

К.А. КУЧЕР, Министерство промышленной политики Украины
В.И. СОЗОНТОВ, докт. техн. наук, **В.В. КАЗАКОВ**, докт. техн. наук,
 ЗАО "Северодонецкое объединение Азот", г. Северодонецк, Украина
Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, НТУ "ХПИ", г. Харьков. Украина

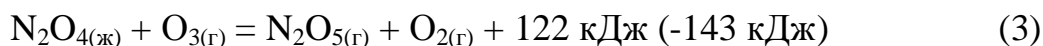
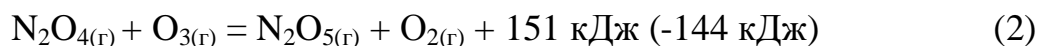
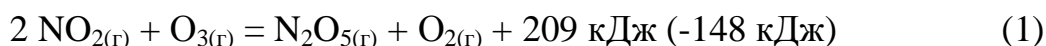
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (IV) ОЗОНОМ И ПОГЛОЩЕНИЯ N_2O_5 КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Розраховані константи рівноваги хімічних реакцій, які протікають під час окислення оксида азоту (IV) озonom та абсорбції пентаоксида діазоту, що виникає, концентрованою азотною кислотою. Визначені концентрації компонентів при досягненні рівноваги, та показана можливість отримання ефективних нітруючих сумішей для синтезу нітросполук.

Equilibrium constants are calculated for chemical reactions proceeding during oxidation of nitric oxide (IV) with ozone and absorption of produced dinitrogen pentoxide by concentrated nitric acid. Equilibrium concentrations of components are determined and a possibility is shown to obtain effective nitrosulphuric acids for nitro-compound synthesis.

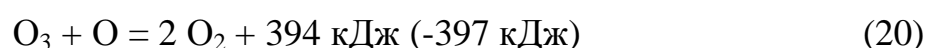
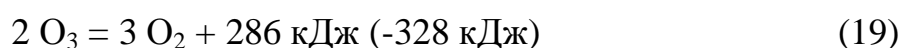
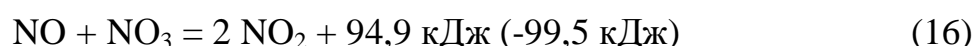
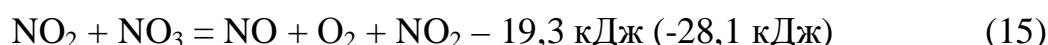
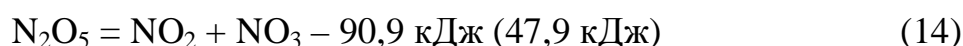
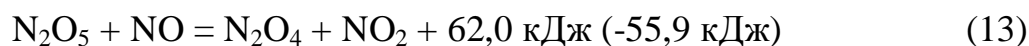
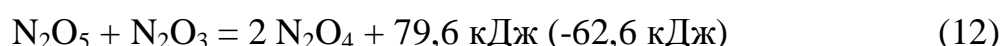
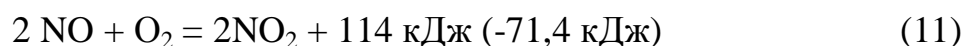
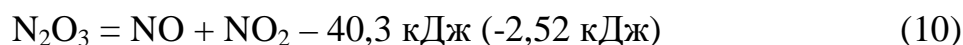
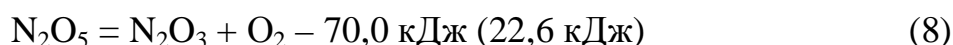
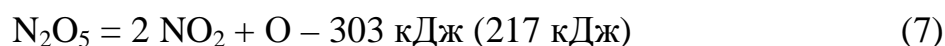
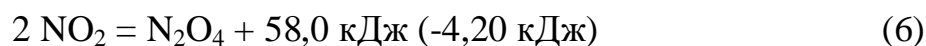
Одним из наиболее простых способов получения растворов $HNO_3 - N_2O_5$ является окисление оксида азота (IV) озono-кислородной смесью и поглощение образующегося N_2O_5 концентрированной азотной кислотой [1].

Получение N_2O_5 описывается уравнениями (в скобках указаны значения изменений стандартных свободных энергий) [2]:



На выход продукта могут влиять побочные реакции, протекающие в газовой фазе:





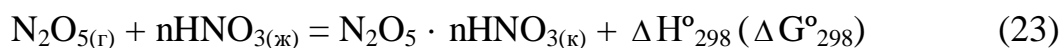
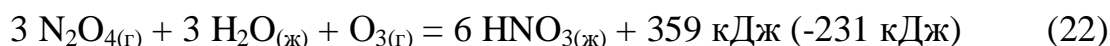
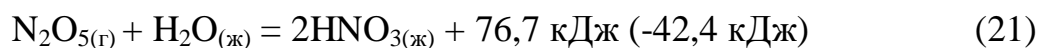
Термодинамические расчеты реакций (1) – (20) показывают, что процесс окисления оксида азота (IV) озоном в жидкой и газовой фазах по уравнениям (1) – (3) сопровождается выделением большого количества тепла, которое в значительной мере будет способствовать протеканию побочных эндотермических реакций и тем самым снижать выход N_2O_5 . Поэтому при создании процесса немаловажным фактором является уменьшение температуры в реакторе за счет отвода тепла. Следует отметить, что при окислении N_2O_4 озоном в газовой (2) и жидкой (3) фазах выделяется меньше тепла, чем при окислении NO_2 (1). Следовательно, целесообразно проводить процесс по реакциям (2) и (3). С учетом испарения оксидов азота и диссоциации N_2O_4 энергетические затраты могут быть существенно понижены.

Из уравнений (1) – (3) видно, что стандартные изменения свободных энергий (энергий Гиббса) отрицательные и имеют достаточно близкие значения, равные $-148 \div -143$ кДж/моль, т.е. равновесия рассматриваемых реакций при $25\text{ }^\circ\text{C}$ практически полностью смещены в правую сторону. На снижение выхода N_2O_5 заметное влияние оказывает его самопроизвольное разложение, а также взаимодействие с озоном. Экзотермическая реакция (4) скорее всего является суммарной реакцией (5) и (6). Маловероятно разложение N_2O_5 по уравнению (7) вследствие положительной энергии Гиббса, равной 214 кДж/моль. Наиболее достоверными механизмами разложения N_2O_5 являются реакции (8) и (12), (9) и (13), (14) – (16), в которых образуются промежуточные продукты N_2O_3 , NO , NO_2 и NO_3 .

Экзотермическая реакция взаимодействия N_2O_5 с озоном (17) имеет отрицательное значение энергии Гиббса, равное $-52,1$ кДж/моль, что свидетельствует о достаточно сильном смещении равновесия в сторону образования NO_3 и O_2 . В свою очередь NO_3 является неустойчивым соединением, которое разлагается по уравнению (18) с выделением тепла.

Не исключено и экзотермическое разложение озона, которое протекает по реакциям (19) и (20), имеющим отрицательные энергии Гиббса, равные -328 и -397 кДж/моль соответственно. Понижение температуры будет смещать равновесие реакций (17) – (20) вправо и, следовательно, снижать выход N_2O_5 . Откуда следует, что процесс необходимо вести таким образом, чтобы выходящий из реактора нитрозный газ содержал избыток оксида азота (IV), а не озона. Это позволит, с одной стороны, повысить степень использования дорогостоящего озона, а, с другой стороны, предотвратить снижение выхода продукта.

При поглощении N_2O_5 концентрированной азотной кислотой протекают гетерогенные реакции:



Экзотермические реакции (21) и (22) имеют отрицательные энергии Гиббса и, следовательно, с понижением температуры их равновесия будут еще сильнее смещаться в правую сторону.

В литературе отсутствуют термодинамические константы сольватных соединений $N_2O_5 \cdot nH_2O$, что не дает возможности определить тепловой эффект реакции (23) и изменение ее свободной энергии. Однако можно предположить, что эта реакция сопровождается выделением тепла, а энергия Гиббса при низких температурах отрицательна, но близка к нулю, и понижение температуры приведет к образованию сольватов. Термодинамическими расчетами реакций, протекающих с образованием N_2O_5 , а также побочных продуктов, показана возможность и направление процессов при стандартных условиях. Из расчетов видно, что они не идут до полного исчезновения исходных веществ и останавливаются при достижении определенного состояния химического равновесия. С практической точки зрения важно знать, на сколько сдвинуто равновесие и при каких условиях, так как это позволяет определить максимально достижимый выход конечных продуктов. Для решения этой задачи необходимо найти параметры, от которых зависит изменение равновесия в необходимом направлении.

Равновесное состояние системы характеризуется константой равновесия, которая определяет отношение парциальных давлений или концентраций продуктов и исходных веществ. Между константой равновесия и изменением свободной энергии химической реакции существует непосредственная связь [3]:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p \quad (24)$$

где ΔG° – изменение свободной энергии, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль · град); T – температура, К; K_p – константа равновесия, (моль/л) $^{\Delta n}$; Δn – изменение числа молей при реакции.

Зависимость константы равновесия реакции от температуры описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2, \quad (25)$$

где ΔH – тепловой эффект реакции, Дж/моль.

Если принять, что тепловой эффект химической реакции не зависит от температуры, то получим уравнение:

$$\ln K_p(T) / K_p(298) = \Delta H^\circ_{298} / R(1/298,2 - 1/T) \quad (26)$$

Если известны зависимость теплового эффекта от температуры и истинные молекулярные теплоемкости при постоянном давлении, то, представив C_p в виде степенных рядов по T , можем написать:

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2 \quad (27)$$

Тепловой эффект химической реакции как функция температуры, согласно уравнения Кирхгофа, может быть записан в виде:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta dT + 1/2 \Delta bT^2 + 1/3 \Delta c \cdot T^3 - \Delta c'/T \quad (28)$$

В этом уравнении ΔH_0 является постоянной интегрирования, а Δa , Δc , и Δd – алгебраические суммы коэффициентов в уравнениях, выражающих зависимости теплоемкостей каждого компонента реакции. Подставляя в уравнение Вант-Гоффа (25) значения ΔH из уравнения (28) и интегрируя, получаем:

$$\ln K_p = \Delta H_0/RT + \Delta a \ln T/R + \Delta b \cdot T/2R + \Delta c' \cdot T^2/6R - \Delta c'/2R + I \quad (29)$$

Для того чтобы найти значение постоянной интегрирования I , необходимо определить константу равновесия хотя бы при одной температуре. Как правило, константу равновесия рассчитывают при стандартных условиях, т.е. при атмосферном давлении и 298 К, по уравнению (24) и подставляют в уравнение (29).

Рассчитанные по уравнению (24) константы равновесия реакций (1) – (3), при стандартных условиях соответственно равны $6,3 \cdot 10^{25}$, $(1,1 - 1,0) \cdot 10^{25}$.

Так как реакция (1) протекает с уменьшением объема, то повышение давления будет приводить к смещению равновесия в сторону образования N_2O_5 . Однако существующие промышленные озонаторы работают под атмосферным давлением и, кроме того, реакции (2) и (3) протекают без изменения объема, что указывает на целесообразность осуществления процесса без повышения давления.

Температура кристаллизации N_2O_5 составляет 32,5 °С, а температура кипения – 45 ÷ 50 °С, следовательно, температурный интервал процесса должен находиться в указанных пределах.

Константы равновесий этих реакций при температуре 45 °С могут быть рассчитаны достаточно точно по уравнению (26).

Во-первых, изменение температуры незначительно по отношению к стандартным условиям, что практически не влияет на теплоемкости, и, следовательно, тепловые эффекты реакций.

Во-вторых, отсутствуют температурные зависимости теплоемкостей N_2O_5 и озона, что не позволяет рассчитать изменение тепловых эффектов реакций от температуры по уравнению (28).

Константы равновесной реакции (1) – (3) при 45 °С соответственно равны $3,1 \cdot 10^{23}$, $(2,6 - 2,5) \cdot 10^{23}$. Несмотря на уменьшение констант равновесий по сравнению со стандартными условиями почти на 2 порядка, все же они имеют большие значения, указывающие на практически полное смещение равновесий в правую сторону.

Константы равновесий реакций разложения N_2O_5 (4) и (5) при 25 °С равны $3,3 \cdot 10^3$ и $6,1 \cdot 10^2$, а при 45 °С – $2,9 \cdot 10^3$ и $2,3 \cdot 10^3$. Константа равновесия реакции (4) с повышением температуры понижается, что, вероятно, связано с диссоциацией образующегося N_2O_4 .

Равновесие реакции разложения N_2O_5 (7) практически смещено в левую сторону, поскольку константа равновесия при 25 и 45 °С соответственно равна $1,5 \cdot 10^{-38}$ и $3,2 \cdot 10^{-35}$.

Рассматривая наиболее вероятные механизмы разложения N_2O_5 , следует отметить, что константы равновесия реакций (8) и (12) при 45 °С составляют $7,6 \cdot 10^{-4}$ и $1,1 \cdot 10^{10}$. И если реакция (8) смещена влево, то сопутствующая ей реакция (2.12) смещена вправо. Поэтому взаимодействие образующегося N_2O_3 с N_2O_5 будет приводить к смещению равновесия реакции (8) в сторону образования N_2O_3 и O_2 .

Константа равновесия реакции (9) при 45 °С равна $5,8 \cdot 10^{-3}$, т.е. равновесие смещено в левую сторону. Однако, образующийся NO реагирует с N_2O_5 по реакции (13), константа равновесия которой составляет при 45 °С $1,2 \cdot 10^9$, что свидетельствует о смещении равновесия вправо. Именно этот факт и будет способствовать разложению N_2O_5 по уравнению (9).

Реакция разложения N_2O_5 , протекающая по уравнению (14), смещена в левую сторону, так как ее константа равновесия при 45 °С равна $4,4 \cdot 10^{-8}$.

Но сопутствующие реакции (15) и (16), имеющие константы равновесия при этих условиях $1,3 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^{10}$, будут способствовать разложению N_2O_5 .

Количество разложившегося N_2O_5 можно рассчитать исходя из реакции (5), константа равновесия которой описывается уравнением:

$$K_p = P_{\text{NO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} / P_{\text{N}_2\text{O}_5} \quad (30)$$

или

$$2,3 \cdot 10^3 = (2x/1+1,5x)^2 \cdot (0,5x/1+1,5x)^{0,5} : 1-x/1+1,5x \quad (31)$$

Откуда находим число молей разложившегося N_2O_5 , которое составляет 0,9997.

Существенное влияние на разложение N_2O_5 оказывает присутствие озона в системе.

Константа равновесия реакции их взаимодействия (17) составляет при 25 и 45 °С соответственно $1,2 \cdot 10^9$ и $8,5 \cdot 10^8$, что свидетельствует о смещении равновесия в правую сторону.

Кроме того, равновесие реакции разложения озона (19) практически полностью смещено вправо, так как константа равновесия равна при 25 и 45 °С $1,5 \cdot 10^{57}$ и $1,0 \cdot 10^{54}$ соответственно.

Константа равновесия реакции взаимодействия N_2O_5 с водой (21), которая протекает при его поглощении концентрированной азотной кислотой, при 25 и 0 °С составляет соответственно $2,5 \cdot 10^7$ и $4,3 \cdot 10^8$, т.е. равновесие сильно смещено в сторону образования HNO_3 .

Практически полностью смещено в правую сторону равновесие реакции (22), поскольку константа равновесия при 25 и 0 °С равна $1,8 \cdot 10^{40}$ и $9,4 \cdot 10^{45}$.

Таким образом, на основании теоретических расчетов показано, что равновесия реакций окисления оксида азота (IV) озоном практически полностью смещены в сторону образования N_2O_5 , а степень его разложения при достижении равновесия в условиях проведения процесса составляет 99,20 – 99,7 %.

Установлено, что при абсорбции N_2O_5 концентрированной азотной кислотой протекающие реакции практически полностью смещены в правую сторону.

Список литературы: 1. *Неницеску К.* Общая химия / *К. Неницеску*: [пер. с рум.]. – М.: Мир, 1968. – 816 с. 2. *Карпетьянц М.Х.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / *М.Х. Карпетьянц, М.Л. Карпетьянц*. – М.: Химия, 1968. – 470 с. 3. *Бурмистрова О.А.* Практикум по физической химии / *О.А. Бурмистрова, М.Х. Карпетьянц*; под ред. *С.В. Горбачева*. – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.

Поступила в редколлегию 22.03.04