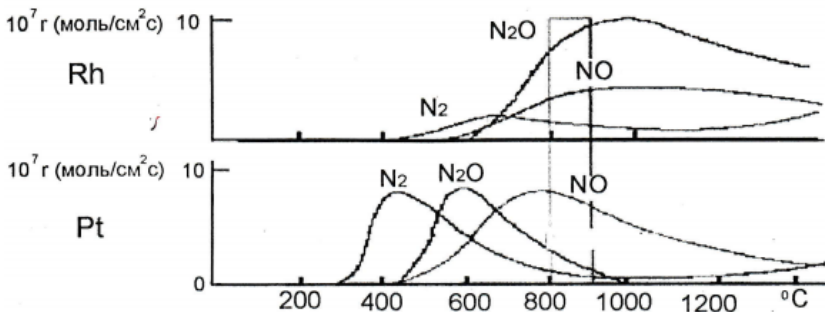


Рис. 4.2. Залежність утворення N<sub>2</sub>O від температури на платині та родії

Наведені дані свідчать про вплив родію на утворення оксиду динітрогену. Тому для зменшення продукування оксиду нітрогену (I) в процесі окиснення аміаку необхідна розробка каталізаторів нової структури і складу, а також формування пакета сіток із заданою їх послідовністю [230, 263].

Іншим не менш важливим чинником, що впливає на вихід оксиду нітрогену (I) є технологічні параметри [230, 263].

Окиснення аміаку на платині починається при температурах порядку 150-200°C. При низьких температурах єдиним нітрогенвмісним продуктом реакції є молекулярний азот. При підвищенні температури в продуктах з'являється оксид нітрогену (I), вихід якого з ростом температури проходить через максимум. На кількість утвореного оксиду нітрогену (I) впливає попередній підігрів АПС, що характеризує температурний градієнт між газом і каталізатором. При температурах вище 300°C починається утворення оксиду нітрогену (II); вихід цього продукту збільшується з температурою і при 700-1000°C перевищує 90%. В умовах, сприятливих для синтезу NO, реакція здійснюється у зовнішньодифузійному режимі [230, 263].

Іншим технологічним фактором є лінійна швидкість газу. Так при збільшенні швидкості газу поліпшується тепло- і масообмін між газом і каталізатором, підвищується температурний градієнт від каталізатора до газової фази за рахунок зменшення діаметра високотемпературного шару в напрямку оточення нитки каталізатора. Це сприяє формуванню «холодного» потоку більшого діаметру, що призводить до утворення і виведення з зони реакції великих кількостей N<sub>2</sub>O.

Важливим фактором є тиск процесу, оскільки при збільшенні тиску збільшуються і густина, і в'язкість газу. Збільшення концентрації NH<sub>3</sub> та O<sub>2</sub> призводить до більш високої конверсії і виділенню тепла, рухливість молекул зменшується при збільшенні числа міжмолекулярних зіткнень. Це збільшує радіальні концентраційні і температурні градієнти в газовій фазі та сприяє утворенню оксиду динітрогену [230, 263].

Оксид нітрогену (I) метастабільний при температурах конверсії і розпадається на азот і кисень. Ця обставина була використана Norsk Hydro, що отримала патент [230, 240, 263], який включає час перебування низхідного потоку за каталізатором, необхідного для розкладання основної кількості оксиду нітрогену (I).

На рис. 4.3 приведена залежність термічного розкладання оксиду нітрогену (I) (відносного вмісту N<sub>2</sub>O, % в нітрозному газі) від відстані від каталізаторних сіток.

Реакція розкладання оксиду динітрогену – першого порядку. Залежність константи швидкості від температури  $k = 4,23 \cdot 10^9 \cdot \exp(-210700/RT)$ . З рис. 4.3 видно, що для реактора окиснення аміаку, який працює при серед-

ньому тиску, на відстані 3,5 метри нижче каталізаторних сіток близько 90% утвореного оксиду нітрогену (I) розпадається [230, 263].

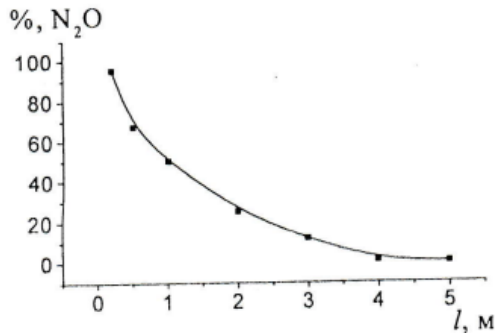


Рис. 4.3. Залежність відносного вмісту  $\text{N}_2\text{O}$  в нітрозному газі від відстані від каталізаторних сіток (лінійна швидкість – 2,2 м/с;  $T = 890^\circ\text{C}$ )

Таким чином видно, що утворення оксиду динітрогену в процесі окиснення аміаку на платиноїдному каталізаторі досліджено недостатньо, суперечливі дані про вплив складу каталізатора, оптимізації технологічних параметрів процесу, впливу домішок аміачно-повітряної суміші, складу конструкційних та фільтруючих матеріалів.

### 4.3. Визначення виходу оксиду динітрогену при окисненні аміаку

#### 4.3.1. Методика експерименту і аналізу

Дослідження проводилися проточним методом на укрупненій лабораторній установці, що дозволяє моделювати промислові умови під тиском 0,45 та 0,716 МПа. Схема лабораторної установки приведена на рис. 4.4 [230–234].

Повітря, проходячи фільтр **1**, через забірну трубу потрапляло в компресор **2**, де стискалося до 10 МПа і подавалося в ємність у вигляді балонів **3** для створення запасу повітря. Потім повітря проходило фільтр пилоочищення **4** для видалення механічних домішок. Після комбінованих фільтрів **5**, **6**, заповнених фетром, силікагелем, активованим вугіллям та ватою, де повітря очищувалось від пари мастила та різних хімічних домішок, проходило реометр **8** і подавалося в змішувач **9**. Аміак з балона **7**, пройшовши реометр **8**, потрапляв в змішувач **9** для змішування з повітрям.

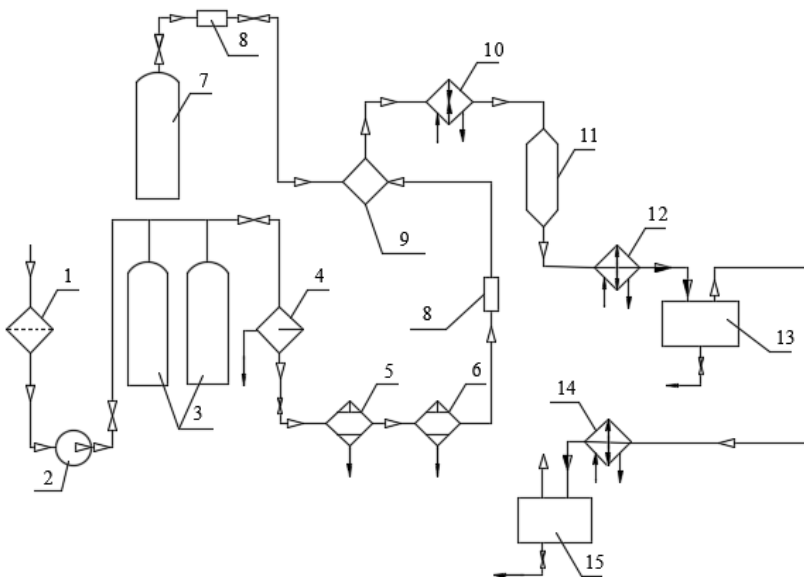


Рис. 4.4. Схема експериментальної установки:

- 1 – фільтр; 2 – компресор; 3, 7 – балон; 4 – фільтр пилоочистки;  
 5, 6 – комбінований фільтр; 8 – реометр; 9 – змішувач газовий; 10 – підігрівач;  
 11 – контактний апарат; 12, 14 – холодильник-конденсатор; 13, 15 – збірник  
 кислоти

Аміачно-повітряна суміш підігрівалася в підігрівачі **10** до температури 473-523 К і подавалася в контактний апарат **11**, виконаний зі спеціального жароміцного та жаростійкого нікелевого сплаву ХН75МВЮ, футерований всередині кварцовим склом для усунення реакції попереднього окиснення аміаку на стінках реактора до азоту. Робочий діаметр сіток 10,5 мм. Для покращення надійності роботи реактора, його конструкція передбачала проведення досліджень в режимі протитиску. Для цього контактна труба з платиноїдними сітками розташовувалась в корпусі, що обігрівався, і мала розрив для виходу нітрозних газів в корпус, створюючи тим самим протитиск. Забір температури каталізатора в діапазоні 1073-1273 К здійснювався платино-платинородієвою термопарою з потенціометром, точність вимірювань  $\pm 2,5$  К. Утворені нітрозні гази охолоджувалися в холодильнику-конденсаторі занурювального типу **12**, проходили збірник кислоти **13**, другий холодильник-конденсатор **14**, збірник кислоти - нейтралізатор **15** і виводилися в атмосферу. Вся установка була виготовлена з нержавіючої сталі і розрахована на максимальний тиск 5,0 МПа та температуру 1373 К.

Методика проведення експерименту дозволяла досліджувати процес в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів та вивчати вплив на вихід оксиду нітрогену (I) тільки одного параметра - тиску, температури, концентрації аміаку, часу каталізу або лінійної швидкості АПС. Пуск установки, розпал каталізатора, дозування аміачно-повітряної суміші і зупинка реактора здійснювалися під тиском для одержання надійних стабільних результатів по виходу оксиду нітрогену (I) [230–234].

Визначення оксиду динітрогену в суміші з  $N_2$  проводилося на хроматографі ЦВЕТ-100 з детектором по теплопровідності. Вимірювання мікрокількостей оксиду нітрогену (I) було проведено на аналітичному газовому хроматографі ЦВЕТ-500М з детектором електронного захоплення. Як газ-носії використовували азот.

Оскільки по розділовій здатності компонентів досліджуваної газової суміші найбільш застосовні середньо- та слабополярні полімерні сорбенти, використовували полісорби та хромосорби. На полісорбі-1 при довжині колонки 5 м (температура термостата колонок  $25^{\circ}C$ , температура випарника  $100^{\circ}C$ , струм моста 200 мА, газ-носії - водень) можна досягти ступеня газохроматографічного поділу 1,7 при кількості теоретичних тарілок 1248. На хромосорбі 101: температура термостата колонки –  $35^{\circ}C$ ; температура випарника –  $120^{\circ}C$ ; температура детектора –  $250^{\circ}C$ ; витрата газу носія –  $(35-45) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{хв.}$ ; швидкість руху діаграмної стрічки - 0,25 м/год.; об'єм введеної проби –  $0,12 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ ; хроматографічна колонка: довжина – 3 м, внутрішній діаметр –  $(2-3) \cdot 10^{-3} \text{ м}$ .

Газові потоки азотнокислотного виробництва поряд з  $N_2O$  містять: оксид та діоксид нітрогену, воду, кисень, а деякі - аміак. За винятком оксиду нітрогену (I), при хроматографічному аналізі всі оксиди нітрогену енергійно взаємодіють з багатьма нерухомими фазами, твердими носіями та адсорбентами, а також іншими компонентами, що входять до складу аналізованого газу. Застосовувалася наступна схема підготовки та відбору проб з поглинанням вищеназаних компонентів (рис. 4.5).



Рис. 4.5. Схема підготовки та відбору проб

Контроль залишкового вмісту оксиду та діоксиду нітрогену здійснювали за атестованою методикою з використанням реактиву Грісса-Ілосвая. Встановлено відсутність оксидів нітрогену (II) та (IV) з точністю до  $10^{-4}$  % (об.) [230–234].

#### **4.3.2. Вплив технологічних параметрів на вихід оксиду динітрогену**

Важливими чинниками, що впливають на продукування оксиду нітрогену (I) в процесі окиснення аміаку, є підбір каталізатора та технологічних параметрів.

Розроблено методику проведення експерименту і методи аналізу оксиду нітрогену (I) в суміші з  $N_2$  та  $NO_2$ . Методика дозволяла досліджувати процес в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів і вивчати вплив на вихід оксиду нітрогену (I) тільки одного параметра - тиску, температури, часу каталізу або лінійної швидкості АПС. Розроблені методи аналізів оксидів нітрогену і ступеня окиснення аміаку в оксиди нітрогену [230–234].

У проведених дослідженнях визначалася концентрація оксиду нітрогену (I) і ступінь окиснення аміаку в оксид нітрогену (I) в залежності від:

- тиску, МПа: 0,1; 0,45; 0,716;
- температури, К: 1073, 1123, 1173, 1223;
- часу контакту,  $\tau \cdot 10^{-4}$ , с: 0,2 - 2,5;
- лінійної швидкості (р.у.), м/с: 1 - 8.

Дослідження проводилися на платиноїдному каталізаторі складу: Pt - 92%; Pd - 4,5%; Rh - 3,5%. Об'ємна частка аміаку становила 9,5-10,5% [222–223, 230–233].

Зміна виходу нітроген(I) оксиду в залежності від часу контакту наведено на рис. 4.6 [223].

З характеру кривих видно, що збільшення часу контакту призводить до зменшення виходу нітроген(I) оксиду. Це пов'язано зі збільшенням виходу основного продукту окиснення аміаку - нітроген(II) оксиду. При малих часах контакту, через високе навантаження по аміаку на каталізатор, створюються умови для адсорбції аміаку та його перетворення в нітроген(I) оксид. Підвищення часу контакту або збільшення числа контактних сіток зменшує напруженість каталізатора і створюються умови для спрямування процесу в бік цільової реакції утворення нітроген (II) оксиду.

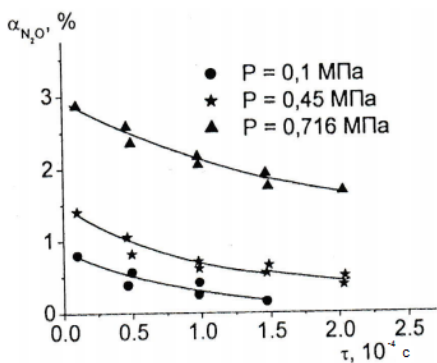


Рис. 4.6. Залежність ступеня окиснення  $\text{NH}_3$  в  $\text{N}_2\text{O}$  від часу контактування ( $T=1123 \text{ K}$ )

Вплив лінійної швидкості газу на вихід нітрогену(I) оксиду наведено на рис. 4.7 [223].

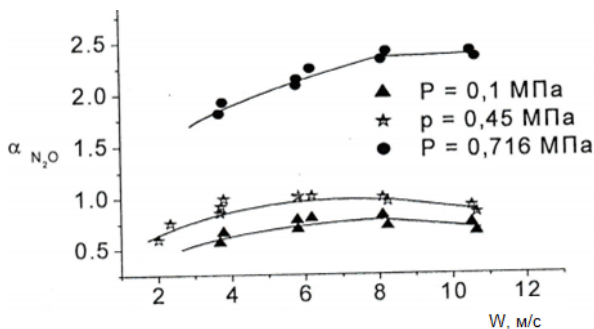


Рис. 4.7. Залежність ступеня окиснення  $\text{NH}_3$  в  $\text{N}_2\text{O}$  від лінійної швидкості газу ( $T=1123 \text{ K}$ )

Отримані дані підтверджують, що реакція окиснення аміаку – швидкий процес, який протікає в області зовнішньої дифузії, і тому лінійна швидкість газового потоку при постійному часі контакту впливає на вихід нітроген(I) оксиду. Збільшення лінійної швидкості покращує масообмін між поверхнею каталізатора і компонентами аміачно-повітряної суміші, та при певних величинах коефіцієнтів обміну вихід нітроген(I) оксиду при інших рівних параметрах досягає максимального значення й далі не змінюється [230, 263].



Підвищення температури від 1123 до 1223 К призводить до зменшення виходу оксиду нітрогену (I) (рис. 4.8).

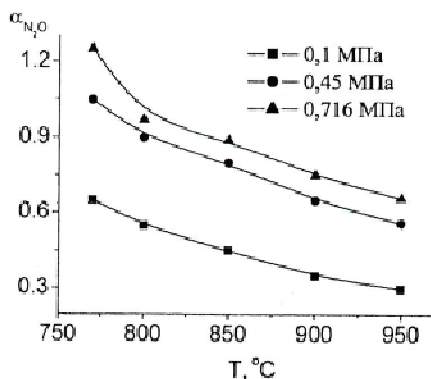


Рис. 4.8. Залежність ступеня окиснення  $NH_3$  в  $N_2O$  від температури

При високих температурах платиноїдні сітки в надлишку покриті киснем, і на них відбувається селективне окиснення аміаку в оксид нітрогену (II) за рахунок придушення побічних конкуруючих реакцій.

На рис. 4.9 наведені результати досліджень щодо впливу тиску на утворення оксиду динітрогену в процесі окиснення аміаку. Дослідження показують, що збільшення тиску через високі навантаження по аміаку сприяє його накопиченню на поверхні каталізатора і прискоренню окиснення в оксид нітрогену (I). При цьому вихід оксиду нітрогену (II) з підвищенням тиску зменшується.

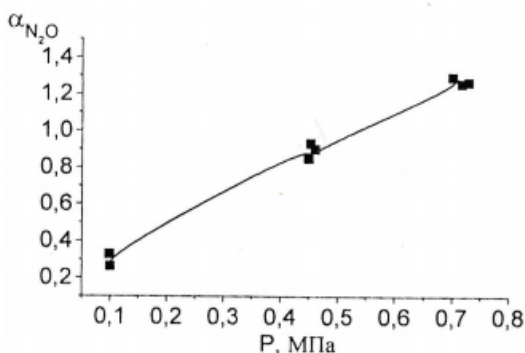


Рис. 4.9. Залежність ступеня окиснення  $NH_3$  в  $N_2O$  від тиску

Для підтримки високого виходу оксиду нітрогену (II) при веденні процесу під тиском і забезпечення мінімальних втрат аміаку у вигляді оксиду динітрогену необхідно підтримувати оптимальні лінійні швидкості газового потоку (2-4 м/с), підвищені температури каталізу (880-920°C) і час контакту ( $1,3 \cdot 10^{-4} \div 1,7 \cdot 10^{-4}$ ) с [222–223, 230–233].

Результати досліджень різних катализаторів на основі металів платинової групи наведені в табл. 4.1. Як видно з таблиці, ступінь конверсії аміаку на трьох платиноїдних сітках (сплав №5 – Pt/Rh/Pd) високий по оксиду нітрогену NO – 97,5%, по оксиду динітрогену N<sub>2</sub>O – 0,18%, решта – молекулярний азот. На трьох платинових сітках (сплав №1) ступінь конверсії по оксиду нітрогену NO – 97,0%, а по оксиду динітрогену N<sub>2</sub>O – 0,25%, решта – молекулярний азот, що вказує на позитивну роль паладію в сплаві №5 (Pt/Rh/Pd), який сприяє зменшенню продукування оксиду динітрогену [222–223, 230–233].

Таблиця 4.1

**Вихід N<sub>2</sub>O на різних катализаторах**  
**(P=0,1 МПа, w=0,5 м/с, T=1073 К, C<sub>NH<sub>3</sub></sub>=10,5 % (об.), τ=1·10<sup>-4</sup>с)**

Ступінь конверсії	Три Pt сітки (сплав №5)	Три Pt сітки (сплав №1)	Pt сітка + оксидний катализатор
α <sub>N<sub>2</sub>O</sub> , %	0,18	0,25	0,15
α <sub>NO</sub> , %	97,5	97,0	97,8

Як видно з табл. 4.1, застосування двошарової каталітичної системи в процесі окиснення аміаку ще більше зменшує утворення оксиду динітрогену. Отже, розробка селективних оксидних катализаторів для другого ступеня є перспективним напрямком в зменшенні викидів N<sub>2</sub>O в газах виробництва нітратної кислоти.

Для забезпечення мінімальних втрат аміаку у вигляді оксиду динітрогену процес необхідно вести при невисоких тисках, невеликих лінійних швидкостях газового потоку, підвищеній температурі каталізу. Отримані дані дозволяють оптимізувати процес контактного окиснення аміаку і забезпечити високу вибірковість процесу по NO [222–223, 230–233].

## 4.4. Механізм утворення $N_2O$ при каталітичному окисненні аміаку

### 4.4.1. Вплив складу каталізатора на вихід $N_2O$

Метали платинової групи працюють в високоокиснювальному середовищі з надлишком  $O_2$  понад стехіометрії у початковій суміші. Основні втрати каталізатора мають місце в формі оксидів  $PtO_2$ ,  $RhO$ ,  $Rh_2O_3$ . При температурі конверсії на каталізаторах  $PtO_2$  та  $RhO$  – летючі,  $Rh_2O_3$  – ні. Оскільки парціальний тиск Pt вищий, втрати її вищі, ніж втрати Rh, і це призводить до зниження каталітичної активності. Зниження активності каталізаторної сітки і скорочення терміну служби каталізатора відбувається через підвищення вмісту Rh на поверхні сплаву. Це викликає зниження селективності по  $NO$  і зростання по  $N_2O$ .

Були проведені дослідження залежності вмісту  $N_2O$  в нітрозному газі від температури на Pt–Rh–Pd та Pt–Rh каталізаторах (рис. 4.10) [222–223, 230–233].

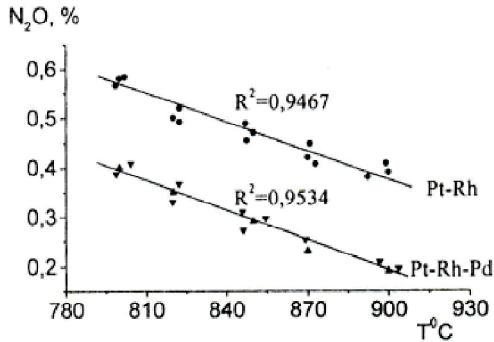


Рис. 4.10. Залежність вмісту  $N_2O$  (% об.) в нітрозному газі від температури

На рис. 4.11 наведені дані дослідження залежності виходу  $NO$  та  $N_2O$  на сплаві №1 і №5 від часу контактування. Результати показують, що практично весь приріст  $NO$  йде за рахунок зменшення утворення оксиду динітрогену, оскільки встановлено, що селективність каталізатора по продуктуванню  $N_2O$  зі збільшенням температури зменшується сильніше, ніж по азоту (рис. 4.8).

Для зниження втрат Pt використовуються різні системи, в тому числі і сітки-уловлювачі зі сплавів на основі Pd, які на даний момент є найбільш ефективним засобом. Вони розташовуються слідом за каталізаторними сі-

тками, а оксид платини, що випарується, переноситься газовим потоком на поверхню сітки з Pd сплаву, де відбувається відновлення Pt та її подальша дифузія в матеріал Pd сіток, які набувають каталітичних властивостей і сприяють додатковому зниженню вмісту  $N_2O$  [222–223, 230–233].

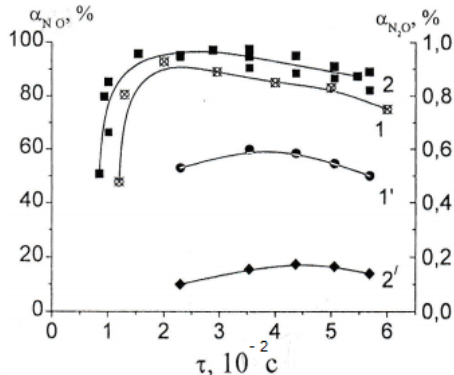
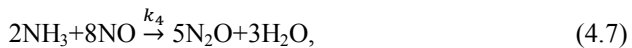
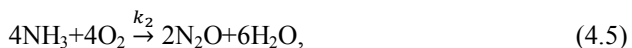


Рис. 4.11. Залежність ступеня конверсії аміаку до NO (1, 1') та  $N_2O$  (2, 2') від часу контактування на Pt–Rh–Pd (1', 2') та Pt–Rh (1, 2)

На підставі проведених досліджень нами був обраний наступний стехіометричний базис кінетично незалежних маршрутів для високотемпературного окиснення аміаку з урахуванням утворення оксиду динітрогену на каталізаторах з металів платинової групи [230, 240, 241]:



Аналіз стехіометричних маршрутів реакцій дозволив запропонувати схему утворення оксиду динітрогену (рис. 4.12) [230, 240, 241].

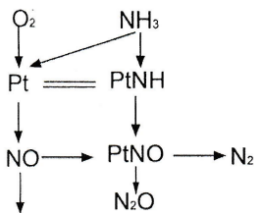


Рис. 4.12. Схема реакції окиснення аміаку на платиноїдному каталізаторі

Результати досліджень корелюють з літературними даними [268], де вказується, що серед трьох благородних металів Pd – єдиний метал, який придатний для розкладання  $N_2O$  до  $N_2$  і адсорбованого кисню, який запобігає подальшій адсорбції  $N_2O$ . В присутності  $NH_3$  атоми адсорбованого кисню не перешкоджають подальшій дисоціації  $N_2O$ . Тому для зменшення виходу  $N_2O$  необхідно сітки, що містять Pd, використовувати в верхніх шарах каталізаторного пакета, де вміст  $NH_3$  в реакційному газі ще високий.

Кількість  $N_2O$  залежить частково від експлуатаційних умов, а також від стану сіток. В даний час застосовуються в основному ткання та в'язані сітки з трьох базових сплавів. Кожен додатковий моль  $NH_3$ , перетворений в NO, зменшує можливість утворення  $N_2O$ .

Заходи, які збільшують селективність каталізаторних сіток, сприяють зменшенню можливості утворення  $N_2O$ . Пакети плетених сіток, геометрія та щільність пакета, які пристосовані до локальних умов реакції, збільшують термін служби.

Отримані дані корелюють з літературними даними [267]. Нойман (Dr. J. Neumann) вважає, що причина більшого утворення  $N_2O$  на родії може бути пояснена більш сильним зв'язком NO з родієм, ніж з платиною. Зменшення швидкості десорбції з каталітичної поверхні після утворення збільшує ймовірність взаємодії NO з  $NH_3$  до  $N_2O$ .

Були проведені дослідження з визначення вмісту компонентів сплаву сіток і шламу, відібраного з різних місць його осідання в промислових умовах (агрегату УКЛ), які показали, що в шламі переважає Pt, щодо Rh її в 4-5 разів більше, ніж у вихідному сплаві сіток (табл. 4.2) [230–232, 240].

Дослідження проводилися на лазерному мас-спектрометрі з високою роздільною здатністю з подвійним фокусуванням за Маттаухом-Герцогом ЭМАЛ-2, мікрофотометр реєструючий ИФО-451. Випадкова похибка результату аналізу характеризується величиною відносного стандартного відхилення 0,1-0,3.

Отримані дані свідчать про накопичення родію на поверхні каталізатору і, відповідно, збільшення селективності по оксиду динітрогену [230–232, 240].

**Порівняльна характеристика складу нового каталізатора  
Pt-Rh-Pd-Ru (81 - 3,5 - 15 - 0,5) і шлама**

Співвідношення компонентів у вихідному сплаві			
Pt/Pd		Pt/Rh	Pt/(Pd+Rh+Ru)
5,4		23,14	4,29
Співвідношення компонентів в шламi			
1	11,9	134,2	11,4
2	12,3	164,2	13,2
3	8,48	68,13	8,03
4	7,89	66,9	8,7
серед.	10,1	108,4	10,3

Таким чином, склади каталізаторів на основі МПГ вимагають подальшого удосконалення з метою зменшення вмісту родію в сплавi.

**4.4.2. Оптимізація технологічних параметрів та вихід  $N_2O$ .  
Вплив швидкості газового потоку на утворення  $N_2O$   
в процесі контактного окиснення аміаку**

Швидкість газового потоку обумовлює дифузійні процеси каталітичного окиснення аміаку. Важливим фактором рівномірності температурного поля є співвідношення вільного перетину (комірки каталізатора) і градієнта температур. Під градієнтом температур мається на увазі вектор максимальної зміни температури потоку від розпеченої нитки каталізатора в комірку. Чим більше градієнт, тим імовірніше утворення холодних потоків всередині комірки, оскільки високотемпературні зони, створювані сусідніми нитками каталізатора, не перекриваються. Нагріта нитка віддає тепло потоку газу тим інтенсивніше, чим вище швидкість газу. Температурний градієнт від каталізатора до газової фази збільшується при зменшенні діаметра високотемпературного шару в напрямку оточення нитки каталізатора (рис. 4.13). Це сприяє формуванню «холодного» потоку більшого діаметру, що призводить до утворення і виведення з зони реакції великих кількостей  $N_2O$ , відповідно до моделі мікропроцесу, наведеного в роботі [268]. Але в реальній системі потік проходить не одну, а 6-12 сіток каталізатора і, отже, змінює напрямок, тому що сітки накладаються при формуванні пакета, комірки зміщуються одна щодо одної хаотично, утворюючи неорганізовану структуру і змінюючи температурний градієнт навколо ниток каталізатора.

Згідно з даними (рис. 4.7), збільшення лінійної швидкості покращує масообмін між поверхнею каталізатора і компонентами АПС, і при певних

величинах коефіцієнтів обміну вихід  $N_2O$ , за інших рівних параметрах, зростає до визначеної межі, а потім змінюється мало.

На рис. 4.13 приведена схема температурного поля навколо нитки каталізатора для двох швидкостей газového потоку [268].

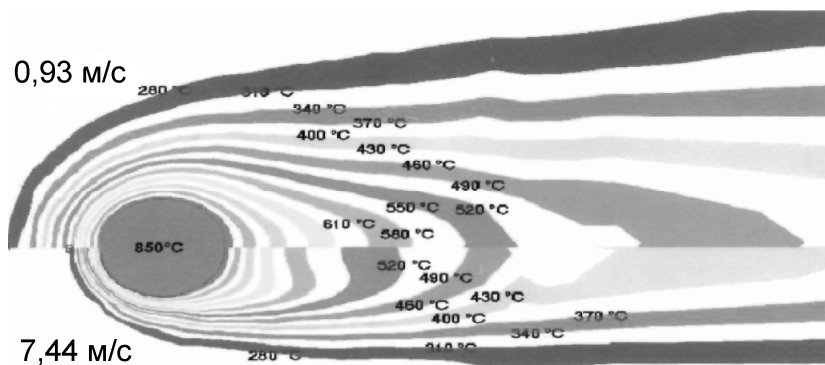


Рис. 4.13. Температурне поле навколо нитки каталізатора для двох швидкостей газу (0,93 м/с та 7,44 м/с) (мікропроцес)

При переході від лабораторного реактора окиснення аміаку до промислового апарату при збереженні незмінними всіх технологічних параметрів, а також складу і пристрою каталізаторного пакета ступінь конверсії знижується.

Причини зниження:

- збільшення відхилення усереднених в часі швидкостей потоку АПС в різних локальних ділянках перетину реактора перед каталізатором  $\Delta W$  від значення швидкості  $W_{сер}$  по перетину реактора;

- наявність турбулентних пульсацій швидкості навколо її усередненої в часі величини, що має місце в кожній локальній ділянці перетину реактора. В середньому відхилення від  $W_{сер}$  становить до  $\pm 30\%$  [267].

Це означає, що окремі локальні потоки аміачно-повітряної суміші, що конвертується, рухаються крізь реактор з різними швидкостями і, отже, з різним часом контактування, які відрізняються також не менше ніж на  $\pm 30\%$  від середнього, в результаті чого ступінь конверсії до  $NO$  знижується. При цьому збільшується швидкість побічних реакцій – до  $N_2$  та  $N_2O$ . Одночасно турбулентні пульсації приводять до збільшення втрат платини [230–232, 240].

Для вирівнювання газového потоку по перетину реактора необхідно здійснити наступні заходи:

- реконструкція змішувача аміаку з повітрям. Дозволить вирівняти в потоці АПС поля концентрації аміаку, як в вихідній ділянці змішувача, так

і перед пакетом каталізаторних сіток: підвищиться ступінь конверсії до NO і зменшиться передкаталіз до N<sub>2</sub> та N<sub>2</sub>O;

- установка в реакторі розподільника та детурбулізатора АПС. Дозволить вирівняти в потоці АПС перед пакетом сіток середню швидкість та інтенсивність її турбулентних пульсацій: підвищиться ступінь конверсії до NO і зменшиться ступінь конверсії до N<sub>2</sub>O, крім того, знизяться безповоротні втрати платиноїдів.

- розробка пакету платиноїдних сіток, що включає в певному порядку сітки зі сплавів зі знизеним і підвищеним вмістом платини: дозволить знизити ймовірність утворення оксиду динітрогену в результаті побічних реакцій, зменшить безповоротні втрати платиноїдів з верхніх сіток (по ходу газової суміші), дозволить знизити початкову масу каталізатора на основі металів платинової групи [230–232, 240].

#### 4.4.3. Домішки аміачно-повітряної суміші та утворення N<sub>2</sub>O

Проведений аналіз пилу з контактного апарату агрегату УКЛІ (табл. 4.3) показав, що основними компонентами механічних домішок є сполуки заліза, нікелю, міді, кремнію, кальцію, магнію, менше оксидів хрому, марганцю, свинцю. Був проведений також аналіз домішок в розчині хлоридної кислоти після регенерації сіток (фактичний вміст компонентів, що відклалися на сітках), результати якого наведені в табл. 4.3. Присутність цих сполук пов'язана з наявністю каталізаторного пилу в рідкому аміаку та з запиленістю повітря, а також з проходженням газів по комунаціям з нержавіючої сталі.

Таблиця 4.3

Хімічний склад пилу з контактного вузла

Вміст	Сітки КА*	Змішувач аміаку і повітря	Поролітовий фільтр
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,6-20,5	27,1	28,04-32,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сліди-0,12	5,06	Сліди-0,13
MnO	Сліди-0,14	0,15	0-0,1
NiO	0-0,52	1,19	Сліди-0,23
SO <sub>4</sub>	0-2,26	31,76	5,4-5,54
SiO <sub>2</sub>	61,2	4,14	16,8-20,48
CaO	3,92	–	–
MgO	12,44	–	–
C	0,22	3,13	10,1

\*Аналіз домішок в розчині хлоридної кислоти після регенерації сіток



Склад пилу, наведений в табл. 4.12, порівняли з каталітичними складами для окиснення аміаку в оксид динітрогену. Проведені дослідження при низьких температурах (280-360°C) по конверсії аміаку показали, що селективність по N<sub>2</sub>O зменшується в ряду: CaO<sub>2</sub> (50%) > MnO<sub>2</sub> (43%), NiO (43%) > Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (38%) > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17%) > SnO<sub>2</sub> (16%) > CdO (13%) > CuO (11%) > TiO<sub>2</sub> (8%).

Оскільки в аміачно-повітряній суміші в помітній кількості містяться домішки CuO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то можна зробити висновок про те, що можливий передкаталіз на цих оксидах з утворенням оксиду динітрогену в області досліджених температур до платиноїдних сіток. Решта оксидів, відкладаючись на поверхні платиноїдних сіток, також каталізують окиснення аміаку до оксиду динітрогену [225, 226, 230].

При попаданні окалини, каталізаторного та силікатного пилу платиновий каталізатор покривається наростами і кавернами, що сприяє спливанню побічних реакцій з утворенням N<sub>2</sub>O на ділянках, покритих сполуками марганцю, нікелю, хрому, заліза, які каталізують реакції окиснення аміаку до N<sub>2</sub>O, особливо за умови локального зниження температури на окремих ділянках.

Найбільшого поширення у виробництві нітратної кислоти в якості конструкційних матеріалів отримали сталі, хімічний склад яких наведено в табл. 4.4.

Таблиця 4.4

#### Хімічний склад сталей

Компонент	Сталь			Хромонікелевий сплав
	хромиста	хромонікелева	хромонікельтитанова	
	X17	X18N9	X18N9T	X23N18
Хімічний склад, %				
C	<0,12	<0,12	<0,12	<0,2
Si	<0,8	<0,8	<0,8	<1,0
Mn	<0,7	1-2	1-2	<2,0
Cr	16-18	17-19	17-19	22-25
Ni	–	8-10	8-9,5	17-20
Ti	–	–	5-0,7	–
S	0,03	0,02	0,02	0,02
P	0,035	0,035	0,035	<0,035

Виходячи з цього, необхідно збільшити ступінь очищення аміачно-повітряної суміші, що надходить на каталізатор, від даних домішок. В даний час норма домішок  $0,007 \text{ мг/м}^3$ , але її необхідно знизити на порядок.

#### 4.4.4. Фільтруючі матеріали та їх вплив на вихід $\text{N}_2\text{O}$

Тканини зі скловолокна застосовують у виробництві нітратної кислоти для очищення повітря та гарячих газів, термін їх служби значно вищий, ніж фільтрів зі звичайних текстильних матеріалів. Склад та властивості скловолокна визначаються складом та властивостями скла, з якого його виготовляють. Залежно від складу розрізняють кілька марок такого скла (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Типовий склад основних волоконутворюючих стекел (% мас.)

Компоненти скла	Марка скла				
	А (високо лужне)	С (хімічно стійке)	Е (електроізоляційне)	С (високо міцне)	Кварцове
$\text{SiO}_2$	70,5	64,0	53,0	64,2	99,95
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,1	5,5	15,0	24,8	–
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,2	1,0	0,1	0,21	–
$\text{CaO}$	8,7	12,0	17,0	0,01	–
$\text{MgO}$	3,1	2,0	4,0	10,27	–
$\text{Na}_2\text{O}$	12,0	9,5	0,3	0,27	–
$\text{Ba}_2\text{O}_3$	–	2,0	10,0	0,01	–
$\text{BaO}$	–	2,0	–	0,2	–
Інші	2,4	2,0	0,6	0,03	0,05

\* А-скло називають також вапняно-натрієвим, С-скло – натрій-боро-силікатне, Е-скло – алюмо-боро-силікатне, С-скло – магnezіально-алюмо-силікатне.

В агрегатах УКЛ для очищення газової суміші АПС застосовують скловолокно УТВ-20 (лужне). Компоненти скловолокна ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) також можуть виступати в ролі каталізатора окиснення аміаку до  $\text{N}_2\text{O}$ , і в результаті блокування платиноїдних сіток із-за часткового руйнування скловолокна підвищувати селективність до оксиду динітрогену [228].

Виходячи з цього, необхідно здійснити пошук нових фільтруючих матеріалів (наприклад, фторопласт-4).

#### **4.5. Аналіз впливу технологічних параметрів на утворення оксиду динітрогену в промислових умовах**

Програма проведення обстеження агрегату нітратної кислоти УКЛ-7 складалася з наступних пунктів:

*визначення ступеня окиснення аміаку в залежності від технологічних параметрів:*

- продуктивність агрегату, т / год.: 13 – 14 – 15 – 16;
- навантаження по аміаку, м<sup>3</sup>/год.: 5000 – 5500 – 6000 – 6500;
- концентрація аміаку в суміші, % об: 9,5 – 10,0 – 10,5 – 11,0;
- температура АПС, °С: 160 – 180 – 200 – 220;
- температура контактування, °С: 880 – 890 – 900 – 910 – 920.

При цьому здійснювалися аналізи по виходу оксиду нітрогену (II) і нітрогену(I) оксиду. Нітрогену(II) ксид аналізували титриметрично за відомою методикою, нітрогену(I) оксид аналізували хроматографічно;

*аналіз платиноїдного каталізатора: тканина в'язане*

- склад каталізатора;
- діаметр дроту, 10<sup>-3</sup>,м;
- вільний перетин, д.е.;
- число плетінь на 1 см<sup>2</sup>;
- маса сітки, кг/м<sup>2</sup> ;
- геометрична поверхня дроту:  
м<sup>2</sup> /м<sup>2</sup> сітки;  
м<sup>2</sup> /кг сітки;

*аналіз хімічного складу пилу та ступеня очистки у фільтруючих пристроях:*

- повітря;
- аміаку;
- аміачно-повітряної суміші;

*утворення оксиду нітрогену (I) в процесі окиснення аміаку:*

- вплив домішок АПС на ступінь окиснення аміаку в оксид динітрогену;
- аналіз концентрації оксиду динітрогену в технологічному ланцюгу УКЛ;

*аналіз процесу кислотоутворення в агрегаті:*

- визначення ступеня окиснення NO перед окиснювачем;

- концентрація нітратної кислоти після холодильника-конденсатора в залежності від навантаження в реакторі окиснення аміаку;
- концентрація продукційної кислоти;
- вміст надлишкового кисню у вихлопних газах;

*балансові випробування агрегату УКЛ:*

- навантаження по аміаку, кг/год.;
- концентрація нітратної кислоти, % мас.;
- кількість виробленої кислоти;

*дослідження аеродинаміки реактора окиснення аміаку:*

- аналіз стійкості роботи реактора окиснення аміаку;
- тепловий режим на каталітичних сітках;
- еюра температур нітрозних газів перед пароперегрівачем.

#### **4.5.1. Аналіз роботи технологічної схеми**

Згідно з програмою обстеження агрегатів УКЛ була вивчена динаміка ступеня окиснення аміаку в залежності від цілої низки технологічних параметрів, яка приведена в табл. 4.6 [225, 226, 230–232].

Як видно з даних, наведених у табл. 4.6, ступінь конверсії знаходиться в межах 93,5-94,5%, що узгоджується з даними, отриманими на лабораторних і пілотних установках. Були розраховані лінійна швидкість і час реакцій утворення оксидів нітрогену, які показали, що для зменшення утворення оксиду нітрогену (I) необхідно мати час, рівний  $(1,3-1,5) \cdot 10^{-4}$  с та лінійну швидкість 3,5-4,5 м/с.

Виходячи з цього, необхідно рекомендувати навантаження по аміаку в межах 4800-5400 м<sup>3</sup>/год., концентрацію аміаку в суміші 10,2-10,7% об. і температуру конверсії 895-910°C.

Був проведений аналіз каталізаторних сіток та їх склад, геометрія і морфологія наведені в табл. 4.7.

Аналіз каталізаторних сіток різних виробників, що застосовуються в промисловому реакторі окиснення аміаку, показав, що вони мають практично однакові хімічні та геометричні характеристики, і при цьому зробити висновок про утворення оксиду динітрогену досить складно.

За розробленою програмою і з урахуванням рекомендацій ЄС (методика АМ0034) був проведений розрахунок утворення оксиду динітрогену в реакторі окиснення аміаку з урахуванням даних, отриманих на дослідно-промислових установках (табл. 4.6, 4.7), приведений в табл. 4.8.

Таблиця 4.6

Ступінь перетворення аміаку в оксид нітрогену (II) на агрегатах № 1 та № 2

№	Навантаження, м <sup>3</sup> /год.		Температура,		С <sub>НІЗ</sub> в АВС, % об.		Ступінь перетворення, %	Лінійна швидкість, м/с р.у.	Час реакції, 10 <sup>-4</sup> с н.у.
	аміак	повітря	АПС	на сітках	на пульті	виміряна			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Агрегат № 1									
1	5000	46000	182	888	9,8	10,4	94,3	4,40	1,311
2	5000	46000	184	889	9,8	10,38	94,0	4,40	1,310
3	5000	46000	184	893	9,8	10,26	94,0	4,42	1,305
4	6883	63781	185	894	9,7	10,43	94,0	6,15	0,938
5	6520	58674	178	894	10,0	10,58	93,5	5,65	1,020
6	6998	62934	175	891	10,01	10,37	93,65	6,04	0,958
7	7051	63907	183	894	9,94	10,48	93,8	6,15	0,938
8	7012	63930	180	893	9,8	10,59	93,9	6,19	0,931
9	5890	53025	168	895	9,9	10,6	94,0	5,16	1,117
10	6050	55060	169	896	9,9	10,47	94,1	5,31	1,087
11	5894	53430	177	894	9,9	10,47	94,2	5,16	1,117
Агрегат № 2									
12	5400	53000	197	890	9,3	10,0	94,55	5,01	1,151
13	5400	53500	195	890	9,2	10,0	94,3	5,06	1,139
14	5300	52500	196	889	9,2	10,0	94,4	4,96	1,162
15	5300	53000	198	890	9,1	10,04	94,1	5,02	1,148
16	5300	53000	197	890	9,1	10,03	94,3	5,02	1,148
17	5400	53000	196	892	9,3	10,05	94,4	5,02	1,149

Продовження табл. 4.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18	5300	53000	196	890	9,1	10,06	94,4	5,02	1,148
19	5400	53500	194	892	9,2	10,01	94,4	5,07	1,137
20	5300	52500	195	889	9,2	10,07	94,1	4,96	1,162
21	5300	52000	196	893	9,3	10,16	94,0	4,93	1,170
22	5300	52500	195	891	9,2	10,04	94,0	4,97	1,160
23	5200	52000	196	890	9,1	10,09	94,1	4,93	1,170
24	5300	52000	196	891	9,3	10,08	94,1	4,92	1,172
25	5400	53500	198	890	9,2	9,92	94,1	5,06	1,139
26	5300	52500	195	891	9,2	10,01	94,0	4,97	1,160
27	5300	53000	199	890	9,1	10,0	94,1	5,02	1,148
28	5450	54000	196	891	9,2	9,95	94,0	5,11	1,128
29	5300	54000	197	888	8,9	9,96	93,8	5,12	1,126
30	5350	54000	198	888	9,0	10,0	93,7	5,11	1,127
31	5300	54000	197	888	8,9	9,95	93,7	5,12	1,126
32	5300	53000	198	887	9,1	10,0	93,65	5,01	1,151
33	5300	53000	197	886	9,1	9,92	93,6	5,00	1,152
34	5300	53000	198	892	9,1	9,96	93,8	5,03	1,146

Таблиця 4.7

## Характеристика сіток, використовуваних в реакторах окиснення аміаку

Показник	Фірма-виробник			
	«Unicore»		«Джонсон Матті»	ЕЗОЦМ
	MDS	MKS		
Каталізаторні сітки				
Склад	95% Pt, 5% Rh	95% Pt, 5% Rh	95% Pt, 5% Rh	92,5%Pt, 4,0% Pd, 3,5% Rh
Вид плетіння	в'язані	в'язані	в'язані	в'язані
Діаметр сітки, мм	1700	1700	1700	1700
Діаметр дроту, мм	0,076	-	0,082	0,092
Питома маса, г/м <sup>2</sup>	1829,3	612	722,5	872,8
Діаметр дроту, мм	-	-	0,076	0,076
Питома маса, г/м <sup>2</sup>	-	1839,4	976,8	582,7
Діаметр дроту, мм	-	-	0,076	-
Питома маса, г/м <sup>2</sup>	-	1717,1	620,2	-
Сітки, що вловлюють				
Фірма-виробник	«Unicore»		«Джонсон Матті»	ЕЗОЦМ
Склад	95% Pd, 5% Ni		95% Pd, 5% Ni	95% Pd, 5% W
Вид плетіння	полотняне переплетення		ткання	ткання
Діаметр сітки, мм	1650		1700	1700
Діаметр дроту, мм	-		0,14	0,02
Маса сітки, кг	1,635		1,892	1,3
Питома маса, г/см <sup>2</sup>	0,08		0,08	0,06
Діаметр дроту, мм	-		0,1	0,09
Маса сітки, кг	0,928		1,381	1,31
Питома маса, г/см <sup>2</sup>	0,04		0,06	0,06
Діаметр дроту, мм	-		0,08	-
Маса сітки, кг	0,5		0,991	-
Питома маса, г/см <sup>2</sup>	0,02		0,04	-

## Утворення оксиду динітрогену в агрегатах УКЛ

Навантаження, м <sup>3</sup> /год.		Температура на сітках, °С	C <sub>ННЗ</sub> в АПС, % об	Ступінь перетворення в NO, %	Концентрація N <sub>2</sub> O в нітрозному газі, % об	Ступінь перетворення в N <sub>2</sub> O, %
аміак	повітря					
5000	46000	888	9,8	94,3	0,066	1,38
6883	63781	894	9,7	94,0	0,089	1,88
7051	63907	894	9,94	93,8	0,093	1,92
5894	53430	894	9,9	94,2	0,086	1,79
5400	53500	890	9,2	94,3	0,077	1,72
5300	53000	890	9,1	94,1	0,077	1,75
5300	52000	893	9,3	94,0	0,076	1,67
5300	54000	888	8,9	93,8	0,077	1,76
5350	54000	888	9,0	93,7	0,077	1,75
6998	62934	891	10,01	93,65	0,0903	1,85

З даних табл. 4.8 видно, що зі збільшенням навантаження по аміаку, а відповідно, й повітря, ступінь перетворення аміаку в оксид динітрогену збільшується і досягає 1,8-1,9% (в перерахунку 850-930 ppm). Отже, навантаження по аміаку не має бути вище 5500 м<sup>3</sup>/год., а його концентрація в АПС нижче 10,1% об. для підтримки температури каталізаторних сіток в межах 900-910°С.

Розрахункові та експериментальні дані по утворенню оксиду динітрогену порівняли з даними промислових випробувань, отриманими раніше (табл. 4.9) [228, 230–232].

Порівняльний аналіз даних, наведених в табл. 4.8 та 4.9 показує, що результати, отримані в лабораторних і промислових умовах, корелюють і для усунення причин утворення оксиду динітрогену в процесі окиснення аміаку необхідно:

- підтримувати оптимальні технологічні режими;
- застосовувати каталізатори з підвищеним вмістом паладію та зі зниженим - родію.

Одночасно були проведені балансові випробування агрегату УКЛ з метою кількісного визначення нітратної кислоти, що утворюється в агрегаті та кількості нітратної кислоти за розробленою методикою. Результати досліджень та розрахунків наведені в табл. 4.10.



Аналіз утворення оксиду динітрогену в технологічному ланцюгу УЖЛ

№	Навантаження, м <sup>3</sup> /год.		Темпера- тура під- гріву АПС, °С	Темпе- ратура на ст- ках, °С	Ступінь конверсії аміаку, %	Концентрація N <sub>2</sub> O, % об		Пакег каталізаторних сіток
	аміак	повітря				після контакт- ного апарату	у вихлопі	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Агрегат №1								
1	4600	46000	290	881	93,8	0,074	0,027	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
2	5000	46000	283	880	93,8	0,07	0,039	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
3	5000	45500	292	882	93,9	0,07	0,023	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
4	4900	44000	292	881	94,1	0,062	0,023	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
5	5000	45000	290	884	93,8	0,054	0,035	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
6	4900	45000	284	884	93,8	0,062	0,03	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
7	4700	43000	289	880	94,0	0,062	0,031	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
8	4600	42000	284	881	94,1	0,054	0,019	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
9	4500	42000	286	880	94,4	0,062	0,027	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
10	4700	45500	290	880	94,0	0,043	0,031	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
11	4700	43000	294	883	93,8	0,054	0,031	12 Pt ЕЗОЦМ + 12 Pd ЕЗОЦМ
12	6000	55000	235	903	93,5	0,066	0,039	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
13	5800	53000	244	899	93,5	0,1	0,023	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
14	5600	56000	250	888	93,8	0,061	0,025	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
<b>середнє</b>	<b>5000</b>	<b>46500</b>	<b>279</b>	<b>885</b>	<b>93,9</b>	<b>0,064</b>	<b>0,029</b>	
15	4800	44000	290	880	93,5	0,078	0,035	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ
16	4900	45000	291	880	93,5	0,066	0,027	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ
17	4900	42000	293	880	93,1	0,069	0,069	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ

Продовження таблиці 4.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
18	4600	43000	282	880	93,6	0,062	0,023	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ
19	5600	52000	228	890	90,0	0,093	0,062	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ
20	5000	46000	230	904	89,5	0,066	0,065	12 Pt Дж. Матті + 5 Pd ЕЗОЦМ
<b>середнє</b>	<b>4967</b>	<b>45333</b>	<b>269</b>	<b>886</b>	<b>92,2</b>	<b>0,072</b>	<b>0,047</b>	
21	4600	42000	232	900	94,5	0,034	0,012	5 Pt Unicore + 5 Pd Unicore
22	5600	52000	230	900	94,0	0,087	0,037	5 Pt Unicore + 5 Pd Unicore
23	6000	57000	246	899	94,0	0,093	0,049	5 Pt Unicore + 5 Pd Unicore
24	6200	58000	244	892	94,1	0,036	0,022	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
25	6000	56000	245	890	94,0	0,068	0,035	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
26	5200	51000	244	890	94,2	0,044	0,022	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
<b>середнє</b>	<b>5600</b>	<b>52667</b>	<b>240</b>	<b>895</b>	<b>94,1</b>	<b>0,06</b>	<b>0,03</b>	
27	4900	45500	286	883	92,0	0,02	0,011	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
28	4800	44000	281	884	92,1	0,054	0,023	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
29	4700	44000	283	882	92,0	0,043	0,02	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
30	4600	43000	284	886	92,7	0,043	0,015	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
31	4600	43000	284	885	92,4	0,047	0,016	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
32	4600	43500	285	886	92,8	0,058	0,019	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
33	4500	41500	283	880	92,5	0,047	0,008	5 Pt Unicore + 6 Pd Unocore
34	4400	41000	282	885	92,4	0,07	0,023	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
35	4600	43000	284	882	92,3	0,05	0,039	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
36	4800	46000	289	883	92,1	0,075	0,035	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
37	5100	48000	286	882	93,5	0,062	0,031	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
38	4300	41000	290	880	94,0	0,047	0,016	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
<b>середнє</b>	<b>4658</b>	<b>43625</b>	<b>285</b>	<b>883</b>	<b>92,6</b>	<b>0,051</b>	<b>0,021</b>	

Продовження таблиці 4.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
39	4700	44000	284	880	93,7	0,069	0,031	14 Pt Дж. Магні + 6 Pd Unicore
40	5000	46000	291	881	94,0	0,047	0,023	14 Pt Дж. Магні + 6 Pd Unicore
41	4700	44500	294	880	94,2	0,035	0,008	14 Pt Дж. Магні + 2 Pd Дж. Магні
42	4800	44000	285	880	93,9	0,089	0,039	14 Pt Дж. Магні + 2 Pd Дж. Магні
43	4800	45000	294	881	92,4	0,07	0,031	14 Pt Дж. Магні + 2 Pd Дж. Магні
44	4800	46000	294	880	92,8	0,097	0,031	14 Pt Дж. Магні + 2 Pd Дж. Магні
<b>середнє</b>	<b>4800</b>	<b>44917</b>	<b>290</b>	<b>880</b>	<b>93,5</b>	<b>0,068</b>	<b>0,027</b>	
45	5600	54000	242	900	93,0	0,075	0,04	12 Pt E3O1M + 5 Pd E3O1M
46	5700	54000	235	900	92,8	0,099	0,037	12 Pt E3O1M + 5 Pd E3O1M
47	5800	54000	239	901	93,5	0,075	0,039	12 Pt E3O1M + 5 Pd E3O1M
48	5600	53000	230	899	93,5	0,075	0,031	12 Pt E3O1M + 5 Pd E3O1M
49	5850	56000	237	901	93,5	0,075	0,035	12 Pt E3O1M + 5 Pd E3O1M
50	5200	49000	236	900	93,5	0,053	0,02	12 Pt E3O1M + 5 Pd E3O1M
<b>середнє</b>	<b>5625</b>	<b>53333</b>	<b>237</b>	<b>900</b>	<b>93,3</b>	<b>0,075</b>	<b>0,034</b>	
51	6300	53800	249	897	94,1	0,037	0,015	12 Pt E3O1M + 5 Pd E3O1M
<b>середнє</b>	<b>6300</b>	<b>53800</b>	<b>249</b>	<b>897</b>	<b>94,1</b>	<b>0,037</b>	<b>0,015</b>	
52	6300	54500	245	894	93,8	0,068	0,037	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
53	6800	59400	244	898	93,7	0,05	0,031	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
54	6339	56270	239	898	93,8	0,065	0,022	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
55	6500	59800	241	898	93,6	0,035	0,022	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
56	6200	57000	239	904	90,0	0,035	0,02	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
<b>середнє</b>	<b>6428</b>	<b>57394</b>	<b>242</b>	<b>898</b>	<b>93,0</b>	<b>0,051</b>	<b>0,026</b>	
57	6200	52500	257	898	93,7	0,027	0,008	14 Pt Дж. Магні + 4 Pd Дж. Магні
58	5700	48000	255	897	93,5	0,027	0,008	14 Pt Дж. Магні + 4 Pd Дж. Магні

Продовження таблиці 4.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
59	5750	49000	255	899	93,7	0,042	0,008	14 Pt Дж. Маггі + 4 Pd Дж. Маггі
60	5700	49000	256	896	93,6	0,039	0,008	14 Pt Дж. Маггі + 4 Pd Дж. Маггі
61	5900	50000	255	900	93,5	0,039	0,008	14 Pt Дж. Маггі + 4 Pd Дж. Маггі
62	5900	50000	256	900	93,6	0,039	0,008	14 Pt Дж. Маггі + 4 Pd Дж. Маггі
63	6200	52000	255	900	93,5	0,047	0,008	14 Pt Дж. Маггі + 4 Pd Дж. Маггі
64	5865	50500	254	900	93,5	0,047	0,008	14 Pt Дж. Маггі + 4 Pd Дж. Маггі
65	4700	45500	254	902	93,2	0,047	0,008	14 Pt Дж. Маггі + 4 Pd Дж. Маггі
<b>середнє</b>	<b>5768</b>	<b>49611</b>	<b>255</b>	<b>899</b>	<b>93,5</b>	<b>0,039</b>	<b>0,008</b>	
66	6900	60830	236	891	92,7	0,075	0,035	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
67	6950	61200	237	892	92,8	0,075	0,042	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
68	7000	61700	238	891	92,8	0,079	0,04	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
69	7000	61950	238	892	92,7	0,079	0,053	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
70	7030	61800	240	893	92,6	0,079	0,043	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
71	6900	61000	235	892	92,8	0,092	0,051	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
72	6950	61000	241	891	92,6	0,079	0,051	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
73	6900	60600	238	892	92,8	0,077	0,046	12 Pt ЕЗОЦМ + 5 Pd ЕЗОЦМ
<b>середнє</b>	<b>6954</b>	<b>61260</b>	<b>238</b>	<b>892</b>	<b>92,7</b>	<b>0,079</b>	<b>0,045</b>	
74	6850	59260	245	891	93,5	0,031	0,033	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
75	6540	56170	246	896	93,6	0,035	0,019	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
76	6200	53000	250	892	93,7	0,056	0,025	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
77	6450	54500	247	899	94,0	0,031	0,022	5 Pt Unicore + 6 Pd Unicore
<b>середнє</b>	<b>6510</b>	<b>55733</b>	<b>247</b>	<b>895</b>	<b>93,7</b>	<b>0,038</b>	<b>0,025</b>	

Таблиця 4.10

Балансові випробування агрегата № 3

№	Навантаження, м <sup>3</sup> /год.		Співвідно- шення аміак / повітря	Темпера- тура в окисню- вачі, °С	Н <sub>2</sub> О на вході в колону, м <sup>3</sup> /год.	HNO <sub>3</sub> , кг/год., ρ=1362 кг/м <sup>3</sup> , агрегат	HNO <sub>3</sub> , кг/год., ρ=1362 кг/м <sup>3</sup> , розрахунок	Ступінь конверсії аміаку, %	кг N <sub>2</sub> O/т HNO <sub>3</sub> , стадія окиснення аміаку
	аміак	повітря							
1	5019,8	45227,9	9,96	349,7	4,4	21939	21939,0	93,5	5,33
2	5101,0	46197,7	9,91	350,2	4,4	22533	22532,4	94,5	5,27
3	5146,0	46492,2	9,93	350,4	4,4	22185	22182,4	92,2	5,33
4	5983,0	54330,6	9,90	358,6	5,6	26112	26113,0	93,6	6,25
5	5582,0	50245,1	9,97	353,8	5,0	24669	24670,6	94,6	5,46
6	5929,1	53666,0	9,93	358,0	5,0	25492	25492,4	92,3	6,73
7	5860,8	53013,7	9,94	357,7	5,0	24932	24932,0	91,5	7,55

Кількість оксиду динітрогену, що утворився, визначали з урахуванням методології АМ0034 в реакторі окиснення аміаку. Підвищений питомий вміст оксиду динітрогену пов'язаний з недостатнім ступенем перетворення аміаку в оксид нітрогену (92-93%), замість 93,5-94,2%.

Проведений аналіз теплового режиму роботи реактора окиснення аміаку наведений в табл. 4.11.

Таблиця 4.11

**Тепловий режим на каталізаторних сітках ( $C_{NH_3}=9,9-10,2\%$  об.)**

Номер термопар	Температура, °C						
	1	891,2	889,9	890,4	891,1	892,0	891,7
2	892,8	892,0	892,0	892,9	893,1	892,9	892,9
3	880,0	879,0	879,4	880,6	880,4	879,0	880,1

Аналіз даних розподілу температур газового потоку по перетину реактора, показує на просторову неоднорідність концентрації аміаку, як наслідок – флуктуація температур по перетину сіток і підвищення швидкості утворення оксиду динітрогену.

Рентгенофазним і рентгено-флуоресцентним методом було досліджено склад пилу, відібраного на фільтрах грубого і тонкого очищення повітря та на фільтрі АПС (табл. 4.12).

Таблиця 4.12

**Усереднений склад пилу в АПС**

№	Компонент	Вміст, % мас.		
		Повітря		Фільтр АПС
		Фільтр грубої очистки	Фільтр тонкої очистки	
1	SiO <sub>2</sub>	84,1	87,9	36,7
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10,8	7,4	32,8
3	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,9	3,1	-
4	MgCO <sub>3</sub>	1,0	-	-
5	TiO <sub>2</sub>	1,0	-	-
6	CuO	-	<0,5	27,6
7	AlNiZr	<0,1	<0,1	-
8	PbO	-	-	2,4
9	SrO	<0,1	-	-
10	ZnO	-	<1	-
11	NiO	-	-	<0,5

Проведені промислові випробування і розроблена методика діагностики утворення оксиду динітрогену в технології нітратної кислоти дозволили видати рекомендації щодо зменшення ступеня окиснення аміаку в  $N_2O$ .

Таким чином, лабораторні дослідження і промислові випробування реактора окиснення аміаку показали, що для підтримки високого виходу  $NO$  при веденні процесу під тиском і забезпечення мінімальних втрат  $NH_3$  у вигляді  $N_2O$  необхідно підтримувати лінійні швидкості газового потоку 2-4 м/с, підвищені температури каталізу  $890-920^{\circ}C$  та час контакту  $1,3 \cdot 10^{-4} \pm 1,7 \cdot 10^{-4}$  с [228, 230–232].

При цьому навантаження по аміаку має складати не більше  $5500 \text{ м}^3/\text{год.}$ , концентрація  $NH_3$  в аміачно-повітряній суміші 10,2-10,7% об., температура підігріву аміачно-повітряної суміші  $190-220^{\circ}C$ , кількість каталізаторних сіток - не менше 13 штук. Встановлена доцільність застосування платиноїдних сіток з підвищеним вмістом паладію і зниженим родію. Для вирівнювання концентрації  $NH_3$  і швидкості газового потоку по перетину реактора необхідно в ньому встановити розподільник і детурбулізатор аміачно-повітряної суміші, яку необхідно очистити від різних домішок на нових фільтруючих матеріалах. Показано, що застосування двоступеневої каталітичної системи, яка складається з платиноїдних сіток та оксидного каталізатора, дозволить скоротити вихід оксиду динітрогену на 20-30% [228, 230–232].

---

---

## Розділ 5.

### ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОТРИМАННЯ ТА ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ДІНІТРОГЕНУ

#### 5.1. Розробка технологічної схеми отримання оксиду динітрогену методом селективного окиснення аміаку в реакторі з турбулентним псевдозрідженим шаром каталізатора

Розробка нових каталітичних процесів органічного синтезу, таких як газофазна технологія прямого окиснення бензолу у фенол і метану в метанол оксидом динітрогену, потребує вирішення важливих завдань з вибору оптимального технологічного варіанту схеми виробництва  $N_2O$ , що відповідала б вимогам технічних умов. Створення виробництва оксиду динітрогену можливе на діючих агрегатах отримання нітратної кислоти. Розвиток теоретичних основ каталітичних процесів, комплексні дослідження процесу окиснення аміаку до  $N_2O$ , створення нових селективних каталізаторів та їх технологій приготування дозволяє використовувати запропоновану технологію на всіх підприємствах, що виробляють неконцентровану нітратну кислоту [230].

Вихідними даними для розробки технологічного процесу отримання оксиду динітрогену в рідкому або газоподібному стані стали результати досліджень по створенню ефективного оксидного каталізатора і вивченню технологічних параметрів, що впливають на його активність та селективність з метою вибору оптимальних умов проведення процесу окиснення аміаку технічним киснем або повітрям. При розробці технологічної схеми запропоновані нові технічні рішення, що передбачають використання високоселективних оксидних каталізаторів окиснення аміаку киснем в оксид динітрогену. Запропоновані каталізатори складу  $MnO_2|BiO_3|\alpha-Al_2O_3$  активні в області температур 315-370°C та забезпечують селективність за цільовим продуктом –  $N_2O$  – до 90%, а  $Mn-Ni-Bi-Li-O$  каталізатор характеризується високою селективністю по  $N_2O$ , рівною 92,5-93,5%, та низькою селективністю по  $NO$ , рівною не більше 0,2% при температурі 330-340°C. Наявність промотуючих добавок сприяє диспергуванню частинок, зниженню їх агрегації при термічній обробці каталізатора, збільшенню концентрації активних центрів і кількості активного кисню та його рухливості. Модифікування каталізаторів шляхом введення промотуючих добавок (що



утворюють з основним компонентом нові хімічні сполуки або тверді розчини), які підвищують активність і селективність за рахунок наближення енергії зв'язку кисню з поверхнею до оптимального значення [230].

Для процесів органічного синтезу необхідне використання концентрованого оксиду динітрогену, що передбачає високі початкові концентрації аміаку і кисню на вході в реактор синтезу  $N_2O$ . При окисненні аміаку утворюються оксиди нітрогену (I) та (II), вода та азот. З ростом концентрації  $NH_3$  збільшується швидкість його окиснення. При цьому швидкість утворення оксидів нітрогену збільшується повільніше, ніж швидкість утворення  $N_2$ , тобто селективність по  $N_2O$  та  $NO$  знижується. Однак, з огляду на ту обставину, що енергії активації утворення оксидів нітрогену перевищують енергію активації утворення азоту, при збільшенні температури буде спостерігатися підвищення селективності по  $N_2O$ .

Збільшення концентрації кисню також підвищує швидкість окиснення аміаку і при цьому ростуть швидкості утворення азоту і оксиду динітрогену, а швидкість утворення монооксиду нітрогену знижується, тобто селективність по  $N_2O$  збільшується. Оскільки швидкість утворення  $N_2O$  зростає повільніше, ніж швидкість утворення  $N_2$ , то відбувається зниження селективності по  $N_2O$ .

При підвищенні концентрації води загальна швидкість окиснення аміаку знижується. При цьому швидкість утворення оксиду динітрогену зменшується повільніше, ніж швидкість утворення азоту, тобто з ростом концентрації води селективність по  $N_2O$  збільшується. Таким чином, з ростом конверсії аміаку його концентрація знижується, а концентрація води підвищується, що призводить до збільшення селективності по оксиду динітрогену.

Реакції окиснення аміаку на оксидних каталізаторах високоекзотермічні. Адіабатичний розігрів реакційної суміші становить близько  $80^\circ C$  на кожен відсоток перетвореного аміаку. З огляду на цю обставину, для реалізації великотоннажного процесу окиснення аміаку в оксид динітрогену найкраще використовувати реактор з киплячим шаром каталізатора. Перспективним способом здійснення каталітичного процесу в киплячому шарі є реалізація турбулентного режиму псевдозрідження в реакторі, який характеризується відсутністю бульбашок в шарі. Газові порожнини в турбулентному киплячому шарі нестабільні і перебувають в стані хаотичних злиттів та руйнувань. Високі значення коефіцієнтів міжфазного обміну і тепловіддачі до охолоджуючих поверхонь в поєднанні зі значною теплопровідністю турбулентного киплячого шару забезпечують високу продуктивність одиниці об'єму реактора та ізоермічність при проведенні каталітичної реакції, яка супроводжується значним тепловим ефектом [230].

Для процесу селективного окиснення аміаку на оксидних каталізаторах була запропонована кінетична модель, яка враховує утворення  $N_2O$  і

$N_2$ . При задовільному описі експериментальних даних за швидкостями утворення  $N_2O$  і  $N_2$  дана модель забезпечувала досить велике відхилення між розрахунковою і дослідною селективностями по оксиду динітрогену, яка збільшується з ростом температури. Для поліпшення опису селективності процесу по  $N_2O$  було використано рівняння швидкості утворення азоту для опису сумарної швидкості утворення побічних продуктів  $N_2$  та  $NO$ .

Отримані експериментальні дані та їх зіставлення з розрахунковими дозволили виявити такі основні кінетичні закономірності процесу окиснення аміаку в оксид динітрогену [230]:

- збільшення концентрації  $H_2O$  в газовій фазі знижує загальну швидкість окиснення  $NH_3$  і збільшує селективність процесу по  $N_2O$ ;
- в діапазоні температур  $315-370^\circ C$  максимальна селективність по  $N_2O$  досягається в умовах надлишку кисню в реакційній суміші по відношенню до стехіометричної;
- селективність по  $N_2O$  слабо залежить від загального тиску в діапазоні  $0,2-0,6$  МПа;
- кращий інтервал температур, в якому досягається максимальна селективність по  $N_2O$ , знаходиться в діапазоні температур  $340-370^\circ C$ .

На підставі аналізу кінетичних закономірностей процесу окиснення аміаку в оксид динітрогену, експериментальні умови проведення синтезу  $N_2O$ , що забезпечують його максимальну селективність, були сформульовані наступним чином [230]:

- мольне співвідношення  $NH_3:O_2$  в реакційній суміші має бути менше одиниці;
- вміст залишкового кисню в  $N_2O$  має задовольняти співвідношенню  $N_2O:O_2 > 100$  моль;
- для забезпечення умови  $NH_3:O_2 < 1$  в киплячому шарі слід застосувати постадійне введення  $NH_3$  в шар;
- об'ємна концентрація води в газовій фазі має складати більше 30%;
- температурний діапазон реакції  $340-370^\circ C$ .

Отримані дані з кінетики окиснення аміаку та гідродинаміки турбулентного киплячого шару дозволили виконати математичне моделювання та оптимізацію робочих режимів промислового реактора синтезу оксиду динітрогену. Для опису турбулентного киплячого шару була застосована двухфазна одномірна математична модель, що враховує:

- наявність щільної та розрідженої фаз та обміну газом між ними;
- наявність оксимальної дисперсії газу в обох фазах шару;
- протікання реакції як в щільній, так і розрідженій фазі внаслідок запиленості розрідженої фази.

При збільшенні тиску від 0,2 до 0,6 МПа і постійній температурі киплячого шару каталізатора підвищення виходу оксиду динітрогену обумовлено тільки збільшенням конверсії аміаку. Підвищення температури киплячого шару каталізатора при постійному тиску збільшує вихід  $N_2O$  внаслідок зростання конверсії  $NH_3$  і селективності по оксиду динітрогену. За результатами розрахунку оптимальними робочими умовами, що забезпечують максимальний вихід  $N_2O$  на рівні 84-85%, можна вважати температуру 355-360°C та тиск 0,4-0,6 МПа, при цьому ступінь конверсії аміаку становить 99,7%.

Присутність кисневої зони киплячого шару каталізатора вільної від аміаку (автозони), і розподілене введення аміаку в шар забезпечує сприятливе співвідношення  $NH_3:O_2 < 1$  в нижній частині шару. Створення кисневої автозони в реакторі підвищує вихід оксиду динітрогену до 87,5% внаслідок збільшення селективності процесу. За результатами моделювання застосування розподіленого в двох точках по висоті введення аміаку в киплячий шар каталізатора призводить до збільшення виходу оксиду динітрогену до 88,5% внаслідок зростання селективності по  $N_2O$ . Зниження виходу оксиду динітрогену, обумовлене зменшенням конверсії аміаку, спостерігається тільки при максимальній висоті другої точки введення  $NH_3$  на рівні 7 м, і максимальній його частці, яка дорівнює 35% у другій точці. Помірний вплив розподіленого введення аміаку на селективність і вихід оксиду динітрогену обумовлені тим, що при обраних робочих умовах міжфазовий обмін лімітує загальну швидкість конверсії аміаку. У цих умовах концентрація води, яка є продуктом реакції окиснення аміаку, в щільній фазі киплячого шару каталізатора велика. Отже, забезпечується по всій висоті киплячого шару каталізатора співвідношення  $NH_3:O_2 < 1$  внаслідок наявності кисневої автозони незалежно від положення другої точки введення аміаку та його частки.

При постійній величині коефіцієнта оксальної дисперсії газу ( $D_z$ ) зміна коефіцієнта міжфазового обміну ( $\beta$ ) в межах 0,3-0,8  $s^{-1}$  практично не впливає на вихід оксиду динітрогену внаслідок високої конверсії аміаку при заданих робочих умовах. Значне падіння конверсії аміаку і виходу оксиду динітрогену спостерігається тільки при коефіцієнті міжфазового обміну, рівного менш 0,2  $s^{-1}$ , що відповідає значенням  $\beta$  у вільнокиплячому шарі каталізатора. Зміна коефіцієнта зворотного перемішування ( $D_z$ ) в діапазоні 0,1-2,5  $m^2/s$  при будь-яких значеннях коефіцієнта міжфазового обміну впливає на вихід оксиду динітрогену зовсім незначно. На підставі проведеного математичного моделювання сформульовані оптимальні робочі умови проведення процесу, що забезпечують максимальний вихід оксиду динітрогену на рівні 87,5-88,5%.

До оксиду динітрогену, який використовуються для процесів селективного окиснення вуглеводнів, застосовуються такі вимоги:

- висока концентрація цільового компонента 90-92%  $N_2O$ ;
- мольне співвідношення  $N_2O:O_2 > 100$ ;
- вміст  $NO_x < 25$  ppm;
- вміст  $NH_3 < 5$  ppm.

Для проведення випробувань процесу одержання оксиду динітрогену, що задовольняє сформульованим вимогам, була створена пілотна установка продуктивністю 8 тон  $N_2O$  в рік, принципова схема якої представлена на рис. 5.1.

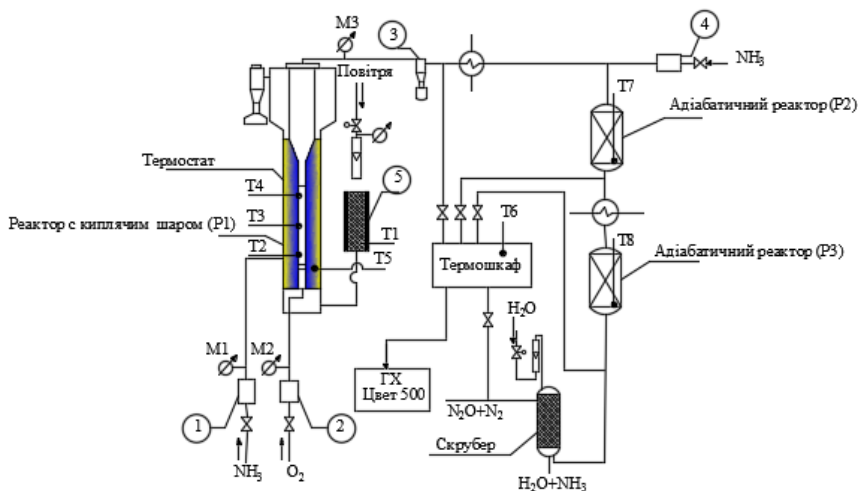


Рис. 5.1. Принципова схема пілотної установки синтезу оксиду динітрогену:

- 1, 2, 4 – контролери масової витрати реагентів та продуктів реакції;  
 3 – пастка каталізаторного пилу; M1-M3 – манометри; T1-T8 – термопари;  
 P1 – реактор окиснення аміаку в  $N_2O$  в киплячому шарі; P2 – реактор перетворення залишкових  $NH_3$  та  $O_2$  в  $N_2O$  в нерухомому адіабатичному шарі  $MnO_2|Bi_2O_3|Al_2O_3$ -каталізатора; P3 – реактор селективного каталітичного відновлення  $NO$  в нерухомому адіабатичному шарі  $V_2O_5|Al_2O_3$ -каталізатора

В ході пілотних випробувань встановлено, що при збільшенні мольного співвідношення  $NH_3:O_2$  у вхідній реакційній суміші від 0,85 до 1,0 селективність по  $N_2O$  в реакторі з киплячим шаром знижується від 85,5 до 83,5% при конверсії аміаку, яка дорівнює більше 99%, а об'ємна концентрація непрореагованого кисню на виході з реактора киплячого шару (P1) зменшується від 6,5 до 1,0%. Подальше збільшення співвідношення  $NH_3:O_2$  в реакційній суміші призводить до значного падіння селективності

по  $N_2O$ , причому інтенсивність зниження наростає з підвищенням температури. Так, наприклад, при мольному співвідношенні  $NH_3:O_2=1,05$  та температурі  $350^\circ C$  селективність по  $N_2O$  досягає 81,0%, а при температурі  $370^\circ C$  – 79%. Представляється оптимальним здійснення процесу окиснення аміаку при мольному співвідношенні  $NH_3:O_2=1,00-1,02$  у вхідній реакційній суміші, що забезпечить протікання реакції в киплячому шарі каталізатора з селективністю по  $N_2O$  не нижче 83% аж до температури  $370^\circ C$ . При цьому надлишковий по відношенню до стехіометричного мольний вміст кисню на виході буде перебувати в межах 1,2-1,5%, що дозволить в подальшому провести його одностадійну конверсію з аміаком в оксид динітрогену в адіабатичному реакторі **P2** з нерухомим шаром Mn-Bi каталізатора.

Підвищення температури від  $330$  до  $370^\circ C$  при інших постійних умовах призводить до зростання конверсії аміаку від 95 до 98%, але селективність по  $N_2O$  змінюється несуттєво і знаходиться в межах 83,5-84,5%.

Дослідження впливу стадії селективного каталітичного відновлення NO на вихід  $N_2O$  було виконано при подачі газової суміші з виходу реактора **P1** з киплячим шаром на вхід адіабатичного реактора **P3**, завантаженого алюмо-ванадієвим каталізатором АВК-10. Об'ємна концентрація монооксиду нітрогену на вході в реактор **P3** перевищувала 0,2%, температура на вході в шар каталізатора становила близько  $310^\circ C$ . В ході випробування було встановлено, що стадія селективного каталітичного відновлення NO не знижує вихід оксиду динітрогену, а об'ємна концентрація монооксиду нітрогену в продукційному газі знижується до 3-25 ppm в залежності від часу контакту.

На підставі всієї сукупності результатів досліджень була розроблена принципова технологічна схема отримання оксиду динітрогену в складі виробництва неконцентрованої нітратної кислоти, яка представлена на рис. 5.2. Попередньо очищений від механічних домішок технічний кисень або повітря під тиском 0,4-0,6 МПа подають в нижню частину реактора **1** з киплячим шаром каталізатора. У середню частину реактора **1** вводять попередньо очищений від механічних домішок газоподібний аміак під тиском 0,4-0,6 МПа. Аміачно-киснева (або аміачно-повітряна) суміш спалюється на Mn-Ni-Bi-Li-O селективному псевдозрідженому каталізаторі при температурі  $325-335^\circ C$ , де ступінь конверсії в оксид динітрогену становить 92-93%. В сорочку реактора **1** подають теплоносії для підігріву суміші під час пуску установки або відведення тепла реакції при робочому режимі.

Реакційна суміш, яка містить  $N_2O$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$  та  $O_2$ , з реактора **1** надходить через теплообмінник **2** в реактор **3** з нерухомим адіабатичним шаром оксидного каталізатора Mn-Ni-Bi-Li-O, де відбувається перетворення залишкового аміаку та кисню в оксид динітрогену [230].

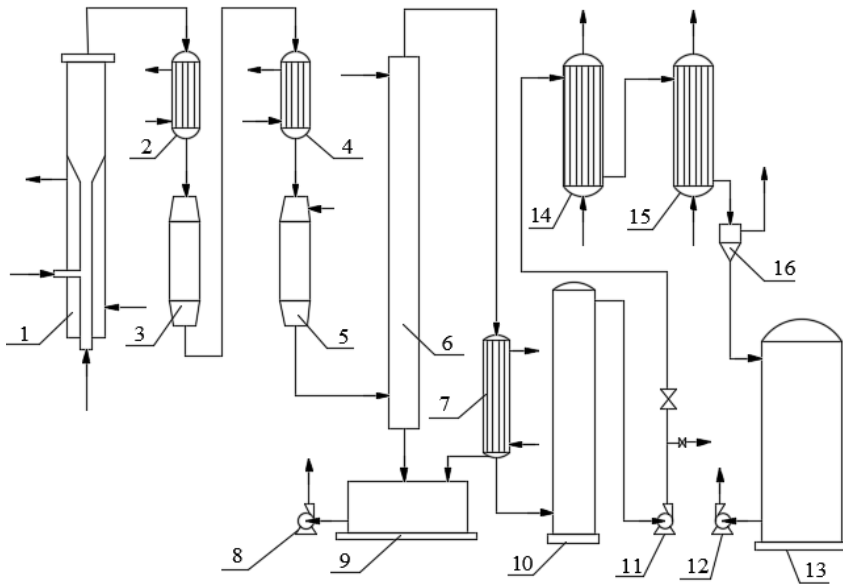


Рис. 5.2. Принципова технологічна схема отримання оксиду динітрогену в складі виробництва неконцентрованої нітратної кислоти:

1 – реактор окиснення  $\text{NH}_3$  в  $\text{N}_2\text{O}$  в киплячому шарі; 2, 4 – теплообмінник; 3, 5 – адіабатичний реактор; 6 – абсорбційна колона; 7, 14, 15 – холодильник-конденсатор; 8, 12 – насос; 9 – збірник аміачної води; 10 – ємність зберігання газоподібного  $\text{N}_2\text{O}$ ; 11 – компресор; 13 – збірник рідкого  $\text{N}_2\text{O}$ ; 16 – сепаратор

Загальний ступінь конверсії аміаку до оксиду динітрогену становить 99,5%. Суміш, що виходить з адіабатичного реактора 3, містить 0,3-0,5% оксидів нітрогену (II) та (IV), подається через теплообмінник 4 в реактор 5 селективного каталітичного відновлення  $\text{NO}_x$  аміаком в нерухомому адіабатичному шарі Fe-Cr-Co-Mg-O каталізатора. Очищений від оксидів нітрогену (II) та (IV) газ, що містить  $\text{NH}_3$ , подають в абсорбційну колону 6, зрошувану водою. З нижньої частини абсорбційної колони 6 виводять аміачну воду, яку направляють в збірник 9, а потім насосом 8 поставляють споживачеві в якості рідкого азотного добрива.

З верхньої частини абсорбційної колони 6 газ з температурою  $90^\circ\text{C}$  надходить в холодильник-конденсатор 7, де охолоджується до  $35^\circ\text{C}$ . Сконденсовану пару води з холодильника-конденсатора 7 відводять до збірника аміачної води 9, а очищений газ подають у ємність зберігання газоподібного оксиду динітрогену 10, з якої його направляють в компресор 11. Стислий до 6-7 МПа оксид динітрогену з компресора 11 подають на заправну станцію і далі споживачеві, або направляють послідовно в холодильники-

конденсатори **14** і **15**, де відбувається глибоке очищення від домішок  $\text{NO}_x$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Рідкий оксид динітрогену з холодильника-конденсатора **15** подають в сепаратор **16**, в якому видаляють інертні гази, а потім направляють в збірник готового продукту **13**. Насосом **12** рідкий оксид динітрогену зі збірника **13** відвантажують споживачеві.

## **5.2. Розробка технологічної схеми отримання оксиду динітрогену термічним розкладанням аміачної селітри в диспергованому потоці**

Процес термічного розкладання аміачної селітри вивчається давно і всебічно. Більшість досліджень присвячені визначенню механізму термічного розпаду  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , і їх метою є забезпечення вибухобезпечних умов процесів синтезу, гранулювання, транспортування і зберігання нітрату амонію, а також деякі спеціальні питання. Досить добре вивчені різні способи отримання оксиду динітрогену: каталітичний, плазмохімічний, розкладанням плаву аміачної селітри. Серед основних технологічних процесів виробництва медичного оксиду динітрогену велике поширення одержав саме спосіб термічного розкладання плаву  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , який можна охарактеризувати як енерго- та ресурсномісткий процес. Виходячи з цілей застосування, діють вкрай суворі вимоги, що пред'являються до якості медичного оксиду динітрогену, це обумовлює багатостадійне та енергоємне очищення сирого газового продукту.

Оскільки процес розкладання аміачної селітри для виробництва медичного оксиду динітрогену здійснюється в шарі розплаву при температурі  $270^\circ\text{C}$ , через недосконалість апаратурного оформлення виникають місцеві перегрівання плавів. При цьому основна реакція отримання оксиду динітрогену супроводжується низкою побічних реакцій з утворенням  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$  та  $\text{O}_2$ . У той же час при недостатньому прогріві поверхні плавів і великому вільному об'ємі над плавом, який необхідний для забезпечення вибухобезпеки процесу, з поверхні плавів сублимується нітрат амонію з подальшою його дисоціацією на аміак і нітратну кислоту. Тому основними вимогами при створенні процесу термічного розкладання аміачної селітри є забезпечення ізотермічності та зменшення часу перебування газоподібних продуктів в високотемпературній зоні реакційного об'єму. Оптимальний температурний діапазон процесу розкладання нітрату амонію з максимальним виходом оксиду динітрогену становить  $265\text{-}278^\circ\text{C}$ . При температурі нижче  $265^\circ\text{C}$  та вище  $278^\circ\text{C}$  збільшується швидкість побічних реакцій, значно зростає вихід молекулярного азоту, оксидів нітрогену (II, IV) та нітратної кислоти і, отже, зменшується вихід оксиду динітрогену. При температурі  $180^\circ\text{C}$  йде, головним чином, ендотермічна дисоціація  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

з утворенням  $\text{NH}_3$  та  $\text{HNO}_3$ . Більшість авторів, які вивчали терморозпад аміачної селітри, розглядали екзотермічні процеси і не враховували процес ендотермічної дисоціації, що спливає паралельно. Дослідження кінетики термічного розкладання сухого хімічно чистого нітрату амонію проводилися манометричним, деріватографічним, термогравіметричним й іншими методами. Терморозпад  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  описували кінетичним рівнянням нульового порядку. Встановлено, що вода й аміак інгібують реакцію, а нітратна кислота та іони хлору каталізують утворення побічних продуктів. Наявність в розплаві навіть невеликих домішок хлоридів, карбонатів, нітратної кислоти, заліза, органічних речовин негативно впливають на хід цільової реакції розкладання аміачної селітри з утворенням оксиду динітрогену.

Дослідження залежності часу розкладання у вільному об'ємі крапель 90%-ого плаву  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  від розміру 5, 2 та 1 мл показало, що час розкладання краплі на два порядки менший характерного часу реакції і при постійній температурі час розкладання практично пропорційний її розміру. Це вказує на випарний режим термічного розкладання краплі плаву  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  у вільний об'єм. Було проведено дві серії експериментів, результати яких представлені в табл. 5.1.

Перша серія експериментів полягала у визначенні часу і складу продуктів розкладання 90%-ого промислового плаву аміачної селітри в об'єм. Аналіз отриманих експериментальних даних дозволяє зробити наступні висновки:

- швидкість розкладання не залежить від кількості плаву, що розкладається, і при збільшенні температури на  $10^\circ\text{C}$  зростає на 20%, що свідчить про процес масопередачі - випаровування або сублімації селітри;
- зменшення об'єму плаву, що розкладається і, отже, збільшення частки вільного об'єму в реакторі призводить до підвищення концентрації  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в збірнику конденсату та збільшення вмісту азоту в продуктах розкладання.

Друга серія експериментів зводилася до розкладання крапель 90%-ого промислового плаву аміачної селітри в об'єм, насичений продуктами розкладання. Показано, що швидкість розкладання крапель збільшується на два порядки і узгоджується з літературними даними з кінетики розпаду  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Швидкість випаровування незначна і вплив її на загальну швидкість процесу знижується. Зниження значення  $pH$  плаву призводить до підвищення виходу оксиду динітрогену. Швидкість утворення продукту менше швидкості реакції розкладання  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , що підтверджує негативний вплив проведення процесу в шарі плаву. Одним із можливих шляхів удосконалення процесу є розкладання аміачної селітри в краплинному режимі в диспергованому потоці.



Таблиця 5.1

**Результати експериментів по розкладанню 90%-ого плаву  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в об'єм, насичений продуктами розкладання**

$T, ^\circ\text{C}$	$pH$ плаву	$V, \text{мл}$	Швидкість розкладання, $\text{мл/хв.}$	Склад газу, % об.						Склад конденсату, %	
				$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{HNO}_3$
Розкладання в об'ємі											
280-285	6	30	0,166	0,04	6,53	-	0,17	93,15	0,14	1,5	3,8
280-285	6	22,7	0,162	0,08	3,67	-	0,11	96,06	0,08	4,87	1,5
270-275	6	24	0,133	0,3	2,78	-	0,05	96,86	0,01	5,35	1,12
270-275	6	13	0,130	0,42	2,98	-	0,02	96,59	0,02	3,8	0,06
270-273	6	13,5	0,129	0,19	2,72	-	0,02	96,99	0,08	5,7	1,45
270-275	6	9,3	0,133	0,16	9,76	-	0,03	89,74	0,31	7,6	1,34
Розкладання краплі											
275	6	0,2	-	0,05	7,4	0,06	0,44	91,36	0,68	6,6	3,7
264	5	0,2	0,01	0,22	3,1	0,04	-	96,95	-	-	-
262	5	0,2	0,012	1,4	11,2	0,3	-	87,1	-	-	-
264	6	0,2	0,01	1,2	13,7	-	-	84,14	0,96	-	-
264	7	0,2	0,01	2,45	13,7	0,12	-	83,7	0,028	-	-
268	7	0,02	0,013	0,63	11,4	0,11	-	87,92	0,025	-	-

Аналіз процесу розкладання конденсованої речовини був проведений методом математичного експерименту, що дозволило виявити окремі складові процесу та їх вплив на процес в цілому і, зокрема, у розкладанні плаву аміачної селітри.

В межах прикордонного шару розглянуто розкладання конденсованого компонента на два газоподібних продукти в ізотермічному та неізотермічному прикордонному шарі, в присутності інерта, при випаровуванні конденсованого компонента. Для процесу на краплині розплаву розглянута динаміка її розкладання в часі, динаміка розігріву поверхні і прогріву об'єму краплі. Розглянута також динаміка зміни температури і перетворення краплі при її русі (падінні) в реакторі.

У цьому процесі склад газу в об'ємі формується тільки з продуктів реакції, і співвідношення концентрацій продуктів буде відповідати їх стехіометричному співвідношенню в реакції розкладання. При цих умовах

відсутній градієнт концентрацій, і продукти реакції відводяться від поверхні тільки з гідродинамічним потоком, що виникає внаслідок переходу конденсованої речовини в газоподібні продукти. Тепло від поверхні відводиться як за рахунок теплопровідності газового середовища в прикордонному шарі, так і потоком тепла з продуктами реакції, що утворилися. Термодифузійні ефекти в цьому процесі несуттєві. Температурні градієнти незначні і їх можна не враховувати в розрахунках при діаметрі крапель 1 мм та менше. Це дозволило обґрунтувати просту розрахункову модель процесу, використану для визначення основних конструктивних та режимних параметрів розроблюваного процесу.

Розкладання селітри протікає у всьому об'ємі, хоча продукти виділяються з поверхні плаву. Тому динаміка розкладання крапель не залежить від їх розміру як в процесах саморозпаду. При вільному падінні краплі потрібна більша висота падіння для її прогріву, ніж допустима у існуючій конструкції промислового реактора. Ці результати лягли в основу обґрунтування конструкції реактора розкладання аміачної селітри у виробництві медичного оксиду динітрогену.

Конструкція реактора розкладання для безперервного отримання оксиду динітрогену показана на рис. 5.3. У реакторі розкладання виключена поява значних об'ємів плаву селітри за рахунок зменшення частки вільного газового об'єму та ізотермії в реакційній зоні. При цьому підвищується ступінь перетворення селітри і селективний вихід оксиду динітрогену. Плав селітри подається в дис-

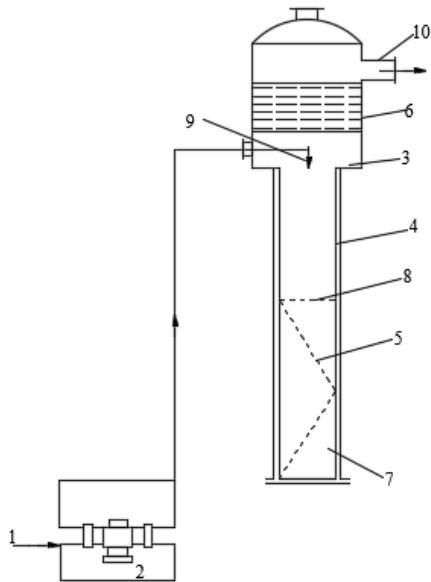


Рис. 5.3. Конструкція апарату розкладання:  
 1 – патрубок введення плаву; 2 – дозуючий насос; 3 – верхня частина реактора;  
 4 – середня частина реактора;  
 5, 8 – перфоровані перетинки; 6 – сепаратор;  
 7 – нижня частина реактора;  
 9 – диспергируючий пристрій;  
 10 – штуцер відведення продуктів

пергованому режимі через розпилювач. Для збільшення часу перебування в реакторі і додаткового диспергування встановлені перфоровані перетинки. Обраний матеріал реактора розкладання та перетинок - титан, який виключає каталізуючий вплив на побічні реакції. Сепаратор у верхній частині реактора розкладання дозволяє зменшити навантаження на систему первинної очистки газового продукту і знизити втрати аміачної селітри.

На основі теоретичних та експериментальних досліджень розроблено технологію процесу отримання медичного оксиду динітрогену методом термічного розкладання аміачної селітри в диспергованому (краплинному) потоці. Принципова технологічна схема представлена на рис. 5.4.

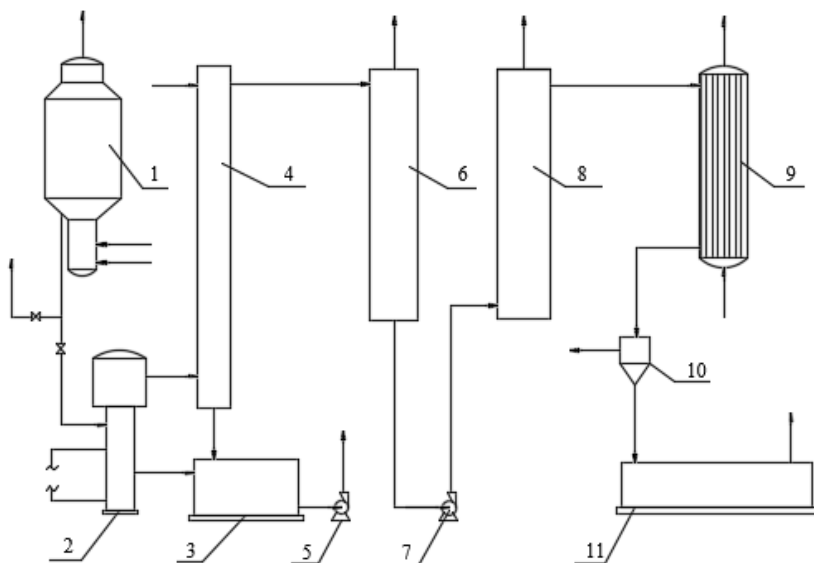


Рис. 5.4. Принципова технологічна схема отримання медичного оксиду динітрогену в складі виробництва аміачної селітри методом термічного розкладання нітрату амонію в диспергованому потоці:

- 1 – апарат ВТН; 2 – реактор розкладання аміачної селітри; 3 – збірник нітрату амонію; 4 – абсорбційна колона; 5 – насос; 6,8 – адсорбер; 7 – компресор;
- 9 – холодильник-конденсатор; 10 – сепаратор; 11 – ємність для зберігання рідкого оксиду динітрогену

Попередньо підігріта соковою парою до температури 80°C нітратна кислота масовою концентрацією 58-60% надходить в реакційну зону апарату ВТН (використання тепла нейтралізації) 1. Сюди ж подають газоподібний аміак, який попередньо підігрівають паровим конденсатом з випарного апарату до температури 130°C. Реагенти дозуються таким чином, щоб

на виході з апарату ВТН розчин мав надлишок нітратної кислоти, що дорівнює 2-5 г/л, це необхідно для повноти поглинання аміаку в реакційній зоні. У сепараційній зоні апарату ВТН сокова пара відокремлюється від киплячого розчину і надходить на очистку в промивну зону апарату ВТН, що складається з 4 тарілок і бризковловлювача. На верхню тарілку подається конденсат сокової пари, на другу тарілку знизу – 20-25%-ий розчин аміачної селітри. На промивних тарілках очищують сокову пару від аміаку, бризок розчину нітрату амонію та пари нітратної кислоти.

На виході з апарату ВТН сокова пара містить 2-5 г/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  та 1-2 г/л  $\text{HNO}_3$ . Аміак у парі відсутній. Утворений в апараті ВТН 92-93%-ий розчин аміачної селітри розслабляється розчинами з промивної частини апарату і при масовій концентрації 89-91% подають одну частину у випарний апарат для отримання висококонцентрованого плаву  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , а іншу частину направляють в реактор розкладання нітрату амонію **2**. Розкладання аміачної селітри проводять при температурі 265-275°C, яку створюють шляхом електронагріву. З нижньої частини реактора **2** водний розчин нітрату амонію надходить до збірника **3**. З верхньої частини реактора **2** виводить газ, що містить  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , і направляється в нижню частину абсорбційної колони **4**. На зрошення в верхню частину абсорбційної колони **4** подають конденсат сокової пари. У процесі абсорбції з газу переважно видаляють  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , й охолоджують його до 60°C. Додаткове очищення газу проводять у адсорбері **6**, заповненого силікагелем. З нижньої частини абсорбційної колони **4** конденсат, що містить домішки нітратної кислоти, з температурою 95°C надходить до збірника **3**, з якого розбавлений водний розчин  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  насосом **5** направляють в донейтралізатор, що входить в схему виробництва аміачної селітри. Очищений від домішок води оксид динітрогену з адсорбера **6** надходить в компресор **7**, в якому газ стискають до 6,0 МПа. Стиснений газ пропускають через адсорбер **8**, заповнений цеолітом, і направляють в холодильник-конденсатор **9**, звідки газорідинна суміш оксиду динітрогену надходить в сепаратор **10**, де розділяється на рідку і газову фази. Газоподібний оксид динітрогену з сепаратора **10** подають на всмоктування компресора **7**, а рідкий оксид динітрогену направляють в ємність **11**. Рідкий оксид динітрогену з ємності **11** подають у вузол для наповнення балонів, які направляють споживачеві.

### **5.3. Розробка технологічної схеми відновлення оксиду динітрогену в складі діючого агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти**

Основним промисловим способом отримання слабкої нітратної кислоти масовою концентрацією 56-58% є контактне окиснення аміаку кис-

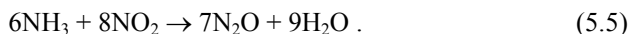
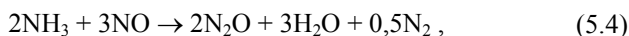
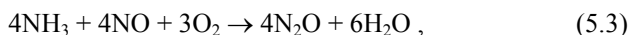
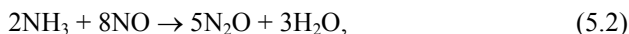
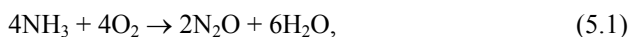
нем повітря з наступною абсорбцією оксиду нітрогену (IV) глибокознесоленою водою. Виробництво неконцентрованої нітратної кислоти складається з наступних основних стадій:

- окиснення аміаку киснем повітря на платиновому або оксидному каталізаторі;

- поглинання оксиду нітрогену (IV) глибокознесоленою водою з утворенням нітратної кислоти;

- низькотемпературна каталітична очистка газів, що відходять з абсорбційної колони.

В процесі виробництва неконцентрованої нітратної кислоти на стадії каталітичного окиснення аміаку утворюється як побічний і небажаний продукт оксид динітрогену, який також утворюється і на стадії низькотемпературного каталітичного очищення відкидних газів. При цьому спливають наступні хімічні реакції:



Утворений в контактному апараті оксид динітрогену проходить через всі інші стадії виробництва неконцентрованої нітратної кислоти без змін і викидається в навколишнє середовище. Крім того, додатково утворюється  $\text{N}_2\text{O}$  в процесі низькотемпературного каталітичного очищення відкидних з абсорбційної колони газів. Отже, зниження вмісту оксиду динітрогену в нітрозному газі необхідно здійснювати на наступних етапах отримання неконцентрованої нітратної кислоти:

- безпосередньо в контактному апараті окиснення аміаку;
- в газовому потоці між контактним апаратом і абсорбційною колоною;
- після абсорбційної колони в реакторі селективного очищення хвостових газів.

На підставі проведених досліджень показано, що при окисненні аміаку на оксидному каталізаторі типу Co-Zr-Cr-Li-O утворюється значно менша кількість оксиду динітрогену, ніж на інших контактах. Для зниження концентрації оксиду динітрогену і розширення температурного інтервалу конверсії аміаку необхідно цирконій-кобальтовий каталізатор використо-

увати в верхньому шарі каталітичної системи, а в другому нижньому шарі - Fe-Zr-Mn-Bi-O каталізатор. У такій двошаровій каталітичній системі при досить високій селективності по NO утворюється оксид динітрогену близько 200-300 ppm.

Великий інтерес представляють для розкладання  $N_2O$  стільникові блокові каталізатори, що встановлюються всередині контактного апарату окиснення аміаку безпосередньо під каталітичні сітки первинного каталізатора та вловлюючі сітки (рис. 5.5).

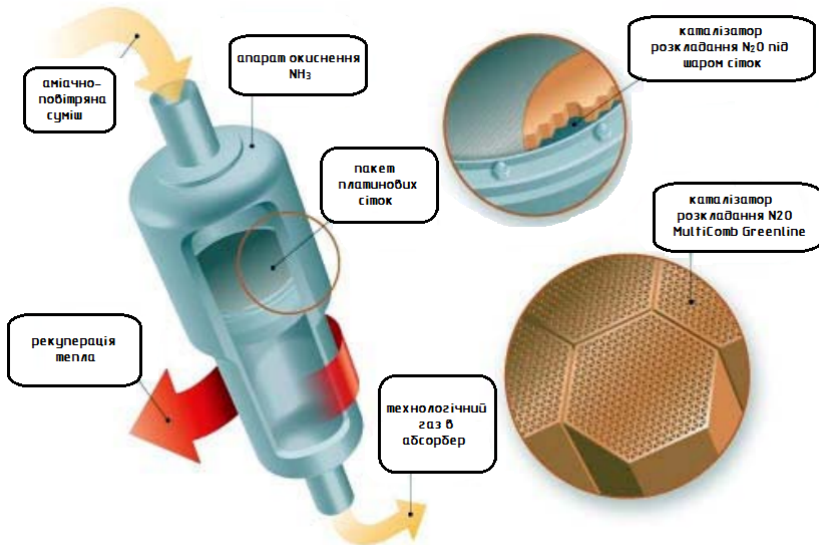


Рис. 5.5. Принципова схема контактної апарату окиснення аміаку з вторинним блоковим каталізатором розкладання оксиду динітрогену

За фізико-механічними властивостями, селективністю при конверсії аміаку, активністю, мінімізацією утворення оксиду динітрогену пропонувані блокові стільникові каталізатори перевершують промислові оксидні каталізатори. Застосування блокових монолітів дозволяє на відміну від таблетованих оксидних каталізаторів зменшити газодинамічний опір шару та енергетичні витрати на подачу аміачно-повітряної суміші в контактний апарат, а також вагу каталітичної системи. Вирівнювання газового потоку та його стабілізація дозволяють знизити проскок аміаку, зменшити утворення небажаного побічного продукту  $N_2O$  й підвищити вибухонебезпечність процесу, що має дуже важливе значення для технології та екології.

Залежно від експлуатаційних умов контактного апарату вторинний блоковий каталізатор здатний розкласти до 80% оксиду динітрогену.

Вторинний каталізатор для розкладання оксиду динітрогену не містить благородних металів і складається з основних оксидів в каркасній та перовскітовій структурах. Він встановлюється безпосередньо під модульною каталітичною системою, що складається з каталітичних та уловлюючих сіток, і є опорою для зазначеної модульної системи. Вторинний блоковий каталізатор розкладання  $N_2O$  заснований на стільникових керамічних блоках з високою питомою поверхнею та вільним перетином і має наступні технічні дані:

- зовнішня форма – гексагональна;
- довжина грані 29 мм;
- висота блока 51 мм;
- форма отворів каналу – трикутник;
- вільний перетин 50%;
- питома вага  $1334 \text{ кг/м}^3$ ;
- питома поверхня  $2133 \text{ м}^2/\text{м}^3$ .

Завдяки своїй структурі та геометричним особливостям вторинний блоковий каталізатор гарантує мінімальний додатковий газодинамічний опір, тому практично не впливає на процес кислотоутворення в абсорбційній колоні. На відміну від гранульованого каталізатора ефективність роботи стільникового каталізатора регулюється модифікацією геометрії каналів з урахуванням умов експлуатації.

Застосування цирконій-кобальтового каталізатора в якості другого ступеня окиснення аміаку не вимагає реконструкції контактної апарату і дозволяє зменшити кількість платинових сіток, скоротити безповоротні втрати платини, збільшити час пробігу каталізатора, зберегти ступінь конверсії аміаку при мінімальному виході оксиду динітрогену, забезпечити рівномірний розподіл газового потоку в реакторі при мінімальному перепаді тиску.

Забезпечення в нітрозному газі високого вмісту  $NO$  та мінімально  $N_2O$  може бути досягнуто при реконструкції змішувача аміаку з повітрям і установкою в контактному апараті розподільника та турбулізатора, що також дозволить вирівняти концентрацію аміаку та швидкість газового потоку по перерізу контактної апарату і знизити турбулентні пульсації. Крім того, в каталізаторному пакеті сітки, що містять паладій, необхідно розмішувати першими по ходу газу, а потім сітки, що містять родій.

Оксиди нітрогену (I, II, IV) є шкідливими компонентами у відкидних газах виробництва нітратної кислоти. Низькотемпературне очищення від оксидів нітрогену (II, IV) аміаком проводять на алюмованадієвому каталізаторі. Концентрація оксидів нітрогену (II, IV) в очищеному газі істотно знижується, а вміст оксиду динітрогену не змінюється, а в деяких випадках

навіть збільшується. На підставі проведених досліджень був розроблений і впроваджений блоковий оксидний каталізатор типу Fe-Co-Cr-Mg-O, який показав високий ступінь очищення (95%) нітрозних газів, що відходять після абсорбційної колони, від оксиду динітрогену при забезпеченні норми вмісту оксидів нітрогену (II, IV) на рівні 0,005%.

Результати теоретичних та експериментальних досліджень покладені в основу при розробці принципової технологічної схеми відновлення оксиду динітрогену в агрегаті виробництва неконцентрованої нітратної кислоти. Принципова технологічна схема представлена на рис. 5.6.

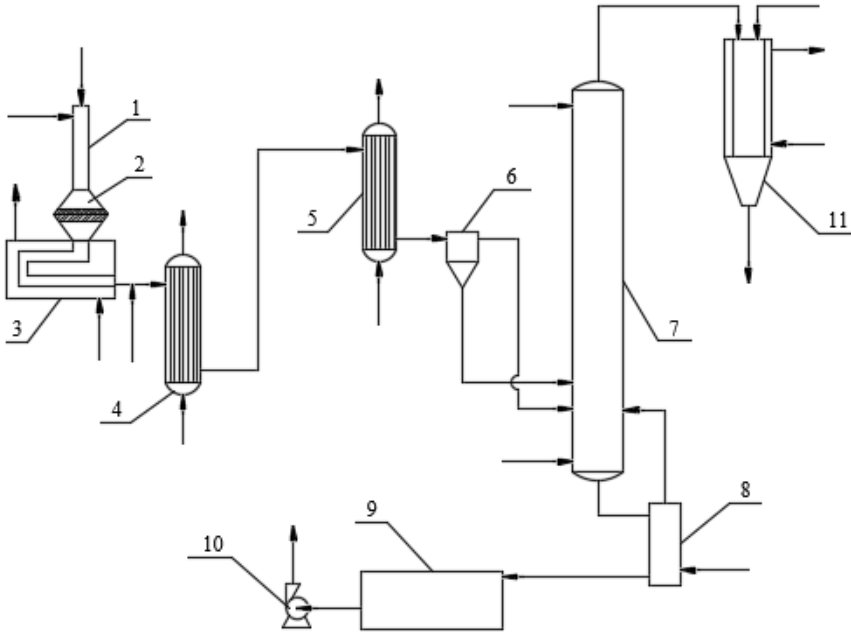


Рис. 5.6. Принципова технологічна схема виробництва неконцентрованої нітратної кислоти з відновленням оксиду динітрогену:

- 1 - змішувач; 2 - контактний апарат; 3 - котел-утилізатор; 4 - холодильник-окиснювач; 5 - конденсатор; 6 - сепаратор; 7 - абсорбційна колона; 8 - продувна колона; 9 - збірник продукційної нітратної кислоти; 10 - насос; 11- реактор відновлення оксидів нітрогену

Аміачно-повітряна суміш, що отримується в змішувачі **1**, під тиском 0,6-0,8 МПа спалюється в контактному апараті **2** при температурі 880-910°C. Під платино-паладієвими і платино-родієвими сітками встановлені стільникові блоки каталізатори високотемпературної очистки ніт-



розного газу від оксиду динітрогену, що дозволяє знизити вміст  $N_2O$  на 80%. Тепло реакції окиснення аміаку використовується в котлі-утилізатори **3** для отримання пари. Нітрозні гази, що надходять з котла-утилізатора **3** з температурою 300-350 С, подаються в холодильник-окиснювач **4**, де основна маса  $NO$  окиснюється до  $NO_2$ . Ступінь окиснення  $NO$  до  $NO_2$  регулюється подачею певної кількості повітря або технічного кисню.

Нітрозні гази з холодильника-окиснювача **4** подають в охолоджуваний розсол з температурою  $-20...-15^{\circ}C$  конденсатор **5**. Охолодження нітрозних газів в присутності неконцентрованої нітратної кислоти дозволяє проводити процес конденсації при температурі близько  $-20^{\circ}C$ , що виключає небезпеку забивання трубчатки кристалами оксидів нітрогену. Утворювана в конденсаторі **5** нітратна кислота з рештою нітрозного газу надходить в сепаратор **6**, де газорідинна суміш розділяється. Нітратна кислота з сепаратора **6** самопливом надходить в абсорбційну колону **7** на тарілки, де знаходиться  $HNO_3$  такої ж концентрації, яка утворюється в конденсаторі **5**.

Нітрозні гази з сепаратора **6** надходять в нижню частину абсорбційної колони **7**. Сюди ж подають додаткове повітря або технічний кисень та нітрозний газ з продувної колони **8**. На зрошення абсорбційної колони **7** подають глибокознесолену воду. Тарілки абсорбційної колони **7** охолоджують розсол з температурою  $-10^{\circ}C$ .

З нижньої частини абсорбційної колони **7** нітратна кислота з масовою концентрацією 56-58% надходить на зрошення продувної колони **8**, де відбувається виділення розчинених оксидів нітрогену за допомогою повітря або технічного кисню, що подають в нижню частину продувної колони **8**. Вибілена нітратна кислота з масовим вмістом оксидів нітрогену 0,1-0,2% з продувної колони **8** надходить до збірника **9**, з якого насосом **10** направляється на виробництво аміачної селітри або інших нітратних добрив.

Газ, що відходить з верхньої частини абсорбційної колони **8**, подається в реактор відновлення оксидів нітрогену **11**. У реактор **11**, заповнений блоковим оксидним каталізатором типу  $Fe-Co-Cr-Mg-O$ , подають також аміак. Процес відновлення оксидів нітрогену протікає при температурі  $330-350^{\circ}C$ . Очищений від оксидів нітрогену газ з реактора **11** викидають в атмосферу.

Таким чином, розроблені та запропоновані технологічні схеми отримання оксиду динітрогену з високою одиничною потужністю низькотемпературним селективним окисненням аміаку в реакторі з турбулентним псевдозрідженням шаром каталізатора та термічним розкладанням аміачної селітри в диспергованому потоці, а також відновлення  $N_2O$  в складі діючого агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти.

---

---

## 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. // Chemistry 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. Атрощенко В.И., Перлов Е.И. Номограммы в технологии азотной кислоты. – Л.: Химия, 1972. – 112 с.
10. Каранетьянци М.Х., Каранетьянци М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
11. Мишиович 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 G., Börnstein A. // 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. Anorg. Allg. Chem. – 1904. – Vol. 41. – № 1.
17. Brigham, T.C., Stone, S.S. // J. Phys. Chem. – Vol. 27. – P. 701–707.
18. Малькова Т.В. // Журн. общ. химии, 1954. – Т. 24. – № 7. – С. 1154–1157.
19. Варгафтик Н.Б., Осминович Ю.П. // Теплоэнергетика. – 1956. – № 7. – С. 11–16.
20. Bump T.R., Sibbit W.L. // Ind. Eng. Chem. – 1955. – Vol. 60. – № 1. – P. 1665–1670.
21. Smith D.W., Hedberg K. Molecular Structure of Gaseous Dinitrogen 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 четырехоксида азота с нестехиометрическим составом внутри вертикальной трубы // Вестн АН БССР, сер. физ.-энерг. наук. – 1980. – № 2. – С. 90–99.
23. Bodenstein M. // 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. Chem. Soc. – 1931. – Vol. 53. – P. 1250–1263.

25. *Нестеренко В.Б., Малько М.В., Нечипор Г.В.* Общие физико-химические свойства четырехоксида азота. Гл. 1. / В кн.: Термодинамические и переносные свойства химически реагирующих газовых систем, ч. 2 / Под ред. А.К. Крапина и В.Б. Нестеренко. – Мн., 1971. – С. 8–64.
26. *Малько М.В., Нестеренко В.Б.* Кинетика и механизм химических реакций в диссоциирующем теплоносителе – четырехоксида 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  $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2$  и  $2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$  // 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. – 164 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. – P. 185–187.
34. *Цымарный В.А.* Плотность жидкой четырехоксида азота при температурах 300–500 К и давлениях 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 четырехоксида азота в интервале температур 230–340 К. – Черкассы, 1979. – 20 с. Деп. в ОНИИТЭхим, № 2264–79.
36. *Табачников А.Г., Межеричкий С.М.* Термодинамические свойства четырехоксида азота в интервале температур 290–480 К и давлений 1–500 кгс/см<sup>2</sup>. Анализ опытных данных и уравнение состояния жидкой фазы // Весці АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук. – 1969. – № 2. – С. 58–63.
37. *Schlenger 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 четырехоксида азота // Весці АН БССР, фіз.-энерг. навук. – 1969. – № 3. – С. 129–134.
39. *Цымарный В.А.* Экспериментальное исследование P-V-T-зависимости четырехоксида азота // Теплофизика высоких температур. – 1967. – Т. 5. – № 3. – С. 541–543.
40. *Вержинская А.Б., Хасанишин Т.С.* Экспериментальное исследование P-V-T-зависимости диссоциирующей четырехоксида 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 = 5-190 бар и T = 340-580 K // Вестн АН БССР, сер. физ.-энерг. наук. – 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 // Вестн АН БССР, сер. физ.-энерг. наук. – 1980. – № 4. – С. 78–81.
44. *Beer M.* Wärmeübertragung in dissozierenden Gasen // Chem. Ind. Techn. – 1965. – Vol. 37. – № 10. – P. 1047–1054.
45. *Petker I., Mason D.* Viscosity of the N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – NO<sub>2</sub> Gas System // J. Chem. Ind. Data. – 1964. – Vol. 9. – № 2. – P. 280–281.
46. *Тимрот Д.Л., Середницкая М.А., Трапугева 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 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ↔ NO<sub>2</sub> ↔ 2NO + O<sub>2</sub> в диапазоне температур 300-780 К и давлений 1-50 атм // 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 // Вестн АН БССР, сер. физ.-энерг. наук. – 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 // Вестн АН БССР, сер. физ.-энерг. наук. – 1972. – № 1. – С. 43–48.
52. *Серебряный Г.З.* Определение параметров взаимодействия химически реагирующей смеси N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ↔ NO<sub>2</sub> // 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 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NO, NO<sub>2</sub> // 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 Всесоюз. 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 Всесоюз. 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 дефильной 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 закритических давлениях // Весці АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук. – 1972. – № 3. – С. 89–94.
71. *Нестеренко В.Б., Ильяхин Ю.Д., Вержинская А.Б., Поведайло Г.П., Даиук А.Н.* Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости диссоциирующей четырехоксида азота при докритических давлениях // Весці АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук. – 1972. – № 4. – С. 54–58.
72. *Нестеренко В.Б., Сирота А.М., Ильяхин Ю.Д.* Экспериментальное исследование калорических свойств диссоциирующей четырехоксида азота при давлении

- ниях 50–175 кгс/см<sup>2</sup> и температурах 140–500°C. //Теплоэнергетика. – 1973. – № 7. – С. 85–89.
73. *Ильяхин Ю.Д., Дашук А.Н., Поводайло Г.П., Вержинская А.Б. и др.* Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости равновесно диссоциирующей четырехокси азота вблизи линии насыщения в околоскритической области // Весті АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук. – 1976. – № 3. – С. 104–109.
  74. *Дашук А.Н., Гребеньков А.Ж., Вержинская А.Б., Райко А.А., Ильяхин Ю.Д.* Изобарная теплоемкость диссоциирующей четырехокси азота. Экспериментальное исследование в газовой фазе в области давлений 0,9–5 МПа // Весті 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 15 K to the boiling Point. The heat of vaporization and vapour pressure. The equilibria  $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$  // 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. *Сарумов 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  $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$  // 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 30 МПа и температурах до 782 К // 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 290–480 К и давлений 1–500 кгс/см<sup>2</sup>. I. // Весті АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук. – 1969. – № 2. – С. 52–57.
  83. *Кулешов Г.Г.* Термодинамические свойства диссоциирующей четырехокси азота. I. Кривая упругости пара // Весті АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук. – 1967. – № 3. – С. 53–59.
  84. Физико-химические и теплозащитные свойства химически реагирующей системы  $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$  (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. – P. 61.
  86. *Бильк А.А., Гладкий Н.Ф., Котелевский Ю.Г., Тимофеев Б.Д.* Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности четырехокси азота в жидком и плотном газовом состоянии при сверхкритических давлениях // Весті 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 четырёхокси 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.* Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности диссоциирующей четырёхокси 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  $N_2O_4 \leftrightarrow NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$ . – 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., Laydu M.* Détermination des tensions de vapeur partielles des mélanges  $HNO_3 - H_2O - N_2O_4$  entre 0° // Mém. serv. chim. État (Paris). – 1951. – Vol. 36. – P. 261–268.
96. *Казанский 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. *Караваяев 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. *Караваяев 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. Eng. 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 Liquid Mixtures of Nitrogen Dioxide and Nitric Oxide: the Stability 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-Liquid 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. Stability 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 Density of Dinitrogen Trioxide and its Mixtures with 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-NO<sub>2</sub>. 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 peroxyde 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. *Baume G., Robert M.* Sur quelques propriétés de l'anhydride nitreux pur ou en solution dans le peroxyde d'azote // Compt. rend. – 1919. – Vol. 169. – № 11. – P. 968–970.
121. *Abel E., Proisl J.* Über das Gleichgewicht zwischen Stickstoff – Monoxid, Dioxid and Trioxid // Z. Electrochem. – 1929. – № 35. – S. 712–715.
122. *Темкин М., Пыжжев В.* Гетерогенное окисление NO при температуре жидкого воздуха // Acta physicochemica URSS. – 1935. – № 2. – P. 473–477.
123. *Симулин Н.А., Мельников Е.Я. и др.* Справочник азотчика. – Т. 2. – М.: Химия, 1969. – 446 с.



124. *Атрощенко В.И., Каргин С.И.* Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970. – 496 с.
125. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. – М.: Химия, 1973. – Т. 1. 656 с. ; Т. 2. 688 с.
126. *Карваев М.М.* Об образовании азотной кислоты при взаимодействии четырехоксида азота и воды в жидкой фазе // Исследование области неорганической технологии. – 1972. – С. 14–22.
127. *Gray P.* The chemistry of dinitrogen tetroxide // Lecht. Monogr. and Repts. Roy. Inst. Chem. – 1958. – № 4. – 36 pp.
128. *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.
129. *Chedin J.* Decrivation de quantite des mixtes de l'acide nitrique et de l'eau // J. Chim. Phys. – 1952. – Vol. 49. – № 3. – P. 109–126.
130. *Potier A., Potier J.* Les binaires acide nitrique-nitrates alcalinst // Bull. Soc. Chim. Frans. – 1957. – № 11–12. – P. 1317–1321 ; P. 1321–1325.
131. *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.
132. *Audinos R.* Etude de l'equilibre liquilibre liquid-vapeur des mélanges de peroxide d'azote, d'acide nitrique et d'eau // Compt. rend. – 1968. – Т. 266. – Sexie G. – № 15. – P. 1117–1121.
133. *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.
134. *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.
135. *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.
136. *Карваев М.М., Яровая В.А.* Давление насыщенных паров над растворами окислов азота в азотной кислоте повышенной концентрации // Журн. прикл. химии. – 1967. – Т. 40. – № 11. – С. 234–2443.
137. *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.
138. *Этштейн Д.А.* Равновесие окиси азота – двуокиси азота – азотной кислоты // Журн. общ. химии – 1939. – Т. 9. – № 9. – С. 192–197.
139. *Перов Е.В., Торочешников Н.С.* Равновесие между окислами азота и азотной кислотой при низких температурах // Хим. пром. – 1945. – № 4. – С. 4–7.
140. *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.
141. *Theobald H.* Mesungen zum Gleichgewicht Salpetersare-nitrose Gase // Chem. Ing. Techn. – 1968. – № 15. – S. 763–765.

142. *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.
143. *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.
144. *Hala E., Boublsk T., Kuchynka K.* Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf. XXII Abhängigkeit der Zusammensetzung des azeotropischen Gemssches des Systems Salpetersare – Wasser vom Druck // Collit. Czechosl. Chem. Communs. – 1960. – Vol. 25. – № 2. – S. 579–582.
145. *Серов А.Н.* Исследование процесса взаимодействия окислов азота с водными растворами фосфорной кислоты : Дис. ... канд. техн. наук. – Л.: 1970. – 174 с.
146. *Самойлов О.Я.* Структура разбавленных водных растворов электролитов и гидратация ионов // Журн. неорг. химии. – 1956. – Т. 1. – № 6. – С. 1202–1209.
147. *Караваяв М.М., Кириллов И.П., Скворцов Г.А.* Десорбция окислов азота из растворов азотной кислоты промежуточной концентрации // Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология. – 1965. – № 3. – С. 435–439.
148. *Lowry T.M., Lemon J.T.* // J. Chem. Soc. – 1936. – Vol. 6. – P. 134–138.
149. *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.
150. *Марков С.С., Валикова Е.В.* Аналитический контроль производства в азотной промышленности. – М.: Госхимиздат, 1960. – 228 с.
151. *Ильинская А.А., Конторович П.М.* Потенциометрический анализ расслаивающихся тройных смесей  $\text{HNO}_3$  –  $\text{N}_2\text{O}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  // Труды ГИАП, Химия и хим. технология. – 1960. – Вып. 11. – С. 353–358.
152. *Burdik C., Freed E.* The Equilibrium between Nitric Oxide, Nitrogen peroxide and Aqueous Solution of Nitric Acid // J. Am. Chem. Soc. – 1921. – Vol. 43. – № 3. – P. 518–530.
153. *Abel E., Schmidt M., Stein M.* Das Absorbieren von Stichestoff oxyden von der Salpetersäure // Z. Electrochem. – 1930. – Vol. 36. – S. 692–700.
154. *Тихонов А.В.* Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. – М.: МХТИ им. Менделеева, 1939. – 447 с.
155. *Терещенко Л.Я., Позин М.Е., Панов В.П.* О методе расчета условий равновесия и взаимодействия окислов азота с растворами азотной кислоты // Журн. прикл. химии. – 1968. – № 4. – С. 702–709.
156. *Терещенко Л.Я.* Исследование процессов взаимодействия окислов азота с растворами некоторых кислот и солей : Дис. ... докт. техн. наук. – Л., 1971. – 427 с.
157. *Скворцов Г.А.* Определение равновесия между окислами азота и азотной кислотой под давлением // Отчет по НИР Днепродзержинского филиала ГИАП. – Инв. № Б127004. – 60 с.
158. *Carberry J.J.* Some remarks on chemical equilibrium and kinetics in the nitrogen oxides-water system // Chem. Engng. Sci. – 1959. – Vol. 9. – № 4. – P. 189–194.
159. *Удовенко А.Г.* Исследование процесса получения азотной кислоты высокой концентрации : Дис. ... канд. техн. наук. – Северодонецк, 1978. – 125 с.
160. *Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурина М.В., Зефирова М.С.* Современная химия оксида азота (I) // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 2. – С. 108–121.

161. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. – М.-Л.: Изд. теорет. литературы, 1950. – С. 764–766.
162. Nagatani M. et al. // Kogyo Kagaku Zasshi. – 1967. – V. 70. – №10. – P. 1633–1637.
163. Rossini F.D. et al. Selected values of chemical thermodynamic properties. NBS, Circ. – №500, US Government printing office, Washington. – 1952. – P. 564–568.
164. Бриджмен П.Ф. Физика высоких давлений / Пер.с англ. – М.-Л.: ОНТИ, 1935. – 402 с.
165. Hendricks S.B., Posnjak E., Kracek F.C. // J. Amer. Chem. Soc. – 1932. – V. 54. – P. 2766–2785.
166. Новикова О.С. и др. // Азотная промышленность. – 1974. – № 3. – С. 8–12.
167. Nagatani M. et al. // Kogyo Kagaku Zasshi. – 1964. – V. 67. – № 9. – P. 1342–1346; V. 67. – № 12. – P. 2010–2014.
168. Никонова И.Н., Бергман А.Г. // ЖПХ. – 1942. – Т. 15. – № 6. – С. 437–446.
169. Dziemtreu A. et al. Kogyo Kagaku Zasshi. – 1970. – V. 73. – № 12. – P. 2614–2618.
170. Новикова О.С. и др. // Азотная промышленность. – 1974. – № 1. – С. 10–15.
171. Соколов В.А. // Изв. АН СССР, Серия Химия. – 1938. – № 1. – С. 123–135.
172. Perman E.P., Howells W.J. // J. Chem. Soc. – 1923. – V. 123. – P. 2128–2134.
173. Цеханская Ю.В. // Азотная промышленность. – 1974. – № 3. – С. 23–28.
174. Цеханская Ю.В., Новикова О.С. // Химическая промышленность. – 1976. – № 2. – С. 123–124.
175. Griffith E.J. // J. Chem. and Eng. Data. – 1963. – V. 8. – №1. – P. 22–25.
176. Sjölin C. // J. Agr. Food. Chem. – 1971. – V. 19. – № 1. – P. 83–95.
177. Nagatani et al. // Bull. of the Chem. Soc. of Japan. – 1967. – V. 40. – P. 1833–1844.
178. Сорина Г.А., Бурмистрова Т.В., Цеханская Ю.В. Растворимость в системе нитрат аммония – вода и плотность водных растворов нитрата аммония. – М.: ГИАП, 1975. – 15 с.
179. Сорина Г.А., Козловская Г.М., Цеханская Ю.В. Вязкость водных растворов нитрата аммония. – М.: ГИАП, 1974. – 11 с.
180. Brander J.D. et al. // J. Chem. and Eng. Data. – 1962. – V. 7. – № 12. – P. 227–228.
181. Брицке Э.В. и др. Термодинамические константы неорганических веществ. – М.: Изд. АН СССР, 1949. – 368 с.
182. Цеханская Ю.В. // Химическая промышленность. – 1973. – №12. – С. 910–911.
183. Сорина Г.А., Блинова М.Б., Цеханская Ю.В. // ЖПХ. – Т. 48. – № 8. – 1975. – С. 1720–1724.
184. Сорина Г.А., Цеханская Ю.В., Бурмистрова Т.В. // Труды ГИАП. – 1977. – Вып. 46. – С. 18–20.
185. Голубев И.Ф., Кияшева В.П., Рогов Л.К. // Труды ГИАП. – 1969. – Вып. 24. – С. 173–177.
186. Wishaw V.F., Stokes R.H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – № 8. – P. 2065–2068.
187. Порай-Кошиц А.Б., Сазонов А.М., Шмуйлович Г.А. // Заводская лаборатория. – 1973. – № 6. – С. 714–716.
188. Бекназаров А.С., Голубев И.Ф., Михельсон И.С. // Азотная промышленность. – 1974. – № 3. – С. 25–30.
189. Сорина Г.А., Козловская Г.М., Цеханская Ю.В. // Ж. физ. химии. – 1977. – Т. 51. – № 8. – С. 2099–2103.

190. *Пестов Н.Е.* Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1947. – 234 с.
191. *Цицишвили Г.В.* // Ж. физ. химии. – 1972. – Т. 46. – № 12. – С. 3016–3029.
192. *Розман Б.Ю.* О термической стойкости аммиачной селитры. – Л.: Изд. Ленинградского ин-та инженеров водного транспорта, 1957. – 119 с.
193. *Беспалов Г.Н., Филатов Л.Б., Шидловский А.А.* // ЖФХ. – 1968. – Т. 42. – № 10. – С. 2623–2625.
194. *Сидорина И.Ю.* // Азотная промышленность. – 1975. – № 8. – С. 1–8.
195. *Rosser W.A., Inami S.H., Wise H.* // J. Phys. Chem. – 1963. – V. 67. – № 9. – P. 1753–1757.
196. *Guiochon G.* // Annales de Chimie. – 1960. – V. 5. – № 13. – P. 295–349.
197. *Bennet D.* // J. Appl. Chem. Biotechnol. – V. 22. – № 9. – P. 973–982.
198. *Keenan A.G., Dimitriadis B.* // Trans. Faraday Soc. – 1961. – V. 57. – Part 6. – P. 1019–1023.
199. *Shah M.S., Oza T.M.* // J. Chem. Soc. – 1932. – March. – P. 725–736.
200. *Robrtson A.J.B.* // J. Soc. Chem. Ind. – 1948. – V. 67. – P. 221–224.
201. *Cook M.A., Abegg M.T.* // Ind. Eng. Chem. – 1956. – V. 46. – № 6. – P. 1090–1095.
202. *Мошкович Ф.В.* // Химическая промышленность. – 1977. – № 6. – С. 443–446.
203. *Созонтов В.И., Гринь Г.И., Кошовец Н.В. и др.* Химия и технология триоксида диазота. – Северодонецк: изд-во ВНУ им. В.Даля, 2017. – 180 с.
204. *Славинская Е.М.* Окисление аммиака кислородом в закись азота на нанесенных марганцевисмутоксидных катализаторах / Е.М.Славинская : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.15. – Новосибирск, 2004. – 154 с.
205. Studies of the mechanism of ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn-Bi-O/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst / E.M. Slavinskaya, S.A. Veniaminov, P. Notté [та ин.] // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 222, № 1. – P. 129–142.
206. Studies on the onset velocity of turbulent fluidization for alpha-alumina particles / V.N. Kashkin, V.S. Lakhmostov, I.A. Zolotarskii [та ин.] // Chemical Engineering Journal. – 2001. – V. 91, № 2–3. – P. 215–218.
207. Ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn/Bi/Al catalyst: II. Fluidized bed reactor experiments / A.S. Noskov, I.A. Zolotarskii, S.A. Pokrovskaya [та ин.] // Chemical Engineering Journal. – 2005. – V. 107, № 1–3. – P. 79–87.
208. Ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn/Bi/Al catalyst. I. Single cooling tube experiments/ A.S. Noskov, I.A. Zolotarskii, S.A. Pokrovskaya [та ин.] // Chemical Engineering Journal. – 2003. – V. 91, № 2–3. – P. 235–242.
209. The role of support in formation of the manganese-bismuth oxide catalyst for synthesis of nitrous oxide through oxidation of ammonia with oxygen / A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, V.V. Mokrinskii [та ин.] // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 22, № 3–4. – P. 213–224.
210. Co-Mn-Al mixed oxides as catalysts for ammonia oxidation to N<sub>2</sub>O / J. Ludvíková, M.Jabloňska, K. Jiráková [та ин.] // Research on Chemical Intermediates. – 2016. – V. 42, № 3. – P. 2669–2690.
211. *Кашкин В.Н.* Разработка технологических основ процесса получения закиси азота путем селективного окисления аммиака в реакторе с турбулентным псевдоожиженным слоем катализатора : автореф. дис. ... канд. техн. наук :

- 05.17.08 / В.Н. Кашкин. – Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 2007 – 16 с.
212. Studies on the onset velocity of turbulent fluidization for alpha-alumina particles / V.N. Kashkin, V.S. Lakhmostov, I.A. Zolotarskii [та ін.] // Chemical Engineering Journal. – 2003. – V. 91. – P. 215–218.
213. Пат. 2102135 Российская федерация МПК6 В 01 J 23/18, В 01 J 23/34, С 01 В 21/26, В 01 J 23/18, В 01 J 101:32. Катализатор для получения закиси азота / Мокринский В.В., Славинская Е.М., Носков С.А.; заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН – № 96123343/04; заявл. 10.12.1996; опубл. 20.01.1998, Бюл. № 7.
214. Пат. 2185237 Российская федерация, МПК7 В 01 J 23/10, В 01 J 23/34, С 01 В 21/22, С 01 В 21/26. Катализатор и способ получения закиси азота / Иванова А.С., Славинская Е.М., Полухина И.А. и др.; заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН – № 2001113846/04; заявл. 21.05.2001; опубл. 20.07.2002, Бюл. № 12.
215. Пат. 2211087 Российская федерация МПК7 В 01 J 23/84, В 01 J 23/843, С 01 В 21/22, В 01 J 23/83, В 01 J 101:32. Катализатор получения закиси азота и способ / Мокринский В.В., Носков С.А. Иванова А.С.; заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН – № 2002117190/04; заявл. 27.06.2002; опубл. 27.08.2003, Бюл. № 7.
216. Носков А.С. Новая крупнотоннажная технология получения закиси азота / А.С. Носков // Катализ в промышленности. – 2004. – № 1. – С. 5–11.
217. Сильченко О.Н. Механизм низкотемпературного окисления аммиака на оксидах металлов по данным спектроскопических измерений / О.Н. Сильченко, В.Н. Корчак, А.А. Матыщак // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43. – № 3. – С. 394–402.
218. Близнюк О.Н. Разработка нового способа получения медицинской закиси азота / О.Н. Близнюк // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків, 2000. – № 2. – С. 68–72.
219. Близнюк О.Н. Каталитическое окисление аммиака с объемным расположением сеток / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, Н.И. Голобородько // І Українська науч.-техн. конф. по катализу : тезиси докл. – Северодонецк, 1997. – С. 61–62.
220. Близнюк О.Н. К вопросу оптимальной конструкции катализаторных сеток в контактных аппаратах окисления аммиака / О.Н. Близнюк // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков : Вища школа, 1998. – № 3. – С. 167–171.
221. Близнюк О.Н. Исследование аэродинамических характеристик реактора каталитического окисления аммиака с объемным расположением каталитических элементов / О.Н. Близнюк // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків : ХДПУ, 2000. – № 1. – С. 79–83.
222. Bliżnjuk O.N. Production of nitrogen (I) oxide by low-temperature oxidation of ammonium / O.N. Bliżnjuk, V.V. Prezhdo // Polish Journal of Applied Chemistry. – Poland, Wydawnictwo PZWL, 2003. – V. 47, № 2. – P. 65–72.
223. Близнюк О.Н. Технологические основы получения оксида азота (I) / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков // Комплексне використання сировини, енерготи ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин : збірник

- наукових праць міжнар. наук.-практ. конф. – Черкаси : Вертикаль, 2004. – С. 20–21.
224. *Близнюк О.Н.* Исследование и разработка новой технологии получения оксида азота (I) – закиси азота / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, А.Н. Огурцов // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків : НТУ «ХПІ», 2005. – № 25. – С. 37–46.
225. *Близнюк О.Н.* К вопросу уменьшения выбросов закиси азота в производстве азотной кислоты / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, Л.Н. Ратушная // Экология и промышленность – Харьков : УкрГНТЦ «Энергосталь», 2007. – № 3 (12). – С. 46–49.
226. *Близнюк О.Н.* Исследование путей сокращения образования закиси азота в производстве азотной кислоты / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, Л.Н. Ратушная // XV Междунар. научно-практ. конф. : сб. научн. статей. – Харків : Сага, 2007. – С. 231–236.
227. Cleaner production of nitrogen(I) oxide by catalytic oxidation of ammonia / O. Bliznjuk, A. Savenkov, V. Jakovishin [та ін.] // 18th International congress of chemical and process engineering, CHISA-2008. – Praha, 2008. – On CD-ROM.
228. *Близнюк О.Н.* Эмиссия  $N_2O$  в атмосферу и уменьшение выбросов оксида азота (I) в азотнокислотных установках / О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, Л.Н. Ратушная // Экотехнологии и ресурсосбережение. – К. : Институт газу НАН України, 2008. – № 5 (81). – С. 65–68.
229. *Близнюк О.Н.* Каталитические процессы в технологии оксидов азота и азотной кислоты автореф. дис. ... доктора техн. наук : 05.17.01 / О.Н. Близнюк. – Харьков, 2009. – 40 с.
230. *Близнюк О.Н.* Каталитические процессы в технологии оксидов азота и азотной кислоты дис. ... доктора техн. наук : 05.17.01 / О.Н. Близнюк. – Харьков, 2009. – 375 с.
231. *Близнюк О.М.* Утворення  $N_2O$  в технології нітратної кислоти / О.М. Близнюк, А.С. Савенков, В.О. Яковишин, Н.Ю. Масалігіна, О.М. Огурцов // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 3(98). – С. 3–7.
232. *Близнюк О.М.* Зниження виходу нітроген(I) оксиду при високотемпературному окисненні аміаку / О.М. Близнюк, А.С. Савенков, В.О. Яковишин, Н.Ю. Масалігіна, О.М. Огурцов // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – Вип. № 13. – С. 8–12.
233. *Близнюк О.М.* Дослідження кінетичних закономірностей низькотемпературного окиснення аміаку до  $N_2O$  на Mn-Ni-Bi-Li-O каталізаторі / О.М. Близнюк, А.С. Савенков., О.М. Огурцов // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2011. – № 1. – С. 18–22.
234. *Близнюк О.М.* Исследование физико-химических свойств кобальт- и железосодержащих оксидных катализаторов селективного восстановления  $N_2O$  аммиаком / О.М. Близнюк, А.С. Савенков, О.М. Огурцов // Вісник НТУ "ХПІ". – 2011. – Вип. №27. – С. 47–54.
235. *Огурцов А.Н.* Моделирование нестационарной кинетики каталитического восстановления оксида азота (I) аммиаком / А.Н. Огурцов, О.Н. Близнюк, А.С. Савенков, А.А. Хлопицкий // Вопросы химии и химической технологии. – 2012. – №5. – С. 147–150.

236. *Огурцов А.Н.* Кинетическое моделирование разложения оксида азота (I) в технологиях очистки хвостовых газов и стимулированной диссоциации биополимеров ДНК / А.Н. Огурцов, О.М. Близнюк // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2012. – № 4. – С. 48–53.
237. *Близнюк О.Н.* Нестационарная кинетика каталитического восстановления оксида азота (I) аммиаком / О.Н. Близнюк, Н.Ф. Клещев, А.Н. Огурцов, А.С. Савенков / Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем: Збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції. У двох томах. Том 1. – Одеса: "Екологія", 2013. – С. 14–15.
238. *Близнюк О.Н.* Оптимизация процесса селективного низкотемпературного восстановления  $N_2O$  аммиаком. Модификация оксидной каталитической системы / О.Н. Близнюк, Н.Ф. Клещев, А.Н. Огурцов // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2013. – № 3. – С. 50–59.
239. *Масалітіна Н.Ю.* Нітроген (I) оксид. Дослідження процесу одержання шляхом низкотемпературного окиснення аміаку / Н.Ю. Масалітіна, А.С. Савенков, О.М. Близнюк, О.М. Огурцов // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 5(124). – С. 54–58.
240. *Savenkov A.S.* Modeling of ammonia oxidation on a platinoid catalyst, taking into account the  $N_2O$  formation / A.S. Savenkov, O.N. Bliznyuk, P.V. Kuznetsov, Yu.L. Vyatkin, N.Yu. Masalitina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015 – V. 88, № 10. – P. 1563–1569.
241. *Близнюк О.Н.* Исследования кинетики окислительных процессов на поверхности железоксидных катализаторов / [Близнюк О.Н., Противень И.Н., Савенков А.С., Ратушная Л.Н.] // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків : НТУ "ХПІ", 2001. – № 23. – С. 54–57.
242. *Близнюк О.Н.* Разработка катализаторов для высокотемпературного окислительно-восстановительного катализа / [Савенков А.С., Ванчурин В.И., Близнюк О.Н., Ратушная А.М.] // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків : НТУ "ХПІ", 2002. – № 2. – С. 113–116.
243. *Близнюк О.Н.* Дослідження оксидної стільникової системи в каталітичному процесі технології концентрованих оксидів азоту / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Співаков А.В. // Праці Одеського політехнічного університету. – Одеса : ОДПУ, 2001. – вип. 3 (15). – С. 264–267.
244. *Масалітіна Н.Ю.* Розробка багатокомпонентних метал-оксидних катализаторів окиснення амоніаку до закису азоту / Н.Ю. Масалітіна, А.С. Савенков // Хімічна промисловість України. – 2015. – № 4(129). – С. 23–29.
245. *Masalitina N.Yu.* Catalytic ammonia oxidation to nitrogen (I) oxide / N.Yu. Masalitina, A.S. Savenkov // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, «East West» Association for Advanced Studies and Higher Education GmbH, Vienna. – 2015. – № 9–10. – P. 71–74.
246. Заявка на винахід а2016 00960 Україна, МПК7 C01B21/00, C01B21/22, C01B21/26. Спосіб отримання нітроген (I) оксиду / Савенков А.С., Масалітіна Н.Ю. (Україна); заявник та патентовласник НТУ «Харківський політехнічний інститут» – № а2016 00960; заявл. 5.02.16.

247. *Masalitina N.Yu.* Розробка технологічних основ процесу одержання  $N_2O$  селективним окисненням амоніаку у висхідному потоці каталізатору / А.С. Савенков, Н.Ю. Масалітіна, О.І. Барабаш // VII Міжнародна науковотехнічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (Дніпро, 30 вересня – 2 жовтня 2015). – Дніпро : ДВНЗ «УДХТУ», 2015 – С. 64.
248. *Masalitina N.Yu.* Процес низькотемпературного окиснення амоніаку до нітроген (I) оксиду у висхідному потоці каталізатору / А.С. Савенков, Н.Ю. Масалітіна, О.І. Барабаш // In: Materials of XI International Research and Practice Conference «Fundamental and Applied Science – 2015. V. 14. Chemistry and Chemical Technology»(Sheffield, UK, October 30–November 7, 2015). – Sheffield : Science and Education LTD, 2015. – P. 106–108.
249. *Masalitina N.Yu.* Selective oxidation of ammonia to  $N_2O$  over Mn-Bi mixed oxide catalyst, modified with cerium and copper oxides: catalytic performance and characterization / A.S. Savenkov, N.Yu. Masalitina, V.V. Rossikhin // Матеріали за XII Міжнародна научна практична конференція «Новината за напреднали наука – 2016», 15–22-ти май, 2016. – Т.12. – София, Республіка Бълґария : «БялГРАД-БГ» ООД. – P. 6–62.
250. *Masalitina N.Yu.* Процес окиснення амоніаку в реакторі з рухоми́м шаром каталізатору / Н.Ю. Масалітіна, А.С. Савенков, О.І. Барабаш // VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (20–22 квітня 2016). – К. : НТУУ «КПІ», 2016. – С. 58.
251. *Masalitina N.Yu.* Selective catalytic reduction of  $NO_x$  by  $NH_3$  for limiting air pollution in  $N_2O$  production / A.S. Savenkov, N.Yu. Masalitina, A.N. Ogurtsov // In: Ukrainian-Polish Conference «The problems of air pollution and purification: control, monitoring, catalytic, photocatalytic and sorption methods of treatment». – Kyiv, Ukraine, 2016. – P. 105–106.
252. *Близнюк О.М.* Золь-гель синтез та фізико-хімічне дослідження наноструктурованих багатокомпонентних оксидних каталізаторів селективного відновлення  $N_2O$  амоніаком / О.М. Близнюк, М.Ф. Клещев, О.М. Огурцов // Хімічна промисловість України. – 2016. – № 5–6. – С. 66–73.
253. *Bliznjuk O.N.* Kinetic modeling of the catalytic ammonia oxidation to  $N_2O$  / O.N. Bliznjuk, A.N. Ogurtsov, A.S. Savenkov, N.Yu. Masalitina / В кн.: Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем (КМОСС-2017): матеріали III Всеукраїнської науково-технічної конференції з міжнародною участю. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2017. – С. 18–19.
254. *Bliznjuk O.* Low temperature oxidation of ammonia to  $N_2O$  over mixed oxide catalysts / O. Bliznjuk, A. Ogurtsov, N. Masalitina // Danish Scientific Journal. – 2017. – № 6. – P. 70–74.
255. *Bliznjuk O.N.* Promotive effect of cerium and copper on Mn-Bi mixed oxide catalyst for ammonia oxidation to  $N_2O$  / O.N. Bliznjuk, A.N. Ogurtsov, N.Yu. Masalitina, A.S. Savenkov, V.V. Rossikhin // In: Materials of the XIII International scientific and practical Conference “Science and civilization-2018”, January 30 – February 7, 2018. Biological sciences. Veterinary. Ecology. Medicine. Agriculture. – ISBN 978-966-8736-05-6. – Sheffield : Science and education LTD, 2018. – P. 28–30.



256. *Bliznjuk O.N.* Development of Mn-Bi mixed oxide catalyst for ammonia oxidation to  $N_2O$  / O.N. Bliznjuk, A.N. Ogurtsov, N.Yu. Masalitina, A.S. Savenkov // In: Conference Abstracts of 11th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials», ICEPOM-11. – Івано-Франківськ, 21–25 травня 2018. – P. 152.
257. *Масалітіна Н.Ю.* Структурно-функціональний дизайн нанокompatитних каталізаторів для процесу окиснення амоніаку до  $N_2O$  / Н.Ю. Масалітіна, А.С. Савенков, О.М. Близнюк, О.М. Огурцов // В кн.: XX українська конференція з неорганічної хімії, XX UCIC. – Дніпро : ЛІРА, 2018. – С. 175.
258. *Масалітіна Н.Ю.* Розробка нових форм каталітичних елементів в реакторах окиснення амоніаку з нерухомим зернистим шаром / Н.Ю. Масалітіна, А.С. Савенков, О.М. Близнюк, О.М. Огурцов, М.Ф. Клещев // Вісник Національного технічного університету «ХПІ», Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2019. – № 1. – С. 55–60.
259. Пат. 2071817 Российская федерация МПК6 В 01 D 53/86, С 01. Способ очистки отходящих газов от оксида азота (I) / Соболев В.Н., Воскресенская Т.П., Харитонов А.С. и др.; заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – № 5025641/26; заявл. 02.04.1992; опубл. 20.01.1997.
260. *Колесников В.П., Пешкова Л.В., Стрельников Е.А., Голосниченко П.Л.* Определение концентрационных уровней выбросов  $N_2O$  в различных технологических схемах производства азотной кислоты // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 1. – С. 41–43.
261. *Караваев М.М., Заичко Н.Д., Олевский В.М.* Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности. – М.: Химия, 1985. – 398 с.
262. *Perez-Ramirez J., Kondratenko E.V.* Evidences of the origin of  $N_2O$  in the high-temperature  $NH_3$  oxidation over Pt-Rh gauze / Chem. Commun. – 2004. – P. 376–377.
263. *Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф.* Каталитическое окисление аммиака. – М.: Химия, 1985. – 230 с.
264. *Pérez-Ramirez J., Kapteijn F., Schöffel K., Moulijn J. A.* Formation and control of  $N_2O$  in nitric acid production: Where do we stand today? // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – Vol. 44, №2. – P. 117–151.
265. *Haber J. Machej T., Janas J., Nattich M.* Catalytic decomposition of  $N_2O$  // Catalysis today. – 2004. – Vol. 90, №1. – P. 15–19.
266. *Чернышев В.И.* Оптимизация газодинамической обстановки и пакета платиноидных сеток в реакторе конверсии аммиака // Катализ в промышленности. – 2008. – №3. – С. 17–28.
267. *Neimann J., Goliter H., Heiwood A.* DMC<sup>2</sup>S MKS Modulates Katalysator system // Intern. Conf. International Exhibition – Vienna, March, 2000. – P. 303–310.
268. *Pignet T., Schmidt L.D.* Kinetics of  $NH_3$ , oxidation on Pt, Rh and Pd // Journal of catalysis. – 1975. – V.40, №2. – P. 212–225.
269. Thermophysical properties of nitrous oxide. ESDU 91022. ISBN 0 85679 784 7, ESDU International plc, 2004. – 20 p.

# ДОДАТКИ

## Додаток А

### Теплофізичні властивості

В [245] наведені рівняння - температурні залежності, засновані на критичній оцінці літературних експериментальних даних в діапазоні, охопленому властивостями лінії насичення, від температури плавлення до критичної температури, для наступних властивостей рідини і пари: щільність, питома ентальпія, питома теплоємність при постійному тиску, динамічна в'язкість та теплопровідність. Також наведені рівняння при зміні температури уздовж лінії насичення тиску пари, прихованої теплоти випаровування, поверхневого натягу та рівняння температурної залежності питомої теплоємності при постійному тиску й питомої ентальпії в ідеальному газі, динамічної в'язкості і теплопровідності розбавленого газу. Властивості ідеального і розведеного газу наведені для температур  $-90,67 \pm 727^\circ\text{C}$ . Всі величини виражені в одиницях СІ або їх кратностях, але якщо вони потрібні в інших одиницях, то коефіцієнти перерахунку наведені в Додатку Б.

Тиск газу

$$\log_e \left( \frac{p}{p_c} \right) = \frac{1}{T_r} [b_1(1 - T_r) + b_2(1 - T_r)^2 + b_3(1 - T_r)^3 + b_4(1 - T_r)^5], \quad (1)$$

де  $p$  – тиск газу, кПа;

$p_c$  – значення тиску в критичній точці, кПа;

$b_1, b_2, b_3, b_4$  – безрозмірні константи, за винятком наступних: рівняння (4) та (6), кДж/кг (всі); рівняння (7) та (8), кДж/(кг К) ( $b_1$ ); рівняння (9), К ( $b_3$ ), мН·с/м<sup>2</sup> ( $b_4$ ); рівняння (10), мкН·с/м<sup>2</sup> (exp ( $b_1$ )); рівняння (11) та (12), мВт/(м·К) ( $b_1$  та exp ( $b_1$ ) відповідно); рівняння (13), мН/м ( $b_1$ ); рівняння (14), кДж/(кг К) (всі); рівняння (15), кДж/кг (всі); рівняння (16), мкН·с/м<sup>2</sup> (всі); рівняння (17), мВт/(м·К) (всі). Значення констант, використовуваних в рівняннях (1-17), приведені в табл. 1;

$T_r$  – приведена температура,  $T_r = T/T_c$ , К ( $T_c$  температура в критичній точці).

Густина насиченої рідини

$$\log_e \left( \frac{\rho(p)}{\rho_c} \right) = b_1(1 - T_r)^{1/3} + b_2(1 - T_r)^{2/3} + b_3(1 - T_r) + b_4(1 - T_r)^{4/3}, \quad (2)$$

де  $\rho(p)$  – густина насиченої рідини, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_c$  – значення густини в критичній точці, кг/м<sup>3</sup>;

Густина насиченої пари

$$\log_e \left( \frac{\rho(r)}{\rho_k} \right) = b_1 \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right)^{\frac{1}{3}} + b_2 \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right)^{\frac{2}{3}} + b_3 \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right) + b_4 \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right)^{\frac{4}{3}} + b_5 \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right)^{\frac{5}{3}}, \quad (3)$$

де  $\rho(r)$  – густина газу або насиченої пари, кг/м<sup>3</sup>.

Питома ентальпія *насиченої рідини*

$$h(p) = b_1 + b_2(1 - T_r)^{1/3} + b_3(1 - T_r)^{2/3} + b_4(1 - T_r) + b_5(1 - T_r)^{4/3}, \quad (4)$$

де  $h(p)$  – питома ентальпія насиченої рідини, кДж/кг.

Прихована теплота випаровування (питома ентальпія випаровування)

$$\Delta_{\text{вип}} h = h(r) - h(p), \quad (5)$$

де  $\Delta_{\text{вип}} h$  – питома теплота випаровування, кДж/кг;

$h(r)$  – питома ентальпія газу або насиченої пари, кДж/кг;

$h(p)$  – питома ентальпія насиченої рідини, кДж/кг.

Питома ентальпія *насиченої пари*

$$h(r) = b_1 + b_2(1 - T_r)^{1/3} + b_3(1 - T_r)^{2/3} + b_4(1 - T_r) + b_5(1 - T_r)^{4/3}, \quad (6)$$

де  $h(r)$  – питома ентальпія газу або насиченої пари, кДж/кг.

Ізобарична питома теплоємність *насиченої рідини*

$$C_p(p) = b_1[1 + b_2(1 - T_r)^{-1} + b_3(1 - T_r) + b_4(1 - T_r)^2 + b_5(1 - T_r)^3], \quad (7)$$

де  $C_p(p)$  – теплоємність насиченої рідини, кДж/(кг·К).

Ізобарична питома теплоємність *насиченої пари*, кДж/(кг·К)

$$C_p(r) = b_1[1 + b_2(1 - T_r)^{-2/3} + b_3(1 - T_r)^{-1/3} + b_4(1 - T_r)^{1/3} + b_5(1 - T_r)^{2/3}], \quad (8)$$

Динамічна в'язкість *насиченої рідини*, мН·с/м<sup>2</sup>

$$\eta(p) = b_4 \exp[b_1(\theta - 1)^{1/3} + b_2(\theta - 1)^{4/3}], \quad (9)$$

де  $\theta = (T_k - b_3)/(T - b_3)$ .

Динамічна в'язкість *насиченої пари*, мН·с/м<sup>2</sup>

$$\log_e \eta(\tau) = b_1 + b_2 \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right)^{1/3} + b_3 \left( \frac{1}{T_r} - 1 \right)^{4/3}. \quad (10)$$

Теплопровідність *насиченої рідини*, мВт/(м·К)

$$\lambda(\rho) = b_1 [1 + b_2 (1 - T_r)^{1/3} + b_3 (1 - T_r)^{2/3} + b_4 (1 - T_r)]. \quad (11)$$

Теплопровідність *насиченої пари*, мВт/(м·К)

$$\log_e \lambda(\tau) = b_1 + b_2 (1 - T_r)^{-2/3} + b_3 (1 - T_r)^{-1/3} + b_4 (1 - T_r)^{1/3} + b_5 (1 - T_r)^{2/3}. \quad (12)$$

Поверхневий натяг, мН/м

$$\sigma = b_1 (1 - T_r)^{b_2} [1 + b_3 (1 - T_r)]. \quad (13)$$

Ізобарична питома теплоємність *ідеального газу*, кДж/(кг·К)

$$C_p^{id}(\tau) = b_1 + b_2 T_r^{-1/2} + b_3 T_r^{1/2} + b_4 T_r. \quad (14)$$

Питома ентальпія *ідеального газу*, кДж/кг

$$h^{id}(\tau) = b_1 + b_2 T_r^{1/2} + b_3 T_r + b_4 T_r^{3/2} + b_5 T_r^2. \quad (15)$$

Динамічна в'язкість *розбавленого газу*, мкН·с/м<sup>2</sup>

$$\eta^{(0)}(\tau) = b_1 + b_2 T_r + b_3 T_r^2 + b_4 T_r^3. \quad (16)$$

Теплопровідність *розбавленого газу*, мВт/(м·К)

$$\lambda^{(0)}(\tau) = b_1 + b_2 (1 - T_r) + b_3 (1 - T_r)^2 + b_4 (1 - T_r)^3. \quad (17)$$

У таблиці 1 наведені значення використовуваних в рівняннях (1)-(17) фізичних констант, які представляють властивості текучого середовища в одиницях СІ. Незважаючи на те, що ентальпії насичених рідин і пари наближаються до значення в критичній точці, нахил кривої ентальпії насиченою рідини за рівнянням (4) має тенденцію до  $-\infty$ , а не до  $\infty$  як потрібно. Також сучасна теорія вимагає, щоб ізобарична теплоємність, в'язкість і теплопровідність прагнули до нескінченності в міру наближення до критичної точки; цю теоретичну межу було включено в таблицю 2. Однак рівняння (9), (10), (11) та (12) не відповідають теорії в цьому відношенні; рівняння (9), (10) і (11) наближаються до кінцевого значенням, а рівняння (12) обе-

ртається в нуль при критичній температурі. Хоча інші рівняння (1), (2), (3), (5), (6), (7), (8) і (13), що застосовуються на лінії насичення, екстраполюють фізично реалістично, користувачі не повинні екстраполювати жодне з рівнянь за межі температур, зазначених у таблиці 1.

Таблиця 1

**Значення констант, використовуваних в рівняннях (1-17)**

Влас-ти-вість	Рівняння	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	Діапазон застосовності, °C
$p$	1	-6.71893	1.35966	-1.3779	-4.051	-	-90 ÷ +36
$\rho(p)$	2	1.72328	-0.83950	0.51060	-0.10412	-	-90 ÷ +36
$\rho(r)$	3	-1.00900	-6.28792	7.50332	-7.90463	0.629427	-90 ÷ +36
$h(p)$	4	-200	116.043	-917.225	794.779	-589.587	-90 ÷ +36
$h(r)$	6	-200	440.055	-459.701	434.081	-485.338	-90 ÷ +36
$C_p(p)$	7	2.49973	0.023454	-3.80136	13.0945	-14.5180	-90 ÷ +30
$C_p(r)$	8	132.632	0.052187	-0.364923	-1.20233	0.536141	-90 ÷ +30
$\eta(p)$	9	1.6089	2.0439	5.24	0.0293423	-	-90 ÷ +30
$\eta(r)$	10	3.3281	-1.18237	-0.055155	-	-	-90 ÷ +30
$\lambda(p)$	11	72.35	1.5	-3.5	4.5	-	-90 ÷ +30
$\lambda(r)$	12	-7.08870	-0.276962	2.88672	16.6116	-11.8221	-90 ÷ +30
$\sigma$	13	69.31	1.19346	0	-	-	-90 ÷ +30
$C_p^{id}(r)$	14	-0.169903	0.099053	1.20822	-0.248324	-	-90 ÷ +727
$h^{id}(r)$	15	-209.559	61.3277	-52.5969	249.352	-38.4368	-90 ÷ +727
$\eta^{(o)}(r)$	16	-0.955565	18.8315	-2.34589	0.164927	-	-90 ÷ +727
$\lambda^{(o)}(r)$	17	18.32	-24.84	-0.09	0.06	-	-90 ÷ +727

Величини, отримані з рівнянь, застосовуваних на лінії насичення (таблиця 2), представлені в діапазоні від температури плавлення до приблизно  $T_r = 0,98$ , за винятком рівнянь (11) і (12), які закінчуються при  $T_r = 0,90$ , а рівняння (1), (2), (3), (6) і (13) справедливі для критичної температури. Значення питомої ентальпії розраховуються на основі того, що ентальпія ідеального газу дорівнює нулю при 298,15 К. Питомі ентальпії випаровування в стовпці 7 таблиці 2 були розраховані безпосередньо з рівняння (5) з наступним округленням до бажаного числа значущих цифр. Таким чином, можуть виникати невеликі відмінності між цими значеннями і значеннями, отриманими шляхом вирахування питомих ентальпій в стовпці 5 з стовпців 6, оскільки значення, отримані таким чином, містять відмінності між двома округленими числами.

Круглі дужки використовуються в усіх таблицях, щоб вказати значення, не підтвержені безпосередньо експериментальними даними.

Таблиця 2

**Теплофізичні властивості оксиду динітрогену на лінії насичення  
(для температури в градусах Цельсія)**

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кПа}$	$\rho(p), \text{кг/м}^3$	$\rho(r), \text{кг/м}^3$	$h(p), \text{кДж/кг}$	$h(r), \text{кДж/кг}$	$\Delta_{\text{вип}} h, \text{кДж/кг}$
-90.82	(87.73)	1222.8	(2.613)	(-474.)	(-96.8)	(377.)
-90	(92.29)	1220.6	(2.738)	(-473.)	(-96.3)	(377.)
-88.46	101.325	1216.3	(2.987)	(-470.)	(-95.4)	375.
-85	124.2	(1206.7)	(3.609)	(-464.)	(-93.3)	371.
-80	164.2	(1192.7)	(4.680)	(-455.)	(-90.4)	365.
-75	213.6	(1178.3)	(5.982)	(-446.)	(-87.6)	359.
-70	273.6	(1163.7)	(7.546)	(-438.)	(-85.0)	353.
-65	345.7	(1148.8)	(9.406)	(-429.)	(-82.5)	346.
-60	431.5	(1133.6)	(11.60)	(-420.)	(-80.2)	340.
-55	532.3	(1118.0)	(14.16)	(-411.)	(-78.1)	333.
-50	649.9	(1102.0)	(17.14)	(-402.)	(-76.1)	326.
-45	785.8	(1085.6)	(20.58)	(-392.)	(-74.4)	318.
-40	941.7	(1068.8)	(24.53)	(-383.)	(-72.9)	310.
-35	1119.	(1051.4)	(29.05)	(-374.)	(-71.6)	302.
-30	1321.	1033.4	34.22	(-364.)	(-70.5)	294.
-25	1547.	1014.8	40.11	(-355.)	(-69.8)	285.
-20	1801.	995.4	46.82	(-345.)	(-69.3)	276.
-15	2083.	975.2	54.47	(-335.)	(-69.2)	266.
-10	2397.	953.9	63.21	(-325.)	(-69.5)	255.
-5	2744.	931.4	73.26	(-315.)	(-70.3)	244.
0	3127.	907.4	84.86	(-304.)	(-71.7)	232.
5	3547.	881.6	98.41	(-293.)	(-73.7)	219.
10	4007.	853.5	114.5	(-281.)	(-76.6)	204.
15	4510.	822.2	133.9	(-269.)	(-80.6)	188.
20	5060.	786.6	158.1	(-255.)	(-86.2)	169.
25	5660.	743.9	190.0	(-241.)	(-94.4)	147.
30	6315.	688.0	236.7	(-224.)	(-108.)	117.
35	7033.	589.4	330.4	(-203.)	(-138.)	64.9
36.42	7251.	452.	452.	(-200.)	(-200.)	0

**Теплофізичні властивості оксиду динітрогену на лінії насичення  
(для температури в градусах Цельсія)**

$t, ^\circ\text{C}$	$C_p(p),$ кДж/(кг·К)	$C_p(r),$ кДж/(кг·К)	$\eta(p),$ мН·с/м <sup>2</sup>	$\eta(r),$ мкН·с/м <sup>2</sup>	$\lambda(p),$ мВт/(м·К)	$\lambda(r),$ мВт/(м·К)	$\sigma, \text{мН/м}$
-90.82	1.747	(0.7999)	(0.4619)	(9.4)	(146.9)	(8.2)	24.0
-90	1.750	(0.7997)	(0.4507)	(9.5)	(146.4)	(8.3)	23.8
-88.46	1.756	(0.7996)	(0.4306)	(9.6)	(145.6)	(8.4)	(23.5)
-85	1.768	(0.8009)	(0.3900)	(9.7)	(143.8)	(8.7)	(22.7)
-80	(1.781)	(0.8063)	(0.3404)	(10.0)	(141.2)	(9.1)	(21.6)
-75	(1.791)	(0.8160)	(0.2995)	(10.2)	(138.6)	(9.6)	(20.5)
-70	(1.798)	(0.8300)	(0.2654)	(10.5)	(136.0)	(10.0)	(19.4)
-65	(1.803)	(0.8485)	(0.2367)	(10.8)	(133.5)	(10.5)	(18.3)
-60	(1.807)	(0.8716)	(0.2123)	(11.0)	(131.0)	(11.0)	(17.2)
-55	(1.812)	(0.8995)	(0.1915)	(11.3)	(128.5)	(11.5)	(16.2)
-50	(1.818)	(0.9322)	(0.1736)	(11.6)	(126.0)	(12.0)	15.1
-45	(1.827)	(0.9700)	(0.1580)	(11.9)	(123.6)	(12.6)	14.1
-40	(1.840)	(1.013)	(0.1444)	(12.2)	(121.2)	(13.2)	13.1
-35	(1.858)	(1.061)	(0.1325)	(12.5)	(118.8)	(13.8)	12.0
-30	(1.883)	(1.115)	(0.1219)	(12.8)	(116.4)	(14.4)	11.0
-25	(1.915)	(1.176)	(0.1125)	(13.2)	(114.1)	(15.1)	10.1
-20	(1.957)	(1.243)	(0.1041)	(13.5)	(111.8)	(15.8)	9.1
-15	(2.011)	(1.318)	(0.0965)	(13.9)	(109.6)	(16.5)	8.1
-10	(2.079)	(1.402)	(0.0896)	(14.3)	(107.4)	(17.3)	7.2
-5	(2.166)	(1.500)	(0.0833)	(14.7)	(105.2)	(18.2)	6.3
0	(2.274)	(1.618)	(0.0774)	(15.2)	103.0	(19.1)	5.4
5	(2.412)	(1.769)	(0.0720)	(15.7)	100.9	(20.2)	4.5
10	(2.592)	(1.982)	(0.0668)	(16.3)	98.8	(21.4)	3.7
15	(2.834)	(2.322)	(0.0619)	(16.9)			2.9
20	(3.188)	(2.967)	(0.0570)	(17.7)			2.1
25	(3.781)	(4.493)	(0.0520)	(18.7)			1.4
30	(5.143)	(9.718)	(0.0465)	(20.1)			0.7
35							0.1
36.42	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0

**Теплофізичні властивості оксиду динітрогену в ідеальному та розбавленому газі (для температури в градусах Цельсія)**

$t, ^\circ\text{C}$	Ідеальний газ		Розбавлений газ	
	$C_p^{\text{id}}(\text{г}),$ кДж/(кг·К)	$h^{\text{id}}(\text{г}),$ кДж/кг	$\eta^{(0)}(\text{г}),$ мкН·с/м <sup>2</sup>	$\lambda^{(0)}(\text{г}),$ мВт/(м·К)
1	2	3	4	5
-90.82	(0.7402)	(-94.1)	(9.356)	8.099
-80	0.7549	(-86.0)	9.921	8.969
-60	0.7810	(-70.6)	10.95	10.58
-40	0.8057	(-54.8)	11.97	12.18
-20	0.8292	(-38.4)	12.97	13.79
0	0.8514	(-21.6)	13.95	15.40
20	0.8725	(-4.38)	14.91	17.00
25	0.8776	0	15.15	17.40
40	0.8926	(13.3)	15.86	18.61
60	0.9117	(31.3)	16.80	20.21
80	0.9300	(49.7)	17.72	21.81
100	0.9475	(68.5)	18.62	23.42
120	0.9642	(87.6)	19.51	25.02
140	0.9802	(107.)	20.39	26.62
160	0.9956	(127.)	21.25	28.22
180	1.010	(147.)	22.10	29.82
200	1.024	(167.)	22.94	31.41
220	1.038	(188.)	23.76	33.01
240	1.051	(209.)	24.57	34.60
260	1.063	(230.)	25.36	36.19
280	1.076	(251.)	26.14	37.78
300	1.087	(273.)	26.92	39.37
320	1.098	(295.)	27.67	40.95
340	1.109	(317.)	28.42	42.54
360	1.119	(339.)	29.16	44.12
380	1.129	(362.)	29.88	45.70
400	1.139	(384.)	30.60	47.27
420	1.148	(407.)	31.30	48.85
440	1.157	(430.)	31.99	50.42
460	1.166	(453.)	32.68	51.99
480	1.174	(477.)	33.35	53.55
500	1.182	(500.)	34.01	55.11



Продовження табл. 3

1	2	3	4	5
520	1.190	(524.)	34.67	56.67
540	1.197	(548.)	35.31	58.23
560	1.204	(572.)	35.95	59.78
580	1.211	(596.)	36.58	61.33
600	1.218	(620.)	37.20	62.88
620	1.224	(645.)	37.81	64.42
640	1.230	(669.)	38.41	65.96
660	1.236	(694.)	39.01	67.50
680	1.242	(719.)	39.60	69.03
700	1.248	(744.)	40.18	70.56
720	1.253	(769.)	40.76	72.09

## Додаток Б

### Коефіцієнти перерахунку

Величина, що конвертується	Одиниці вимірювання	Множник
Тиск в кПа (кН/м <sup>2</sup> )	Па	10 <sup>3</sup>
	бар	10 <sup>2</sup>
	атм	9,869233×10 <sup>-3</sup>
	кг-с/см <sup>2</sup>	10,19716×10 <sup>-3</sup>
	фунт-с/дюйм <sup>2</sup>	145,0377×10 <sup>-3</sup>
Густина в кг/м <sup>3</sup>	мм рт.ст.	7,500617
	г/см <sup>3</sup>	10 <sup>-3</sup>
Питома ентальпія в кДж/кг	фунт/фут <sup>3</sup>	62,428×10 <sup>-3</sup>
	кал/г	238,846×10 <sup>-3</sup>
Питома теплоємність в кДж/(кг·К)	ВТУ/фут <sup>3</sup>	429,923×10 <sup>-3</sup>
	кал/(г·К)	238,846×10 <sup>-3</sup>
Динамічна в'язкість в мкН·с/м <sup>2</sup>	ВТУ/(фунт·°F)	238,846×10 <sup>-3</sup>
	Н·с/м <sup>2</sup>	10 <sup>-6</sup>
	Пз або г/(см·с)	10 <sup>-5</sup>
	кг/(м·с)	10 <sup>-6</sup>
	фунт/(фут·год)	2,41909×10 <sup>-3</sup>
Динамічна в'язкість в мН·с/м <sup>2</sup>	кг-с/м <sup>2</sup>	101,972×10 <sup>-9</sup>
	фунт-с-с/дюйм <sup>2</sup>	145,038×10 <sup>-12</sup>
	Н·с/м <sup>2</sup>	10 <sup>-3</sup>
	Пз або г/(см·с)	10 <sup>-2</sup>
	кг/(м·с)	10 <sup>-3</sup>
Теплопровідність в мВт/(м·К)	фунт/(фут·год)	2,41909
	кг-с/м <sup>2</sup>	101,972×10 <sup>-6</sup>
	фунт-с-с/дюйм <sup>2</sup>	145,038×10 <sup>-9</sup>
	Вт/(м·К)	10 <sup>-3</sup>
	Дж/(см·с·К)	10 <sup>-5</sup>
	ккал/(м·год·К)	859,845×10 <sup>-6</sup>
Поверхневий натяг в мН/м	кал/(см·с·К)	2,38846×10 <sup>-6</sup>
	ВТУ/(фут·год·°F)	577,789×10 <sup>-6</sup>
	ВТУ·дюйм/(фут <sup>2</sup> ·год·°F)	6,93347×10 <sup>-3</sup>
	Н/м	10 <sup>-3</sup>
	Дж/м <sup>2</sup>	10 <sup>-3</sup>
	дин/см	1
	ерг/см <sup>2</sup>	1
	фунт-с/фут	68,52×10 <sup>-6</sup>

Наукове видання

СОЗОНТОВ Віктор Гнатович  
ГРИНЬ Григорій Іванович  
БЛИЗНЮК Ольга Миколаївна  
КОШОВЕЦЬ Микола Володимирович  
КАЗАКОВ Валентин Васильович  
САВЕНКОВ Анатолій Сергійович  
КРАВЧЕНКО Інна Василівна  
СУВОРІН Олександр Вікторович  
ЗУБЦОВ Євген Іванович  
ОЖЕРЕДОВА Марина Анатоліївна  
АЗАРОВ Микола Іванович  
МАСАЛІТІНА Наталія Юріївна  
МОСКАЛИК Валерій Михайлович

**ТЕХНОЛОГІЯ ЗВ'ЯЗАНОГО НІТРОГЕНУ.  
СИНТЕЗ І ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ДІНІТРОГЕНУ**

В авторській редакції

Комп'ютерний набір	<i>Кравченко І.В.</i>
Техн. редактор, коректор	<i>Погорелова Т.В.</i>
Оригінал-макет	<i>Погорелова Т.В.</i>

Підписано до друку 30.09.2019.  
Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Гарнітура Times.  
Умов. друк. арк. 14,6. Обл.-вид. арк. 15,0.  
Тираж 300 прим. Вид. № 3235. Замов. № 30(2019).  
Ціна договірна.

**Видавництво Східноукраїнського національного університету  
імені Володимира Даля**

Свідоцтво про реєстрацію: серія ДК № 1620 від 18.12.03 р.

Адреса видавництва: просп. Центральний, 59а,  
м. Северодонецьк, 93400

E-mail видавництва: [vidavnictvosnu.ua@gmail.com](mailto:vidavnictvosnu.ua@gmail.com)

Надруковано:

Відділ технічного обслуговування СНУ ім. В. Даля  
Адреса: просп. Центральний, 59а  
м. Северодонецьк, 93400