

文章编号: 1006-9941(2012)01-0090-04

## 工艺参数对电氧化合成五氧化二氮的影响

王庆法, 孙小明, 章一夫, 陈志强, 王莅

(天津大学化工学院, 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要:** 采用  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$  阳极和  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  阴极、聚四氟乙烯隔膜和半连续板框式电解槽, 在恒电压条件下研究了工艺参数对  $\text{N}_2\text{O}_4$  电氧化合成  $\text{N}_2\text{O}_5$  过程的影响。结果表明, 阳极液中  $\text{N}_2\text{O}_4$  初始浓度低于 45% 时, 电流效率随  $\text{N}_2\text{O}_4$  初始浓度增大而增大, 比能随  $\text{N}_2\text{O}_4$  初始浓度增大而降低; 当  $\text{N}_2\text{O}_4$  初始浓度超过 45% 时, 两者均趋于恒定。阳极液中  $\text{N}_2\text{O}_4$  初始浓度对  $\text{N}_2\text{O}_5$  收率影响很小。电解液流量越高, 电流效率和  $\text{N}_2\text{O}_5$  收率越高、比能越低。随反应温度增高, 电流效率和  $\text{N}_2\text{O}_5$  收率先增大而后减少, 比能的变化趋势则相反。适宜的反应条件为: 阳极液中  $\text{N}_2\text{O}_4$  初始浓度 45%、反应温度 6 °C、电解液流量 63  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

**关键词:** 电化学工程; 五氧化二氮; 电解; 四氧化二氮; 电氧化; 绿色硝化

**中图分类号:** TJ55; TQ035

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.022

### 1 引言

硝化反应在含能材料、医药、农药等生产领域有很广泛的应用。采用硝硫混酸或硝酸-醋酐为硝化剂的传统硝化反应具有硝化系数高、产物后处理流程长、废酸难以回收等缺点, 并且不适于水敏和酸敏性物质的硝化。因此, 研究者们一直致力于开发一种高效率、零污染的硝化剂, 以克服传统硝化反应的缺点。其中, 最具发展前景的是五氧化二氮 ( $\text{N}_2\text{O}_5$ )。采用  $\text{N}_2\text{O}_5$  不仅可实现绿色硝化, 而且具有反应温度易控、过程安全; 目的产物收率高、产品易分离; 可合成传统硝化剂不能制备的一些含能材料等优点<sup>[1]</sup>。目前,  $\text{N}_2\text{O}_5$  合成工艺的研究开发已成为硝化领域的热点。

$\text{N}_2\text{O}_5$  的合成方法主要有硝酸化学脱水法<sup>[1-2]</sup>、四氧化二氮臭氧氧化法<sup>[3-4]</sup>、 $\text{FNO}_2\text{-LiNO}_3$ <sup>[5]</sup>法和电解法(包括四氧化二氮电氧化法<sup>[6-7]</sup>和硝酸电解脱水法<sup>[8]</sup>)。在这些方法中,  $\text{N}_2\text{O}_4$  电氧化法最具有工业化前景(电极反应如式(a)~(b)所示)。

阳极反应:  $\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  (a)

阴极反应:  $2\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (b)

总反应:  $2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (c)

在  $\text{N}_2\text{O}_4$  电氧化合成  $\text{N}_2\text{O}_5$  过程中, 工艺参数, 如阳极液中  $\text{N}_2\text{O}_4$  初始浓度、电解液的循环速率、电解温度等对阳极反应有较大影响。然而, 相关的研究报道却很少。本实验在恒电位条件下研究工艺参数对电解合成  $\text{N}_2\text{O}_5$  过程的影响规律。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

98% 浓硝酸(工业级, 山东化肥厂),  $\text{N}_2\text{O}_4$ (分析纯, 天津赛美特种气体有限公司), 聚四氟乙烯隔膜(PTFE 膜, 孔径 1.0 mm, 厚度 150  $\mu\text{m}$ , 北京塑料研究所)均为商购。以钛为基体的  $\text{RuO}_2$  和  $\text{IrO}_2$  二元金属氧化物涂层阳极(记为  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ )和  $\text{IrO}_2$  单元金属氧化物涂层阴极(记为  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$ )采用热分解法制备, 详细步骤参见文献[9]。

#### 2.2 实验过程

图 1 是合成  $\text{N}_2\text{O}_5$  的电解装置示意图。电解槽为板框式, 由不锈钢制成, 内衬聚四氟乙烯, 阳极室和阴极室容积均为 20 mL。电解槽带冷却夹套, 内通冷却乙醇以控制反应温度。实验采用 10 V 的直流电源, 恒电压操作。首先向阴极储罐中加入浓  $\text{HNO}_3$ , 向阳极储罐加入  $\text{N}_2\text{O}_4$  浓度为 25%~45% (w%, 下同)的  $\text{N}_2\text{O}_4$  硝酸溶液。然后用聚四氟乙烯隔膜泵将阴、阳极储罐中的原

收稿日期: 2011-03-15; 修回日期: 2011-05-04

基金项目: 国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合基金资助(批准号: 10976014)

作者简介: 王庆法(1978-), 男, 副教授, 主要从事绿色化学工艺和含能材料的合成研究。e-mail: qfwang@tju.edu.cn

通讯联系人: 王莅(1963-), 女, 教授, 主要从事绿色化学工艺研究。e-mail: wlytj@tju.edu.cn

料液送入阴、阳极室进行电解。电解后的阴、阳极液分别循环返回阴、阳极储罐。电解时间 4 h, 电解过程中每隔 1 h 取样, 分析阴、阳极液的组成。

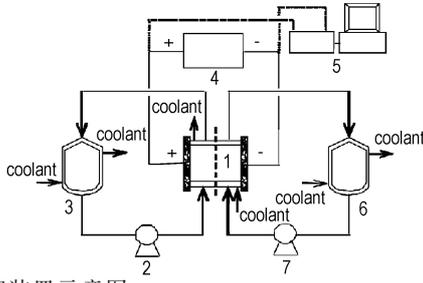


图 1 电解装置示意图

1—电解槽, 2, 7—泵, 3, 6—阳极液和阴极液储罐, 4—直流电源, 5—电化学工作站

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

1—electrolyzer, 2, 7—pump, 3, 6—anolyte and catholyte reservoir, 4—DC power, 5—electrochemistry workstation

采用氧化还原和总酸度两步滴定法测定阳极液和阴极液组成<sup>[9]</sup>。根据式(1)~(3)计算 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电流效率 *N*、比能 *W* 和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 收率 *Y*。

$$N = \frac{m_{N_2O_5} / M_{N_2O_5}}{Q / F} \times 100\% \quad (1)$$

$$W = \frac{U \times I \times t}{m_{N_2O_5}} \times 10^3 \quad (2)$$

$$Y = \frac{m_{N_2O_5} / M_{N_2O_5}}{2 m_{N_2O_4}^0 / M_{N_2O_4}} \times 100\% \quad (3)$$

式(1)~(3)中, *N* 为电流效率; *W* 为比能, kW·h/kg N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; *Y* 为 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 收率; *m*<sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub> 为生成的 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量, g; *m*<sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub><sup>0</sup> 为 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的加入量, g; *Q* 为反应过程中通过的电量, C; *F* 为法拉第常数, 96485 C·mol<sup>-1</sup>; *U* 为电解电压, V; *I* 为电流, A; *t* 为电解时间, h。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 阳极液中 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 初始浓度的影响

图 2 为电流效率、比能和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 收率随阳极液中 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 初始浓度的变化曲线。由图 2 可见, 电流效率随阳极液中 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 初始浓度的升高而升高, 当阳极液中 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 初始浓度达到 45% 时, 电流效率基本恒定, 不再升高。比能的变化与电流效率的变化相反。N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 初始浓度小于 45% 时, 比能随阳极液中 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 初始浓度下降, 当 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 浓度增加到 45% 以后, 比能不再下降。在同样的温度条件下, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的电导率远高于硝酸的电导率, 增加阳极液中 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的浓度, 可减

小阳极液的电阻, 使电流效率升高、比能下降。当 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 浓度接近饱和时, 阳极液电阻不再变化, 电流效率和比能均趋于恒定。

在本研究条件下, 阳极液中 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的初始浓度对 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的收率无影响。

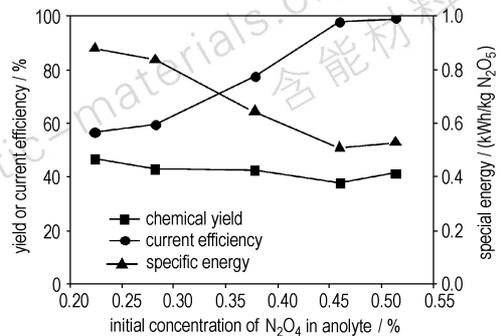


图 2 阳极液中 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 初始浓度对电解合成 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 过程的影响 (6 °C, 阳极液流量为 20 mL·min<sup>-1</sup>)

Fig. 2 Influence of initial concentration of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in anolyte solution on the electro-synthesis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

(6 °C, flow rate of anolyte is 20 mL·min<sup>-1</sup>)

#### 3.2 电解液流量的影响

图 3 为电流效率、比能和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 收率随电解液流量的变化曲线。由图 3 可见, 电解液循环流量提高, 电流效率和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 收率明显提高, 比能下降。表明, 增大电解液循环流量, 可以强化电氧化反应。陈志强<sup>[10]</sup>研究了反应(a)的机理后认为, 在反应的前期, 阳极反应(a)受动力学和传质共同控制, 随着反应的进行, 反应动力学逐渐成为控速步。因此, 电解液循环流量对反应的强化作用主要体现在, 较高的电解液流量可促进电解液的湍动、减少浓差极化。

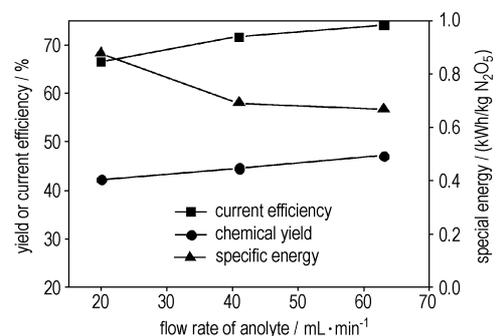


图 3 电解液流量对电解合成 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的影响

(6 °C, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 初始浓度为 28.2%)

Fig. 3 Influence of the flow rate of anolyte on the electro-synthesis of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

(6 °C, initial concentration of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in anolyte solution is 28.2%)

### 3.3 电解温度的影响

如图4所示,电解温度对电流效率,比能和 $N_2O_5$ 收率的影响规律不同。电解温度升高,电流效率和 $N_2O_5$ 收率均是先升高而后降低,在温度为6℃时达到最大值。比能随电解温度的变化趋势与此相反,是先降低而后升高,温度为6℃时最低。

温度对电解过程的影响较为复杂。首先,温度影响 $N_2O_4$ 电氧化反应速率。升高温度可加快反应速率,对电解合成 $N_2O_5$ 有利。其次,温度影响理论分解电压。根据能斯特(Nernst)方程,升高温度可以提高电化学反应的理论分解电压。在相同的槽电压条件下,可以抑制析氧副反应,增加产物 $N_2O_5$ 的收率。另外,温度影响电解液的电导率。升高温度,电解液的电导率增大,使溶液中的离子迁移速度加快,对电氧化反应有利。图5为电解过程中在线监测得到的不同温度下的电流密度。可见,电流密度随温度升高而增大。而电流密度增加,有利于电氧化过程。

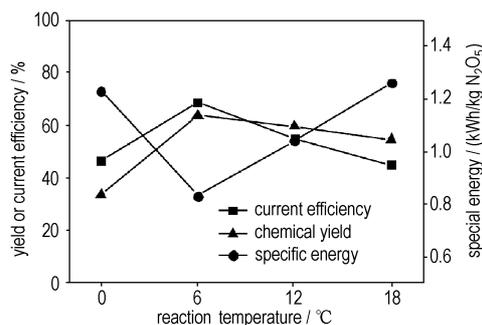


图4 反应温度对电解合成 $N_2O_5$ 的影响

(电解液流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $N_2O_4$ 初始浓度为28.2%)

Fig. 4 Influence of temperature on the electro-synthesis of  $N_2O_5$  (flow rate of anolyte is  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , initial concentration of  $N_2O_4$  in anolyte solution is 28.2%)

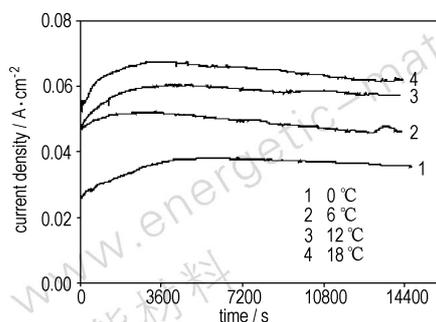


图5 不同温度下电流密度随时间的变化曲线

(电解液流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $N_2O_4$ 初始浓度为28.2%)

Fig. 5 Current density-time curve for the electro-synthesis of  $N_2O_5$  at different temperature

(flow rate of anolyte is  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , initial concentration of  $N_2O_4$  in anolyte solution is 28.2%)

最后,温度影响 $N_2O_5$ 的分解速率。研究表明<sup>[11]</sup>,  $N_2O_5$ 的分解速率是温度的强函数,温度从15℃增加到20℃,  $N_2O_5$ 在硝酸溶液中的分解速率增加近1倍。

综合温度对电氧化合成 $N_2O_5$ 正、负两方面的影响,较适宜的温度为6℃。

## 4 结论

以 $RuO_2-IrO_2/Ti$ 为阳极, $IrO_2/Ti$ 为阴极,多孔PTFE膜为隔膜,在恒电压条件下实验研究了阳极液中 $N_2O_4$ 初始浓度、电解液流量和电解温度对合成 $N_2O_5$ 过程的影响。阳极液中 $N_2O_4$ 浓度和电解液循环流量增高,有利于提高电流效率、降低比能,但当阳极液中 $N_2O_4$ 初始浓度达到45%、电解液循环流量超过 $41 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 后,电流效率和比能均趋于恒定。 $N_2O_5$ 收率随电解液循环流量增加而增加,随阳极液中 $N_2O_4$ 初始浓度的变化很小。适宜的阳极液 $N_2O_4$ 初始浓度和电解液循环流量分别是45%和 $63 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。电解温度主要影响电化学反应速率、电解液的电导率、理论电极电位和 $N_2O_5$ 的分解速率,因而存在最佳的电解温度。在本研究范围内,该最佳温度为6℃。

### 参考文献:

- [1] 吕春绪.  $N_2O_5$ 绿色硝化及其新进展[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 611-617.  
Lü Chun-xu. Clean nitrating agent dinitrogen pentoxide and its application in nitration[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 611-617.
- [2] 苏敏, 王庆法, 张香文, 等. 新型绿色硝化剂 $N_2O_5$ 的电化学合成研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 66-69.  
SU Min, WANG Qing-fa, ZHANG Xiang-wen, et al. Progress in electrochemical synthesis of a new green nitrating agent of dinitrogen pentoxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 66-69.
- [3] Devendorf T E, Stacy J R. Pilot-plant-scale continuous manufacturing of solid dinitrogen pentoxide[C] // Albright L F, Carr R V C, Schmitt R J. ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemistry Society, 1996, 623: 68-77.
- [4] Talawar M B, Sivabalan R, Polke B G, et al. Establishment of process technology for the manufacture of dinitrogen pentoxide and its utility for the synthesis of most powerful explosive of today-CL-20[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2005, 124: 153-164.
- [5] Fischer J W. The Chemistry of Dinitrogen Pentoxide[M]. Nitro compound. USA: John Wiley & Sons, 1990: 267-365.
- [6] Harrar J E, Pearson R K. Electro-synthesis of  $N_2O_5$  by controlled-potential oxidation of  $N_2O_4$  in anhydrous  $HNO_3$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1983, 130(1): 108-112.
- [7] Harrar J E, Quong R, Rigdon L P, et al. Scale-up studies of the electro-synthesis of dinitrogen pentoxide in nitric acid[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(6): 2032-2044.

- [8] Peter C F. Electrochemical dehydration of nitric acid to dinitrogen pentoxide; UK, GB 2223031 [P]. 1990-05-28.
- [9] Wang Qing-fa, Su Min, Zhang Xiang-wen, et al. Electrochemical synthesis of  $N_2O_5$  by oxidation of  $N_2O_4$  in nitric acid with PTFE membrane[J]. *Electrochimica Acta*, 2007(52): 3667-3672.
- [10] 陈志强. 电氧化合成五氧化二氮电极和隔膜的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.  
CHEN Zhi-qiang. The preparation and performance of electrode and membrane for the electro-oxidation synthesis of  $N_2O_5$  [D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [11] 祝永刚.  $N_2O_4-N_2O_5-HNO_3$  体系相平衡及  $N_2O_5$  分解动力学[D]. 天津: 天津大学, 2009.  
ZHU Yong-gang. Phase equilibria of  $N_2O_4-N_2O_5-HNO_3$  system and kinetics of  $N_2O_5$  decomposition [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.

## Influence of Technological Parameters on Electro-oxidation of Tetroxide Dinitrogen to Form Pentoxide Dinitrogen

WANG Qing-fa, SUN Xiao-ming, ZHANG Yi-fu, CHEN Zhi-qiang, WANG Li

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of the Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The electrosynthesis of pentoxide dinitrogen from tetroxide dinitrogen with  $RuO_2-IrO_2$  coatings on the Ti substrate as anode and  $IrO_2$  coatings on the Ti substrate as cathode, and PTFE membrane as separator was carried out in a semi-continuous plate-and-frame electrolyzer at a constant voltage. Influences of technological parameters such as the initial concentration of tetroxide dinitrogen in anolyte solution, the flow rate of the anolyte and temperature on the electro-oxidation of tetroxide dinitrogen to form pentoxide dinitrogen were investigated. At an initial concentration of tetroxide dinitrogen in anolyte solution below 45% the current efficiency and specific energy improved with increasing the initial concentration of tetroxide dinitrogen in anolyte. At an initial concentration of tetroxide dinitrogen in anolyte solution above 45% the current efficiency tended to a constant value. However, there no significant change in the yield of pentoxide dinitrogen was found with increasing the initial concentration of tetroxide dinitrogen in anolyte solution. The higher the flow rate of the anolyte is, the higher the current efficiency and yield of pentoxide dinitrogen are and the lower the specific energy. There was an initial increase in both the current efficiency and yield of pentoxide dinitrogen with increasing temperature up to a maximum at 6 °C, followed by a decrease in both the current efficiency and yield of pentoxide dinitrogen as temperature further increased. The tendency of the change in the specific energy was inverse with that both the current efficiency and yield of pentoxide dinitrogen. The optimized technological parameters for the electro-oxidation of tetroxide dinitrogen are initial concentration of tetroxide dinitrogen in anolyte solution of 45%, electrochemical reaction temperature of 6 °C and flow rate of the anolyte of 63 mL · min<sup>-1</sup>.

**Key words:** electrochemical engineering; pentoxide dinitrogen; electrolysis; tetroxide dinitrogen; electro-oxidation; green nitration

**CLC number:** TJ55; TQ035

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.022