

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Зо Ёе Наинг

**Разделение изотопов азота методом
химобмена с термическим обращением
потоков**

02.00.04 Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
А.В. Хорошилов

Москва – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Стабильные изотопы азота: основные характеристики и применение	12
1.2 Физические способы разделения стабильных изотопов азота	16
1.2.1 Классификация способов	16
1.2.2 Газовая диффузия и термодиффузия	17
1.2.3 Газоцентрибное разделение	19
1.2.4 Лазерное разделение	20
1.2.5 Разделение в газовом разряде	27
1.3 Физико-химические методы и способы разделения изотопов азота .	30
1.3.1 Ректификация азотсодержащих соединений	30
1.3.2 Химический изотопный обмен с химическим обращением потоков	31
1.3.2.1 Способы с химическим обращением потоков	31
1.3.2.1 Способы разделения с термическим обращением потоков	39
1.3.3 Системы с термическим обращением потоков на основе аммиака	47
1.4 Выводы из литературного обзора	57
1.5 Цель работы и задачи исследования	59
2 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИДА $NH_3 \cdot D$	60

2.1 Компоненты двухфазных систем – азотсодержащие газы и комплексообразователи	60
2.1.1 Свойства используемых газообразных соединений азота	60
2.1.2 Комплексообразователи и их свойства	60
2.2 Подготовка комплексообразователей	64
2.2.1 Очистка методом ректификации и контроль чистоты	64
2.2.2 Определение содержания воды	70
2.3 Измерение мольного отношения	72
2.3.1 Описание лабораторной установки и особенности методики измерений	72
2.3.2 Определение мольного отношения в системах газообразный аммиак – комплексное соединение аммиака	76
2.3.2.1 Определение мольного отношения при температуре 293 К	76
2.3.2.2 Влияние температуры на образование молекулярных комплексов аммиака	82
2.3.2.3 Особенности образования комплексных соединений аммиака с фенолом и влияние температуры на мольное отношение	93
2.3.2.4 Сопоставление значений мольного отношения для молекулярных комплексов аммиака	98
2.3.3 Определение мольного отношения в системах газообразный метиламин – комплексное соединение метиламина	99
2.4 Концентрация азотсодержащего соединения в жидкой фазе	109

2.4.1 Комплексы $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$	109
2.4.2 Комплексы $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}$	111
2.5 Наблюдаемая энтальпия образования молекулярных комплексов	
$\text{NX} \cdot \text{D}$	112
2.5.1 Энтальпия образования $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$	112
2.5.2 Энтальпия образования $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}$	116
2.6 Основные результаты главы 2	117
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АММИАКА И МЕТИЛАМИНА . .	119
3.1 Измерение плотности жидкой фазы для систем $\text{NH}_3 (\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{D} (\text{ж})$...	119
3.1.1 Методика и условия измерений плотности	119
3.1.2 Результаты измерений	120
3.1.3 Обработка результатов и их анализ	129
3.2 Определение вязкости жидкой фазы в системах $\text{NH}_3 (\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{D} (\text{ж})$.	132
3.2.1 Методика и условия измерений вязкости	132
3.2.2 Результаты, их обработка и анализ	134
3.3 Определение нижней границы существования систем газ-жидкость	145
3.3.1 Схема установки и используемая методика	145
3.3.2 Объекты исследования и условия измерений	147
3.3.3 Определение нижней границы существования системы $\text{NH}_3 -$ $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$	148
3.3.4 Определение нижней границы существования системы $\text{CH}_3\text{NH}_2 -$	

$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ArOH}$	153
3.3.5 Определение нижней границы существования систем NX - комплексные соединения NX с иными комплексообразователями	156
3.3.6 Обработка и анализ результатов измерений	158
3.3.6.1 Температура кристаллизации и мольное отношение	158
3.3.6.2 Криоскопическая постоянная	160
3.4 Анализ объектов исследования и выбор наиболее перспективной системы по критериям первого приближения	164
3.5 Основные результаты главы 3	165
4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ АЗОТА И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОБРАЩЕНИЯ ПОТОКОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СИСТЕМЫ	
$\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$	166
4.1 Измерение однократного коэффициента разделения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$	166
4.1.1 Описание установки и методика определения α	166
4.1.2 Особенности изотопного анализа азота	169
4.1.3 Результаты измерения коэффициента разделения изотопов азота .	176
4.1.3.1 Изотопный анализ на масс-спектрометре МИ 1309	176
4.1.3.2 Определение коэффициента разделения с использованием масс- спектрометра Delta ^{plus}	178

4.1.4 Сравнение измеренных значений коэффициента разделения	183
4.2 Исследование эффективности термической диссоциации комплексного соединения аммиака	185
4.2.1 Требования к полноте обращения потоков – удельный допустимый отбор	185
4.2.2 Допустимая остаточная концентрация азота в комплексообразователе	187
4.2.3 Методика определения микроконцентрации аммиака в пентаноле-1	190
4.2.3.1 Основы методики и приготовление растворов	190
4.2.3.2 Выбор длины волны	194
4.2.3.3 Градуировочная зависимость для водных растворов NH_4^+	196
4.2.3.4 Влияние пентанола-1	196
4.2.3.5 Инструментальная методика определения микросодержания аммиака в пентаноле	199
4.6 Определение остаточной концентрации аммиака и полнота обращения потоков	204
4.6.1 Десорбция аммиака в статических условиях	204
4.6.2 Обращение потоков в динамических условиях	207
4.7 Основные результаты главы 4	210
5 ВОЗМОЖНОЕ ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМ $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{D}(\text{ж})$ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ^{15}N НА ПРИМЕРЕ	

ПЕНТАНОЛА-1 КАК КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ	212
5.1 1 Экспериментальное определение основных характеристик	
процесса разделения	212
5.1.1 Описание лабораторной установки и условия эксперимента	212
5.1.2 Экспериментальное определение гидродинамических	
характеристик системы для спирально-призматической насадки	218
5.1.2.1 Удерживающая способность по жидкости	218
5.1.2.2 Гидравлическое сопротивление	221
5.1.3 Эффективность массообмена	222
5.1.3.1 Особенности пуска лабораторной установки	222
5.1.3.2 Экспериментальные результаты.....	224
5.2 Сравнение исследованных химобменных систем $\text{NH}_{3(\text{г})}$ –	
$\text{NH}_3 \cdot \text{RON}_{(\text{ж})}$ и возможное практическое использование результатов	
работы	229
5.3 Основные результаты главы 5	232
ВЫВОДЫ	233
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	234

ВВЕДЕНИЕ

Азот как химический элемент имеет два стабильных изотопа ^{14}N и ^{15}N , природная концентрация которых в соответствии с данными IUPAC [1, 2] составляет по лучшим измерениям 99,6337 % ат. и 0,3664 % ат. соответственно (таблица 1).

Таблица 1

Концентрация стабильных изотопов азота по данным IUPAC

Концентрация, % ат.				Год	Источник
¹⁴ N		¹⁵ N			
99,6337(4)	99,632(7)	0,3663(4)	0,368(7)	1997	[1]
0,996337(4)	0,99636(20)	0,003663(4)	0,00364(20)	2009	[2]

Наиболее редкий ^{15}N нашел широкое применение в агрохимии, сельском хозяйстве, пищевой промышленности, экологических и гидрологических исследованиях, биологии, фармакологии, медицине, материаловедении и иных областях, где тяжелый изотоп азота используется в качестве метки в составе различных азотсодержащих соединений [3 - 14].

Иной интерес к изотопам азота связан с сечением захвата тепловых нейтронов, и как следствие, с возможностью создания на их основе высокоэффективного ядерного горючего (нитридное топливо), существенно превосходящего по своим характеристикам ныне используемое топливо на основе окиси-закиси урана или двуокиси плутония [15 - 21]. Предполагается, что новое ядерное горючее будет создано на основе обогащенных азотом-15 нитридов урана, плутония, тория [15, 16]. При этом определяющими

показателями практического применения такого вида ядерного топлива являются масштаб и экономичность производства ^{15}N .

Используемые в настоящее время промышленные способы разделения изотопов азота основаны на химическом изотопном обмене в системе оксиды азота – азотная кислота (так называемый, азотнокислотный способ или Nitrox-процесс) и низкотемпературной химообменной ректификации оксида азота NO [22, 23]. Несмотря на высокие значения однократного коэффициента разделения изотопов азота ($\alpha = 1,055$ и $\alpha = 1,027$ соответственно [23]), указанным способам присущи серьезные недостатки, обусловленные, прежде всего, спецификой обращения потоков: для азотнокислотного способа необходимы большие количества диоксида серы (≈ 44 т SO_2 на 1 кг ^{15}N [22]); для ректификации NO – весомые затраты хладагента – жидкого азота (минимум 49 т на 1 кг ^{15}N [22]). Естественно, что указанные расходные коэффициенты в значительной степени определяют стоимость ^{15}N , сдерживая его практическое использование в различных областях, в том числе в наиболее масштабных - агрохимии и ядерной энергетике [4].

Как показывают опубликованные технико-экономические расчеты [4, 24 - 26], существующие ограничения могут быть устранены при использовании в процессе химического изотопного обмена, так называемого, термического способа обращения потоков (по аналогии с процессом разделения изотопов бора [27, 28] или кремния [29, 30]), когда последнее

производится за счет подвода тепловой энергии, а в качестве хладагента используется охлаждающая вода.

Для реализации таких преимуществ необходимы двухфазные химообменные системы с термически диссоциирующим азотсодержащим соединением (молекулярный комплекс).

В общем виде реакция образования такого соединения может быть описана уравнением



а реакция изотопного обмена будет выглядеть как



где X – не участвующая в изотопном обмене часть молекулы азотсодержащего газообразного вещества; D – молекула комплексообразователя; $NX \cdot D$ – комплексное соединение; допущение в написании реакции (2) – ^{15}N концентрируется в молекуле комплексного соединения.

Примером указанных соединений могут служить молекулярные комплексы: например, оксида азота NO с HCl [31], оксида-диоксида азота N_2O_3 [32], диоксида (тетрооксида азота) N_2O_4 с такими органическими растворителями, как диметилсульфоксид, трибутилфосфат и др. [33 - 35]; аммиака NH_3 с водой или органическими соединениями [36, 37]. При этом следует иметь в виду, что химообменные системы газ-жидкость на основе указанных комплексных соединений в силу разных причин либо не освоены промышленностью, либо не могут составить основу процесса производства ^{15}N .

К числу основных требований, обеспечивающих приемлемость такого рода химобменных систем для организации процесса разделения изотопов азота, следует отнести удовлетворительные значения характеристик фазового (мольное отношение, температурная подвижность, остаточная концентрация азотсодержащего компонента в комплексообразователе, температурные границы существования системы) и изотопного равновесия (коэффициент разделения, его отличие от единицы), а также приемлемые кинетические показатели (скорость изотопного обмена, коэффициент массопередачи).

Цель настоящего исследования состоит в выявлении новых молекулярных комплексных соединений, которые в составе двухфазных систем газ-жидкость были бы способны удовлетворять многочисленным требованиям, предъявляемым к системам для разделения изотопов, и могли бы использоваться в методе химического изотопного обмена с термическим обращением потоков для концентрирования более тяжелого стабильного изотопа азота ^{15}N .

Автор выражает благодарность научному руководителю Хорошилову Алексею Владимировичу за внимание и помощь при подготовке рукописи диссертации, а также Чередниченко Сергею Анатольевичу и Соколову Алексею Егоровичу за содействие в проведении наиболее сложных экспериментальных исследований.

Ряд исследований выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Стабильные изотопы азота: основные характеристики и применение

Среди изотопов азота (таблица 1.1) стабильны лишь два нуклида – ^{14}N и ^{15}N , причем более тяжелый изотоп (азот-15) наименее распространен в природе. Ядерные и магнитные свойства стабильных изотопов азота представлены в таблице 1.2.

Большая роль азота в живой природе (один из основных биоэлементов, незаменимый компонент молекулы белка, «строительный материал для всего живого» [39, с. 73]) с одной стороны, и отсутствие у азота удобных для исследований радиоактивных изотопов (период полураспада наиболее долгоживущего ^{13}N всего около 10 мин), с другой, определяют высокий интерес к стабильным изотопам этого элемента и, преимущественно, к ^{15}N .

Наиболее характерные области использования ^{15}N – агрохимия и почвоведение, экологические и гидрологические исследования, биология, фармакология, медицина [4, 44], а также технические направления [43, с. 45].

Перспективной по масштабу использования ^{15}N может стать атомная энергетика – использование ^{15}N в составе нитридного топлива реакторов на быстрых нейтронах [15, 16, 44, 45]. Замещение азота природного изотопного состава в нитридах урана и плутония на тяжелый изотоп азота ^{15}N , как указывается, например, в [45], обусловлено образованием долгоживущего β^- радионуклида ^{14}C с периодом полураспада $T_{1/2} = 5730$ лет [47, с. 201] в ходе

Таблица 1.1

Изотопы азота [38]

Изотоп	^{12}N	^{13}N	^{14}N	^{15}N	^{16}N	^{17}N	^{18}N
Период полураспада	0,01097(4) с	9,961 (4) мин	Стабилен	Стабилен	7,13 (2) с	4,109 (8) с	0,63 (3) с
Тип распада	β^+ (~100)	β^+	-	-	β^- ; α (0,0006)	β^- ; n	β^-

Таблица 1.2

Ядерные и магнитные свойства стабильных изотопов азота

Характеристика	Изотоп		Источник
	^{14}N	^{15}N	
Атомная масса	14,003 074 0074(18)	15,000 108 973(12)	[40]
Сечение захвата тепловых нейтронов, мбарн	$79,8 \pm 1,4$	$0,024 \pm 0,008$	[41, с. 11]
Ядерный спин	1+	1/2+	[42, с.19]
Ядерный магнитный момент	+0,40376	- 0,28319	
Относительная чувствительность ($^1\text{H} = 1,00$)	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	
Восприимчивость ($^{13}\text{C} = 1,00$)	5,69	0,0219	
Гиромагнитное отношение, рад/Тл·с)	$1,9331 \cdot 10^7$	$- 2,7116 \cdot 10^7$	
Квадрупольный момент, м ²	$1,6 \cdot 10^{-30}$	—	
Частота ($^1\text{H} = 1,00$ МГц; 2,3488 Тл), МГц	7,224	10,133	

реакции (n, p) быстрых нейтронов с ядрами ^{14}N . Накопление ^{14}C в реакторе приведет в ходе последующей переработки топлива к увеличению дозы облучения персонала [47]. Кроме того, применение ^{15}N в нитридном топливе быстрых реакторов должно привести, как показано, например, в [16], к увеличению коэффициента использования нейтронов и коэффициента воспроизводства ядерного топлива, так как «... ^{15}N рассеивает и замедляет нейтроны значительно хуже, чем изотоп ^{14}N , атом углерода или два атома кислорода в карбидном и оксидном топливе» [45]. Для примера в таблице 1.3 даны сравнительные характеристики быстрого газоохлаждаемого реактора БГР-1600 при использовании разных видов ядерного топлива, включая нитридное на основе ^{15}N . Как указывают авторы [45], «... использование нитридного топлива на основе естественного азота может оказаться целесообразным на начальном этапе, когда ядерное топливо достаточно дешево. По мере подорожания ядерного топлива может стать выгодным использование нитридного топлива с азотом, обогащенным по ^{15}N , за счет существенного улучшения воспроизводства».

Разнообразие направлений использования более тяжелого изотопа азота приводит к различиям в требуемом уровне его обогащения [4] – рисунок 1.1. Агрохимия и агропищевая промышленность, в частности, ориентируются на относительно невысокую - от 1 % ат. до (10 - 30) % ат. - концентрацию ^{15}N . В другом случае, например, для синтеза сложных биологических активных соединений, необходим высококонцентрированный

Сравнительные характеристики БГР-1600 при использовании оксидного, карбидного и нитридного топлива с разным обогащением ^{15}N [45, табл. 11]

Характеристика	Топливо			
	(U, Pu)O ₂	(U, Pu)C	(U, Pu)N	(U, Pu) ¹⁵ N
Объем активной зоны, л	8360	8360	5640	5640
Удельная мощность активной зоны, кВт/л	450	450	690	690
Объемный состав активной зоны (топливо; гелий; конструкционные материалы), %	44; 42; 14	44; 42; 14	43; 45; 12	43; 45; 12
Стационарная критическая загрузка Pu, кг	3230	3590	2870	2630
Кампания, лет	2,0	2,8	1,7	1,7
Время удвоения (при выдержке 1 год), годы	6,3	5,5	5,4	4,1
Загрузка в реактор делящегося изотопа Pu, кг/год	1980	1500	2170	1950
Выгрузка из реактора делящегося изотопа Pu, кг/год	2830	2460	3130	3120

- (95 – 99) % ат. и более - азот-15. Фактически, как следует из диаграммы на рисунке 1.1, вся область концентраций ^{15}N , начиная от нескольких процентов, может представлять и представляет практический интерес.



Рисунок 1.1. Основные области применения и требуемая концентрация изотопа ^{15}N [4]: - наиболее частое применение.

Если говорить о масштабах производства и использования ^{15}N , следует отметить, что существующее мировое производство значительно отстает от имеющейся потребности и, тем более, от перспективных запросов. В настоящее время уровень мирового производства оценивается примерно в (30 – 40) кг ^{15}N в год [48] (скорее всего, в пересчете на 100 %-й ^{15}N), в то время как потенциальное применение этого стабильного изотопа в ядерной энергетике как компонента нитридного топлива (нитрид урана, нитрид плутония) в реакторах быстрых нейтронах может составить тысячи и десятки тысяч килограммов ^{15}N в год.

1.2 Физические способы разделения стабильных изотопов азота

1.2.1 Классификация способов

Физические способы разделения изотопов азота по классификации, принятой в литературе [3, с. 109-405], можно подразделить на следующие группы: молекулярно-кинетические методы (газовая диффузия,

термодиффузия, газоцентриробежное разделение); оптические методы (лазерное разделение – многофотонная диссоциация); прочие методы.

1.2.2 Газовая диффузия и термодиффузия

Максимальное значение коэффициента разделения α в процессе газовой диффузии при условии перехода через пористую перегородку в вакуум бесконечно малого количества смеси молекул с массой M_1 и M_2 ($M_2 > M_1$) соответствует выражению [3, 114]

$$\alpha = (M_2 / M_1)^{1/2}, \quad (1.1)$$

что для молекулярного азота (молекулы $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ и $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$) приводит к значению $\alpha = 1,0177$.

Впервые газодиффузионное разделение изотопов азота было выполнено Герцем и Гармсенем в 1932-1933 г.г. (цит. по [49, с. 85]), когда на экспериментальной установке, включавшей 34 газодиффузионные ячейки (пористые трубки), при использовании N_2 как рабочего вещества было достигнуто изменение концентрации ^{15}N в восемь раз (до 3 % ат., начиная от природного уровня).

Более впечатляющие результаты получены при использовании метода термодиффузии, который основан на эффекте возникновения градиента концентрации компонентов смеси в температурном поле. Указанный эффект характеризуется коэффициентом разделения (например, [50, с. 87])

$$\ln \alpha = \gamma \ln (T_2/T_1), \quad (1.2)$$

зависящем от температуры стенок T_1 (холодная), T_2 (горячая) аппарата и

молекулярных масс компонентов смеси (M_1 и M_2 , причем $M_2 > M_1$), входящих в выражение для термодиффузионной постоянной γ :

$$\gamma = R_T \frac{105}{118} \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}, \quad (1.3)$$

где R_T – поправочный множитель, учитывающий характер силовых полей вокруг молекул и равный 1 для идеального газа, а на практике изменяющийся в интервале от 0,75 до 0 (для азота N_2 $R_T = 0,53$ [50, с. 88]).

К. Клузиус и Г. Диккель [51, 52] с использованием предложенной ими в 1938 г. термодиффузионной колонны, объединившей термодиффузионный эффект и перпендикулярную по отношению к нему конвекцию, на установке, включавшей шесть термодиффузионных ступеней общей длиной 82 м, осуществили практически полное разделение природной смеси молекул азота $^{14}N^{14}N$ и $^{14}N^{15}N$. Для получения более концентрированного ^{15}N ими же был использован азот с концентрацией более тяжелого изотопа примерно 3 % ат., полученный аммиачным способом (раздел 1.3). За счет увеличения концентрации молекул $^{15}N^{15}N$ в исходном N_2 через 55 суток работы установки состав отобранной пробы газа оказался соответствующим 98,9 % $^{14}N^{15}N$ и 1,1 % $^{15}N^{15}N$ [52].

К сожалению, несмотря на прекрасный результат с точки зрения концентрации ^{15}N , метод термодиффузии характеризуется высокими удельными энергозатратами и очень низкой производительностью. На упомянутой выше установке за пять месяцев работы было получено всего 1,5 л вышеописанного концентрата или примерно 1,8 г ^{15}N . При этом,

энергозатраты на процесс концентрирования должны были составить $\approx (29500 - 88500)$ кВт·ч (по данным [50, с. 94] на каждые 10 м колонн для поддержания необходимой разности температуры приходится 1-3 кВт). Естественно, что в рассматриваемом случае, как производительность, так и энергозатраты, могут оказаться приемлемыми только для препаративных целей, а не для промышленного производства ^{15}N .

1.2.3 Газоцентрибежное разделение

Развитие газоцентрибежного метода разделения стабильных изотопов и, в частности, применительно к легким химическим элементам (производство ^{13}C , например [53-55]) позволило рассматривать возможность разделения изотопов азота [25, 56]. Использование нескольких азотсодержащих рабочих веществ и соответствующая эффективность процесса разделения отражены на рисунке 1.2, когда в качестве критерия эффективности использован e -критерий [56]

$$e = G\varepsilon_0^2/8, \quad (1.4)$$

где G – поток питания; ε_0 – средний коэффициент обогащения из всех ε_i .

Из данных рисунка следует, что наиболее предпочтительным рабочим веществом для газоцентрибежного разделения изотопов азота может быть его трифторид (NF_3). Однако экономическая эффективность такого процесса по сравнению с обратимыми процессами разделения (методы ректификации и химического изотопного обмена), как показано в работе [25], довольно низка.

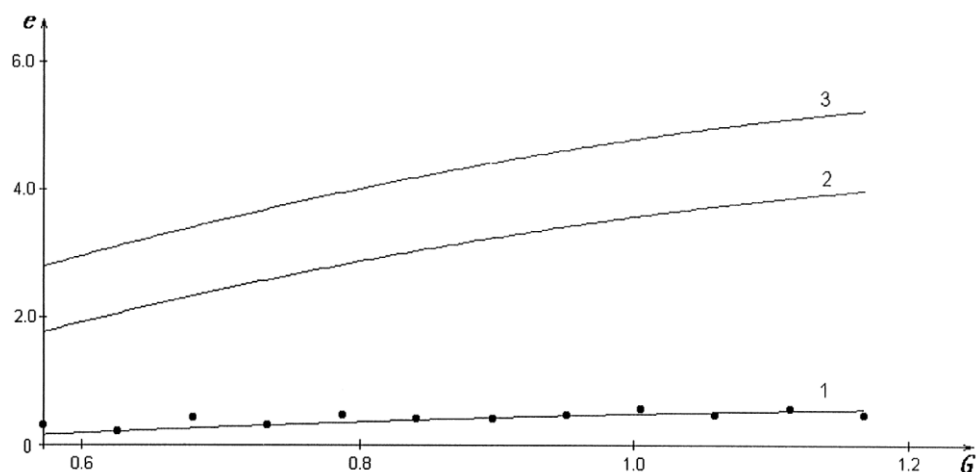


Рисунок 1.2. Эффективность разделения изотопов азота газоцентрибежным методом в виде e -критерия в зависимости от потока питания G для разных рабочих веществ [56]: 1 — молекулярный азот (N_2); 2- аммиак (NH_3); 3- трифторид азота (NF_3).

Расчеты, выполненные авторами [25], показывают, что производство ^{15}N газоцентрибежным методом с использованием NF_3 в качестве рабочего вещества характеризуется существенно более высокой себестоимостью по сравнению с низкотемпературной ректификацией оксида азота (NO) или химобменным разделением изотопов азота с использованием таких рабочих систем, как оксиды азота — азотная кислота или аммиак — раствор соли аммония (принцип и характеристики указанных процессов рассмотрены в разделе 1.3).

1.2.4 Лазерное разделение

Для наиболее перспективного и разработанного метода лазерного разделения изотопов — изотопически-селективной многофотонной диссоциации молекул ИК-лазерным излучением — наблюдавшиеся

экспериментально значения селективности при разделении изотопов легких элементов, начиная с момента обнаружения эффекта в 1973 г. [58, 59] и до настоящего времени отражены на рисунке 1.3. Из рисунка следует, что при разделении изотопов азота методом лазерной ИК многофотонной диссоциации молекул наблюдается наименьший изотопный эффект: как минимальное, так и максимальное значения селективности, меньше соответствующих значений, например, для изотопов углерода или кислорода. Так, при использовании в качестве рабочих веществ таких азотсодержащих соединений, как нитрометан CH_3NO_2 , цианометан CH_3NC и цианоэтан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NC}$, измеренные значения селективности не превысили 1,65. Более высокие значения селективности, полученные при использовании диметиламина $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ – 2 и аммиака NH_3 – 4,8, не меняют общей картины, представленной на рисунке 1.3а. Скорее всего, это обусловлено самым малым для азота значением изотопического сдвига, равного $0,7 \text{ см}^{-1}$, что более чем на порядок меньше соответствующих значений для изотопов соседних химических элементов: 26 см^{-1} для углерода и 12 см^{-1} для кислорода [60, 61].

До недавнего времени, как отмечается в [62], «сдерживающим фактором развития лазерного разделения изотопов азота была высокая стоимость лазерного излучения УФ диапазона (200-300) нм. Появление в последние годы достаточно эффективных эксимерных лазеров, а также

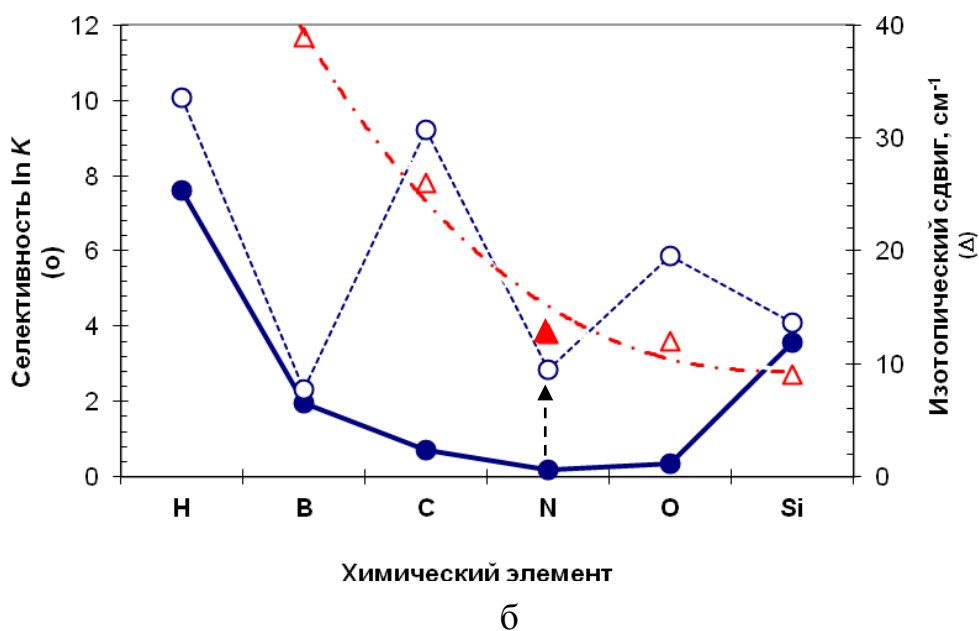
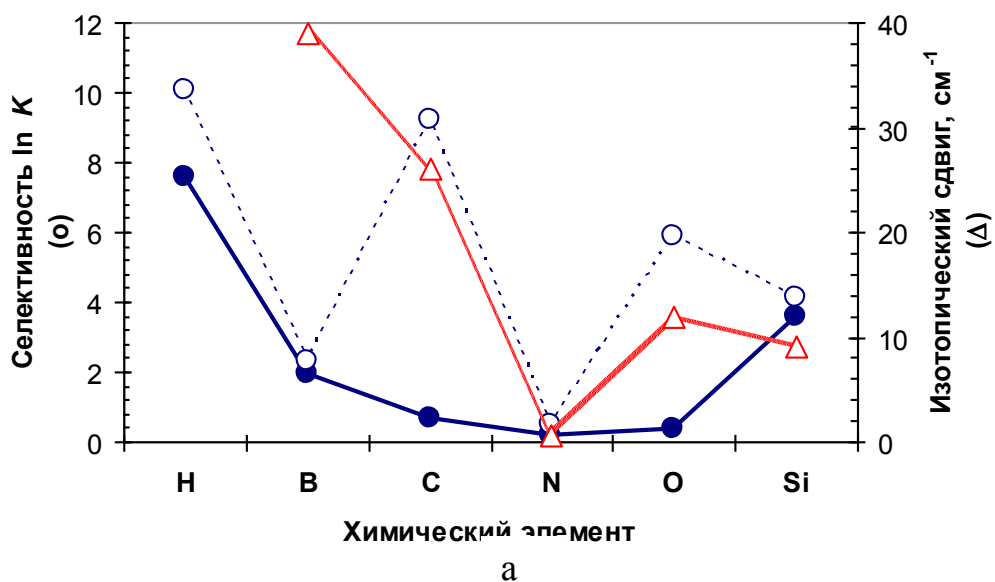


Рисунок 1.3. Селективность при разделении изотопов легких элементов методом ИК и ИК+УФ многофотонной диссоциации молекул и изотопический сдвиг для изотопов водорода H/D, бора $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$, углерода $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, азота $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, кислорода $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ и кремния $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ (● - минимальное значение селективности; ○ - максимальное значение селективности; Δ - изотопический сдвиг; $\blacktriangle$ - изотопический сдвиг по линиям 9R(30) в $^{14}\text{NH}_3$ и 9R(10) в $^{15}\text{NH}_3$: а- из работы [44]; б- с учетом данных [62, 64].

мощных узкополосных эксимерных ламп, вновь сделало актуальным вопрос о возможности применения метода двухступенчатой (ИК + УФ) диссоциации молекул для разработки эффективного процесса разделения изотопов различных элементов и, в частности, азота» (по сравнению с работами более раннего периода, например, [63]). Так, данные рисунка 1.3б уже более оптимистичны из-за появления новых результатов, относящихся к ИК+УФ диссоциации молекул аммиака [62, 64].

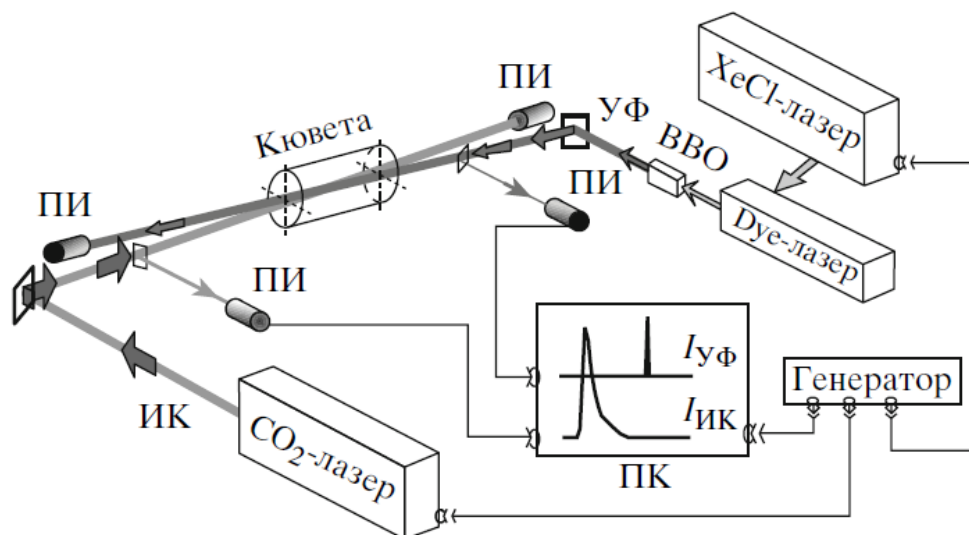
Исследовательская установка (рисунок 1.4) включала по данным работы [62] перестраиваемый по частоте CO_2 -лазер, лазерный источник УФ-излучения с перестройкой в области 220 нм, кювету с облучаемым газом, приемники излучения (ПИ). Длительность импульса CO_2 -лазера излучения – 120 нс по полувысоте. В зоне облучения площадь пучка составляла $\approx 0,4 \text{ см}^2$ с близким к гауссову распределением интенсивности, а энергия импульса в TEM_{00} моде достигала 100 мДж. Источник УФ-излучения был создан на основе импульсного лазера на красителе с накачкой XeCl -лазером с последующим удвоением частоты на кристалле ВВО, что обеспечивало перестройку длины волны излучения в области (210-260) нм.

Энергия УФ-импульса длительностью 20 нс на длине волны 221,1 нм достигала 250 мкДж, а площадь пучка внутри кюветы составляла $0,025 \text{ см}^2$.

Пучки направлялись под малым углом навстречу друг к другу так, чтобы по длине кюветы пучок УФ-излучения проходил внутри пучка ИК-излучения максимально близко к оси. Задержка между УФ- и ИК-импульсами могла плавно варьироваться. Аммиак облучался в кюветах

длиной 100 мм и внутренним диаметром 14 мм, изготовленных из стекла марки Пирекс. Окна кювет были выполнены из BaF_2 , что обеспечивало их прозрачность как для ИК-, так и УФ-излучения.

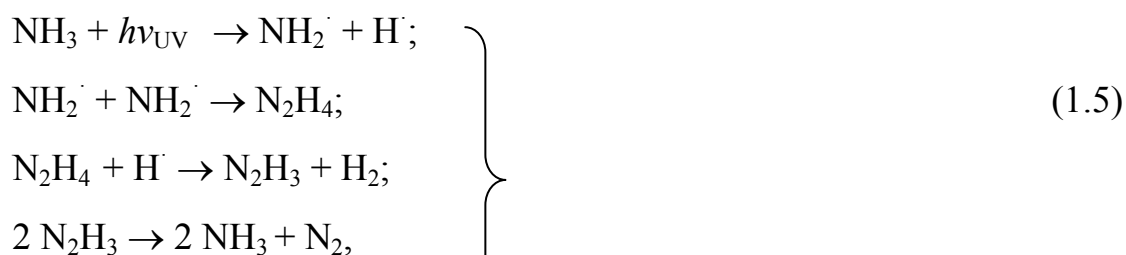
Рисунок 1.4. Схема экспериментальной установки лазерного



разделения изотопов ИК+УФ диссоциацией аммиака [62, 64].

Выход диссоциации β определялся как доля молекул, распавшихся в облучаемом объеме за один импульс, а селективность α - как отношение выходов диссоциации разных изотопомеров, например, $\alpha = \beta_{15}/\beta_{14}$. Выход и селективность диссоциации определялись по ИК-спектрам пропускания соответствующих изотопных компонент аммиака, измеренных до и после облучения. Из-за малой ширины колебательно-вращательных линий аммиака использованы ИК-спектры высокого разрешения, полученные на Фурье-спектрометре IFS125HR фирмы Bruker с разрешением $(0,005 - 0,02) \text{ см}^{-1}$.

Как показано авторами [64], облучение молекулы NH_3 в области 220 нм приводит к ее диссоциации с квантовым выходом близким к 100 %. Последующие химические реакции протекают следующим образом [64]:



откуда следует, что конверсия аммиака в молекулярный азот в процессе облучения составляет 50 %:



Селективность возбуждения обеспечивалась настройкой излучения CO₂-лазера в резонанс с ¹⁴NH₃ (линия 9R(30)) или ¹⁵NH₃ (линия 9R(10)). В исследованиях использовалась смесь молекул аммиака с концентрацией ¹⁵N 4,8 ат. % (соотношение ¹⁵N:¹⁴N ≈ 1:20), а также смесь природного изотопного состава азота. При давлении аммиака (0,5 – 2) Торр селективность α₁₅₋₁₄ составила 17 (рисунок 1.5). В целом, в результате исследований было показано, что значение селективности α ≈ 10 сохраняется и для достаточно высокого (для лазерного метода) давления аммиака (вплоть до 12 Тор) [62].

Помимо вышеприведенных экспериментальных результатов в публикации [62] обсуждаются и перспективы масштабирования процесса разделения изотопов азота на основе изложенного метода, включая оценку возможной производительности и достигаемой степени обогащения ¹⁵N. В основу оценок положены: длина фотореактора 100 см; поперечное сечение зоны облучения 1 см²; из двух молекул аммиака образуется 1 молекула N₂.

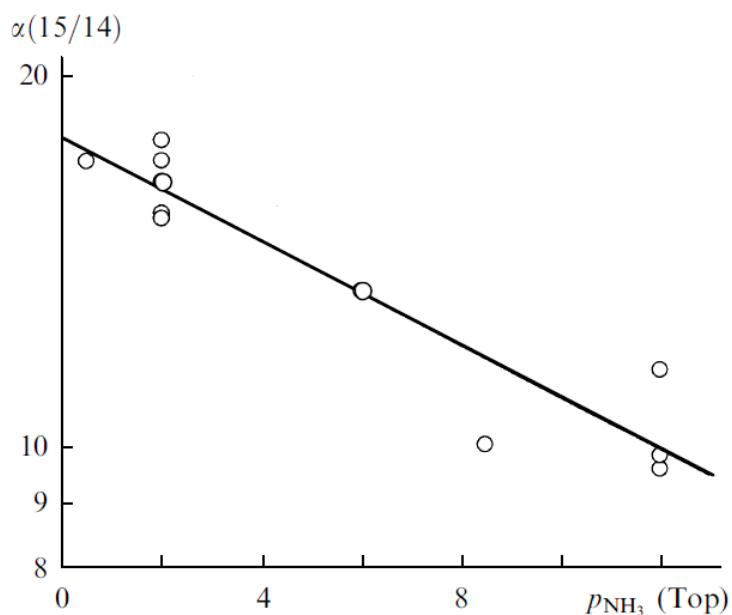


Рисунок 1.5. Зависимость ИК+УФ селективности диссоциации α_{15-14} молекул $^{15}\text{NH}_3$ от давления аммиака при исходной концентрации ^{15}N 4,8 % (буферный газ – азот при давлении 70 тор) [62].

Селективность принята равной $\alpha = 17$, а давление аммиака 2 Тор. На вход реактора подается УФ-излучение с энергией 220 мДж, частота импульсов 100 Гц. В итоге, как указывают авторы [62], одна лазерная установка даст 0,4 г/ч азота с концентрацией 5,9 % ^{15}N , а затраты УФ-энергии на получение 1 атома ^{15}N составят 0,5 кэВ.

Следует отметить, что полученное значение соответствует по порядку величины энергетическим затратам на получение обогащенных изотопов при ионизации атомов видимым или УФ-излучением, которые по данным В.С. Летохова [60] при КПД лазера (0,5 – 1) % составляют $E = 10^3$ эВ/атом.

Скорее всего, исходя из данных [62], энергия УФ-излучения должна быть отнесена к смеси $^{14}\text{N}+^{15}\text{N}$ с концентрацией последнего 5,9 % (при

принятой селективности $\alpha = 17$). Кроме того, следует учесть и ИК-составляющую, которая по данным авторов работы оценивается в 110 мДж/см². Общие затраты, таким образом для наработки 0,4 г азота с концентрацией 5,9 % в течение 1 ч составят 0,0032 кВт·ч.

1.2.5 Разделение в газовом разряде

Среди первых работ, посвященных изучению изотопного эффекта при синтезе оксида азота в высокочастотном безэлектродном разряде [63, 65-67], следует упомянуть публикацию [66], в которой безэлектродный разряд возбуждался в реакторе из кварцевого стекла длиной 300 мм и диаметром 40 мм. Реактор предварительно вакуумировался до давления (0,5 – 1) мм рт. ст. (в качестве плазмообразующего газа использовали воздух). После возбуждения разряда давление в реакторе возрастало до атмосферного. Выход NO (в об. %) при скорости потока воздуха через реактор 10 л/мин, достигал 1,5 %. Колебательная мощность высокочастотного генератора составляла 2 кВт, частота - 25 МГц. Образовавшийся в разряде оксид азота NO окислялся до двуокиси и вымораживался жидким азотом. В результате масс-спектрометрического анализа было установлено, что при синтезе NO в ВЧ безэлектродном разряде происходит обогащение азота изотопом ¹⁵N по сравнению с исходным атмосферным воздухом. Коэффициент разделения изотопов азота составил $1,032 \pm 0,008$.

По данным намного более поздней работы [68], выполненной с использованием экспериментальной установки, схема которой показана на

рисунке 1.6, «... в послеразрядной зоне импульсного разряда обнаружено 30-е кратное обогащение атомов азота изотопом ^{15}N », что более чем в четыре раза превосходит максимальное значение 8, предсказываемое существующей теоретической моделью.

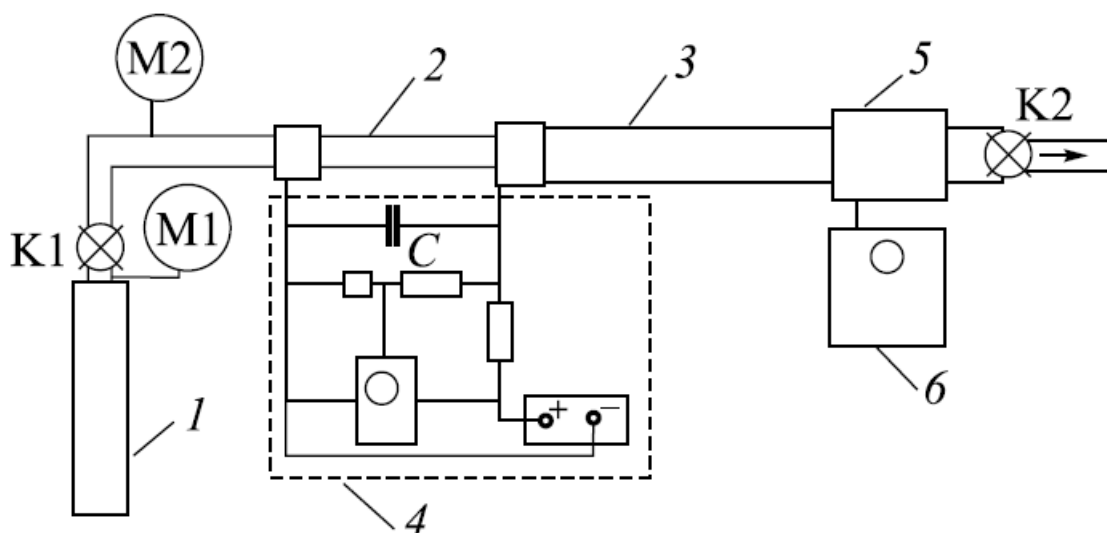
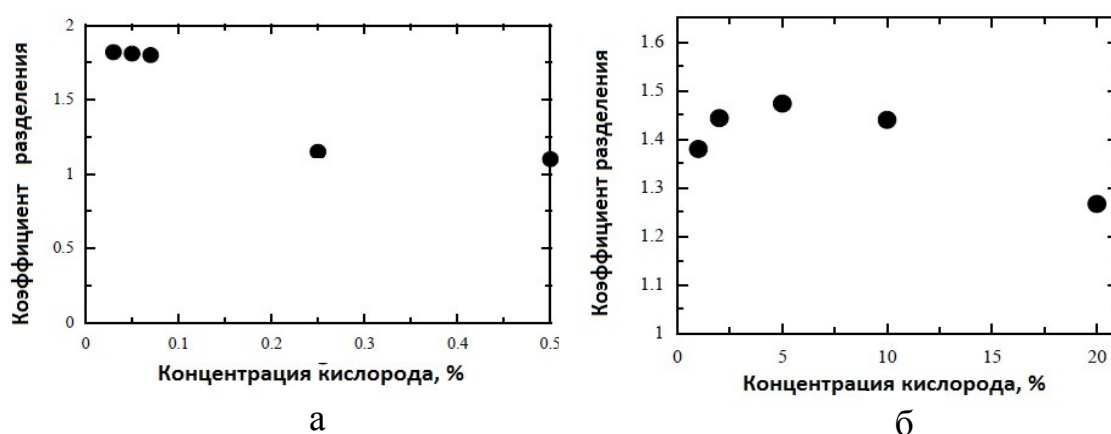


Рисунок 1.6. Схема экспериментальной установки [68]: 1- баллон с N_2 ; 2- разрядная трубка; 3- измерительная трубка; 4- генератор импульсных напряжений; 5- резонатор ЭПР спектрометра; 6- ЭПР спектрометр.

Авторы иной публикации [69] критически относятся к результатам, полученным в работе [68], полагая, что завышенное значение изотопного эффекта относится к промежуточному (химически активному), а не конечному составу газовой смеси. Необходимо отметить, что сведения по разделению изотопов при неселективном воздействии на рабочее вещество весьма противоречивы, так как механизмы, по которым осуществляются химические реакции в неравновесных условиях, отличаются большим

разнообразием. В работе [69], например, указывается, что один и тот же суммарный процесс в зависимости от степени ионизации, электронной температуры, давления и удельной энергонапряженности разряда может осуществляться принципиально различным образом, с существенно отличающейся энергетической эффективностью. Поэтому, несмотря на то, что эффект изменения изотопного состава продуктов плазмохимических реакций известен с 1960-х годов [63, 65], исследования в этой области продолжаются и в настоящее время. Так, в публикации [70] говорится об установлении корреляции между результатами экспериментальных и теоретических исследований по взаимосвязи между электронной плотностью и коэффициентом разделения изотопов азота при окислении N_2 в тлеющем разряде. Измеренные авторами значения α (рисунок 1.7) изменяются, в частности, в зависимости от давления и концентрации кислорода.

Рисунок 1.7. Коэффициент разделения изотопов азота в зависимости от



концентрации кислорода в смеси с N_2 при окислении азота в тлеющем разряде [70]: а- атмосферное давление; б- низкое давление.

Как следует из цитируемой работы, при атмосферном давлении и

концентрации O_2 0,03 % $\alpha = 1,8$. Кроме того, авторы [70] указывают на зависимость α от тока разряда, называя оптимальное значение 0,4 мА, при котором достигается $\alpha = 1,57$. Скорее всего, исследования такого рода будут продолжены и далее, приводя к близким или иным результатам.

1.3 Физико-химические методы и способы разделения изотопов азота

1.3.1 Ректификация азотсодержащих соединений

При ректификации азотсодержащих соединений по данным, например, [22, с. 311-312], наиболее высокие значения коэффициента разделения изотопов азота, причем, «аномально» высокие ($\alpha = 1,027$), присущи ректификации оксида азота NO, имеющего нормальную температуру кипения 121 К. Именно поэтому ректификация NO стала на сегодняшний день единственным процессом ректификации, используемом в промышленности для концентрирования ^{15}N [22, с. 313-316 и с. 362-367; 71-73]. В настоящее время источником сырья для организации процесса разделения низкотемпературной ректификацией NO является азотная кислота, либо косвенно (питание отвальным потоком оксидов азота установки для получения ^{15}N химическим обменом в системе оксида азота – азотная кислота [71, 72]), либо непосредственно за счет нормализации изотопного состава отвального потока NO при взаимодействии последнего с азотной кислотой [73].

Вторым преимуществом указанного способа разделения изотопов азота является возможность одновременного получения

высококонцентрированных изотопов кислорода – ^{17}O и ^{18}O [73], при этом, наибольшее развитие ректификация NO получила именно для производства ^{18}O [71].

К числу недостатков рассматриваемого способа относят высокие затраты жидкого азота, сложную систему очистки NO от примесей воды и иных оксидов азота [22, с. 315 и с. 363], а также опасность возникновения аварийных ситуаций при эксплуатации производственных установок из-за особых свойств NO [74, 75].

1.3.2 Химический изотопный обмен

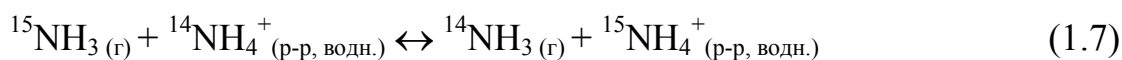
1.3.2.1 Способы с химическим обращением потоков

Способы разделения изотопов азота, основанные на методе химического изотопного обмена с химическим обращением потоков хорошо известны, многосторонне изучены и имеют промышленную историю.

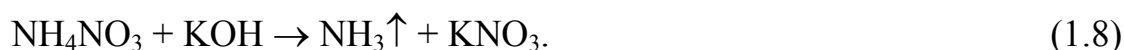
Это, прежде всего, относится к:

- аммиачному способу (Тоде, Юри, 1937 г. [76, 77]);
- азотнокислотному способу или Nitrox процессу (Шпиндель, Тэйлор, 1955 г.) [78, 79];
- ионообменному способу разделения изотопов азота (Спеддинг, 1955 г.) [80-82].

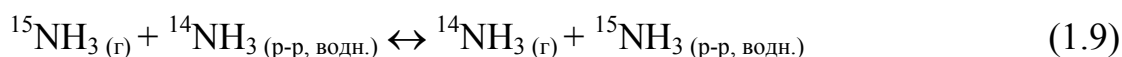
Первый из перечисленных способов (это исторически первое применение метода химического обмена для разделения стабильных изотопов вообще [22, 323]) основан на реакции изотопного обмена между газообразным аммиаком и ионом аммония в водном растворе



(содержащий атом азота NO_3^- ион в указанной системе, то есть, в щелочной среде не обменоспособен) с обращением потоков на богатом по ^{15}N конце колонны за счет реакции вытеснения аммиака щелочью



Из-за высокой растворимости аммиака в водном растворе и протекающей параллельно (1.8) реакции изотопного обмена между растворенным и газообразным аммиаком



эффективный коэффициент разделения ($\bar{\alpha}$) изотопов азота в аммиачной системе меньше константы равновесия K_p реакции (1.8), равной 1,035 – 1,034 при температуре 298 К [83] и существенным образом зависит от давления и концентрации соли (NH_4NO_3) в растворе, то есть от факторов, влияющих на содержание растворенного NH_3 [83]:

$$\bar{\alpha} = 1,034 - 0,029 \cdot m, \quad (1.10)$$

где m – доля азота в жидкости в виде растворенного NH_3 .

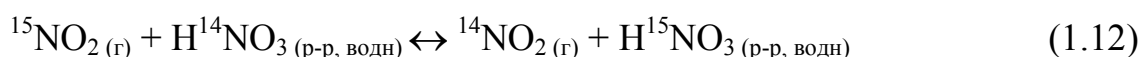
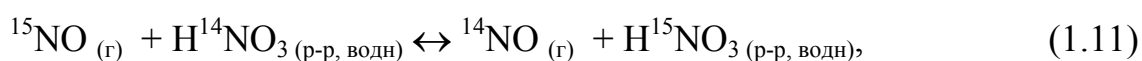
Из-за зависимости $\bar{\alpha}$ от растворимости аммиака (1.10) процесс разделения изотопов азота в рассматриваемой системе проводят при пониженном давлении, например, при (6 – 8) кПа [22, с. 323]) и при комнатной температуре. Скорость реакции изотопного обмена в такой

системе довольно высока и массообмен лимитирован диффузией аммиака в газовой фазе [22, с. 323].

Следует отметить, что относительно недавно выполнены исследования по влиянию температуры на растворимость аммиака с определением эффективного коэффициента разделения и эффективности массообмена при атмосферном давлении [84]. Показано, что, несмотря на уменьшение константы равновесия реакции (1.8) с ростом температуры, эффективный коэффициент разделения изотопов азота возрастает за счет снижения растворимости NH_3 , достигая значения $\approx 1,02$ при $T = (353 - 358) \text{ К}$. Ухудшения массообменных характеристик при этом не наблюдается и описанные условия могут рассматриваться как альтернативные для производства ^{15}N средней концентрации.

Основным недостатком рассматриваемого способа (помимо химического способа обращения потоков) является невозможность получения высококонцентрированного ^{15}N из-за неполноты выделения аммиака по реакции (1.9).

Второй из вышеперечисленных способов – азотнокислотный способ разделения изотопов азота [76, 77], постепенно вытеснивший аммиачный процесс из сферы производства, заключается во взаимодействии оксидов азота (NO , NO_2) с азотной кислотой

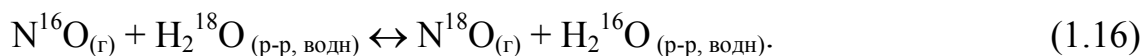
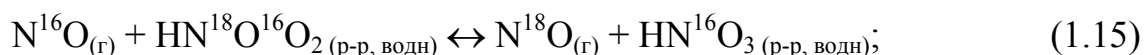


с обращением потоков за счет восстановления азотной кислоты газообразным диоксидом серы



При использовании 10 М HNO_3 и проведении процесса разделения изотопов азота при комнатной температуре значение эффективного коэффициента разделения $\bar{\alpha} = 1,055$ [22, с. 327]. Это, вероятно, наибольшее значение α для практически значимых физико-химических способов разделения изотопов азота.

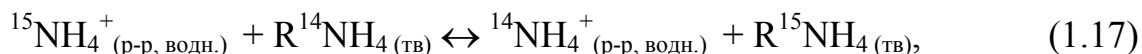
Наиболее подробно азотнокислотный процесс, включая его основные особенности, достоинства и недостатки, рассмотрен в работе [44]. Здесь же целесообразно отметить возможность использования системы оксиды азота – азотная кислота и для концентрирования ^{18}O в соответствии со следующими реакциями:



Значение эффективного коэффициента разделения изотопов кислорода $^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}$ в такой системе довольно высоко: $\bar{\alpha} = 1,020$ для 6,2 М и 1,018 для 8 М азотной кислоты при температуре 298 К [86] (с увеличением концентрации HNO_3 коэффициент разделения уменьшается). Так как в отличие от ^{15}N более тяжелый изотоп кислорода концентрируется в газовой фазе, обращение потоков по кислороду реализуется на верхнем конце химобменной колонны с

использованием газообразного H_2 , что и позволяет совместить процессы разделения изотопов азота и кислорода в единой технологической схеме, как это описано в работе [86].

Третий из ранее указанных химобменных способов – ионный обмен, в котором разделение изотопов азота основано на реакции



где R – катионит.

В зависимости от используемого катионита и условий проведения процесса значение коэффициента разделения изотопов азота составляет в среднем 1,02 – 1,026 [22, с. 319]. В отличие от ранее рассмотренных химобменных систем, в случае ионного обмена используется твердая фаза, что создает определенные проблемы с точки зрения противотока обменивающихся фаз.

Противоточный процесс в ионообменной системе с неподвижным слоем ионита реализуется методом стационарной зоны Спеддинга [87-89] – за счет последовательного пропускания через слой ионита (исходная форма R-H) вначале определенного количества NH_4OH , затем NaOH , и далее HCl .

На верхнем конце стационарной зоны протекает реакция



на нижнем



а HCl регенерирует катионит

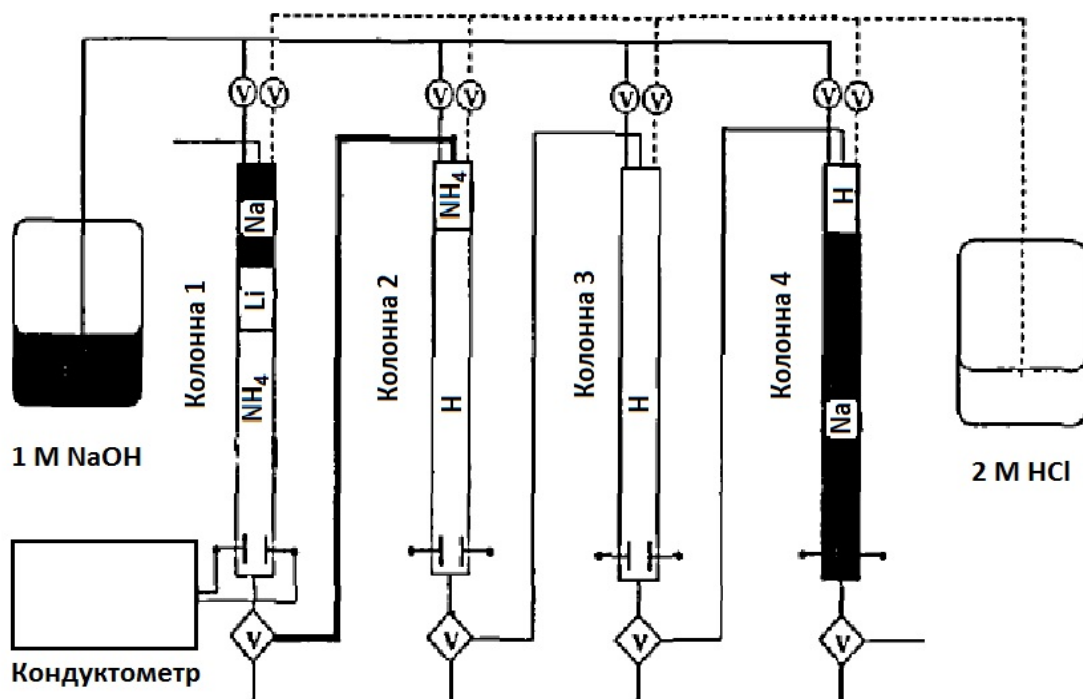


Рисунок 1.8. Схема установки для разделения изотопов азота ионным обменом в системе $\text{NH}_4^+_{(\text{p-p, водн.})} - \text{RNH}_{4(\text{тв})}$ [90]: V- клапан; Na- зона RNa ; NH_4 – зона RNH_4 ; H- зона RH .

Обобщение имеющихся экспериментальных данных по эффективности массообмена при разделении изотопов азота ионным обменом, выполненное в работе [90], показывает наличие корреляционной зависимости (рисунок 1.9) вида

$$\text{ВЭТС} = c (d \times u)^{0,84}, \quad (1.21)$$

где c – коэффициент пропорциональности; d – размер зерен катионита; u – скорость движения зоны,

несмотря на различие используемых катионитов (Dawex 50w-x12, AG50w-

х12, Benson BC-х12, КУ-2х8, ТИТЕС Н1-х30 и др.) и конфигурацию установок (одно- или многоколоночная).

К достоинствам способа относится высокая эффективность массообмена (малые значения высоты, эквивалентной теоретической ступени – ВЭТС, рисунок 1.9), отсутствие необходимости использования токсичных оксидов азота как это имеет место в азотнокислотном способе разделения изотопов азота. Это, естественно, привлекает внимание к рассматриваемому процессу с точки зрения крупномасштабного производства ^{15}N [90-93], включая особенности математического описания такого процесса [93], причем, преимущественно, для конечного концентрирования ^{15}N .

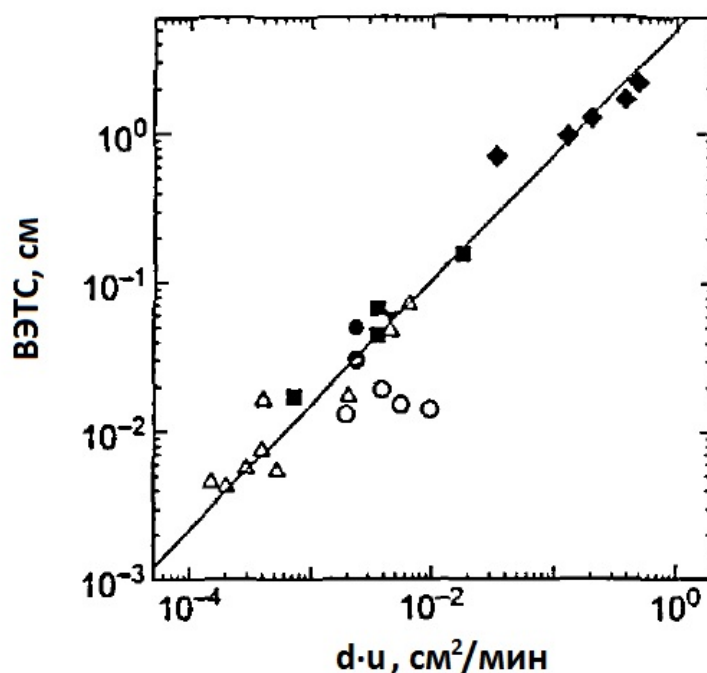


Рисунок 1.9. Значения ВЭТС при разделении изотопов азота ионным обменом в зависимости от параметра $d \times u$ по данным [91].

Из основных недостатков способа следует указать периодический вариант ведения процесса разделения с точки зрения подачи питания, отбора потоков продукта и отвала (рисунок 1.10), а также характерный для химического способа обращения потоков фаз высокий расход реагентов. Например, как отмечено в [93], для производства 1 г ^{15}N с концентрацией 90 % ат. требуется 27 кг NaOH и 24 кг HCl (принятое в расчетах значение константы равновесия реакции (1.17) равно 1,0257). В стоимостном выражении по данным [93] суммарные затраты только на указанные реагенты составят не менее 37 американских долларов, что будет определять высокую стоимость ^{15}N .

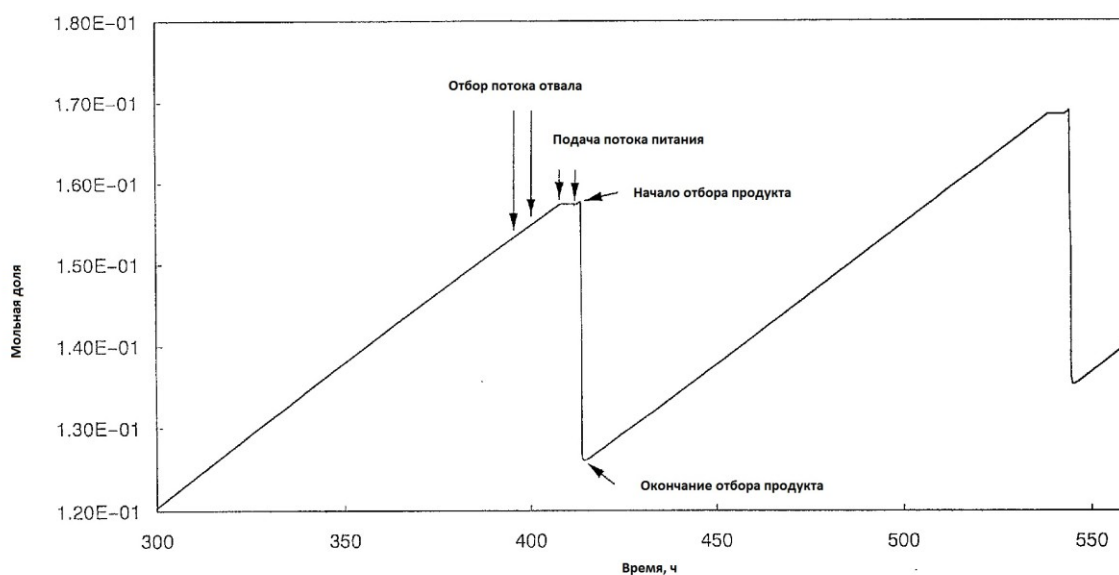


Рисунок 1.10. Диаграмма изменения во времени мольной доли целевого компонента в конце зоны разделения [93].

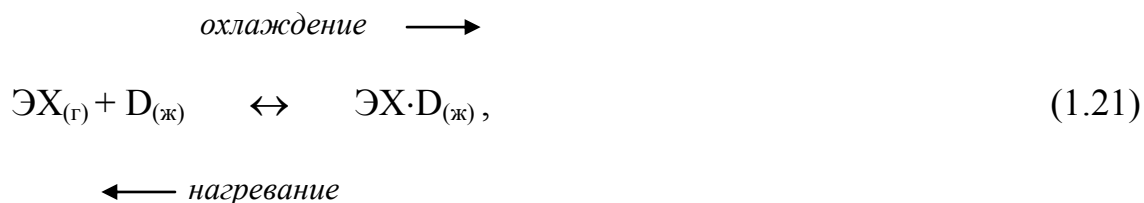
В целом, основные характеристики (однократный коэффициент разделения изотопов азота α , эффективность массообмена, затраты реагентов на обращение потоков фаз), то есть, преимущества и недостатки

рассмотренных выше процессов разделения изотопов азота отражены в таблице 1.3.

Естественно, что основным недостаток способов с химическим обращением потоков – большой расход используемых реагентов и, соответственно, значительные потоки побочных веществ, требующие их эффективной утилизации для снижения затрат на организацию обращения потоков. Кроме того, возможны и существенные потери обогащенного материала за счет неполноты обращения потоков, что наиболее значимо для аммиачного способа разделения изотопов азота (таблица 1.3).

1.3.2.2 Способы разделения с термическим обращением потоков

Для преодоления недостатков способов разделения изотопов азота с химическим обращением потоков (раздел 1.3.2.1) и создания более рационального процесса разделения следует рассматривать иной тип химобменных систем «газ - жидкость». Это системы, для которых характерно существование подвижного (в зависимости от температуры) химического равновесия между газообразным веществом и его, так называемым, молекулярным комплексным соединением:



где Э – химический элемент, изотопы которого разделяются (например, В [94-97], С [98-100], О [101], Si [102-105] и др.); X – необменоспособная часть

Таблица 1.3

Основные характеристики промышленных способов разделения изотопов азота

Метод	Химический изотопный обмен			Ректификация
Способ	Аммиачный	Азотнокислотный	Ионообменный	Химобменная ректификация NO
Тип двухфазной системы	Газ-жидкость	Газ-жидкость	Жидкость-твердое	Пар-жидкость
Однократный коэффициент разделения α^1	1,020 - 1,026	1,055	1,020 - 1,026	1,027
Скорость массообмена	Высокая	Средняя	Высокая	Высокая
Тип обращения потоков	Химическое	Химическое	Химическое	Термическое
Реагент на обращение потоков	КОН	SO ₂ , 44 кг/г ¹⁵ N	NaOH, 27 кг/г ¹⁵ N; HCl, 24 кг/г ¹⁵ N; H ₂ O	—
Хладагент на обращение потоков	Вода	Вода	-	N ₂ (ж), 49 т/кг ¹⁵ N
Полнота обращения потоков ²	Недостаточна	Достаточна	Достаточна	Достаточна
Состояние способа	История ³	Действующий ³	История ³	Действующий ³
Источник	[22, 76, 77, 84]	[4, 44, 78, 79]	[80, 90-93]	[22, 71-73]

Примечание к таблице: ¹ - для наиболее используемых условий; ² - для производства высококонцентрированного ¹⁵N (90 % ат. и более); ³ - в настоящее время ведутся исследования, направленные на модернизацию способа.

молекулы; D – молекула вещества, выступающего в роли комплексообразователя.

В этом случае реакция изотопного обмена применительно к разделению изотопов азота будет выглядеть как



Обращение потоков в такого рода системах осуществляется по реакции (1.21), то есть, так называемым, термическим способом - без участия дополнительных реагентов и, следовательно, без образования соответствующих побочных продуктов.

Как показывает анализ имеющихся литературных источников, исследования подобных систем предпринимались неоднократно [31-36], а одними из первых работ следует считать публикации [31, 32].

В настоящее время из совокупности таких систем можно выделить, исходя из типа газообразного азотсодержащего вещества ($\text{NX}_{(\text{г})}$), три группы систем:

- на основе оксида азота NO;
- на основе диоксида азота $\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$;
- на основе аммиака NH_3 .

Основные характеристики таких систем по имеющимся литературным данным сведены в таблице 1.4. Как следует из таблицы 1.4, наиболее высокие значения коэффициента разделения изотопов азота получены в таких системах, как $\text{NO}_{(\text{г})} - \text{NO}\cdot\text{HCl}_{(\text{р-р})}$ и $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} - \text{N}_2\text{O}_4\cdot\text{ДМАА}_{(\text{ж})}$ при температуре

Таблица 1.4

Основные характеристики систем для разделения изотопов азота с термическим обращением потоков

Газ NX	Комплексо- образователь D	Комплексное соединение	T , К	r , моль NX/моль D	α	K_m	ВЭТС, см	$K_{OY,V}$, моль/(см ³ ·ч)	Источник
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
NO	HCl	NO·HCl ¹	113	1,0 ²	1,037±0,002				[31]
	HCl	NO·HCl ³	113	0,77	1,040±0,002				[31]
N ₂ O ₄	1,4-диоксан	N ₂ O ₄	293	-	1,012				[32]
	1,4-диоксан	N ₂ O ₄	298	-	1,008				[32]
N ₂ O ₄	ДМСО	N ₂ O ₄ ·ДМСО	313	0,92	-				[33-35]
			314	-	1,014±0,002				
			323	0,48	-				
			333	0,18	-				
N ₂ O ₄	ДМФА	N ₂ O ₄ ·ДМФА	298	2,72	1,028±0,002				[33-35]
			303	-	1,024±0,002				
			308	1,30	1,020±0,002				
			313	1,00	1,016±0,002				

<i>продолжение таблицы 1.4</i>									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N ₂ O ₄	ДМФА	N ₂ O ₄ ·ДМФА	323	0,54	-				[33-35]
			333	0,23	-				
N ₂ O ₄	ДМАА	N ₂ O ₄ ·ДМАА	298	2,60	1,030±0,002				[33-35]
			303	-	1,025±0,003				
			308	1,20	1,021±0,001				
			313	0,94	1,016±0,003				
			323	0,50	-				
			333	0,19	-				
N ₂ O ₄	ТМФ	N ₂ O ₄ ·ТМФ	298	3,60	1,026±0,002				[33-35]
			303	-	1,023±0,002				
			308	1,67	1,020±0,003				
			313	-	1,015±0,002	1,45	3,2±0,2	0,26	
						1,39	3,6±0,1	0,34	
						1,24	5,7±0,2	0,41	
			328	0,58	-				
			338	0,36	-				

продолжение таблицы 1.4									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N ₂ O ₄	ТБФ	N ₂ O ₄ ·ТБФ	298	5,00	1,026±0,001				[33-35]
			303	1,76	1,022±0,002				
			308	-	1,019±0,002				
			313	-	1,015±0,002	1,51	2,9±0,2	0,18	
						1,38	3,6±0,2	0,21	
						1,32	4,5±0,3	0,34	
			328	0,73	-				
			338	0,36	-				
NH ₃	H ₂ O	NH ₃ ·H ₂ O	293	-	1,0060	1,65	1,6		[36, 37]
	CH ₃ OH	NH ₃ ·CH ₃ OH	293	-	1,0135	1,8	3,1		
	C ₂ H ₅ OH	NH ₃ ·C ₂ H ₅ OH	293	-	1,0067	1,8	1,6		
	C ₃ H ₇ OH	NH ₃ ·C ₃ H ₇ OH	288	-	1,0055	2,5	0,8		
	C ₄ H ₉ OH	NH ₃ ·C ₄ H ₉ OH	293	-	1,0090	2,6	1,3		

Примечание к таблице: ¹- в среде CHClF₂ при давлении 120 мм рт. ст. NO; ²- мольное соотношение NO:HCl:CHClF₂ - 1:1:1,5; ³ - в среде CHClF₂ при давлении 100 мм рт. ст. NO и мольном соотношении NO:HCl:CHClF₂ - 1:1,3:2,0 (комплекс полностью диссоциирует при температуре – 130 °C).

113 К и 298 К соответственно. В первом случае $\alpha = 1,040 \pm 0,002$ [31], во втором $\alpha = 1,030 \pm 0,002$ [35]. Несколько меньшим значением α характеризуется система и $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} - \text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{ДМФА}_{(\text{ж})}$, для которой при $T = 298$ К $\alpha = 1,028 \pm 0,002$ [35].

В целом двухфазные системы, приведенные в таблице 1.4, по уровню значений коэффициента разделения можно расположить, исходя из состава газовой фазы, в следующей последовательности:

$$\alpha(\text{NO}) > \alpha(\text{N}_2\text{O}_4) > \alpha(\text{NH}_3),$$

что обусловлено, конечно, и влиянием температуры (наиболее существенно в случае оксида азота NO).

С точки зрения характеристики фазового равновесия - мольного отношения - максимальные значения r определены для систем на основе N_2O_4 , когда мольное отношение может достигать 3,6 моль/моль D и даже 5 моль/моль D при 298 К, как это имеет место для систем $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} - \text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{ТМФ}_{(\text{ж})}$ и $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} - \text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{ТБФ}_{(\text{ж})}$, соответственно (таблица 1.4). При этом следует отметить, что систематические сведения о значениях r для систем на основе аммиака в литературе не выявлены.

Результаты умножения однократного эффекта разделения и массообменные характеристики, как следует из таблицы 1.4, известны лишь для узкого круга подобных систем – это системы $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} - \text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{ТМФ}_{(\text{ж})}$ и $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} - \text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{ТБФ}_{(\text{ж})}$ при $T = 313$ К, а также системы на основе аммиака, где

жидкая фаза – водный раствор NH_3 или раствор последнего в таких алифатических спиртах, как метанол, этанол, пропанол и бутанол (подробно результаты таких экспериментов рассмотрены в разделе 1.3.3).

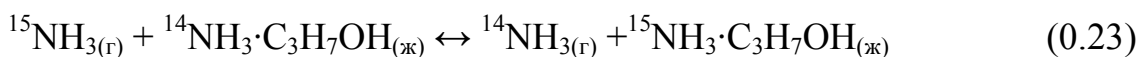
Исходя из данных, представленных в таблице 1.4, и анализа их источников [31-37], следует, что, несмотря на меньшее значение α , и, вероятно, значение мольного отношения, наиболее перспективными для дальнейшего исследования с точки зрения концентрирования ^{15}N следует считать системы на основе аммиака. Так, система $\text{NO}_{(\text{г})}$ - $\text{NO} \cdot \text{HCl}_{(\text{р-р})}$ чрезвычайно уязвима за счет возможного окисления NO кислородом воздуха со всеми вытекающими отсюда последствиями (выпадение твердой фазы при низкой температуре, неполнота обращения потоков и т.п.), причем, кинетика изотопного обмена в такой системе должна быть более медленной по отношению к системам с N_2O_4 или NH_3 . Диоксидазотные системы не позволяют организовать нижнее (по ^{15}N) обращение потоков в силу многочисленных побочных химических превращений (данные таблицы 1.4 по степени разделения и массообмену получены для варианта концентрирования более легкого изотопа азота [34, 35]).

По многим признакам, а также с учетом возможного использования аммиака как рабочего вещества при лазерном разделении изотопов азота (раздел 1.2.4), системы на основе NH_3 требуют более детального рассмотрения, что позволяет посвятить этому отдельный раздел работы.

1.3.3 Системы с термическим обращением потоков на основе аммиака

Более подробное рассмотрение имеющихся сведений по системам на основе аммиака должно базироваться прежде всего на публикациях [36, 37, 106-110], освещающих результаты исследований, выполненных в МГУ им. М.В. Ломоносова (процесс, основанный на использовании таких систем в более поздней литературе [22, с. 318] получил название аммиачно-комплексный способ).

Способ основан на реакциях химического изотопного обмена между газообразным аммиаком и его молекулярным комплексным соединением [106]. В качестве комплексообразователя авторы использовали алифатические спирты [36, 37, 106] а также воду и ацетон [108]. Взаимодействие аммиака с его комплексом (на примере комплекса с пропиловым спиртом [106]) происходит согласно реакции



с концентрированием ^{15}N в жидкой фазе.

Обращение потоков в рассматриваемом способе осуществляется термическим разложением комплекса (внизу колонны) по реакции (на примере пропанола) [106]



Наверху колонны обращение потоков производится абсорбцией аммиака комплексообразователем



то есть, в направлении, обратном реакции (1.24).

Для изучения процесса разделения изотопов азота аммиачно-комплексным способом в работе [36] выполнена серия экспериментов на установке, схема которой приведена на рисунке 1.11. Как следует из рисунка, при работе установки поток комплексного соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$ циркулировал между нижним и верхним узлами обращения потоков с помощью насоса 4, причем, через головной резервуар 1. Такое конструктивное исполнение установки могло приводить:

- к увеличению времени достижения стационарного состояния;
- к смешению концентраций изотопа ^{15}N из-за неполноты выделения аммиака из комплексообразователя внизу колонны;
- недостаточному времени пребывания комплекса в нижнем узле обращения потоков, так как узел выполнен в виде насадочного десорбера без куба-кипятильника, необходимого в нижней части указанного аппарата.

Не исключено, что в значительной степени указанные факторы могли повлиять на характер кинетических кривых в экспериментах по разделению изотопов азота. Примеры изменения степени разделения K во времени, когда для области малых концентраций ^{15}N

$$K = x_b / x_p, \quad (1.26)$$

где x_b и x_p – концентрации ^{15}N в нижнем и верхнем сечениях колонны соответственно,

показаны для нескольких опытов на рисунке 1.12.

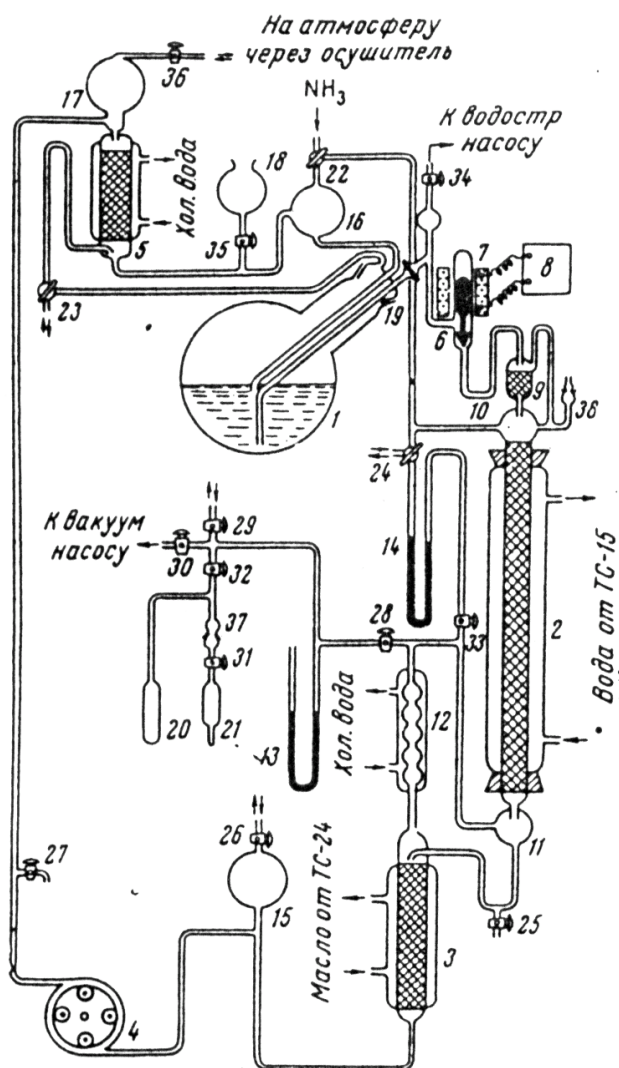


Рисунок 1.11. Схема лабораторной установки для разделения изотопов азота аммиачно-комплексным способом, использовавшаяся в работе [36]: 1 – резервуар с комплексом; 2 – насадочная колонна; 3 – десорбер; 4 – насос для перекачки растворителя; 5 – абсорбер; 6 – дозатор; 7 – электромагнит; 8 – датчик импульсов; 9 – буферная емкость; 10, 11 – капельницы; 12 – холодильник; 13, 14 – манометры; 15-17 – предохранительные шары; 18 – воронка; 19 – фильтр; 20 – пробирка; 21 – ампула; 22-24 – трехходовые краны; 25-36 – двухходовые краны; 37, 38 – шлифы.

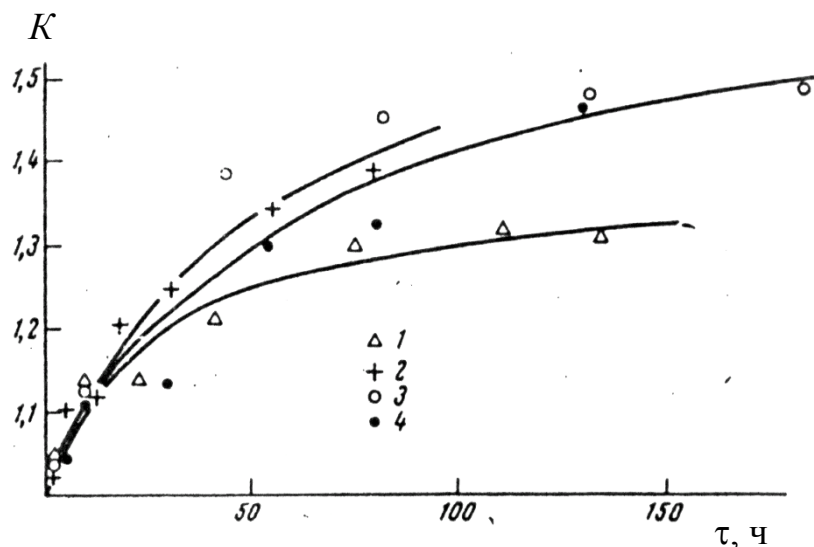


Рисунок 0.12. Зависимость степени разделения изотопов азота от времени в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$, где D – пропанол-1, при температуре абсорбера и десорбера 5°C и 95°C соответственно [36]: 1- $t = 60^\circ\text{C}$ и $L = 1,8$ мл/мин; 2- $t = 8^\circ\text{C}$ и $L = 1,8$ мл/мин; 3, 4- $t = 6^\circ\text{C}$ и $L = 1,0$ мл/мин.

Из данных рисунка и работы [36] следует, что, например, в системе аммиак – пропанольный комплекс в колонне с высотой насадочного слоя 1,5 м при температуре 6°C и скорости потока комплекса 1,0 мл/мин, через 8 суток была достигнута степень разделения $K = 1,489$. При этом, скорее всего, в силу вышеназванных причин стационарное значение степени разделения достигнуто не было.

Аналогично были исследованы и другие системы вида $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ [110], например. На основании экспериментальных данных авторами [37] выполнены расчеты значений стационарной степени разделения K_m , ВЭТС и α . Результаты таких расчетов [37] для колонны высотой 135 см и внутренним

диаметром 1,6 см приведены в таблице 1.5. Расчет стационарной степени разделения K_m выполнен графическим способом по методу Бабкова-Жаворонкова [111]. Полученные значения K_m использованы для расчета времени релаксации колонны τ_0 по методу, описанному А.М. Розеном [112]. В свою очередь, по найденным значениям τ_0 определены значения однократных коэффициентов разделения α изотопов азота. К сожалению, авторы [37] не указывают погрешность расчета, приведенных в таблице 1.5 характеристик, что существенно затрудняет полный анализ полученных результатов.

Тем не менее, как видно из таблицы 1.5, наибольшее значение α получено при использовании метанола как комплексообразователя, а второе по величине значение α соответствует бутанолу нормального строения. Если исключить из рассмотрения первый член гомологического ряда спиртов, то в ряду последних (нормальное строение) будет просматриваться некоторое увеличение коэффициента разделения (обогащения), так же как это имеет место при разделении изотопов кремния в системах $\text{SiF}_{4(\text{г})} - \text{SiF}_4 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$ [103, 113]. Кроме того, для спиртов нормального строения, как отмечают авторы [37], «... удачно сочетаются высокие значения коэффициента разделения изотопов азота в колонне со сравнительно небольшим временем достижения стационарного состояния».

Таблица 1.5

Условия и результаты обработки опытов по разделению изотопов азота аммиачно-комплексным методом [37]

Комплексообразователь	Температура колонны, °С	Температура десорбера, °С	L , см ³ /мин	K_m	τ_0 , ч	ВЭТС, см	ЧТСР	α
Метанол	20	80	1,0	1,8	25	3,1	44	1,0135
Этанол	20	110	1,0	1,8	50	1,6	88	1,0067
Пропанол	15	145	0,5	2,5	236	0,8	166	1,0055
Бутанол	20	127	0,5	2,6	262	1,3	106	1,009
Изопропанол	20	100	1,2	1,57	32	1,8	73	1,0062
Изобутанол	20	125	1,05	1,47	26	2,4	55	1,007
Изоамиловый спирт	11	150	1,2	1,33	21	2,7	50	1,0057
Вода	20	120	0,7	1,65	63	1,6	84	1,006

Однако, так как анализируемые результаты получены расчетным путем, целесообразно рассмотреть исходные данные, то есть, кинетические кривые выполненных экспериментов по разделению изотопов азота. Так, в работе [110] исследовалось влияние температуры в колонне изотопного обмена (t) и в десорбере установки (рисунок 1.11), а также потока комплекса L на степень разделения K (рисунки 1.13 – 1.18).

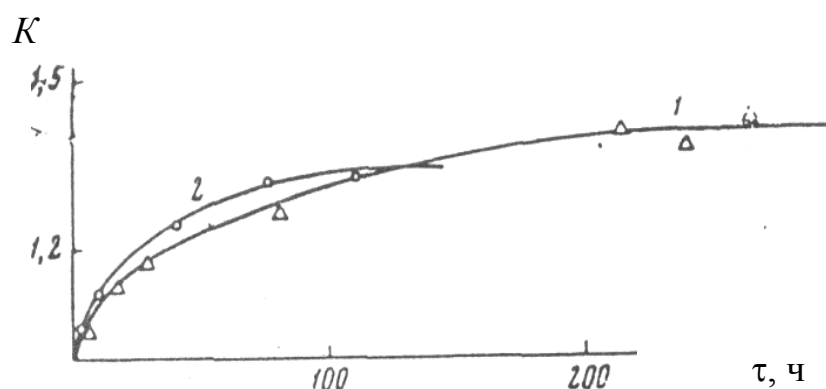


Рисунок 0.13. Изменение степени разделения изотопов азота во времени в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{пропанол-1}_{(\text{ж})}$ при температуре десорбера 105°C и различной температуре колонны [110]: 1- $t = 7^\circ\text{C}$, $L \approx 5$ мл/мин; 2 - $t = 60^\circ\text{C}$, $L = 1,8$ мл/мин.

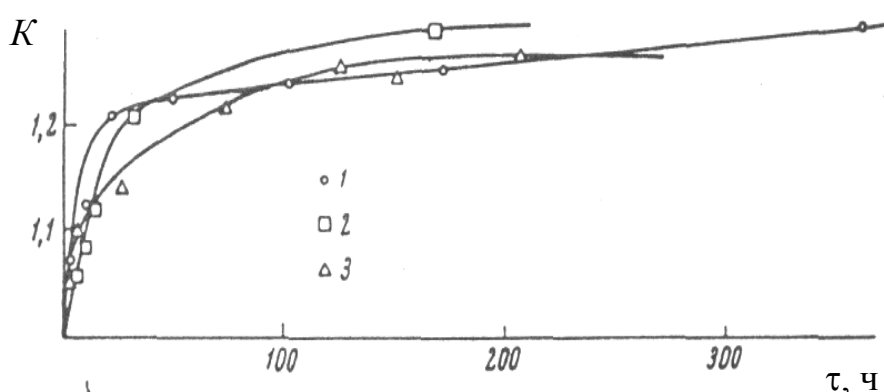


Рисунок 0.14. Изменение степени разделения изотопов азота во времени в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{изоамиловый спирт}_{(\text{ж})}$ при $L = 1$ мл/мин, температуре десорбера 148°C и различной температуре колонны [110]: 1- $t = 5,5^\circ\text{C}$; 2 - $t = 20^\circ\text{C}$; 3 - $t = 40^\circ\text{C}$.

К сожалению, авторы исследований не приводят значений мольного отношения для использованных систем $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ и влияния температуры на эту характеристику. Поэтому невозможно анализировать влияние потока NH_3 на эффективность разделения изотопов азота, тем более, что опыты выполнены при разной температуре колонны изотопного обмена и десорбера установки.

Исходя из рассмотрения полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что общая степень разделения слабо возрастает с понижением температуры колонны. В то же время при уменьшении температуры колонны сильно увеличивается время выхода на стационарное состояние. Уменьшение нагрузки по жидкости также увеличивает время выхода на стационарное состояние, но вызывает снижение ВЭТС.

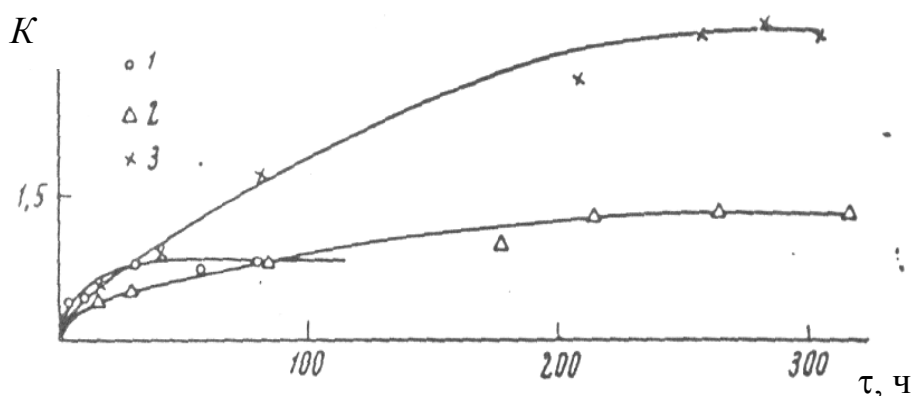


Рисунок 0.15. Изменение степени разделения изотопов азота во времени в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{пропанол-1}_{(\text{ж})}$ [110]: 1– $t = 80^\circ\text{C}$, $L = 3$ мл/мин, температура десорбера $(105 - 110)^\circ\text{C}$; 2– $t = 70^\circ\text{C}$, $L = 1,5$ мл/мин, температура десорбера 105°C ; 3 – $t = (14 - 15)^\circ\text{C}$, $L = (0,4 - 0,5)$ мл/мин, температура десорбера 145°C .

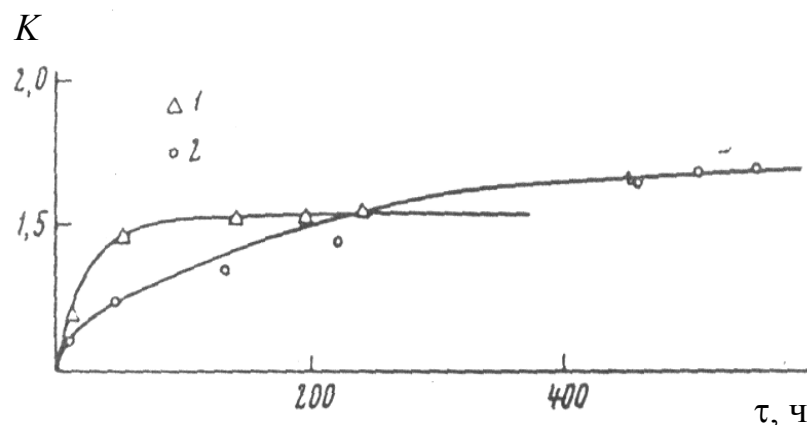


Рисунок 0.16. Изменение степени разделения изотопов азота во времени в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{пропанол-2}_{(\text{ж})}$ при температуре колонны 20°C и различном потоке комплекса [110]: 1– $L = (0,4 - 0,5)$ мл/мин, температура десорбера 102°C ; 2– $L = (1 - 1,2)$ мл/мин, температура десорбера 100°C .

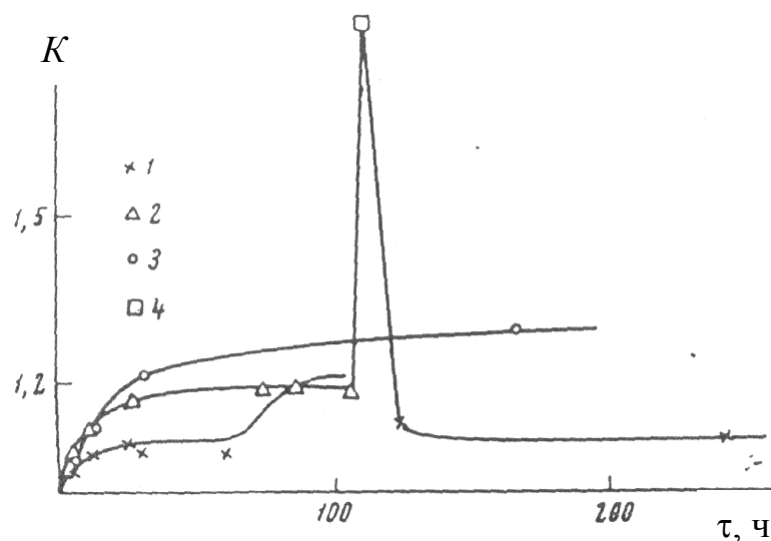


Рисунок 0.17. Изменение степени разделения изотопов азота во времени в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{изоамиловый спирт}_{(\text{ж})}$ при температуре колонны 20°C и различном потоке комплекса [110]: 1– $L = 5$ мл/мин, температура десорбера 150°C ; 2– $L = 2,5$ мл/мин, температура десорбера 148°C ; 3– $L = 1$ мл/мин, температура десорбера 148°C ; 4– $L = (0,1 - 0,15)$ мл/мин, температура десорбера 148°C .

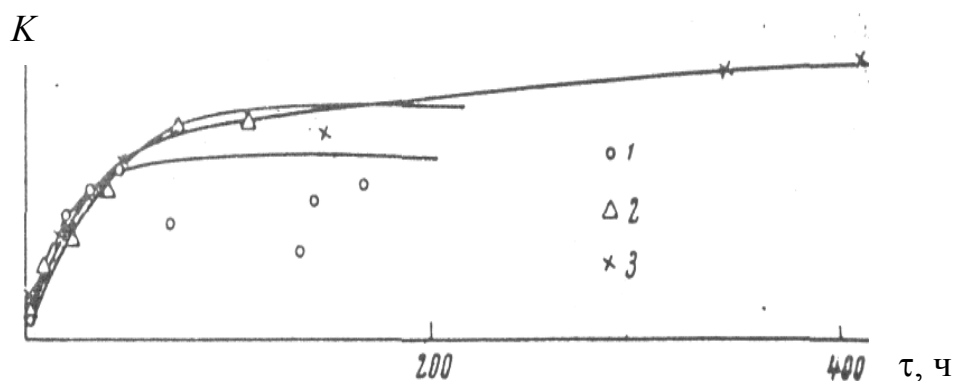


Рисунок 0.18. Влияние температуры в десорбере на степень разделения изотопов азота в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{пропанол-1}_{(\text{ж})}$ [110]: 1— температура десорбера 95°C , $t = 20^{\circ}\text{C}$, $L = (1,8 - 2)$ мл/мин; 2— температура десорбера $(105 - 110)^{\circ}\text{C}$, $t = 60^{\circ}\text{C}$, $L = (1,8 - 2)$ мл/мин; 3— температура десорбера 132°C , $t = 5^{\circ}\text{C}$, $L \approx 2$ мл/мин.

Такие эффекты возникают, как правило, при тех или иных методических ошибках выполнения экспериментов. Например, рассмотрим более подробно данные опытов, отраженных на рисунке 1.18 (таблица 1.6).

Таблица 1.6

Условия и результаты экспериментов, отображенных на рисунке 1.18

ОПЫТ	1	2	3
$t_{\text{кол}}, ^{\circ}\text{C}$	20	60	5
$t_{\text{дес}}, ^{\circ}\text{C}$	95	105 - 110	132
$\Delta t = t_{\text{дес}} - t_{\text{кол}},$ градус	75	45 - 50	127
$K \approx K_{\text{м}}$	$K_{\text{м}, 1}$	$K_{\text{м}, 2} > K_{\text{м}, 1}$	$K_{\text{м}, 3} > K_{\text{м}, 2}$

Как видно из таблицы 1.6, изменение степени разделения от опыта к опыту можно объяснить тем, что:

- температура десорбера в опытах 1, 2 и 3 возрастала от эксперимента к эксперименту и, следовательно, могла увеличиваться полнота десорбции аммиака из жидкой фазы, то есть, полнота обращения потоков;
- увеличение полноты обращения потоков снижало смешение концентраций ^{15}N в головном резервуаре установки (рисунок 1.6);
- каждое из указанных явлений вело к росту степени разделения изотопов азота, увеличению накопления ^{15}N в установке и, соответственно, к увеличению времени достижения стационарного состояния.

Не следует исключать и возможного повышения температуры в нижней части колонны изотопного обмена за счет недоохлаждения газа при высокой температуре в десорбере. Такой эффект также мог привести к существенному увеличению времени накопления из-за резкого снижения переноса целевого компонента.

Выполненный анализ показывает, что экспериментальная установка для разделения изотопов азота в системах $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ должна иметь иные конструктивные решения, не приводящие к вышеописанным осложнениям. При этом в ходе экспериментальных исследований необходим аналитический контроль полноты обращения потоков.

1.4 Выводы из литературного обзора

Из рассмотрения и анализа имеющихся литературных данных следует, что:

- физические методы разделения изотопов азота либо недостаточно полно разработаны, либо характеризуются малой экономической

эффективностью за исключением, возможно, последних достижений лазерного метода за счет появления эффективных эксимерных лазеров и мощных узкополосных эксимерных ламп;

- из физико-химических способов разделения изотопов азота наиболее привлекательны процессы с термическим обращением потоков, причем, лучшими показателя для концентрирования ^{15}N могут обладать двухфазные системы на основе аммиака, причем, комплексные соединения с его гомологом – метиламином – в имеющейся литературе не выявлены;

- отсутствие для такого вида систем полного набора экспериментальных данных, необходимых для определения технологических возможностей способа и его экономической эффективности, а также возможная ненадежность уже имеющихся результатов исследований, определяют необходимость определения как равновесных, так и кинетических характеристик двухфазных химобменных систем с участием газообразного аммиака или его гомологов;

- отсутствуют достоверные данные о полноте диссоциации молекулярных комплексов аммиака, что делает невозможным определение конечной концентрации изотопа ^{15}N при использовании систем $\text{NH}_{3(\text{г})}$ – $\text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ для разделения изотопов азота и, соответственно, места и роли указанного способа в технологии концентрирования ^{15}N .

1.4 Цель работы и задачи исследования

Цель работы - поиск и исследование химобменных систем для

разделения изотопов азота с термическим (безреагентным) обращением потоков фаз.

Основными задачами исследования являются:

- изучение образования комплексных соединений аммиака и его ближайшего гомолога – метиламина – с различными органическими соединениями – потенциальными комплексообразователями, включая определение количественной характеристики фазового равновесия – мольного отношения в системах вида $NX_{(г)} - NX \cdot D_{(ж)}$;
- исследование основных физико-химических характеристик двухфазных систем $NX_{(г)} - NX \cdot D_{(ж)}$ – плотности и вязкости жидкой фазы, а также определение нижней границы существования таких систем;
- определение однократного коэффициента разделения изотопов азота в одной из наиболее перспективных химообменных систем и изучение полноты термической диссоциации такого комплексного соединения с определением возможной конечной концентрации ^{15}N ;
- осуществление процесса разделения изотопов азота с использованием одной из систем вида $NX_{(г)} - NX \cdot D_{(ж)}$ и определение гидродинамических и массообменных характеристик при методически верной организации процесса;
- определение возможной роли исследованной системы в общей задаче концентрирования ^{15}N .

2 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОБЩЕГО ВИДА $NX \cdot D$

2.1 Компоненты двухфазных систем – азотсодержащие газы и комплексообразователи

2.1.1 Свойства используемых газообразных соединений азота

В качестве газообразных соединений азота использованы два вещества – аммиак NH_3 и метиламин CH_3NH_2 . Основные свойства указанных соединений приведены в таблице 2.1.

2.1.2 Комплексообразователи и их свойства

Выбор комплексообразователя - один из определяющих моментов с точки зрения эффективности последующего использования химообменных систем газ-жидкость. Учитывая образование водородных связей, например, между аммиаком и алифатическими спиртами, следует изучить иные кислородсодержащие соединения, такие как эфиры, ароматические спирты, а также более сложные химические соединения.

При выполнении исследований, поэтому, в качестве комплексообразователей использован ряд таких органических соединений как: триметилфосфат (ТМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), трифенилфосфит (ТФФ), трибутилборат (ТББ), соединения ароматического ряда – бензол, толуол, хлорбензол, метоксибензол (анизол), а также алифатические спирты нормального строения (этанол – гексанол), а также фенол, как представитель ряда ароматических спиртов, и ацетонитрил. Основные свойства указанных комплексообразователей сведены в таблице 2.2.

Таблица 2.1

Основные свойства аммиака и метиламина [114, с.51, 52, 65; 115, с. 178]

Молярная масса	Плотность ¹ , кг/м ³	Мольный объем, м ³ /кмоль	Температура плавления $t_{пл}$, °С	Удельная теплота плавления, кДж/кг	Давление паров при $t_{пл}$, гПа	Температура кипения $t_{кип}$ ² , °С	Удельная теплота парообразования, кДж/кг	Вязкость газа ³ , Па·с
Аммиак NH ₃								
17,032	0,77142	22,08	-77,74	333,1	60,76	-33,41	1371	1028,2·10 ⁻⁸
Метиламин (монометиламин) CH ₃ NH ₂								
31,06	0,6628 ⁴	-	-93,5	6,13 ⁵	1,02 ⁶	-6,5	25,81 ⁷	-

Примечание к таблице: ¹ - при $t = 0$ °С и нормальном давлении; ² - при нормальном давлении; ³ - при $T = 300$ К и атмосферном давлении; ⁴ - при $t = 20$ °С по отношению к плотности воды при $t = 4$ °С; ⁵ - в кДж/моль; ⁶ - мм рт. ст. при $t_{кип}$; ⁷ - в кДж/моль.

Таблица 2.2

Основные свойства используемых органических соединений – потенциальных комплексообразователей [115 – 124]

Комплексообразователь	Химическая формула	M, г/моль	$T_{пл}, K$	$T_{кип}, K$	$\rho_{ж}, г/см^3$	$\eta_{ж} \cdot 10^3, Па \cdot с$	Диполь-ный момент, Д	$\Delta H_{исп}, кДж/моль$	$C_p, кДж/(кг \cdot K)$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Бензол	C_6H_6	78,1	278,68	353,15	1,0880	0,652 0,6468	0	30,77	110,94 ^М Дж/(моль·К)
Толуол	$C_6H_5CH_3$	92,14	178,15	383,75	0,8669	0,584 0,552 ^Ф	0,31 ^Ф	37,99	1,44 0,1049 кДж/(моль·К)
Хлорбензол	C_6H_5Cl	112,56	227,57	404,83	1,1063	0,844 ¹⁵	1,69	40,97	1,294 1,330
Анизол	$C_6H_5OCH_3$	108,14	235,85	428,15	0,995	1,32	1,25 ^Ф	36,81	2,022
Триметилфосфат	$(CH_3O)_3PO$	140,1	228,15	470,35	1,2144	2,03 ^Ф	3,02 ^Ф		
Диметилсульфоксид	$(CH_3)_2SO$	78,13	291,65	462,15	1,1004	1,996 ^Ф	3,96 ^Ф		
Трифенилфосфит	$(C_6H_5O)_3P$	310,27	294- 298	473- 474	1,1844				

продолжение таблицы 2.2

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
Трибутилборат	$(C_4H_5O)_3B$	230,16	203	505,5	0,853				
Ацетонитрил	CH_3CN	41,05	227,43	354,75	0,7857	0,35	3,2	29,8	2,259
Бутанол-1	C_4H_9OH	74,1	183,62	390,88	0,80961	2,95	1,68	52,35	2,359 136,53 ^M Дж/(моль·К)
Пентанол-1	$C_5H_{11}OH$	88,1	194,15	410,45	0,8144	3,347 ²⁵	1,8	57,02	166,03 ^M Дж/(моль·К)
Гексанол-1	$C_6H_{13}OH$	102,2	226,45	431,15	0,8136	4,592 ²⁵	1,55	61,61	1,904
Фенол	C_6H_5OH	94,11	314,05	454,85 454,95	1,071 1,0676	11,6	1,45 ^Φ 1,73 ^B	45,76 57,82	2,349 133,1 ^Г Дж/(моль·К)

В целом, указанные органические растворители в соответствии с классификацией, приведенной в [125, с. 24-25], можно разделить на четыре группы:

- бензол – неполярные растворители, практически не сольватирующие катионы и анионы (класс А);
- толуол, анизол – малополярные растворители, слабо сольватирующие катионы (класс В);
- ТМФ, ДМСО, ТФФ, ТББ, ацетонитрил – полярные апротонные растворители, хорошо сольватирующие катионы, но не способные прямо сольватировать анионы (класс С);
- бутанол – гексанол, фенол - полярные протонные растворители, хорошо сольватирующие, как анионы путем образования водородных связей, так и катионы (класс D).

2.2 Подготовка комплексообразователей

2.2.1 Очистка методом ректификации и контроль чистоты

Для обеспечения надежности экспериментальных данных при изучении фазового равновесия в исследуемых газо-жидкостных системах необходим высокий уровень чистоты применяемых органических веществ - комплексообразователей.

Очистка исходных растворителей выполнена методом вакуумной ректификации на ректификационной установке с высокоэффективной ректификационной колонной (рисунок 2.1). Основной частью указанной

установки является ректификационная колонна 1 диаметром 30 мм, заполненная высокоэффективной спирально-призматической насадкой с размером элемента $3 \times 3 \times 0,2$ мм из нержавеющей стали (рисунок 2.2) на высоту слоя, равную 60 см.

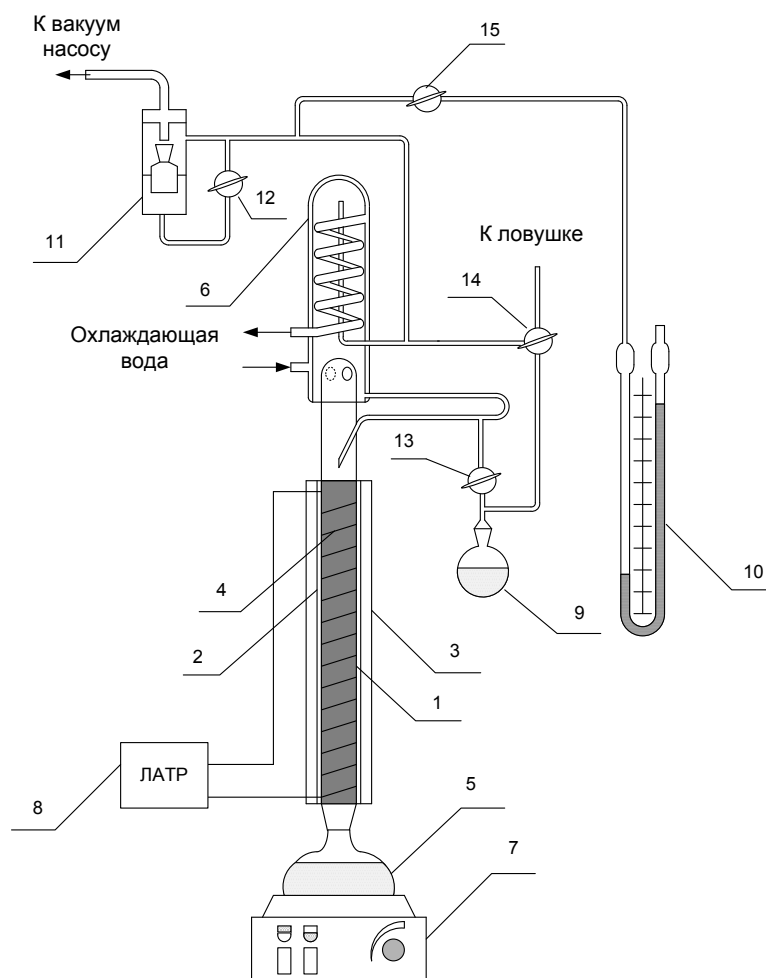


Рисунок 2.1. Схема вакуумной ректификационной установки для очистки органических растворителей: 1 – высокоэффективная ректификационная колонна; 2 – внутренняя рубашка; 3 – внешняя рубашка; 4 – электронагреватель; 5 – куб; 6 – холодильник-конденсатор; 7 – колбонагреватель; 8 – лабораторный трансформатор; 9 – приемник фракций; 10 – дифференциальный манометр; 11 –

регулятор давления; 12, 13, 14, 15 – краны.

Колонна 1 заключена в обогревающую рубашку из двух концентрических трубок: внутренней 2 (греющая) и внешней 3 (изолирующая). На поверхности внутренней рубашки размещена электрическая спираль 4 из нихромовой проволоки. Питание спирали осуществляется с помощью ЛАТРа 8. Куб колонны 5 представляет собой термостойкую круглодонную колбу емкостью 1 л. Под кубом колонны расположен колбонагреватель 7 ЛАБ-КН-1000 электрической мощностью 1 кВт. В верхней части установки (над колонной) находится холодильник-конденсатор 6, охлаждаемый водопроводной водой и соединенный с приемной емкостью – приемником фракций 9.

Контроль гидродинамического режима в колонне осуществляется по показаниям дифференциального манометра 10. Режим вакуумной ректификации обеспечивается регулятором давления 11 подключенным к форвакуумному насосу (на схеме не показан).

Узел приема очищенных фракций органических растворителей выполнен на основе бесшмазочного крана, внутренняя вращающаяся часть которого изготовлена из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Вид такого узла показан на рисунке 2.3.

Контроль за чистотой растворителей-комплексобразователей осуществлялся денсиметрическим и рефрактометрическими методами с

использованием цифровых приборов DDM 2910 (рисунок 2.4) и J357

соответственно.

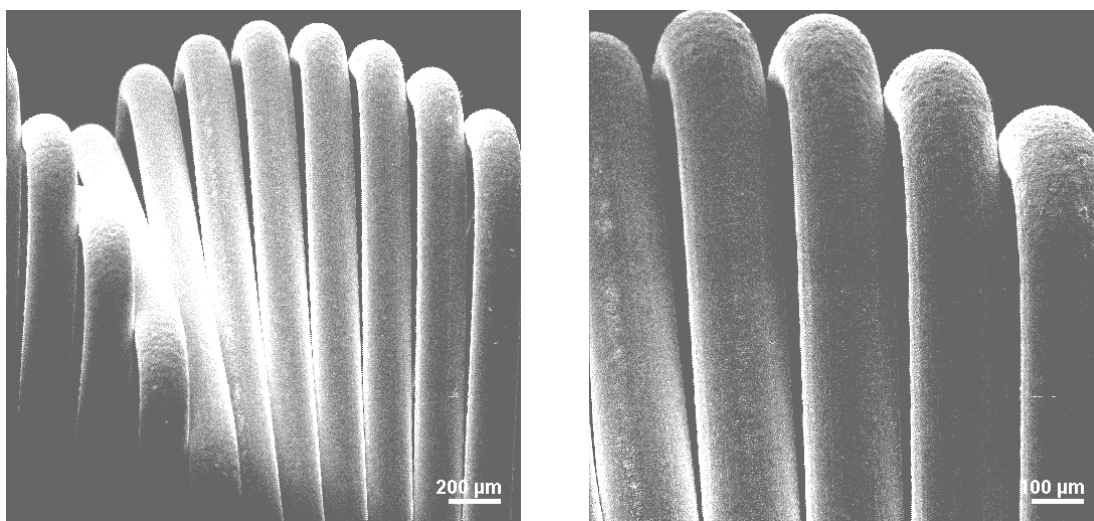


Рисунок 2.2. Вид поверхности фрагмента элемента обработанной спирально-призматической насадки (увеличено).

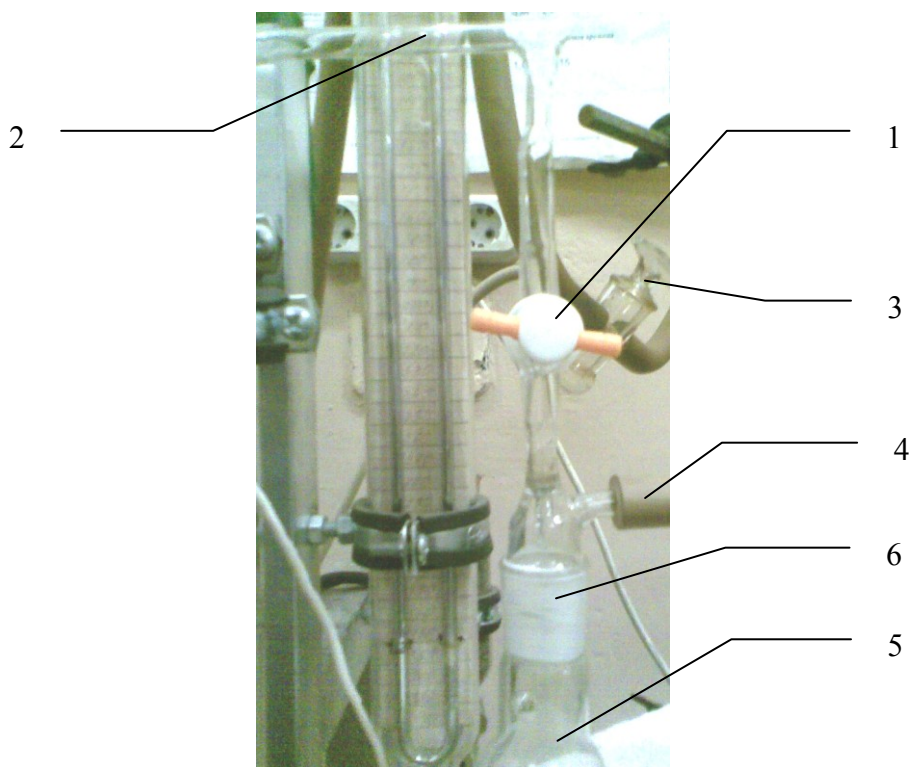


Рисунок 2.3. Внешний вид узла приема очищенных фракций органических растворителей: 1 – бесшмазочный двухходовый кран; 2 –

линия «конденсатор - колонна»; 3 – кран 15; 4 – линия к крану 14; 5 – приемник фракций 9; 6 – уплотнение из ПТФЭ.



Рисунок 2.4. Внешний вид цифрового денситометра DDM 2910.

Примеры определения соответствующих характеристик – плотности (ρ_x) и показателя преломления (n_D) - приведены в таблицах 2.3, 2.4 и на рисунках 2.5, 2.6.

Таблица 2.3. Плотность пентанола-1 и ТМФ в зависимости от температуры

Растворитель	Плотность ρ_x , г/см ³					
	Температура T , К					
	283	293	303	313	323	333

Пентанол-1	0,82263	0,81527	0,80775	0,80003	0,79249	0,78487
ТМФ	1,22600	1,21367	1,20259	1,19138	1,18052	1,16986

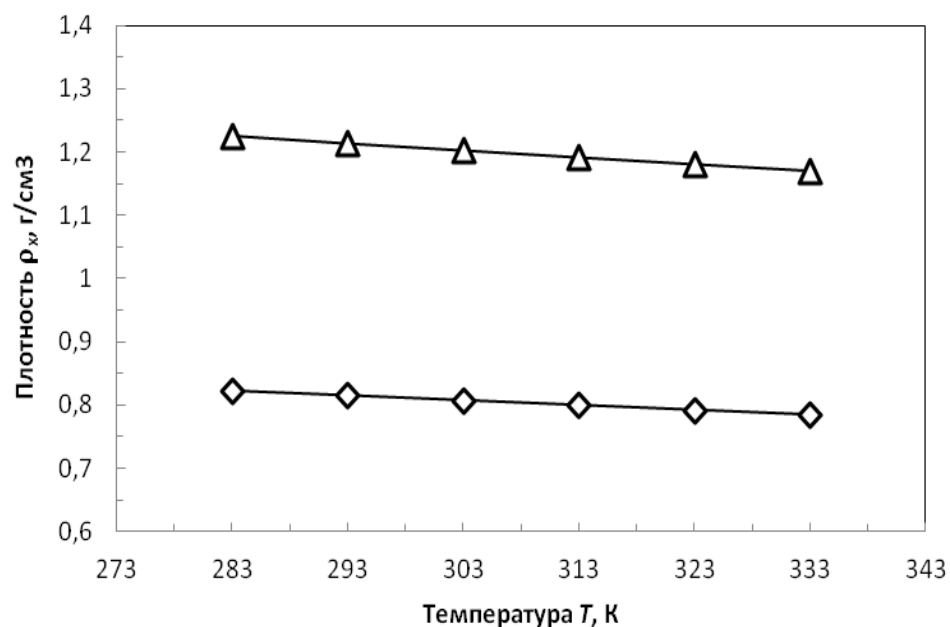


Рисунок 2.5. Зависимость плотности органических растворителей от температуры по результатам измерений на цифровом денситометре DDM 2910: $\blacktriangle$ - пентанол-1; $\blacklozenge$ - ТМФ.

Таблица 2.4. Показатель преломления органических растворителей при различной температуре

Растворитель	Показатель преломления n_D					
	Температура T , К					
	288	293	303	313	323	333
Пентанол-1	1,41210	1,41008	1,40600	1,40190	1,39787	1,39380
ТМФ	1,39809	1,39632	1,39252	1,38887	1,38515	1,38138

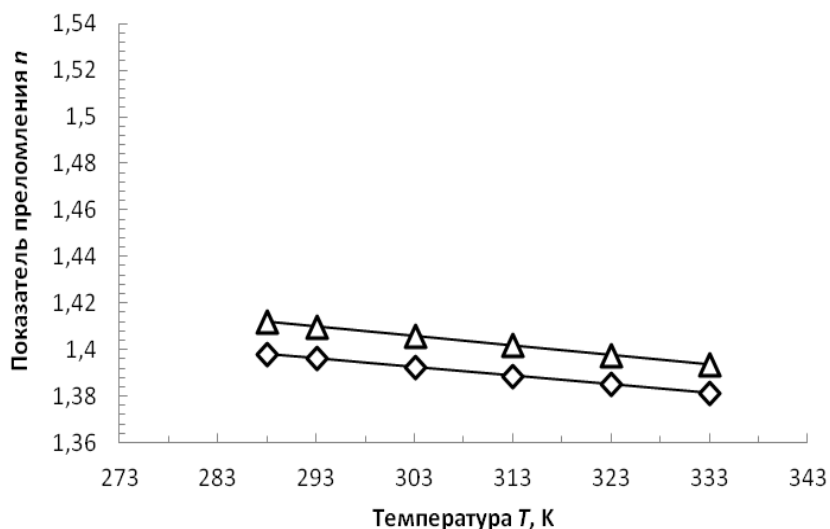
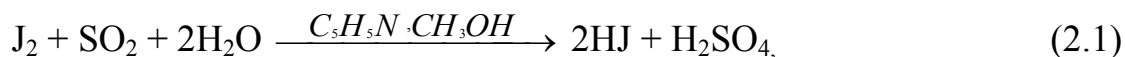


Рисунок 2.6. Зависимость показателя преломления органических растворителей от температуры по результатам измерений на автоматическом цифровом рефрактометре J357: Δ- пентанол-1; ◇- ТМФ.

2.2.2 Определение содержания воды

Дополнительно перед применением того или иного растворителя в нем проводили определение содержания воды титрованием реактивом Фишера по реакции



используя для этой цели установку, показанную на рисунке 2.7.

Для определения содержания воды проба органического растворителя помещается в электрометрическую ячейку 3 с двумя платиновыми электродами, на которые подается поляризующее напряжение. При этом

поляризуется только катод. Так как в растворе присутствуют только восстановители, анод остается деполяризованным и ток не наблюдается. В точке эквивалентности свободный йод деполяризует катод, что приводит к возрастанию силы тока, регистрируемой микроамперметром. Титрование ведётся при перемешивании магнитной мешалкой.

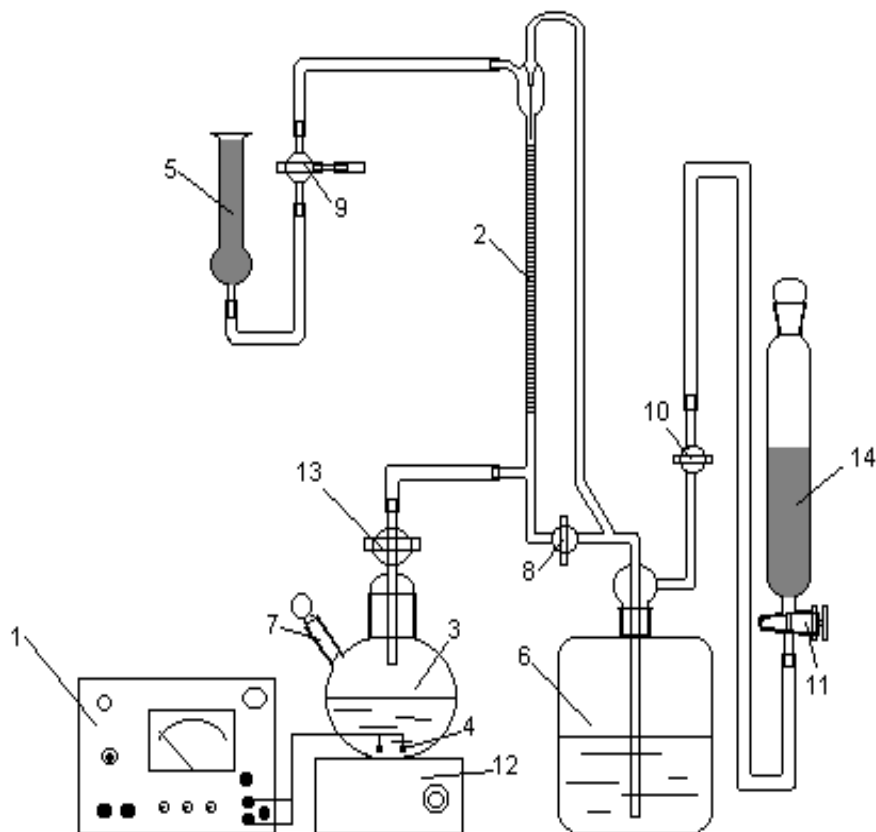


Рисунок 2.7. Установка для определения содержания воды кондуктометрическим титрованием с реактивом Фишера: 1 – измерительный блок; 2 – микробюретка; 3 – электрометрическая ячейка; 4 – платиновые электроды; 5, 14 – осушительные ловушки; 6 – склянка с реактивом Фишера; 7 – шлиф; 8, 9, 10, 11 – запорные краны; 12 – магнитная мешалка; 13 – регулирующий кран.

Расчёт концентрации воды в пробе выполняется по формуле:

$$C_{H_2O} = \frac{V^{0.63}}{V \cdot T_{\Phi} \cdot \rho_D} \cdot 100, \text{ мас. \%}, \quad (2.2)$$

где T_{Φ} – титр реактива Фишера, мл реактива Фишера/г H_2O ; ρ_D – плотность анализируемого комплексообразователя, г/см³; V_{Φ} – объём реактива Фишера, израсходованного на титрование.

Содержание воды в используемых комплексообразователях находилось на уровне (0,002 – 0,02) % масс.

2.3 Измерение мольного отношения

2.3.1 Описание лабораторной установки и особенности методики измерений

Комплексные соединения аммиака и метиламина с органическими растворителями готовились путем абсорбции газа исследуемым потенциальным комплексообразователем. Характеристика фазового равновесия - мольное отношение аммиака (метиламина) и растворителя (комплексообразователя) - определялась весовым методом.

Для проведения исследований использована лабораторная установка, схема которой приведена на рисунке 2.8, а внешний вид – на рисунке 2.9.

В предварительно взвешенную чистую и сухую равновесную ячейку 1 (рисунок 2.8) помещался определенный объем исследуемого комплексообразователя. Ячейка с жидкостью взвешивалась и определялась масса жидкости. Далее ячейку вакуумировали для десорбции растворенного в жидкости воздуха, термостатировали и напускали в ячейку аммиак или

метиламин из баллона, при этом, подача газа производилась через капилляр ячейки, то есть использовался метод барботаж.

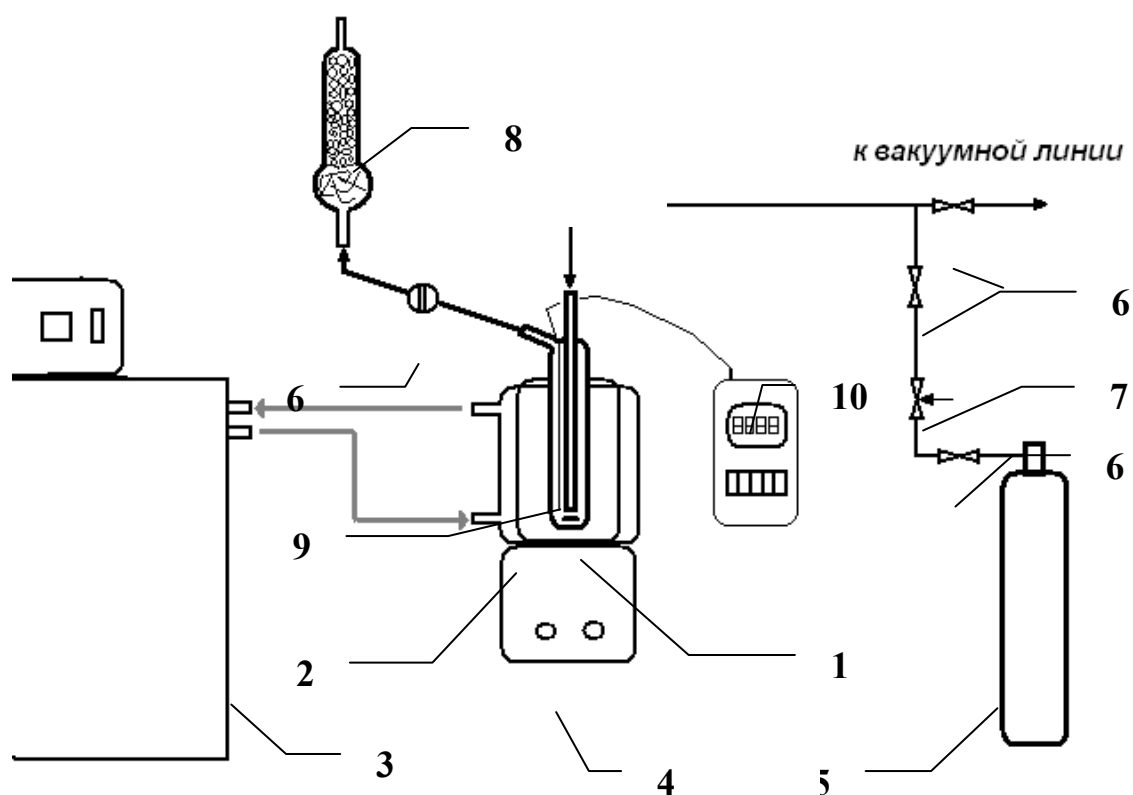


Рисунок 2.8. Схема установки для приготовления комплексных соединений вида $NX \cdot D$ и изучения фазового равновесия в двухфазных системах: 1 – равновесная ячейка; 2 – термостатирующая емкость; 3 – крио- или термостат; 4 – магнитная мешалка; 5 – газовый баллон; 6 – запорный вентиль (кран); 7 – вентиль регулирующий; 8 – осушительная ловушка; 9 – датчик температуры; 10 – измеритель температуры.

Уравновешивание газовой и жидкой фаз проводили до прекращения капиллярного поднятия жидкой фазы в капилляре ячейки, а также весовым методом до достижения стабильных показаний. Определение массы

выполнялось на электронных весах Ohaus A210 с точностью взвешивания $1 \cdot 10^{-4}$ г.



Рисунок 2.9. Фрагмент внешнего вида установки для приготовления комплексных соединений вида $NX \cdot D$ и изучения фазового равновесия в двухфазных системах.

Обработка результатов измерений проводилась с использованием уравнений (2.3, 2.4) для расчета значений мольного отношения r или r_1 :

$$r = \Delta m \frac{M_{\text{к}}}{m_{\text{к}} M_{\text{Г}}}, \quad (2.3)$$

где Δm – изменение массы равновесной ячейки; $M_{\text{к}}$, $M_{\text{Г}}$ – молярная масса комплексообразователя и газа соответственно; $m_{\text{к}}$ – масса комплексообразователя как разность масс равновесной ячейки с исходным комплексообразователем и без него;

$$r_1 = (\Delta m - \omega \tau) \frac{M_{\text{к}}}{m_{\text{Г}} M_{\text{Г}}},$$

(2.4)

где ω - скорость уноса комплексообразователя из ячейки с потоком газа (тангенс угла наклона касательной зависимости Δm от времени после экстремума); τ – время от начала насыщения до точки экстремума.

Необходимо отметить, что для приготовления комплексных соединений на первой стадии работы использовалась и иная методика – поглощение газа комплексообразователем через поверхность раздела фаз (применялась ячейка без барботера). Сравнение результатов образования комплексов, полученным по двум методикам на примере системы $\text{NH}_{3(\text{г})}$ – $\text{NH}_3 \cdot \text{ТМФ}_{(\text{ж})}$, дано на рисунке 2.10 в виде зависимости мольного отношения r от температуры.

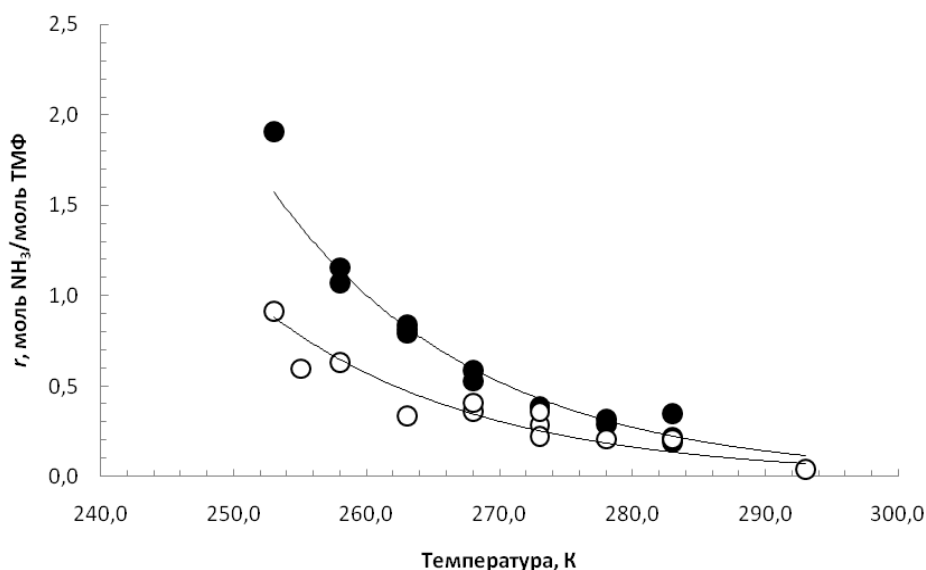


Рисунок 2.10. Зависимость мольного отношения комплексного соединения аммиака с триметилфосфатом от температуры при различном способе получения $\text{NH}_3 \cdot \text{ТМФ}$: $\bigcirc$ - поглощение газа через зеркало жидкости (методика 1); $\bullet$ - поглощение газа при его барботаже

через слой жидкости (методика 2).

Сравнение показывает (рисунок 2.10), что образование комплексного соединения по методике 1 приводит к существенно меньшим значениям мольного отношения, вероятно, из-за неэффективного поглощения газа и уноса паров комплексообразователя не поглощенным газообразным компонентом. Ошибка определения мольного отношения при этом может достигать более 100 % отн. (таблица 2.5).

Таблица 2.5

Сравнение двух методик приготовления комплексных соединений

Температура, К	Мольное отношение r , моль NH_3 /моль ТМФ		Δ , % отн.
	методика 1	методика 2	
253	0,918	1,91	108
263	0,336	0,820	144
273	0,360	0,385	6,9
283	0,209	0,255	22

Поэтому, при изучении фазового равновесия в исследуемых системах газ – жидкость использована методика барботажга газа через слой жидкости (методика 2, рисунок 2.10).

2.3.2 Определение мольного отношения в системах газообразный аммиак – комплексное соединение аммиака

2.3.2.1 Определение мольного отношения при температуре 293 К

Для изучения комплексообразования с аммиаком были выбраны такие органические соединения, как триметилфосфат (ТМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), трифенилфосфит (ТФФ), трибутилборат (ТББ), соединения ароматического ряда – бензол, толуол, хлорбензол, метоксибензол (анизол), а также алифатические спирты нормального строения (этанол – гексанол) и ацетонитрил. Количество помещаемого в равновесную ячейку исходного комплексообразователя варьировалось в интервале $(4 \div 30)$ г. Пример динамики насыщения комплексообразователя (трифенилфосфит) аммиаком показан на рисунке 2.11.

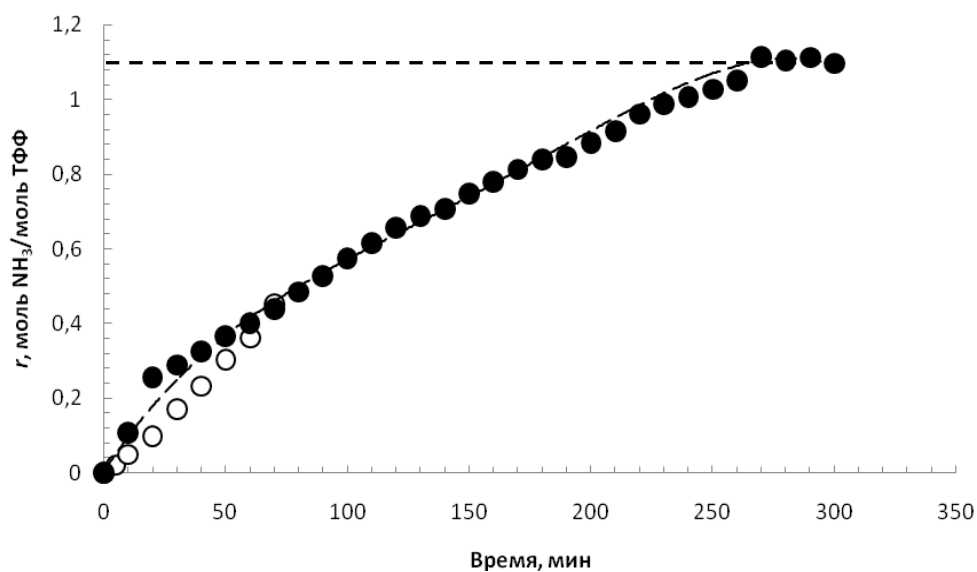


Рисунок 2.11. Динамика насыщения трифенилфосфита аммиаком при $T = 295$ К: $\circ$ - $m_K = 5,7244$ г (пробный опыт); $\bullet$ - $m_K = 6,1463$ г.

Как видно из рисунка 2.11, значение мольного отношения для комплексного соединения $\text{NH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ достигает при комнатной температуре $r \approx 1,1$ моль NH_3 /моль ТФФ.

Полученные аналогичным образом значения мольного отношения для иных комплексообразователей при температуре, близкой к комнатной, сведены в таблицы 2.6 и 2.7.

Таблица 2.6

Значения мольного отношения для алифатических спиртов нормального строения при $T = (293 \pm 1) \text{ K}$

D = ROH	Этанол-1	Пропанол-1	Бутанол-1	Пентанол-1	Гексанол-1
r , моль NH ₃ /моль ROH	0,3569	0,3199	0,2949	0,2875	0,2550
	0,3740	0,3213	0,3360	0,2860	0,2511
$\bar{r}$ (среднее), моль NH ₃ /моль ROH	0,36 ₆	0,320 ₆	0,31 ₆	0,286 ₈	0,253 ₁
$\pm \Delta r$, моль NH ₃ /моль ROH	0,01 ₂	0,001 ₀	0,02 ₉	0,001 ₀	0,003 ₀
$\pm \Delta r$, % отн.	3,3	0,3	9,2	0,4	1,1

Следует отметить, что значения r для пяти представителей гомологического ряда ROH измерены из-за отсутствия литературных данных по мольному отношению для алифатических спиртов нормального строения, хотя исследования с ними, как указано в литературном обзоре (раздел 1.3.3), выполнялись ранее [37] за исключением пентанола-1 и гексанола-1.

Из таблицы 2.6 следует, что значение мольного отношения в ряду этанол – гексанол-1 изменяется более чем на 40 % отн., уменьшаясь при увеличении числа атомов углерода в цепи. При этом, как видно из таблицы 2.6, ошибка измерения r находится в интервале $(0,3 \div 9,2) \text{ \% отн.}$, что

позволяет говорить о достоверности корреляции r по числу атомов углерода (коэффициент корреляции $R = 0,988$ больше граничного значения $R_{95} = 0,878$ при 95 % вероятности ошибки второго рода – рисунок 2.12).

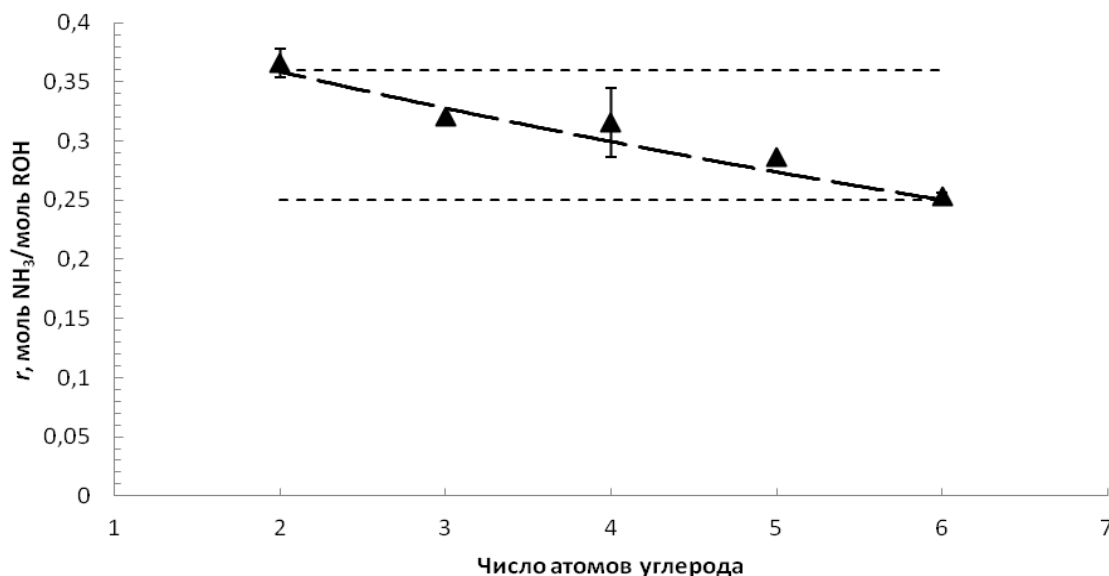


Рисунок 2.12. Зависимость мольного отношения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ – $\text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$ от числа атомов углерода в радикале R при $T = (293 \pm 1) \text{ K}$.

Из данных таблицы 2.7 следует, что при $T = (293 \pm 1) \text{ K}$, то есть, при комнатной температуре, используемая методика определения мольного отношения при поглощении аммиака неполярными и малополярными растворителями, такими как бензол, хлорбензол, толуол (летучие соединения), не приводит к положительным результатам. В случае кислородсодержащего растворителя (малополярный анизол или метилфениловый эфир) измеренное значение $r = (0,032_4 \pm 0,005_3)$ моль NH_3 /моль ArOCH_3 малозначимо.

Сравнение измеренных значений мольного отношения в
предполагаемых системах $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ при $T = (293 \pm 1) \text{ K}$

Комплексообразователь D	r_i , моль NH_3 / моль D	$r \pm \Delta r$, моль NH_3 / моль D	Δr , % отн.
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Бензол C_6H_6	-	-	-
Хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ или ArCl	-	-	-
Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ или ArCH_3	-	-	-
Анизол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ или ArOCH_3	0,0286 0,0361	$0,032_4 \pm$ $0,005_3$	16
Ацетонитрил CH_3CN	0,044	$0,04_4 \pm$ $0,008_8$	20***
Триметилфосфат $(\text{CH}_3\text{O})\text{PO}$	0,0413 0,0587	$0,05_0 \pm$ $0,01_2$	24*
Диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0,0704 0,0682	$0,069_3 \pm$ $0,001_2$	1,7
Трибутилборат $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{B}$	0,082 0,059	$0,07_1 \pm$ $0,01_6$	22*
Трифенилфосфит $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ или $(\text{ArO})_3\text{P}$	1,2654 1,1135	$(1,1_9 \pm$ $0,1_1)^*$	9,2**
Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,3569 0,3740	$0,36_6 \pm$ $0,01_2$	3,3
Пропанол-1 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,3199 0,3213	$0,320_6 \pm$ $0,001_0$	0,3
продолжение таблицы 2.7			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>

Бутанол-1 C_4H_9OH	0,2949 0,3360	$0,31_6 \pm$ 0,02 ₉	9,2
Пентанол-1 $C_5H_{11}OH$	0,2875 0,2860	$0,286_8 \pm$ 0,001 ₀	0,4
Гексанол-1 $C_6H_{13}OH$	0,2550 0,2511	$0,253_1 \pm$ 0,003 ₀	1,1
Фенол C_6H_5OH или $ArOH$	1,0153 1,0149	$1,0151 \pm$ 0,0002 ₈	0,03

*Примечание к таблице: * - с учетом значений r и r_1 ; ** - образование твердой фазы; *** - принятое значение*

Аналогичный уровень мольного отношения, соответствующий, скорее всего физической растворимости газа, получен для таких апротонных растворителей, как ацетонитрил, триметилфосфат (ТМФ), диметилсульфоксид (ДМСО) и трибутилборат (ТББ). Существенно иные свойства по отношению к NH_3 проявляет другой представитель группы апротонных растворителей – трифенилфосфит (ТФФ), для которого измеренное значение r превысило 1 моль NH_3 /моль $(ArO)_3P$. Такой уровень емкости вещества по аммиаку более характерен для полярных протонных растворителей – спиртов ($r = 0,25 - 1,0$ моль NH_3 /моль ROH). Надо отметить, что среди последних наиболее высокое значение мольного отношения получено для ароматического спирта – фенола. В целом на основании представленных результатов можно полагать, что существование комплексных соединений вида $NH_{3(g)} - NH_3 \cdot D_{(ж)}$ при $T = (293 \pm 1)$ К характерно для таких комплексообразователей, как ТФФ, ROH и $ArOH$.

2.3.2.2 Влияние температуры на образование молекулярных комплексов аммиака

Изучение влияния температуры на мольное отношение выполнено для меньшего числа потенциальных комплексообразователей по сравнению с таблицей 2.6. Особое внимание, в частности, уделено таким комплексообразователям, как ROH. Например, для определения мольного отношения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$ в зависимости от температуры выполнено две серии опытов при разном количестве исходного комплексообразователя в равновесной ячейке $m_{\text{ж}} \approx 4,5$ г и $m_{\text{ж}} \approx 25$ г. Пример насыщения пентанола-1 аммиаком при $m_{\text{ж}} \approx 4,5$ г показан на рисунке 2.13, а условия проведения экспериментов и полученные значения мольного отношения даны в таблице 2.8 и показаны на рисунке 2.14. Как следует из полученных данных (рисунок 2.14), две серии опытов характеризуются удовлетворительной воспроизводимостью, регрессия r по T статистически значима (коэффициент корреляции $R = 0,980$ и $R = 0,998$ для первой и второй серии соответственно), полученные значения мольного отношения принадлежат к одной генеральной совокупности, что позволяет представить результаты измерений в виде единого набора данных (таблица 2.8).

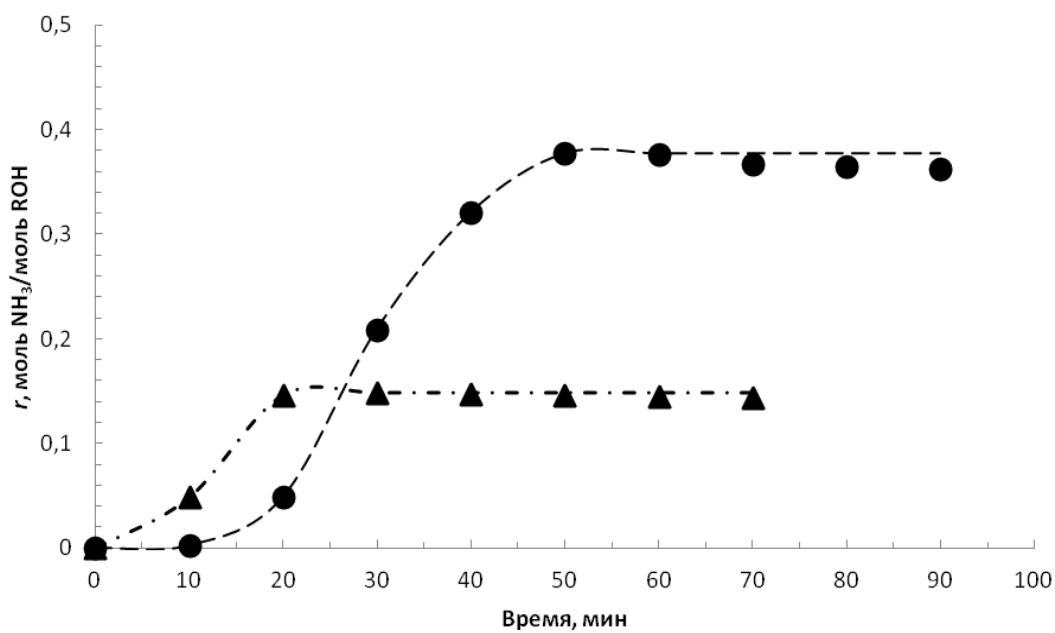


Рисунок 2.13. Кинетика насыщения пентанола-1 аммиаком при различной температуре: ● - $T = 283$ К; ▲ - $T = 313$ К.

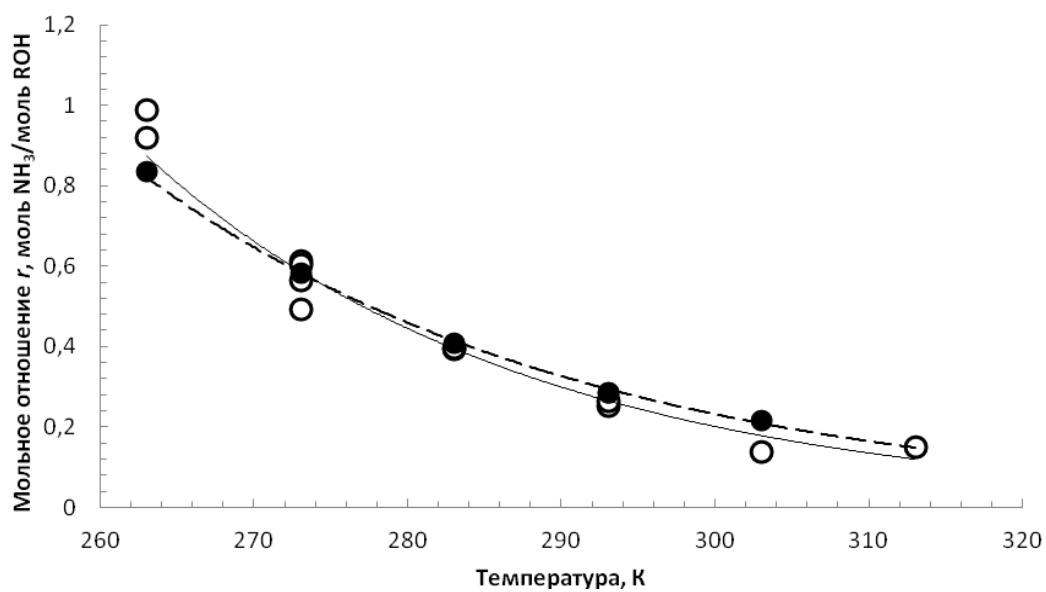


Рисунок 2.14. Значения мольного отношения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ – $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ в зависимости от температуры: ○ - первая серия при $m_{\text{ж}} \approx 4,5$ г; ● - вторая серия при $m_{\text{ж}} \approx 25$ г.

Мольное отношение в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$ при
различной температуре

Температура, К	r , моль NH_3 /моль РОН	$\pm \Delta r$, моль NH_3 /моль РОН	$\pm \Delta r$, % отн.
263	0,91 ₆	0,07 ₇	8,4
273	0,57 ₂	0,04 ₈	8,3
283	0,40 ₂	0,008 ₆	2,1
293	0,26 ₉	0,01 ₇	6,2
303	0,18 ₀	0,05 ₅	30,6
313	0,15	-	-

В интервале температуры (263 ÷ 293) К, как видно из таблицы 2.8, значение мольного отношения определяется с ошибкой (2 ÷ 8) % отн., что следует считать весьма удовлетворительной точностью. При более высокой температуре (303 К) значение Δr возрастает (± 30 % отн.), что, вероятно, обусловлено увеличением летучести комплексообразователя. В целом, полученная по средним значениям зависимость r от температуры показана на рисунке 2.15.

Экспериментальные данные по зависимости $r = r(T)$ аппроксимируются с высоким значением коэффициента корреляции ($R = 0,9989$) полиномом третьей степени

$$r = -5 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 4,7 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,4503 \cdot T + 151,3. \quad (2.5)$$

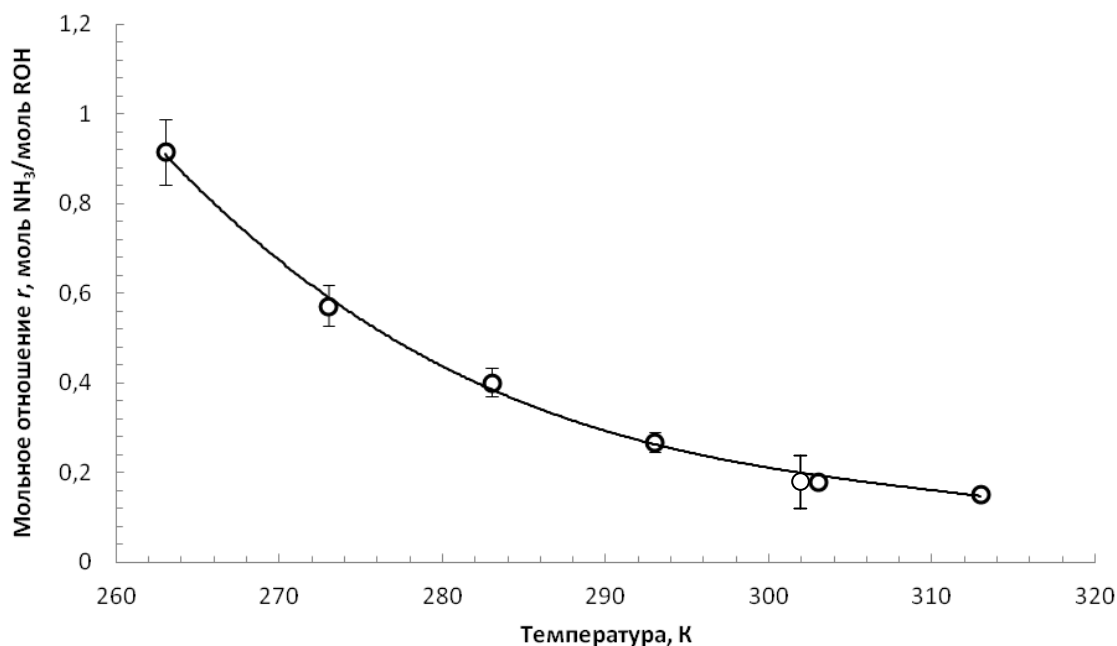


Рисунок 2.15. Усредненные значения мольного отношения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$ в зависимости от температуры.

Влияние температуры на r для иных алифатических спиртов (пропанол-1, бутанол-1 и гексанол-1) отражено в таблицах 2.9, 2.10 и 2.11 соответственно, причем, помимо указанных в таблице 2.6 значений мольного отношения все данные получены при температуре менее 293 К.

Сравнение измеренных значений мольного отношения для комплексных соединений $\text{NH}_3 \cdot \text{RON}$, где RON – пропанол-1, бутанол-1, пентанол-1 и гексанол-1 по данным таблиц 2.8 – 2.11, показывает, что зависимость r от числа атомов углерода в молекуле алифатического спирта нормального строения вырождается с понижением температуры (рисунок 2.16).

Таблица 2.9

Мольное отношение в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{(\text{ж})}$ при различной температуре (масса исходного пропанола-1 $m_{\text{пропанол}} = (4,3 - 5,6) \text{ г}$)

$T, \text{ К}$	r_i , моль NH_3 / моль пропанола-1	r , моль NH_3 / моль пропанола-1	Δr , моль NH_3 / моль пропанола-1	Δr , % отн.
273	0,5819 0,5785	0,580 ₂	0,002 ₄	0,4
293	0,2550 0,2511	0,253 ₁	0,003 ₀	1,1

Таблица 2.10

Мольное отношение в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_{(\text{ж})}$ при различной температуре (масса исходного бутанола-1 $m_{\text{бутнол}} = (6,3 - 25,0) \text{ г}$)

$T, \text{ К}$	r_i , моль NH_3 / моль бутанола-1	r , моль NH_3 / моль бутанола-1	Δr , моль NH_3 / моль бутанола-1	Δr , % отн.
263	0,8315 0,8351 0,8279	0,831 ₅	0,003 ₆	0,4
273	0,5667 0,5739 0,5698	0,570 ₁	0,003 ₆	0,6
283	0,3849 0,3891	0,387 ₀	0,003 ₀	0,8
293	0,2949 0,3360	0,31 ₆	0,02 ₉	9,2

Мольное отношение в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}_{(\text{ж})}$ при различной температуре (масса исходного гексанола-1 $m_{\text{гексанола-1}} = (19,7 - 24,4) \text{ г}$)

$T, \text{ К}$	r_i , моль NH_3 / моль гексанола-1	r , моль NH_3 / моль гексанола-1	Δr , моль NH_3 / моль гексанола-1	Δr , % отн.
263	0,6876 0,7159	0,70 ₂	0,02 ₀	2,8
273	0,5234 0,5163	0,519 ₉	0,005 ₀	≈ 1
283	0,3763 0,3799	0,378 ₁	0,002 ₅	0,7
293	0,2550 0,2511	0,253 ₁	0,003 ₀	1,1

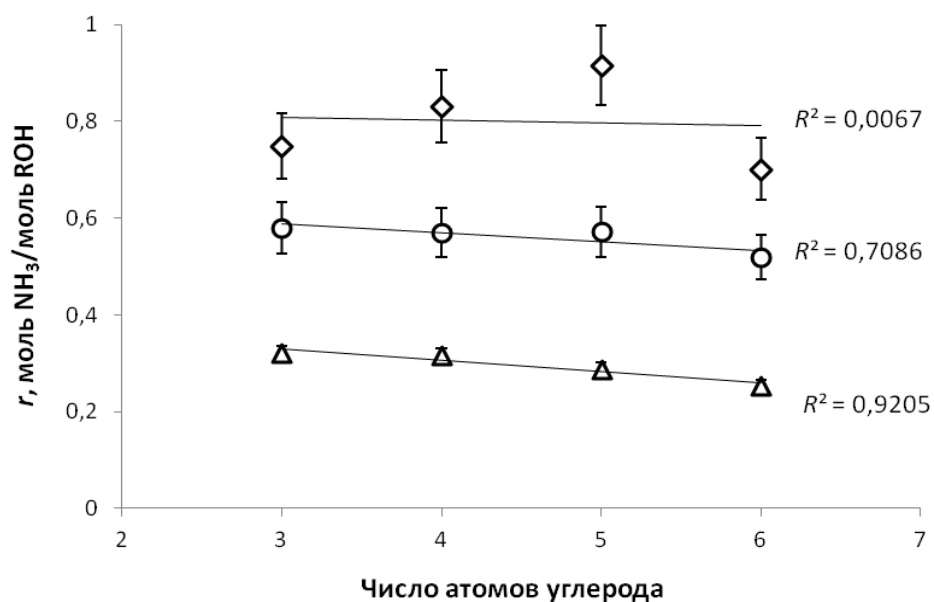


Рисунок 2.16. Влияние числа атомов углерода в молекуле ROH нормального строения на мольное отношение в системах $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$ при различной температуре: Δ - 293 К; $\circ$ - 273 К; $\diamond$ - 263 К.

Так, для приведенных на рисунке корреляций значение соответствующего коэффициента убывает с понижением температуры. При $T = 293$ К и 273 К $cor(r, T)$ статистически значима: при первом значении температуры коэффициент корреляции $R = 0,959 > R_{95} = 0,950$, то есть, выше граничного значения для соответствующего числа степеней свободы; при втором значении температуры $R = 0,842 < R_{95} = 0,950$, но меньшее значение коэффициента по сравнению с граничным легко преодолевается учетом восьми измерений вместо четырех – $R = 0,896 > R_{95} = 0,707$. Что касается корреляции при $T = 263$ К, то она статистически не значима, так как в этом случае $R = 0,0819 \ll R_{95} = 0,707$.

Исходя из выполненного анализа, можно полагать, что с понижением температуры в рамках ее исследованного интервала, мольное отношение в системах $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$ стремится к постоянному или предельному значению, например, к единице.

Для иных молекулярных комплексов аммиака измеренные значения r при различной температуре даны в таблицах 2.12 – 2.14. Первая относится к системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{AgOCH}_3_{(\text{ж})}$, хотя с точки зрения полученных значений мольного отношения, например, $r = (0,119 \pm 0,022)$ моль NH_3 /моль AgOCH_3 при $T = 263$ К, маловероятно, что метилфениловый эфир (анизол) может выступать в роли эффективного комплексообразователя.

Иные данные характерны для триметилфосфата как комплексообразователя (таблица 2.13, рисунок 2.17).

Таблица 2.12

Мольное отношение в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOCH}_{3(\text{ж})}$ при различной температуре (масса исходного анизола $m_{\text{анизол}} = 5,0 \text{ г}$)

$T, \text{ К}$	r_i , моль NH_3 / моль ArOCH_3	r , моль NH_3 / моль ArOCH_3	Δr , моль NH_3 / моль ArOCH_3	Δr , % отн.
263	0,1081 0,1091 0,1063 0,1533	0,11 ₉	0,02 ₂	18,5
273	0,0669 0,0840 0,0764 0,0734	0,075 ₁	0,007 ₀	10,3
293	0,0286 0,0361	0,032 ₄	0,005 ₃	16

Таблица 2.13

Мольное отношение в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}_{(\text{ж})}$ при различной температуре (масса исходного ТМФ $m_{\text{ТМФ}} = (5,8 - 36,7) \text{ г}$)

$T, \text{ К}$	r_i , моль NH_3 /моль ТМФ	r , моль NH_3 /моль ТМФ	Δr , моль NH_3 /моль ТМФ	Δr , % отн.
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
253	1,9104 1,2915	1,6 ₀ [*]	0,4 ₄	27,5

<i>продолжение таблицы 2.13</i>				
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
258	1,0735 1,1575	1,11 ₆	0,05 ₉	5,3
263	0,7934 0,8395 0,8149	0,81 ₆	0,02 ₃	2,8
268	0,5891 0,5288	0,55 ₉	0,04 ₃	7,7
273	0,3918 0,3847	0,388 ₃	0,005 ₀	1,3
278	0,3188 0,2913	0,30 ₅	0,01 ₉	6,2
283	0,3515 0,1951 0,2187	0,25 ₅	0,08 ₄	33
293	0,0413 0,0587	0,05 ₀	0,01 ₂	24*

*Примечание к таблице: * - с учетом значений r и r_1*

Несмотря на очень малое значение r , измеренное при комнатной температуре (таблица 2.7, например), понижение последней характеризуется резким увеличением емкости ТМФ по аммиаку: при $T = 273$ К r становится равным $(0,388_3 \pm 0,005_0)$ моль NH_3 /моль ТМФ, а при 258 К уже превышает соотношение моль на моль $r = (1,11_6 \pm 0,05_9)$ моль NH_3 /моль ТМФ и это еще не предел (таблица 2.13, рисунок 2.17). Полученная зависимость $r = f(T)$ удовлетворительно описывается полиномиальной функцией

$$r = -4 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 3,1 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 - 8,7732 \cdot T + 829,07 \quad (2.6)$$

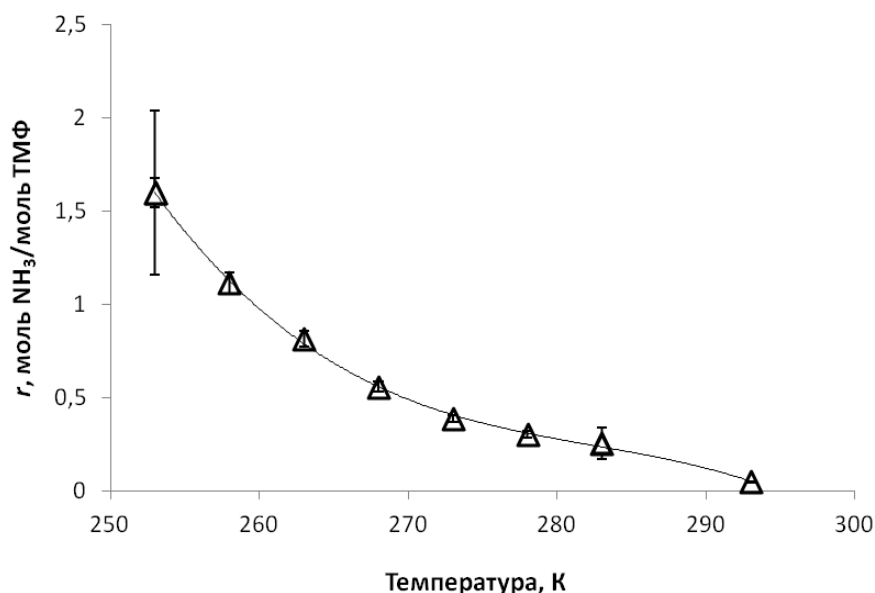


Рисунок 2.17. Зависимость мольного отношения от температуры в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}_{(\text{ж})}$.

с высоким значением $R = 0,9995$, но, к сожалению, такой комплексообразователь можно рассматривать как эффективный только при температуре существенно ниже комнатной, например, при $T \leq 273$ К.

В случае трифенилфосфита имеет место иной характер влияния температуры на мольное отношение. В системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}_{(\text{ж})}$ можно рассматривать интервал температуры с более высокими значениями, чем комнатная, из-за образования твердой фазы уже при 293 К (таблица 2.14). Кроме того, из-за высокой погрешности измерений при $T = 343$ К $r = f(T)$ не описывается полиномиальной функцией, а аппроксимируется логарифмической зависимостью (рисунок 2.18), представленной выражением (2.7):

$$r = -2,737 \cdot \ln T + 16,759 \quad (R = 0,945) \quad (2.7)$$

для интервала температуры (293 – 363) К.

Мольное отношение в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}_{(\text{ж})}$ при различной температуре (масса исходного ТФФ $m_{\text{ТФФ}} = (5,7 - 7,9) \text{ г}$)

$T, \text{ К}$	r_i , моль NH_3 / моль ТФФ	r , моль NH_3 / моль ТФФ	Δr , моль NH_3 / моль ТФФ	$\Delta r, \% \text{ отн.}$
293	1,2654 1,1135	1,1 ₉	0,1 ₁	1,7 [*]
323	0,9263	0,92 ₆	0,09 ₃	10 ^{**}
343	0,5669 1,2711	0,9 ₂	0,5 ₀	54
353	0,6411	0,64	-	-
363	0,5814	0,58	-	-

Примечание к таблице: ^{*} - выпадение твердой фазы; ^{**} - принятое значение

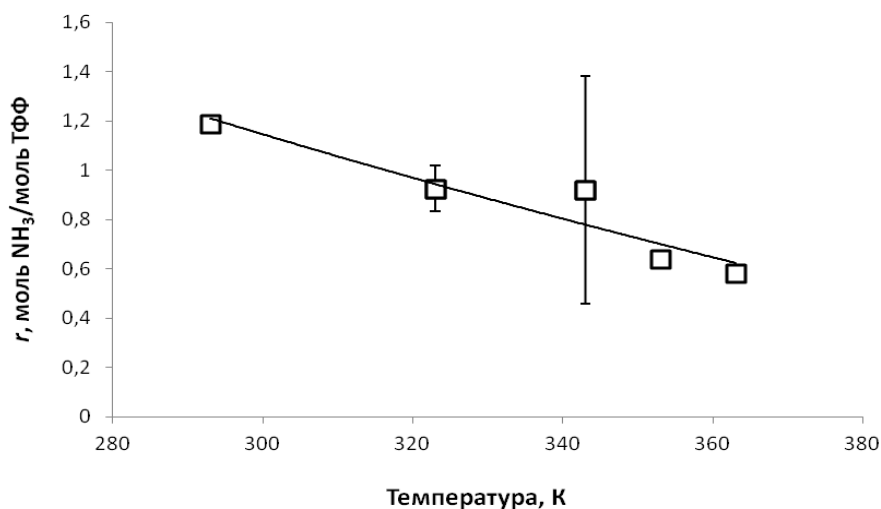


Рисунок 2.18. Зависимость мольного отношения от температуры в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}_{(\text{ж})}$.

Влияние температуры на мольное отношение при образовании комплексного соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$ рассмотрено в следующем разделе.

2.3.2.3 Особенности образования комплексных соединений аммиака с фенолом и влияние температуры на мольное отношение

Для приготовления комплексных соединений аммиака с фенолом (C_6H_5OH или $ArOH$) необходимо использовать иной прием по сравнению, например, с комплексами NH_3 с алифатическими спиртами. Фенол при комнатной температуре – твердое вещество (температура плавления $T_{пл} = 314,05\text{ К}$ [122, с. 12] (таблица 2.2), поэтому, первоначально фенол следует перевести в жидкое состояние. Для этого исходный комплексообразователь нагревали до температуры $T = 323\text{ К}$, после чего насыщали аммиаком по ранее описанной методике (раздел 2.3.1). Результаты трех экспериментов образования комплексного соединения $NH_3 \cdot ArOH$ при $T = 323\text{ К}$ приведены на рисунке 2.19.

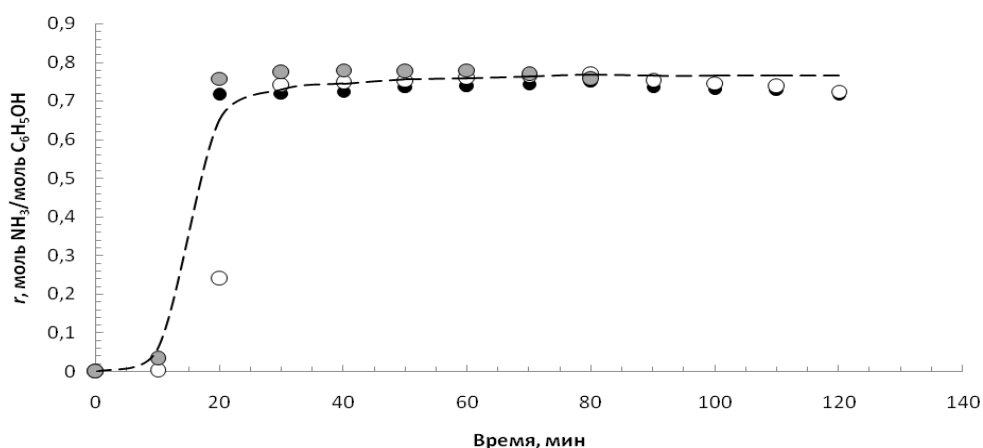


Рисунок 2.19. Динамика образования комплексного соединения аммиака с фенолом при температуре 323 К: ○ - опыт 1 ($m_{\text{фенол}} = 5,2226\text{ г}$); ● - опыт 2 ($m_{\text{фенол}} = 6,6296\text{ г}$); ● - опыт 3 ($m_{\text{фенол}} = 6,3871\text{ г}$).

Как видно из приведенных на рисунке 2.19 данных, образование комплексного соединения $NH_3 \cdot ArOH$ при относительно близких значениях

массы исходного фенола ($m_{\text{фенол}}$) характеризуется хорошей воспроизводимостью: значение мольного отношения по результатам трех опытов при $T = 323 \text{ K}$ составляет $r = (0,76_6 \pm 0,01_6)$ моль NH_3 /моль ArOH и, не смотря на более сложные условия проведения экспериментов, определяется с достаточно высокой точностью – среднеквадратичное отклонение $\Delta r = \pm 2 \%$ отн.

Изменение массы исходного фенола ($m_{\text{фенол}}$) в равновесной ячейке (рисунок 2.8, поз.1) в более широких пределах, когда $m_{\text{фенол}} = (5,2226 \div 30,185) \text{ г}$, практически не оказывает влияния на определяемое значение мольного отношения в пределах ошибки измерения этой величины (рисунок 2.20), хотя значение погрешности при этом и возрастает.

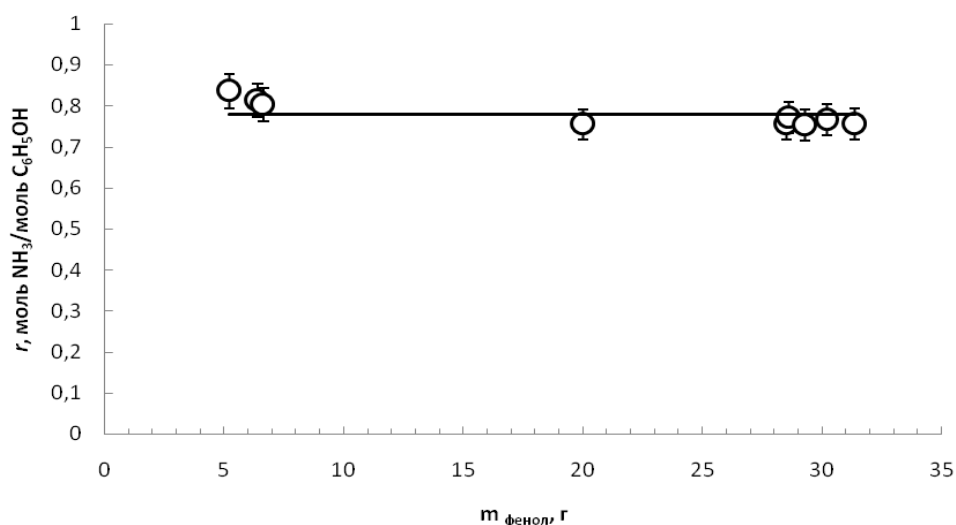


Рисунок 2.20. Значение мольного отношения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$ при $T = 323 \text{ K}$ и различной массе исходного фенола ($m_{\text{фенол}}$) в равновесной ячейке (данные для девяти опытов).

Что касается численного значения мольного отношения при $T = 323 \text{ K}$, то $r = (0,77_9 \pm 0,03_1)$ моль NH_3 /моль ArOH следует считать относительно высоким, причем полученным с хорошей точностью ($\pm 4 \%$ отн.).

Для сравнения фенола с иными комплексообразователями необходимо определение r при более низкой температуре. Для этого полученное при $T = 323 \text{ K}$ комплексное соединение $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$ охлаждали до заданного значения температуры при дополнительном насыщении жидкой фазы аммиаком. Необходимо отметить, что такая методика выполнения экспериментов оказалась возможной благодаря обнаруженному в ходе выполнения работы свойству комплексного соединения *оставаться в жидком виде при температуре ниже температуры плавления исходного фенола*. Пример динамики образования $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$ при $T < T_{\text{пл}}$ фенола показан на рисунке 2.21 (область III).

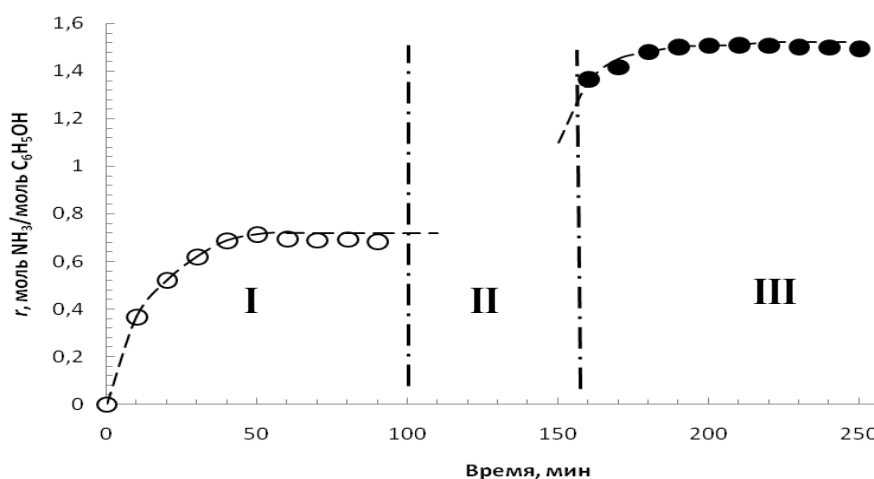


Рисунок 2.21. Образование комплексного соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$ при $T < T_{\text{пл}}$ фенола ($m_{\text{фенол}} = 20,0064 \text{ г}$): I – динамика насыщения фенола аммиаком при $T = 323 \text{ K}$; II – понижение температуры термостатирования до $T = 293 \text{ K}$; III – динамика донасыщения фенола аммиаком при $T = 293 \text{ K}$.

В целом, условия и результаты определения мольного отношения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$ сведены в таблицу 2.15, а также представлены на рисунке 2.22.

Таблица 2.15

Значения мольного отношения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ – $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$

при различной температуре

Температура, К	r , моль $\text{NH}_3/\text{моль}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\pm \Delta r$, моль $\text{NH}_3/\text{моль}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\pm \Delta r$, % отн.
263	1,66 ₈	0,07 ₀	4,2
273	1,37 ₃	0,01 ₃	1,0 [*]
283	1,206 ₈	0,004 ₀	0,4 [*]
293-295	1,07 ₃	0,08 ₁	7,5
303	0,98 ₇	0,09 ₄	9,5
313	0,89 ₂	0,02 ₆	2,9
323	0,77 ₉	0,03 ₁	4,0
333	0,676 ₉	0,007 ₀	1,0 [*]
343	0,607 ₆	0,003 ₀	0,5 [*]
353	0,512 ₄	0,001 ₆	0,3 [*]
363	0,42 ₂	0,02 ₅	5,6 [*]

Примечание к таблице: * - при учете значений r и r_1 .

Из данных рисунка 2.22 следует, что значение мольного отношения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ – $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$ в исследованном интервале температуры (263 ÷ 363) К изменяется в широких пределах: от $r = (1,66_8 \pm 0,07_0)$ моль $\text{NH}_3/\text{моль}$ ArOH при $T = 263$ К до $r = (0,42_2 \pm 0,02_5)$ моль $\text{NH}_3/\text{моль}$ ArOH при

$T = 363$ К, то есть, примерно в четыре раза при изменении температуры на 100 градусов.

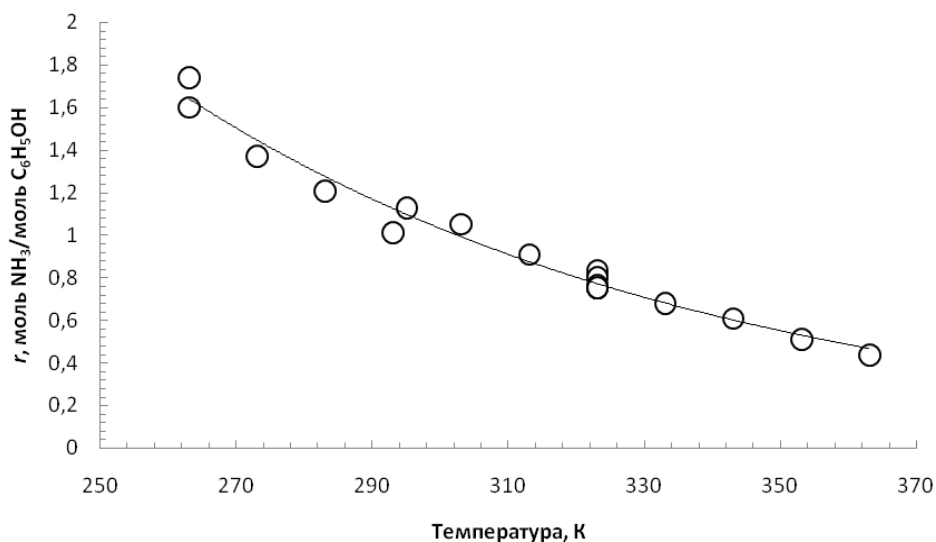


Рисунок 2.22. Зависимость мольного отношения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$ от температуры.

При этом, относительно высокие значения r при $T \leq 293$ К (рисунок 2.22) позволяют рассматривать такую систему в качестве перспективной (естественно, с точки зрения мольного отношения) для разделения изотопов азота.

Зависимость значений мольного отношения от температуры удовлетворительно аппроксимирована полиномом третьей степени (аналогично системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ – выражение (2.5))

$$r = 1 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,4322 \cdot T + 49,921 \quad (2.8)$$

с коэффициентом корреляции $R = 0,9983$. Кроме того, значения r удовлетворительно описываются прямой в координатах $r - 1/T$ (рисунок 2.23) - уравнение

$$r, \text{ моль NH}_3/\text{моль ArOH} = (1,1 \cdot 10^3 / T) - 2,623 \quad (2.9)$$

с коэффициентом корреляции $R = 0,993$.

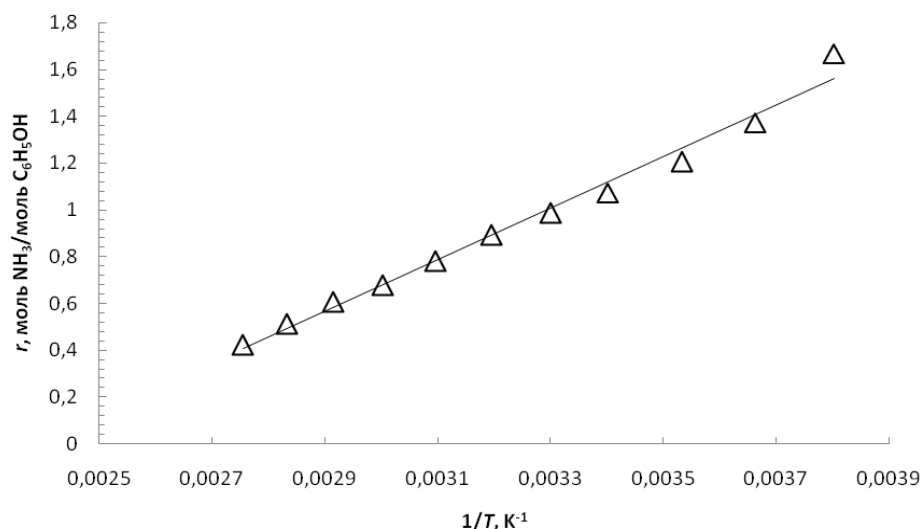


Рисунок 2.23. Аппроксимация зависимости мольного отношения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$ от температуры.

2.3.2.4 Сопоставление значений мольного отношения для молекулярных комплексов аммиака

Рассмотренное в предыдущем разделе влияние температуры на мольное отношение в системах общего вида $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ целесообразно обобщить. На рисунке 2.24 дано такое сравнение.

Наглядное сопоставление данных $r = f(T)$ при образовании комплексных соединений аммиака с различными комплексообразователями показывает, что для алифатических спиртов нормального строения (пентанол-1, гексанол-1) в интервале температуры от $\approx 250 \text{ K}$ до $\approx 360 \text{ K}$ (значения r экстраполированы), вероятно, происходит образование молекулярных комплексов состава 1:1.

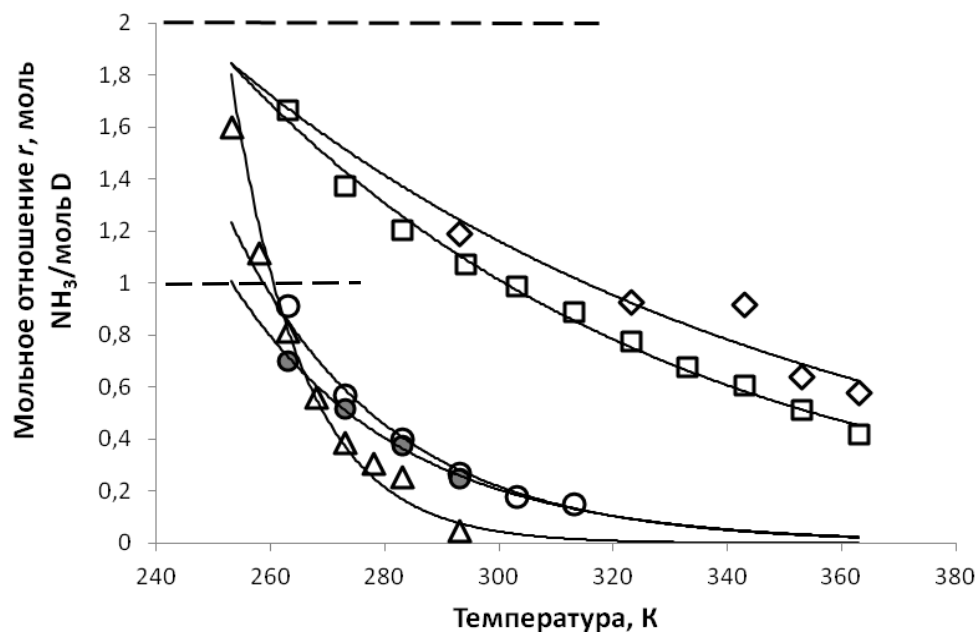


Рисунок 2.24. Сравнений значений мольного отношения в системах $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$, где D: $\circ$ - пентанол-1; $\bullet$ - гексанол-1; Δ - ТМФ; $\square$ - фенол; $\diamond$ - ТФФ.

Для группы иных комплексообразователей – эфиров неорганических кислот (ТМФ и ТФФ) и ароматического спирта (фенол) – возможно достижение более высоких значений r и, соответственно, образование комплексных соединений 2:1 или более, причем для ТМФ это проявляется при более низкой температуре по сравнению с фенолом и трифенилфосфитом.

2.3.3 Определение мольного отношения в системах газообразный метиламин – комплексное соединение метиламина

Эксперименты с участием метиламина в качестве газообразного азотсодержащего вещества выполнены аналогично опытам с аммиаком

(разделы 2.3.2.1 – 2.3.2.3) при среднем количестве комплексообразователя в равновесной ячейке $m_{(ж)} = (4,5 \pm 1)$ г.

Динамика насыщения пентанола-1 метиламином для двух значений температуры приведена в качестве примера на рисунке 2.25. Условия проведения опытов в целом и полученные результаты при определении мольного отношения в системе $\text{CH}_3\text{NH}_{2(г)} - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{пентанол-1}_{(ж)}$ сведены в таблицу 2.16, а полученная зависимость мольного отношения от температуры дана на рисунке 2.26.

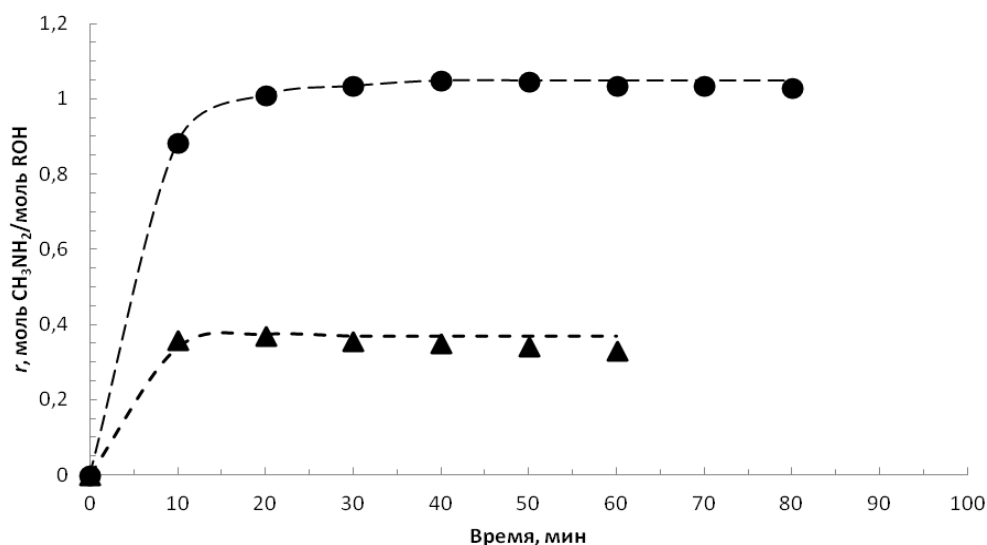


Рисунок 2.25. Динамика насыщения пентанола-1 метиламином при различной температуре: ● - $T = 293 \text{ К}$; ▲ - $T = 333 \text{ К}$.

Первое, что следует отметить на основании полученных результатов (таблица 2.16 и рисунок 2.26), это существенно более высокие значения мольного отношения по сравнению с аммиаком. Так, при температуре 293 К мольное отношение в системах $\text{NH}_{3(г)} - \text{NH}_3 \cdot \text{РОН}_{(ж)}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_{2(г)} - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{РОН}_{(ж)}$, где РОН — пентанол-1, составляет $r = (0,26_9 \pm 0,01_7)$ моль

$\text{NH}_3/\text{моль ROH}$ и $r = (1,10_0 \pm 0,05_3)$ моль $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{моль ROH}$ соответственно, то есть, r возрастает примерно в четыре раза.

Таблица 2.16

Результаты определения мольного отношения в системе $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})}$ - $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ при различной температуре

Температура, К	r , моль $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{моль}$ пентанола-1	$\pm \Delta r$, моль $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{моль}$ пентанола-1	$\pm \Delta r$, % отн.
293	1,10 ₀	0,05 ₃	4,8
303	0,79 ₄	0,01 ₁	1,4*
313	0,59 ₃	0,04 ₅	7,6
323	0,44 ₆	0,04 ₁	9,1
333	0,37 ₅	0,02 ₀	5,4
343	0,23 ₇	0,01 ₂	5,0

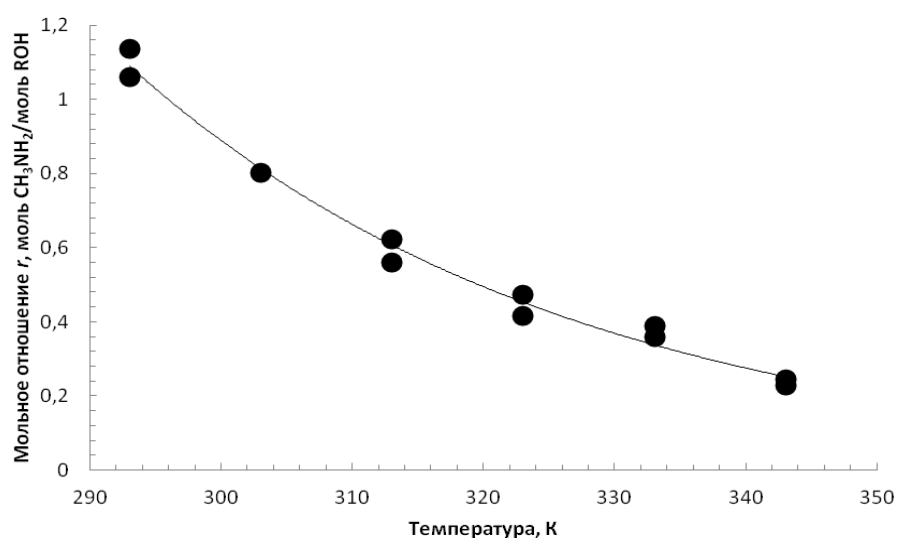


Рисунок 2.26. Зависимость мольного отношения в системе $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})}$ - $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ от температуры.

Второе: как следует из полученных данных, молярное отношение в исследуемой системе более существенно зависит от температуры. Увеличение последней от 293 К до 333 К снижает r более чем в три раза (рисунок. 2.26), причем зависимость $r = f(T)$ в целом характеризуется высоким значением коэффициента корреляции $R = 0,9994$ при ее аппроксимации

$$r = -7 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 7,3 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2,3974 \cdot T + 265,51 \quad (2.10)$$

Сопоставление данных по молярному отношению для аммиака и метиламина (рисунок 2.27) наглядно показывает, что последний обладает большей способностью к комплексообразованию по отношению к алифатическим спиртам (на примере пентанола-1).

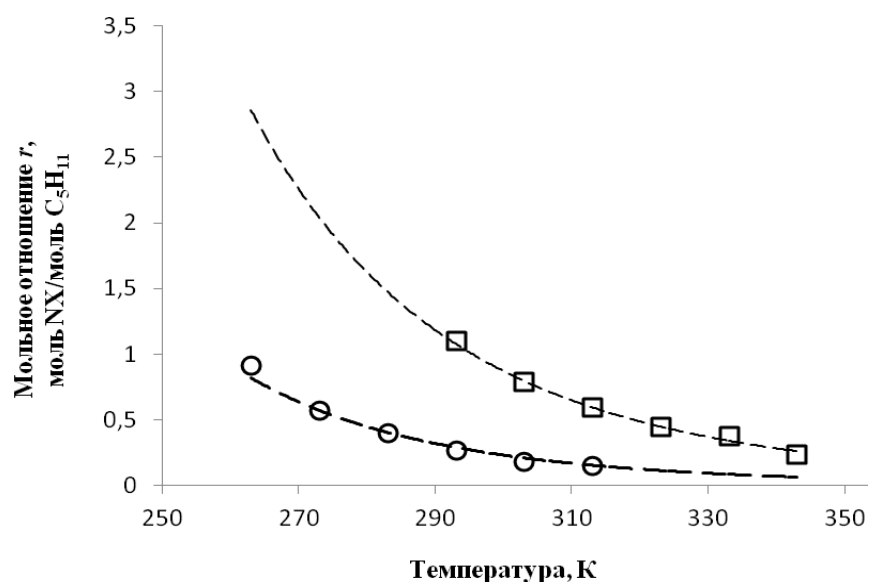


Рисунок 2.27. Сравнение значений молярного отношения для систем $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})} - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$.

Аналогичные данные получены и для иных комплексообразователей,

например, представителей ароматического ряда или эфиров неорганических кислот (при температуре 293 К) – таблицы 2.17 и 2.18 соответственно.

Таблица 2.17

Результаты измерения мольного отношения в системах $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})}$ - $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$, где D - ароматический комплексообразователь, при $T = (293 \pm 1) \text{ К}$

Комплексообразователь D	Бензол C_6H_6	Толуол $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	Анизол $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
r_i , моль CH_3NH_2 /моль D	0,2897	0,3332	0,3425	1,612
	0,2926	0,3058	0,3877	1,704
r (среднее), моль CH_3NH_2 /моль D	0,29 ₁	0,3 ₂	0,3 ₇	1,6 ₆
$\pm \Delta r$, моль CH_3NH_2 /моль D	0,002 ₀	0,01 ₉	0,03 ₂	0,06 ₅
$\pm \Delta r$, %	0,7	6,1	8,8	3,9

Таблица 2.18

Результаты определения мольного отношения в системах $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})}$ - $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$, где D – эфиры неорганических кислот, при $T = (293 \pm 1) \text{ К}$

Комплексообразователь D	ДМСО $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	ТМФ $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	ТББ $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{B}$
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
r , моль CH_3NH_2 /моль D	0,4130	0,8444 (кристаллизация)	1,2249
	0,4212		1,1128

<i>продолжение таблицы 2.18</i>			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
<i>r</i> (среднее), моль CH ₃ NH ₂ /моль D	0,417 ₁	-	1,168 ₉
$\pm\Delta r$, моль CH ₃ NH ₂ /моль D	0,005 ₈	-	0,07 ₉
$\pm\Delta r$, %	1,4	-	6,8

В отличие от аммиака (таблица 2.7) метиламин и в случае вышеперечисленных соединений характеризуется более высокими значениями r , причем, их насыщение метиламином становится существенным даже для бензола (0,2897 моль CH₃NH₂/моль C₆H₆), толуола (0,3332 моль CH₃NH₂/моль ArCH₃) и анизола (0,3425 моль CH₃NH₂/моль ArOCH₃), причем, для последнего значение r возрастает примерно на порядок. Более скромное, но, тем не менее, существенное по сравнению с аммиаком увеличение мольного отношения присуще системе с фенолом как комплексообразователем – примерно 1,5 раза.

Иной порядок величины r имеет место в системах с ТМФ и ДМСО, однако, комплексное соединение CH₃NH₂·ТМФ образует твердую фазу уже при комнатной температуре.

Поэтому для дальнейшего исследования, то есть для изучения влияния температуры, помимо пентанола-1 выбраны такие комплексообразователи, как ДМСО и фенол. Соответствующие значения мольного отношения приведены в таблицах 2.19 и 2.20, а графический вид полученных зависимостей показан на рисунках 2.28 и 2.29.

Значения мольного отношения в системе $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})}$ - $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{DMCO}_{(\text{ж})}$ при различной температуре

Температура, К	r_i , моль $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{моль}$ ДМСО	r , моль $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{моль}$ ДМСО	$\pm\Delta r$, моль $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{моль}$ ДМСО	$\pm\Delta r$, % отн.
283	0,8839 0,9029*	0,89 ₃	0,01 ₃	1,5
293	0,4130 0,3852 0,4212	0,40 ₆	0,01 ₉	4,7
298	0,3560 0,3593	0,358 ₀	0,002 ₀	0,6
303	0,3223	0,32 ₂	0,01 ₆	5**
306	0,2249	0,22 ₅	0,01 ₁	5**
313	0,2287 0,2140	0,22 ₁	0,01 ₀	4,5
323	0,1575	0,157 ₅	0,007 ₉	5**
333	0,1021 0,1132	0,107 ₇	0,008	7,4
343	0,0603	0,060 ₃	0,006 ₀	10**

Примечание к таблице: * - образование твердой фазы; ** - принятое значение

Как следует из таблицы 2.19 и рисунка 2.28, при кристаллизации комплекса метиламина с ДМСО при понижении температуры до 283 К наблюдается резкое увеличение значения r , которое, вероятно, стремится к максимуму $r = 1$ моль $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{моль}$ ДМСО.

Таблица 2.19

Значения молярного отношения в системе $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})}$ - $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$ при различной температуре

Температура, К	r_i , моль $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{моль}$ ArOH	r , моль $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{моль}$ ArOH	$\pm\Delta r$, моль $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{моль}$ ArOH	$\pm\Delta r$, % отн.
293	1,6121 1,7038	1,65 ₈	0,06 ₅	3,9
303	1,3105 1,3433	1,32 ₇	0,02 ₃	1,7
313	1,2613 1,2728	1,267 ₁	0,008 ₁	0,6
323	1,0587 1,1025 1,0258 1,0359 1,1096 1,1130	1,07 ₄	0,03 ₉	3,6
333	0,9650 0,9786	0,971 ₈	0,009 ₆	1,0
343	0,7768 0,8120	0,79 ₄	0,02 ₅	3,1
353	0,7685 0,7741 0,7197 0,7272	0,74 ₇	0,02 ₇	3,6
363	0,6136 0,6224	0,618 ₀	0,006 ₂	1,0

Зависимость $r(T)$ в интервале температуры (283 – 343) К лучше всего аппроксимируется экспоненциальной кривой

$$r = 5,7115 \cdot 10^4 \exp(-0,04 \cdot T) \quad (2.11)$$

с коэффициентом корреляции $R = 0,9833$.

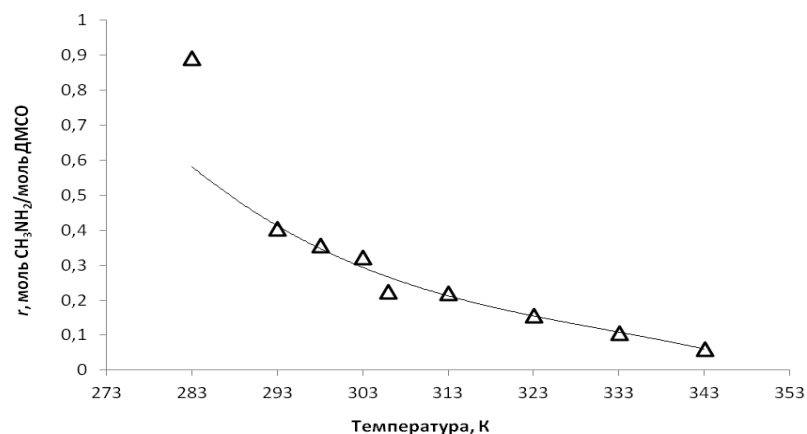


Рисунок 2.28. Зависимость мольного отношения в системе $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})}$ - $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ДМСО}_{(\text{ж})}$ от температуры.

Учитывая, что значение r при 283 К измерено при кристаллизации комплексного соединения (таблица 2.19), более корректно не учитывать это измерение.

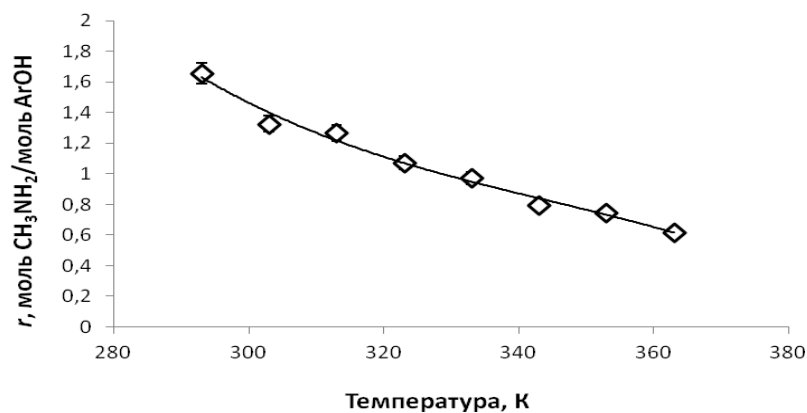


Рисунок 2.29. Зависимость мольного отношения в системе $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})}$ - $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{АгОН}_{(\text{ж})}$ от температуры.

В этом случае рассматриваемая зависимость описывается полиномиальным уравнением ($R = 0,9869$)

$$r = -2 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,724 \cdot T + 81,111. \quad (2.12)$$

По аналогии с результатами для ДМСО зависимость мольного отношения от температуры в системе $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})} - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$ также может быть описана полиномом третьей степени ($R = 0,9934$)

$$r = -2 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 2 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,6952 \cdot T + 83,074 \quad (2.13)$$

но лучше всего аппроксимируется экспоненциальной функцией

$$r = 82,596 \exp(-0,013 \cdot T) \quad (2.14)$$

при $R = 0,9940$.

Сравнение значений $r = f(T)$ для двух систем с фенолом как комплексообразователем дано на рисунке 2.30.

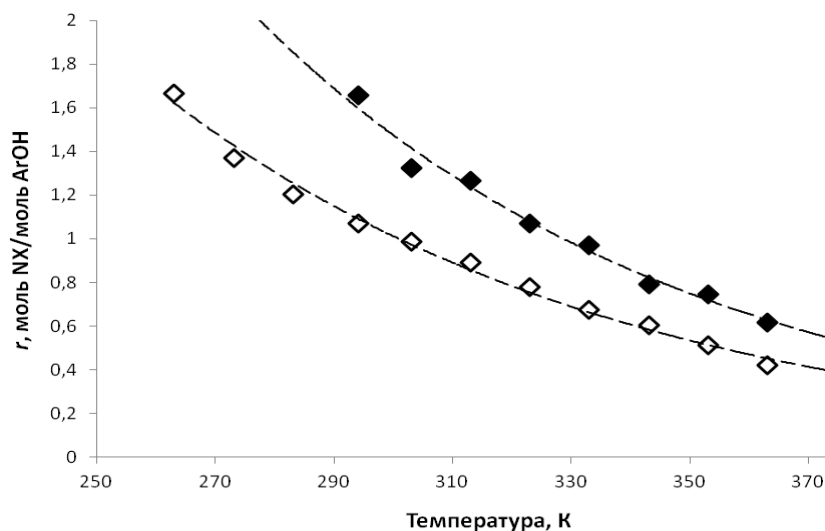


Рисунок 2.30. Сравнение зависимости мольного отношения от температуры в системах вида $\text{NX}_{(\text{г})} - \text{NX} \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$, где NX: $\diamond$ - NH_3 ; $\blacklozenge$ - CH_3NH_2 .

Это сопоставление показывает, что по сравнению с системами $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})} - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$ (рисунок 2.27) относительное изменение r при замене аммиака метиламином менее выражено. Кроме того, как видно из рисунка 2.30, предельное значение мольного отношения при понижении температуры для аммиачной системы, вероятно, стремится к двум, а системы с метиламином – возможно, к трем. Однако, до какой нижней температуры рассматриваемые системы будут находиться в виде газо-жидкостных систем еще следует определить (раздел 3.3). Кроме того, с точки зрения разделения изотопов в определении нуждается концентрация азота (в виде NH_3 и CH_3NH_2) в жидкой фазе систем $\text{NX}_{(\text{г})} - \text{NX} \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$, находящихся в условиях фазового равновесия.

2.4 Концентрация азотсодержащего соединения в жидкой фазе

2.4.1 Комплексы $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$

Концентрация аммиака или метиламина в жидкой фазе – показатель, определяющий поток рабочего вещества в колонне (при равном потоке жидкости), а также влияющий на эффективность массообмена. Значения концентрации C , моль $\text{NX}/\text{л}$, рассчитываются по уравнению, исходя их числа молей NX в единице объема жидкой фазы

$$C = \rho_{\text{ж}} \cdot r / M_{\text{D}} \quad (2.15)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкой фазы (раздел 3.1); M_{D} – молекулярная масса комплексообразователя D .

Значения концентрации NH_3 в жидкой фазе при различной температуре

для нескольких изученных систем приведены на рисунке 2.31.

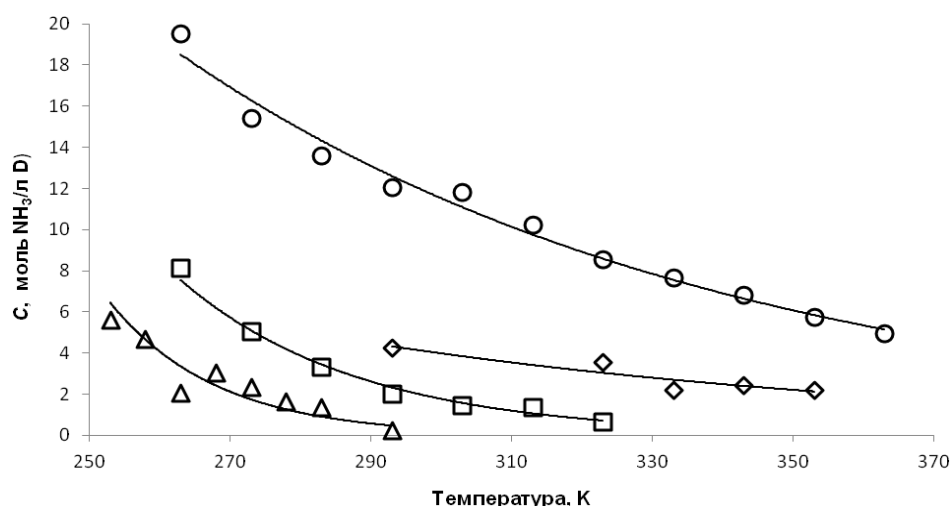


Рисунок 2.31. Изменение концентрации аммиака в жидкой фазе в зависимости от температуры в системах $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$, где D: о - фенол; д - трифенилфосфит (ТФФ); п - пентанол-1; т - триметилфосфат (ТМФ).

Данные рисунка показывают, что наиболее высокие значения концентрации аммиака наблюдаются в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$, а концентрация NH_3 в системе с трифенилфосфитом оказывается меньше в отличие от зависимости $r = f(T)$ – рисунок 2.24. Относительное положение значений C для двух других систем с пентанолом-1 и ТМФ – аналогично вышеуказанной зависимости мольного отношения от температуры. При этом, численные значения концентрации аммиака при температуре 293 К составляют: 12,0 моль NH_3 /моль фенол; 4,3 моль NH_3 /моль ТФФ; 2,0 моль NH_3 /моль пентанол-1 и 0,26 моль NH_3 /моль ТМФ. То есть, значения C отличаются между собой более чем в 45 раз, причем для пентанола-1 как комплексообразователя концентрация аммиака в жидкой фазе примерно в

шесть раз меньше, чем для фенола, но почти на порядок больше, чем для ТМФ.

2.4.2 Комплексы $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}$

Значения концентрации метиламина в жидкости в системах $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})} - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ аналогично данным раздела 2.4.1 приведены на рисунке 2.32, где вместо систем на основе ТФФ и ТМФ представлены такие комплексообразователи, как диметилсульфоксид и трибутилборат.

В рассматриваемом случае концентрация метиламина в жидкой фазе, уравновешенной с CH_3NH_2 при $T = 293 \text{ K}$, изменяется в следующем порядке: 18,4 моль CH_3NH_2 /моль фенол; 9,52 моль CH_3NH_2 /моль пентанол-1; 5,64 моль CH_3NH_2 /моль ДМСО и 4,11 моль CH_3NH_2 /моль ТББ.

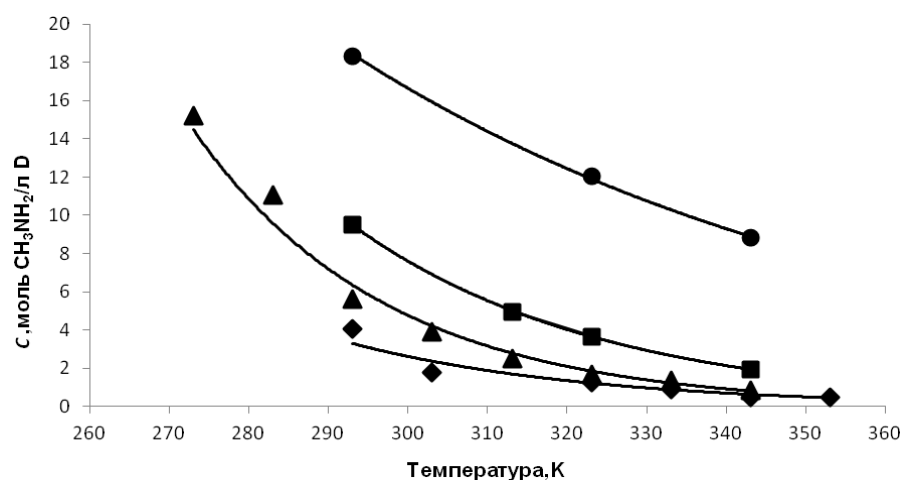


Рисунок 2.32. Изменение концентрации метиламина в жидкой фазе в зависимости от температуры в системах $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})} - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$, где D: ● - фенол; ■ - пентанол-1; ▲ - диметилсульфоксид (ДМСО); ◆ - трибутилборат (ТББ).

Концентрация метиламина по сравнению с концентрацией аммиака,

как следует из сопоставления данных рисунков 2.31 и 2.32, примерно в 1,5 раза больше для систем $NX_{(г)} - NX \cdot ArOH_{(ж)}$ и почти в 5 раз выше для систем на основе пентанола-1, что преимущественно определяется соответствующим изменением мольного отношения (рисунки 2.27 и 2.30). Указанные различия характерны и для систем на основе смешанных эфиров (ДМСО, ТМФ, ТББ, ТФФ), причем, значения концентрации азота в жидкой фазе при взаимодействии комплексообразователя с метиламином сопоставимы с данными для системы аммиак – комплекс NH_3 с трифенилфосфитом.

2.5 Наблюдаемая энтальпия образования молекулярных комплексов $NX \cdot D$

2.5.1 Энтальпия образования $NH_3 \cdot D$

Энтальпия образования комплексного соединения $NX \cdot D$ может быть найдена, исходя из уравнения Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.16)$$

где K_p - константа равновесия реакции образования комплексного соединения $NX \cdot D$; ΔH – энтальпия образования ($\Delta H_{обр}$)

или в иной форме

$$\frac{d \ln K_p}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (2.17)$$

При этом, значения константы равновесия K_p можно найти как

$$K_p = \frac{r}{1-r} \quad (2.18)$$

полагая, что реакция образования комплексного соединения имеет вид



или на примере аммиака и алифатического спирта



Концентрация NH_3 в газовой фазе определяется только давлением $P_{NH_3} = const$, а концентрация комплекса $NH_3 \cdot ROH$ и спирта ROH в жидкой фазе – значениями r и $(1 - r)$ соответственно.

Обработка полученных данных по мольному отношению в системе $NH_{3(g)} - NH_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(ж)}$ в виде $\ln K_p = \ln r/(1 - r) - f(1/T)$ – рисунок 2.33 – показывает, что в интервале температуры $(273 \div 303)$ К указанная зависимость аппроксимируется прямой с высоким значением коэффициента корреляции ($R = 0,9995$) и наблюдаемая энтальпия образования комплексного соединения составляет $\Delta H_{обр} = -(41 \div 42)$ кДж/моль.

При понижении температуры с 273 К до 263 К значение наблюдаемой энтальпии образования $NH_3 \cdot \text{пентанол-1}$ возрастает (рисунок 2.33) до $\Delta H_{обр} = -150$ кДж/моль, а при более высокой температуре $(303 \div 313)$ К уменьшается до значения $\Delta H_{обр} \approx -15$ кДж/моль.

Столь широкий интервал значений наблюдаемой энтальпии образования комплексного соединения может свидетельствовать об изменении его структуры. Следует отметить, что обработка литературных данных для системы $NH_{3(g)} - NH_3 \cdot H_2O_{(ж)}$ [117, с. 808] приводит к аналогичным изменениям: в интервале температуры $(293 \div 303)$ К

наблюдаемая энтальпия образования $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_{\text{обр}} = -35$ кДж/моль, а при понижении температуры до 273 К существенно возрастает до значения $\Delta H_{\text{обр}} \approx -126$ кДж/моль.

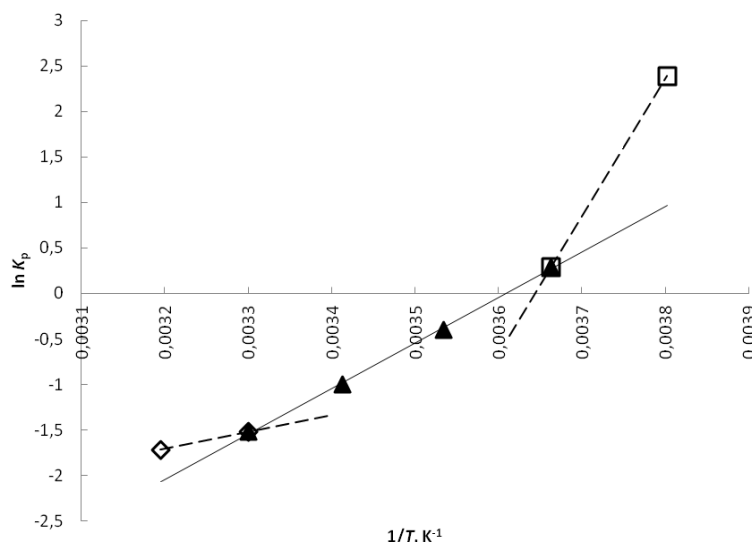


Рисунок 2.33. К определению наблюдаемой энтальпии образования $\Delta H_{\text{обр}}$ комплексного соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}$ ($\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$).

Полученные аналогичным образом значения $\Delta H_{\text{обр}}$ комплексов $\text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$, где D – алифатический спирт (пропанол-1; бутанол-1; пентанол-1 и гексанол-1), даны в таблице 2.20 для практически одного и того же интервала температуры. Найденные значения показывают, что $\Delta H_{\text{обр}}$ соединений $\text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$ весьма близки: максимальное различие не превышает 11 кДж/моль, что примерно соответствует погрешности определения $\Delta H_{\text{обр}}$ (для пропанола-1, например, $\Delta H_{\text{обр}} = \pm 8$ кДж/моль). Это позволяет использовать среднее значение наблюдаемой энтальпии образования $\text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$, равное - 45 кДж/моль.

Значения наблюдаемой энтальпии образования молекулярных
комплексов $\text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$

Комплексообразователь ROH	Пропанол-1	Бутанол-1	Пентанол-1	Гексанол-1
Интервал температуры, К	273 - 293	263 - 293	273 - 293	263 - 293
$-\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	36 ÷ 47	49 ÷ 54	43 ÷ 47	39 ÷ 41
	42 ± 8	51 ± 3	45 ± 3	40 ± 1
$\pm \Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	8	3	3	1
$\pm \Delta H_{\text{обр}}$, % отн,	19	6	7	3

Для комплексного соединения $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$ значение $\Delta H_{\text{обр}}$ в широком интервале температуры (рисунок 2.34) равно ≈ -44 кДж/моль.

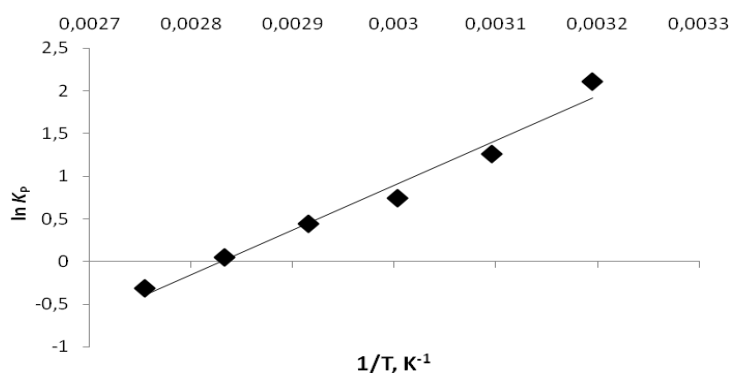


Рисунок 2.34. К определению наблюдаемой энтальпии образования комплексного соединения аммиака с фенолом - $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$.

При понижении температуры значение $\Delta H_{\text{обр}} \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$ изменяется в большую сторону и возрастает до ≈ -63 кДж/моль, то есть, примерно в 1,4 раза.

Найденные значения $\Delta H_{\text{обр}}$ молекулярных комплексов $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$ для основных комплексообразователей приведены в таблице 2.21.

Таблица 2.21

Наблюдаемая энтальпия образования молекулярных комплексов $\text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$

Комплексо- образователь D	Анизол	Пентанол-1	Фенол	ТМФ	ТФФ
T, K	$263 \div 293$	$273 \div 303$	$303 \div 363$	$268 \div 283$	$323 \div 363$
$-\Delta H_{\text{обр}}$ кДж/моль	≈ 30	$41 \div 42$	$44 \div 63$	≈ 54	≈ 58

Как следует из таблицы 2.21, минимальное значение $\Delta H_{\text{обр}}$ получено при использовании анизолу как комплексообразователя, а максимальным с учетом температурного интервала следует считать $\Delta H_{\text{обр}} \approx -58$ кДж/моль для трифенилфосфита.

2.5.2 Энтальпия образования $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}$

Аналогично комплексным соединениям NH_3 (раздел 2.5.1) определены значения наблюдаемой энтальпии образования молекулярных комплексов метиламина. Для комплекса $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{пентанол-1}$ значение $\Delta H_{\text{обр}}$ составило - 52 кДж/моль в интервале температуры ($303 \div 343$) К (рисунок 2.35).

Молекулярные комплексы метиламина с диметилсульфоксидом и фенолом (раздел 2.3.3) характеризуются значениями $\Delta H_{\text{обр}}$, равными - ($30 \div 35$) кДж/моль и - ($90 \div 100$) кДж/моль.

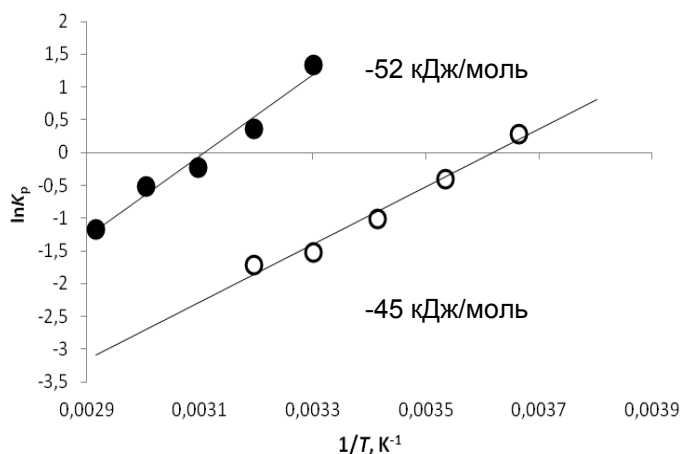


Рисунок 2.35. К определению наблюдаемой энтальпии образования $\Delta H_{\text{обр}}$ комплексных соединений пентанола-1 с аммиаком и метиламином: ○ - комплекс $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$; ● - комплекс $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$.

В целом, по величине наблюдаемой энтальпии образования следующей последовательности: $\Delta H_{\text{обр}} (\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{фенол}) > \Delta H_{\text{обр}} (\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{пентанол-1}) > \Delta H_{\text{обр}} (\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ДМСО})$.

2.6 Основные результаты главы 2

Тщательно отработана методика приготовления молекулярных комплексов аммиака и его гомолога – метиламина - с органическими соединениями различной природы и изучено фазовое равновесие в двухфазных системах вида $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})} - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$. Определены значения мольного отношения r , моль NH_3 /моль D , для таких комплексообразователей, как алифатические и ароматические спирты и органические эфиры минеральных кислот. Показано, что наиболее высокие значения мольного отношения присущи молекулярным комплексам аммиака и метиламина с ароматическими и алифатическими спиртами. При температуре 293 К значения мольного отношения для метиламина равны 1,6 моль

CH_3NH_2 /моль ArOH и 1,0 моль CH_3NH_2 /моль $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, а для аммиака 1,3 моль NH_3 /моль ArOH и 0,27 моль NH_3 /моль $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Исследована температурная зависимость мольного отношения для ряда систем $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})} - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$. Измеренные значения r с удовлетворительной точностью аппроксимированы полиномиальными уравнениями. Обнаружено, что комплексное соединение NH_3 или CH_3NH_2 с фенолом при температуре ниже температуры плавления исходного комплексообразователя может существовать в жидком состоянии. Определены значения концентрации аммиака и метиламина в жидкой фазе в зависимости от температуры и найдены значения наблюдаемой энтальпии образования молекулярных комплексов аммиака с пентанол-1, фенолом, триметилфосфатом, трифенилфосфитом и др., а также метиламина с пентанол-1, фенолом и диметилсульфоксидом. В целом, из сравнения исследуемых систем следует, что концентрация азотсодержащего вещества в растворах молекулярных комплексов с метиламином примерно в (1,4 – 1,6) раза выше по сравнению с NH_3 , что является положительным фактором с точки зрения процесса концентрирования ^{15}N . Однако, наблюдаемая энтальпия образования комплексного соединения с метиламином более чем на 25 % выше по сравнению с аналогичной величиной для комплексного соединения с аммиаком, что должно привести к увеличению энергозатрат на обращение потоков при концентрировании ^{15}N при прочих равных условиях. Кроме того, метиламин в 20 раз более токсичен, чем аммиак, что, несомненно, приведет к увеличению как капитальных, так и эксплуатационных расходов, поэтому для дальнейших исследований были выбраны комплексные соединения на основе аммиака.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АММИАКА И МЕТИЛАМИНА

3.1 Измерение плотности жидкой фазы для систем $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{D}(\text{ж})$

3.1.1 Методика и условия измерений плотности

Плотность жидкой фазы, то есть плотность жидких комплексных соединений $\rho_{\text{ж}}$, г/см³, определена пикнометрическим методом с измерением массы на электронных весах Ohaus AP-210 с точностью взвешивания $1 \cdot 10^{-4}$ г (применение для этой цели цифрового денситометра к сожалению невозможно из-за изменения условий равновесия в ходе измерений и образования газового пространства в измерительной ячейке денситометра).

Расчетная формула для плотности жидкой фазы имеет вид [126, с. 77-78]:

$$\rho_{\text{ж}} = \frac{P - p}{Q - p} \cdot \rho_{\text{см}}, \quad (3.1)$$

где P – масса пикнометра с жидкостью, г; Q – масса пикнометра с бидистиллированной водой, г; p – масса пустого пикнометра, г; $\rho_{\text{см}}$ – плотность бидистиллята при заданном значении температуры, г/см³ – таблица 3.1.

Использование стеклянного пикнометра (рисунок 3.1) для измерения плотности комплексных соединений позволяло избежать заметного выделения газа из жидкости при заполнении пикнометра, что достигалось приготовлением комплексного соединения (раздел 2.3.1) при температуре примерно на 5 градусов ниже температуры измерений. При этом, сам

пикнометр перед его заполнением комплексным соединением термостатировался при температуре также примерно на 5 градусов ниже температуры проведения измерений.

Таблица 3.1

Плотность и вязкость бидистиллированной воды, принятой в качестве стандарта

T, K	Плотность $\rho_{ст},$ кг/м ³	Вязкость $\eta_{ст},$ мПа с	T, K	Плотность $\rho_{ст},$ кг/м ³	Вязкость $\eta_{ст},$ мПа с
293	998,23	1,0020	313	992,24	0,6527
303	995,67	0,7973	323	988,07	0,5471

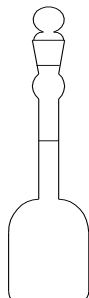


Рисунок 3.1. Вид пикнометра.

Для обеспечения наилучшей сопоставимости результатов плотность исходных комплексообразователей также измеряли пикнометрическим методом. Результаты измерений приведены в разделе 3.1.2.

3.1.2 Результаты измерений

Измерения плотности выполнены с использованием двух пикнометров (таблица 3.2). Как видно из таблицы 3.1, относительная ошибка взвешивания пикнометров не превышала доли процента. При измерении плотности жидкой фазы поправка на плотность воздуха (газа) не вводилась из-за

малости этого значения.

Таблица 3.2

Масса пустого пикнометра, г

Номер пикнометра	Масса пикнометра m_0 , г			m_0 ср, Г	$\pm \Delta m_0$, г
1	3,8656	3,8664	3,8660	3,8660	0,0004
2	3,3827	3,3832	3,3830	3,3830	0,0003

Пример определения плотности исходных комплексообразователей (измерения выполнялись дважды для каждого пикнометра), таких как алифатические спирты (бутанол-1, пентанол-1, гексанол-1), при $T = 263$ К приведен в таблице 3.3, где m – масса пикнометра с комплексообразователем, а $\Delta m = m - m_0$ (масса комплексообразователя).

Максимальная ошибка измерения плотности (стандартное отклонение) по данным таблицы 3.3 составила $\pm 0,4$ %. Соответствующее значение доверительного интервала $\Delta = \pm 7,1$ кг/м³, то есть, погрешность определения плотности исходных спиртов не превышала ± 1 %.

Результаты определения плотности $\rho_{\text{ж}}$ исходных алифатических спиртов при различной температуре даны в таблице 3.4, где для сравнения представлены и имеющиеся литературные данные, а также значения, полученные в данной работе при использовании цифрового денситометра (таблица 2.3).

Сравнение имеющихся данных по плотности исходных алифатических спиртов с измеренными значениями показывает, что, как и ранее,

относительная ошибка измерения редко превосходит $\pm 1 \%$, что говорит о надежности используемой методики и воспроизводимости измеренных значений $\rho_{\text{ж}}$.

Таблица 3.3

Пример определения плотности $\rho_{\text{ж}}$ исходных комплексообразователей
– алифатических спиртов нормального строения при $T = 263 \text{ K}$

D = ROH	Масса, г		Плотность $\rho_{\text{ж}}$, кг/м ³		
	m	Δm	$\rho_{\text{ж}, i}$	$\rho_{\text{ж}, \text{ср}}$	$\pm \Delta \rho_{\text{ж}}$
Бутанол-1	5,3321	1,4661	823,3422	820, ₀	3, ₁
	4,1505	0,7675	817,1994		
	5,3252	1,4592	819,4673		
	4,1534	0,7704	820,2871		
Пентанол-1	5,3397	1,4740	827,7788	826, ₃	1, ₂
	4,1583	0,7755	825,7174		
	5,3353	1,4696	825,3078		
	4,1593	0,7765	826,7821		
Гексанол-1	5,3433	1,4777	829,8567	828, ₇	2, ₃
	4,1596	0,7768	827,1016		
	5,3460	1,4804	831,3729		
	4,1591	0,7763	826,5692		

Сопоставление измеренных значений с имеющимися литературными данными (таблица 3.4) говорит о том, что наблюдаемое отклонение находится в пределах погрешности определения плотности – максимальное отклонение составляет всего 1,8 % отн. (для гексанола-1 при $t = 20^\circ \text{C}$).

Таблица 3.4

Плотность исходных алифатических спиртов (бутанол-1, пентанол-1, гексанол-1) при различной температуре

Комплексообразователь D = ROH	Темпе- ратура $t, ^\circ\text{C}$	Масса жидкости $\Delta m_{\text{ср}}, \text{Г}$	Плотность $\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	Доверительный интервал $\pm \Delta \rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	Плотность $\rho_{\text{ж}}^1, \text{кг/м}^3$	Отклонение, % отн.
Бутанол-1	10	1,5003	820,0	7,1		
	0	1,5126	826,6	7,3	824,72 ²	-0,22
	-10	1,5318	835,9	6,9		
	-15	1,5324	834,5	3,2		
Пентанол-1	50	1,4525	801,1	9,8		
	40	1,4664	807,1	3,0		
	30	1,4717	812,9	14,9	807,64 ²	-0,65
					807,75 ⁴	-0,64
	20	1,4746	812,1	3,1	814,44 ³	+0,29
					815,27 ⁴	+0,39
	10	1,5119	826,4	3,1	822,63 ⁴	-0,46
	0	1,5234	832,5	4,6		

<i>продолжение табл. 3.4</i>						
Пентанол-1	-10	1,5316	835, ₈	8, ₀		
	-15	1,5398	838, ₅	9, ₄		
Гексанол-1	50	1,4781	815, ₃	4, ₆		
	40	1,4907	820, ₅	9, ₁		
	30	1,5023	829, ₉	3, ₁	822,39 ²	-0,91
	20	1,5137	833, ₆	3, ₃	818,64 ³	-1,8
	10	1,5161	828, ₇	6, ₃		
	0	1,5298	836, ₀	5, ₃		
	-10	1,5446	842, ₉	11, ₉		
	-15	1,5516	844, ₉	6, ₃		

Примечание к таблице: ¹ - по литературным данным[116]; ² - [121, с.. 95- 103]; ³ - [115]; ⁴ - данные табл. 2.3.

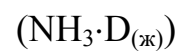
Аналогично плотности исходных органических веществ (таблица 3.4) результаты измерения плотности их комплексных соединений с аммиаком представлены в таблице 3.5. Дополнительно следует указать, что помимо комплексных соединений NH_3 с алифатическими спиртами нормального строения и фенолом, измерена плотность комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{ТМФ}$ при температуре -10°C , 0°C и 10°C :

T, K	263	273	283
$\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	1186,8	1185,6	1175,0.

Анализ измеренных значений плотности комплексных соединений показывает, что относительная ошибка измерения (таблица 3.5) в подавляющем большинстве случаев составляла либо не более $(1 \div 1,5) \%$, Всего несколько значений $\rho_{\text{ж}}$ для комплексного соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{фенол}$ характеризуются более высокой ошибкой измерения, составляющей около 4 % (значения плотности при -10°C и 40°C) и в единичном случае 9,7 % (при температуре 30°C). В целом это говорит об удовлетворительных результатах измерения плотности комплексов органических соединений с аммиаком.

Таблица 3.5

Результаты определения плотности $\rho_{\text{ж}}$ комплексных соединений NH_3 с органическими комплексообразователями



Комплексное соединение $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$	Темпе- ратура $t, ^\circ\text{C}$	Масса жидкости ¹ $\Delta m_{\text{ср}}, \text{г}$	Плотность $\rho_{\text{ж}}, \text{кг/м}^3$	Доверительный интервал $\pm \Delta \rho, \text{кг/м}^3$	Относительная ошибка, %
$\text{NH}_3 \cdot \text{фенол}$	70	1,8319	990, ₁	7, ₉	0,8
	60	1,8382	999, ₁	12, ₉	1,3
	50	1,8331	1011, ₁	13, ₇	1,4
	40	1,8159	999, ₅	35, ₈	3,6
	30	1,7777	982, ₀	94, ₈	9,7
	20	1,7960	989, ₁	8, ₁	0,8
	10	1,8476	1009, ₉	7, ₅	0,7
	0	1,8559	1014, ₂	11, ₃	1,1
	-10	1,8648	1017, ₆	38, ₈	3,8
<i>продолжение табл. 3.5</i>					
$\text{NH}_3 \cdot \text{бутанол-1}$	50	1,4418	795, ₃	4, ₃	0,5

	40	1,4584	802, ₇	6, ₆	0,8
	30	1,4658	809, ₈	3, ₈	0,5
	20	1,4730	811, ₂	7, ₃	0,9
	10	1,4401	787, ₁	4, ₉	0,6
	0	1,4846	811, ₃	3, ₂	0,4
	-10	1,4874	811, ₇	3, ₄	0,4
NH ₃ ·пентанол-1	50	1,4544	802, ₂	11, ₇	1,5
	40	1,4578	802, ₄	10, ₉	1,4
	30	1,4644	808, ₉	9, ₇	1,2
	20	1,4583	803, ₁	7, ₆	0,9
	10	1,4869	812, ₇	2, ₀	0,3
	0	1,4908	814, ₇	7, ₇	1,0
	-10	1,4993	818, ₁	10, ₈	1,3
NH ₃ ·гексанол-1	50	1,4774	814, ₉	8, ₀	1,0
	40	1,4881	819, ₀	7, ₂	0,9
	30	1,4776	816, ₃	9, ₆	1,2
<i>продолжение табл. 3.5</i>					
NH ₃ ·гексанол-1	20	1,4959	823, ₈	7, ₆	0,9

	10	1,5038	822, ₀	4, ₇	0,6
	0	1,5129	826, ₈	2, ₃	0,3
	-10	1,5133	825, ₈	1, ₀	0,1

Примечание к таблице: ¹ - среднее из 4-х измерений

3.1.3 Обработка результатов и их анализ

С точки зрения определения основных закономерностей рассмотрим примеры изменения плотности нескольких жидкостей в зависимости от температуры – рисунки 3.2, 3.3.

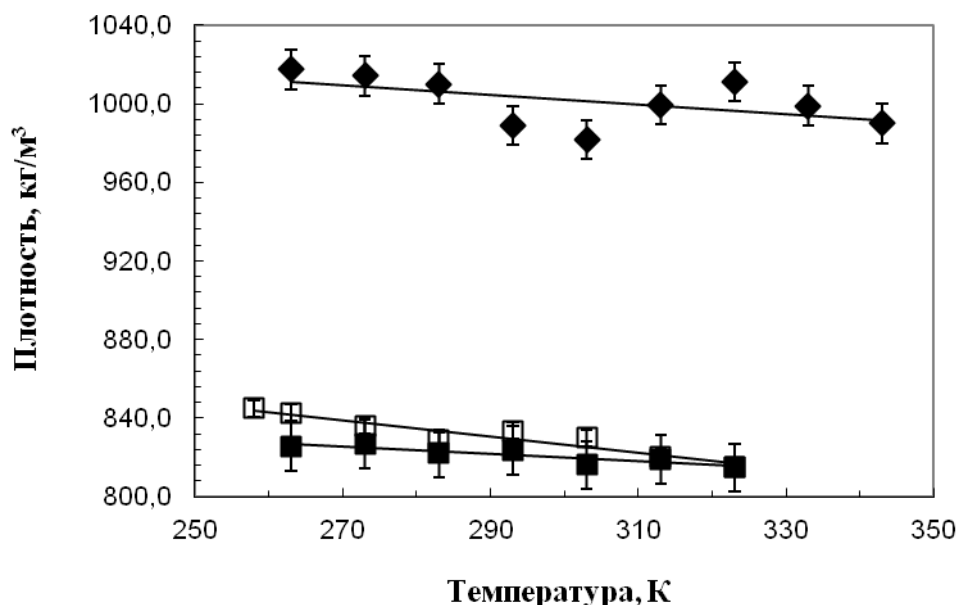


Рисунок 3.2. Зависимость плотности от температуры: □ - исходный гексанол-1; ■ - комплексное соединение NH₃ с гексанолом-1; ◆ - комплексное соединение NH₃ с фенолом.

Прежде всего, следует отметить, что плотность образующихся комплексных соединений аммиака с органическими веществами (для исследованного круга веществ) несколько меньше плотности исходных комплексообразователей. Это следует из данных таблиц 3.4, 3.5, рисунка 3.2 (на примере гексанола-1 и его комплекса с аммиаком) и рисунка 3.3 (ТМФ и его комплексное соединение с NH₃).

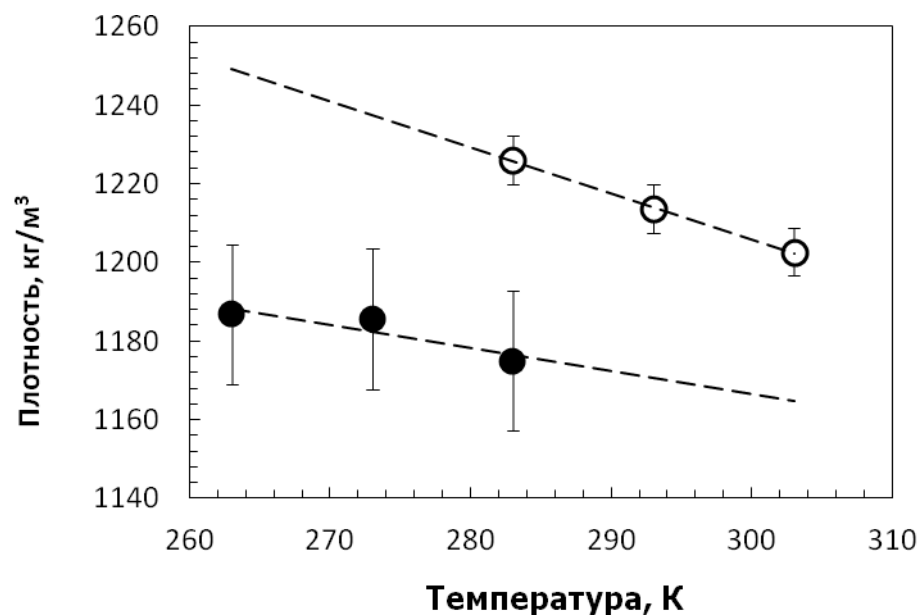


Рисунок 3.3. Зависимость плотности ТМФ и его комплексного соединения с NH_3 от температуры: ○ - исходный ТМФ; ● - комплексное соединение NH_3 с ТМФ.

Так, например, в последнем случае уменьшение плотности при образовании комплексного соединения составило при $T = 283 \text{ K}$ $\Delta\rho_{\text{ж}} = 4,3 \%$ отн., что существенно превосходит погрешность измерения $\rho_{\text{ж}}$ (рисунок 3.3).

В ряду исследованных комплексных соединений плотность комплексов NH_3 с алифатическими спиртами изменяется в ряду спиртов (при прочих равных условиях) весьма незначительно, а наиболее существенные изменения имеют место при переходе к таким комплексообразователям как фенол и ТМФ (таблица 3.5, рисунок 3.4).

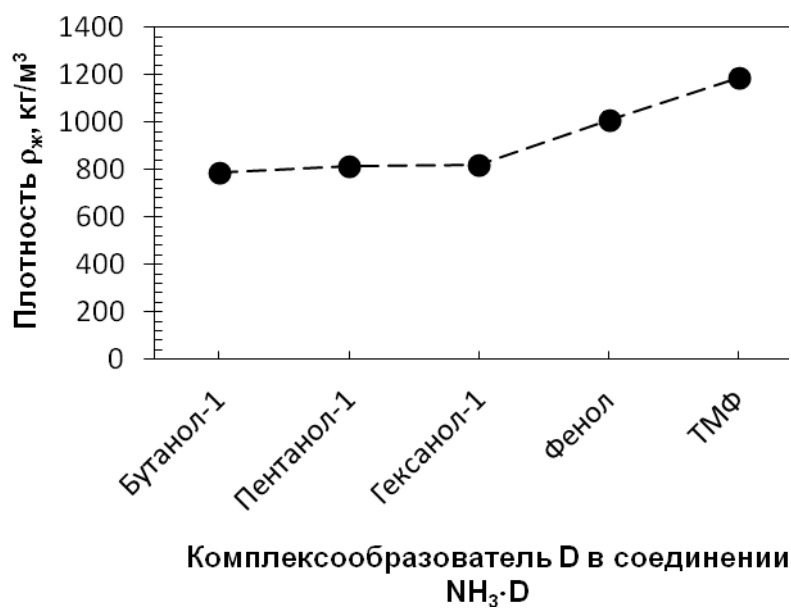


Рисунок 3.4. Изменение плотности комплексных соединений $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$ при температуре 283 К для ряда комплексообразователей.

С точки зрения практического использования результатов определения плотности, как исходных органических веществ, так и их комплексов с аммиаком, измеренные значения $\rho_{ж}$ обработаны методом наименьших квадратов в виде зависимости $\rho_{ж} = aT + b$. Результаты обработки даны в таблице 3.6.

Таблица 3.6

Значения коэффициентов зависимости плотности от температуры

$$\rho_{ж} = aT + b$$

D или $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$	a	b	R^2	Интервал температуры, К
<i>Исходный комплексообразователь D</i>				
Бутанол-1	-0,6438	1002,6	0,9336	258-283
Пентанол-1	-0,595	992,52	0,9646	258-323

D или NH ₃ ·D	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	Интервал температуры, К
Гексанол-1	-0,4126	950,56	0,9031	258-323
Фенол	-0,8999	1339,3	0,9996	293-373
<i>Комплексное соединение NH₃·D</i>				
NH ₃ ·бутанол-1	-0,2373	876,92	0,6807	263-323К
NH ₃ ·пентанол-1	-0,2719	888,56	0,8152	263-323К
NH ₃ ·гексанол-1	-0,1918	877,42	0,805	263-323К
NH ₃ ·фенол	-0,963	1275,1	0,9101	263-303К

3.2 Определение вязкости жидкой фазы в системах NH₃(г) - NH₃·D_(ж)

3.2.1 Методика и условия измерений вязкости

Измерение динамической вязкости насыщенных и ненасыщенных аммиаком или метиламином органических комплексообразователей выполнено по известной методике [126, с. 88-89] с использованием капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-1 (рисунок 3.5) (измерение динамической вязкости с помощью капиллярного вискозиметра основано на определении времени истечения определенного объема жидкости через калиброванный капилляр).

Кинематическая вязкость $\nu_{ж}$, мм²/с, определялась по формуле (3.2):

$$\nu_{ж} = \frac{g}{9,807} \cdot k\tau, \quad (3.2)$$

где $g = 9,81$ м/с² – ускорение свободного падения; k , мм²/с², – константа вискозиметра; τ , с, – время истечения жидкости через капилляр

вискозиметра.

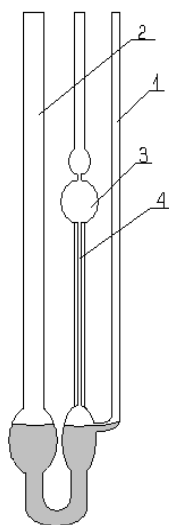


Рисунок 3.5. Вискозиметр ВПЖ-1.

Кинематическая вязкость $\nu_{\text{ж}}$ соотносится с динамической вязкостью $\eta_{\text{ж}}$ в соответствии с уравнением

$$\nu_{\text{ж}} = \eta_{\text{ж}} / \rho_{\text{ж}}, \quad (3.4)$$

где $\rho_{\text{ж}}$, г/см³ – плотность жидкости,

и, соответственно, расчетная формула для динамической вязкости $\eta_{\text{ж}}$, мПа·с, имеет вид:

$$\eta_{\text{ж}} = \frac{\rho_{\text{ж}} \cdot \nu_{\text{ж}}}{1000}, \quad (3.5)$$

где размерность $\rho_{\text{ж}}$ кг/м³.

Постоянная вискозиметра найдена экспериментально (при использовании бидистиллированной воды в качестве стандарта – таблица 3.1) и ее значение составило $k = (0,00977 \pm 0,00012)$ мм²/с² (относительная ошибка определения $\pm 1,2$ %).

Необходимо отметить, что относительная ошибка измерения динамической вязкости определяется: ошибкой измерения плотности исследуемой жидкости и ошибками, вносимыми при определении константы вискозиметра, а также ошибкой отсчета времени истечения жидкости через капилляр. Последняя, при этом, обусловлена в основном точностью поддержания рабочей температуры в объеме исследуемой жидкости и погрешностью отсчета времени (принята пренебрежимо малым значением).

3.2.2 Результаты, их обработка и анализ

Значения вязкости исходных комплексообразователей и их жидких комплексных соединений с аммиаком ($\text{NH}_3 \cdot \text{D}$), измеренные как это описано в разделе 3.2.1, сведены в таблицу 3.7. Как показывает анализ таблицы 3.7, ошибка в определении динамической вязкости для исходных комплексообразователей не превышает (9-10) %. Ошибка измерения вязкости комплексных соединений в большинстве случаев больше и, как правило, составляет (10 – 15) %, а в некоторых случаях достигает примерно до 30 %, что обусловлено более сложным характером измерений и возможностью частичной десорбции аммиака.

Что касается собственно значений динамической вязкости, следует отметить ее снижение для комплексных соединений аммиака по сравнению с вязкостью исходных комплексообразователей. Так, например, вязкость пентанола-1 при температуре 20 °C $\eta_{\text{ж}} = (3,8_9 \pm 0,3_9)$ мПа·с, в то время как для его комплексного соединения с аммиаком $\eta_{\text{ж}} = (2,3_4 \pm 0,2_4)$ мПа·с или примерно в 1,7 раза меньше.

Таблица 3.7

Результаты определения вязкости $\eta_{\text{ж}}$ исходных комплексообразователей (D) и их жидких комплексных соединений с аммиаком ($\text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$)

D или $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$	Температура $t, ^\circ\text{C}$	Среднее время истечения* $\tau, \text{с}$	Среднеквад- ратичное отклонение $\pm s_\tau$	Кинема- тическая вязкость $\nu_{\text{ж}}, \text{м}^2/\text{с}$	Динами- ческая вязкость $\eta_{\text{ж}}, \text{мПа} \cdot \text{с}$	Довери- тельный интервал $\pm \Delta \eta_{\text{ж}}, \text{мПа} \cdot \text{с}$
<i>Комплексообразователь D</i>						
Бутанол-1	10	457 _{,3}	1 _{,2}	$4,72 \cdot 10^{-6}$	3,8 ₇	0,3 ₉
	0	606 _{,3}	5 _{,5}	$6,26 \cdot 10^{-6}$	5,1 ₇	0,5 ₂
	-10	830	50	$8,54 \cdot 10^{-6}$	7,1 ₄	0,7 ₃
	-15	969	29	$1,00 \cdot 10^{-5}$	8,3 ₅	0,8 ₄
Пентанол-1	50	214,51	0,03	$2,21 \cdot 10^{-6}$	1,7 ₇	0,1 ₈
	40	270,58	0,03	$2,79 \cdot 10^{-6}$	2,2 ₅	0,2 ₃
	30	350,65	0,06	$3,62 \cdot 10^{-6}$	2,9 ₄	0,3 ₀
	20	463,9 ₃	0,9 ₀	$4,79 \cdot 10^{-6}$	3,8 ₉	0,3 ₉
	10	636,14	0,05	$6,57 \cdot 10^{-6}$	5,4 ₃	0,5 ₄

<i>продолжение табл. 3.7</i>						
Пентанол-1	0	880 _{,5}	2 _{,7}	$9,09 \cdot 10^{-6}$	7 _{,57}	0 _{,76}
	-10	1259 _{,01}	0 _{,21}	$1,30 \cdot 10^{-5}$	10 _{,9}	1 _{,1}
	-15	1520 _{,6}	4 _{,6}	$1,57 \cdot 10^{-5}$	13 _{,2}	1 _{,3}
Гексанол-1	50	245 _{,9}	7 _{,2}	$2,54 \cdot 10^{-6}$	2 _{,07}	0 _{,22}
	40	314	14	$3,24 \cdot 10^{-6}$	2 _{,66}	0 _{,28}
	30	416	11	$4,29 \cdot 10^{-6}$	3 _{,56}	0 _{,36}
	20	563	13	$5,82 \cdot 10^{-6}$	4 _{,85}	0 _{,55}
	10	776	10	$8,01 \cdot 10^{-6}$	6 _{,64}	0 _{,70}
	0	1106	13	$1,14 \cdot 10^{-5}$	9 _{,5}	1 _{,0}
	-10	1676 _{,2}	0 _{,52}	$1,73 \cdot 10^{-5}$	14 _{,6}	1 _{,5}
	-15	2065 _{,1}	6 _{,2}	$2,13 \cdot 10^{-5}$	18 _{,0}	1 _{,8}
<i>Комплексное соединение $NH_3 \cdot D_{(ж)}$</i>						
$NH_3 \cdot \text{фенол}$	70	196 _{,0}	2 _{,0}	$2,02 \cdot 10^{-6}$	2 _{,00}	0 _{,23}
	60	216 _{,7}	5 _{,6}	$2,24 \cdot 10^{-6}$	2 _{,24}	0 _{,23}
	50	237 _{,9}	8 _{,9}	$2,46 \cdot 10^{-6}$	2 _{,49}	0 _{,29}
	40	258 _{,9}	7 _{,4}	$2,67 \cdot 10^{-6}$	2 _{,67}	0 _{,29}
	30	323 _{,1}	9 _{,9}	$3,34 \cdot 10^{-6}$	3 _{,28}	0 _{,46}

<i>продолжение табл. 3.7</i>						
NH ₃ ·фенол	20	414	81	$4,28 \cdot 10^{-6}$	4,23	0,49
	10	664	58	$6,86 \cdot 10^{-6}$	6,93	0,74
	0	888	45	$9,17 \cdot 10^{-6}$	9,30	2,42
	-10	999	95	$1,03 \cdot 10^{-5}$	10,50	1,17
NH ₃ ·бутанол-1	50	146 _{,7}	6 _{,5}	$1,51 \cdot 10^{-6}$	1,20	0,13
	40	165 _{,7}	1 _{,4}	$1,71 \cdot 10^{-6}$	1,37	0,14
	30	182 _{,6}	1 _{,5}	$1,89 \cdot 10^{-6}$	1,53	0,16
	20	200 _{,8₉}	0 _{,8₆}	$2,07 \cdot 10^{-6}$	1,68	0,17
	10	232 _{,4}	5 _{,6}	$2,40 \cdot 10^{-6}$	1,89	0,20
	0	234 _{,0}	1 _{,8}	$2,42 \cdot 10^{-6}$	1,96	0,20
	-10	233 _{,6₇}	0 _{,6₀}	$2,41 \cdot 10^{-6}$	1,96	0,20
NH ₃ ·пентанол-1	50	129 _{,6}	2 _{,5}	$1,34 \cdot 10^{-6}$	1,07	0,15
	40	224 _{,7}	8 _{,9}	$2,32 \cdot 10^{-6}$	1,86	0,19
	30	267	19	$2,76 \cdot 10^{-6}$	2,23	0,25
	20	282	21	$2,92 \cdot 10^{-6}$	2,3 ₄	0,2 ₄
	10	316	11	$3,26 \cdot 10^{-6}$	2,65	0,38
	0	326	44	$3,37 \cdot 10^{-6}$	2,74	0,82

<i>продолжение табл. 3.7</i>						
NH ₃ ·пентанол-1	-10	377	17	$3,89 \cdot 10^{-6}$	3,19	0,34
NH ₃ ·гексанол-1	50	243	15	$2,50 \cdot 10^{-6}$	2,04	0,34
	40	271	11	$2,80 \cdot 10^{-6}$	2,29	0,24
	30	320	14	$3,30 \cdot 10^{-6}$	2,69	0,28
	20	381	16	$3,93 \cdot 10^{-6}$	3,24	0,34
	10	406	28	$4,19 \cdot 10^{-6}$	3,45	0,37
	0	475	24	$4,91 \cdot 10^{-6}$	4,06	0,58
	-10	548 _{,2}	7 _{,5}	$5,66 \cdot 10^{-6}$	4,67	0,47

Наиболее наглядно изменение вязкости комплексных соединений с NH_3 по сравнению со значениями аналогичной величины для исходных органических соединений показано на рисунках 3.6, 3.7.

Следует указать, что при измерении вязкости эта характеристика для исходного фенола не определялась. Значения вязкости исходного фенола представлены в литературе и получены с высокой надежностью [127]. Обобщенные литературные сведения о вязкости фенола приведены в таблице 3.8 и отражены на рисунке 3.7.

Таблица 3.8

Вязкость фенола η_x при различной температуре

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	30	40	45	50	60	70	Источник
$\eta_{\text{ж}} \times 10^3$ Па·с	11,6	8,8	7,00	4,77		3,42	2,60		[118, с. 112- 113]
					4,076	2,578			[121]
		7,56 ¹	6,37 ¹	4,60 ¹					[127, с. 16-21]
							0,69 ¹	0,512 ¹	

Примечание к таблице: ¹ - рассчитано по коэффициентам уравнения Андраде [127]

При этом, вязкость фенола измерена авторами [127] в интервале (22 – 70) $^\circ\text{C}$, полученные данные (рисунок 3.8) обработаны в соответствии с уравнением Андраде $\eta_x = A \exp(B/T)$, для которого найдены значения коэффициентов A и B , составившие $A = 2,336 \times 10^{-4}$ мПа·с при температуре выше точки плавления и $A = 2,747 \times 10^{-5}$ мПа·с ниже температуры плавления фенола.

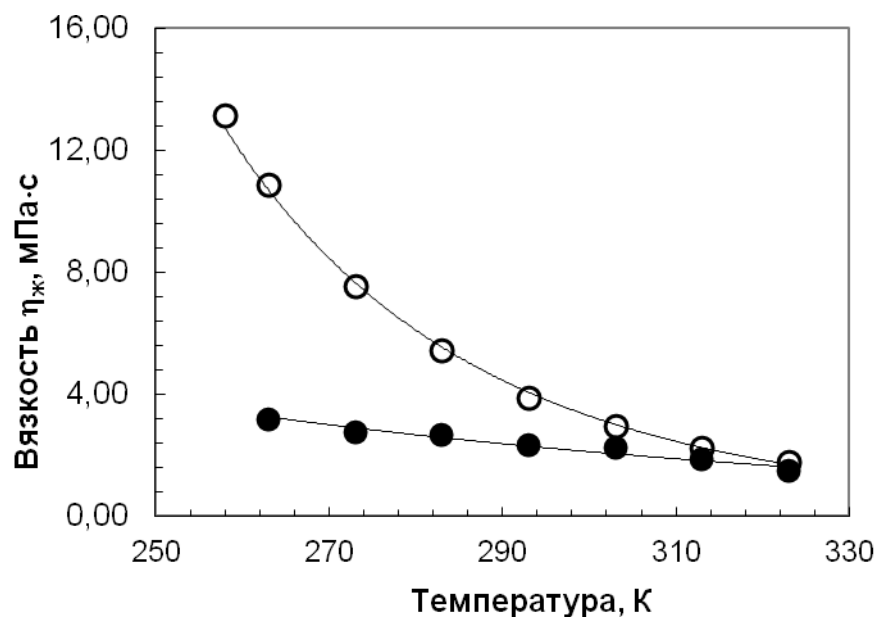


Рисунок 3.6. Зависимость динамической вязкости $\eta_{\text{ж}}$ от температуры: ○ - исходный пентанол-1; ● - комплексное соединение NH_3 с пентанолом-1.

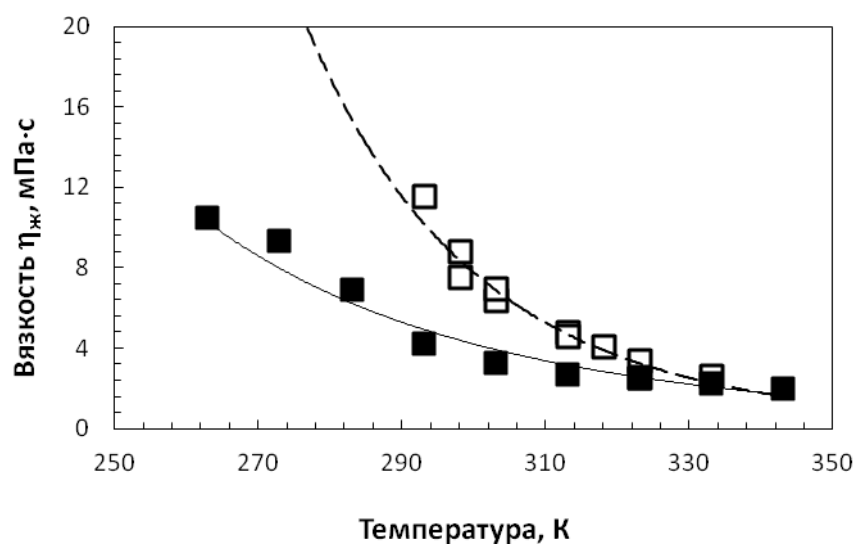


Рисунок 3.7. Зависимость динамической вязкости $\eta_{\text{ж}}$ от температуры: □ - исходный фенол (по данным [127]); ■ - комплексное соединение NH_3 с фенолом.

Значение энергии активации B возрастает от 3095 К до 3373 К (как в оригинале [127]) при переходе от температуры выше точки плавления к температуре ниже точки плавления фенола.

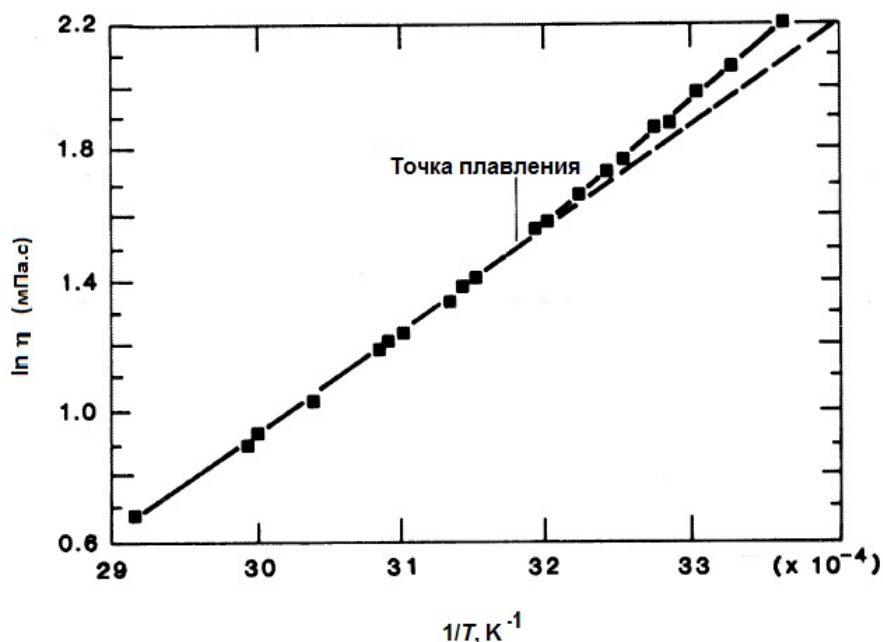


Рисунок 3.8. Аппроксимация данных по вязкости фенола в координатах $\ln \eta_{ж} - 1/T$ [127].

Вид уравнения для температуры выше точки плавления фенола

$$\eta_{ж}, \text{ мПа} \cdot \text{с} = 2,747 \times 10^{-5} \exp(3373/T); \quad (3.5)$$

ниже точки плавления

$$\eta_{ж}, \text{ мПа} \cdot \text{с} = 2,336 \times 10^{-4} \exp(3095/T). \quad (3.6)$$

Данные, представленные в таблице 3.8, (за исключением расчетных значений вязкости по [127] при температуре 60 °С и 70 °С) аппроксимированы прямой линией в координатах $\ln \eta_{ж} - 1/T$ (рисунок 3.9) с достаточно высоким значением коэффициента корреляции $R^2 = 0,9566$:

$$\ln \eta_{\text{ж}} = - 10,193 + 3672/T. \quad (3.7)$$

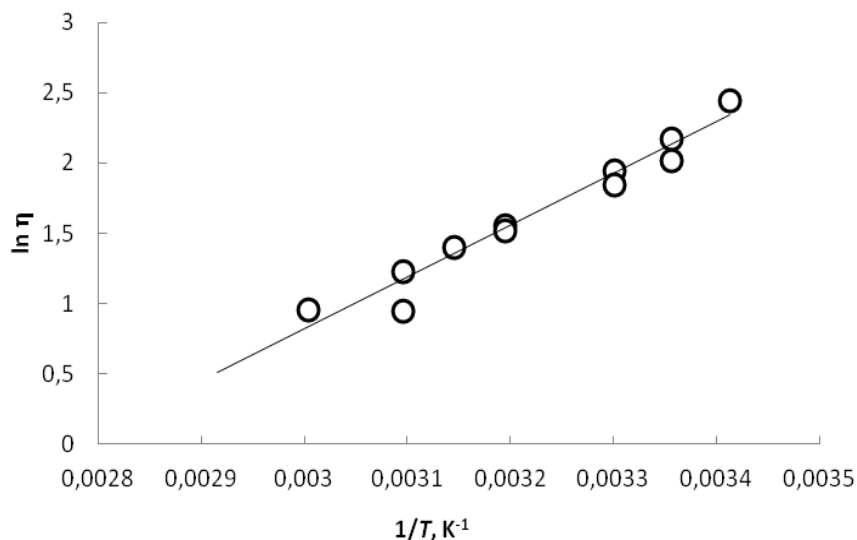


Рисунок 3.9. Результаты обработки значений вязкости фенола при различной температуре по данным таблицы 3.8.

В целом, результаты измерения вязкости аппроксимированы уравнением Френкеля – Андраде (*цит. по* [127]):

$$\eta = C \cdot e^{\frac{w}{kT}}; \quad (3.8)$$

где T – температура, К; w – энергия молекул; k – константа Больцмана; C – коэффициент.

Результаты обработки сведены в таблицы 3.9 и 3.10.

Для комплексных соединений с аммиаком полученные данные обработаны по методу наименьших квадратов с применением эмпирической формулы:

$$\eta_{\text{ж}} = aT + b, \quad (3.9)$$

где a , b – коэффициенты, T – температура, К.

Таблица 3.9

Значения коэффициентов C и w/k , входящих в эмпирическую формулу
для расчета вязкости комплексообразователей

Комплексообразователь D	C	w/k	R^2	Интервал температуры
Бутанол-1	0,0013	2255,1	0,9998	258-283
Пентанол-1	0,0006	2582,9	0,9998	258-323
Гексанол-1	0,0004	2775,8	0,9994	258-323
Фенол [127]	$3 \cdot 10^{-5}$	3893,1	0,9942	303-373

Таблица 3.10

Значения коэффициентов a , b , входящих в эмпирическую формулу $\eta_{\text{ж}} =$

$aT + b$ для расчета вязкости комплексных соединений $\text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$

Комплексное соединение $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$	a	b	R^2	Интервал температуры
$\text{NH}_3 \cdot \text{бутанол-1}$	-0,0136	5,6297	0,9548	263-323
$\text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}$	-0,0304	11,204	0,9233	263-323
$\text{NH}_3 \cdot \text{гексанол-1}$	-0,0435	15,953	0,9828	263-323
$\text{NH}_3 \cdot \text{фенол}$	-0,0298	12,157	0,9430	303-343
$\text{NH}_3 \cdot \text{фенол}$	-0,1786	57,66	0,9652	263-283

В заключение раздела следует отметить, что изменение вязкости в ряду комплексных соединений аммиака (при прочих равных условиях) несколько отличается от их последовательности с точки зрения увеличения плотности (рисунок 3.4). Так, вязкость комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{ТМФ}_{(\text{ж})}$ (рисунок 3.10) близка к $\eta_{\text{ж}}$ для комплексного соединения аммиака с бутанолом-1, а к наиболее

вязким соединениям следует отнести комплекс NH_3 с $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$).

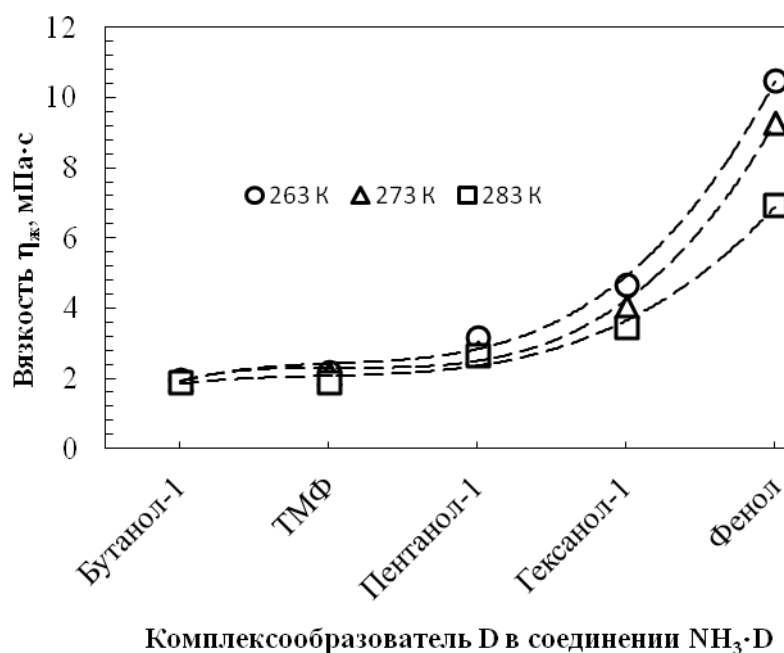


Рисунок 3.10. Изменение вязкости комплексных соединений $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$ для ряда комплексообразователей при трех значениях температуры: $\circ$ - 263 К; Δ - 273 К; $\square$ - 283 К.

Необходимо подчеркнуть, что образование комплексных соединений исследованных органических веществ с аммиаком и наблюдаемые при этом изменения их плотности и вязкости не меняют в целом порядок изменения аналогичных свойств в ряду исходных комплексообразователей, а лишь уменьшают численные значения указанных характеристик.

Такое направление изменения свойств жидкой фазы имеет противоположный характер по сравнению с изменением вязкости аммиачной воды по сравнению с чистой водой (рисунок 3.11), что, вероятно, обусловлено в последнем случае образованием более крупных ассоциатов.

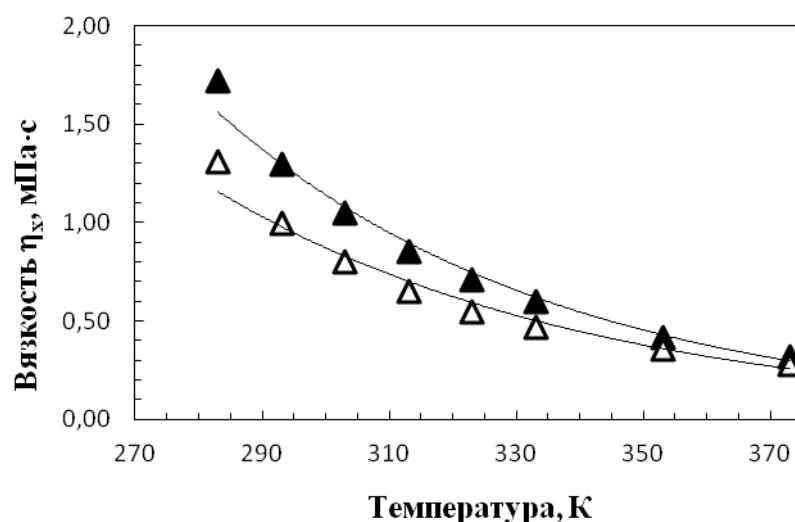


Рисунок 3.11. Изменение вязкости жидкости в зависимости от температуры: Δ - вода; $\blacktriangle$ - аммиачная вода (25 %) [116].

3.3 Определение нижней границы существования систем газ – жидкость общего вида $NX_{(г)}$ - $NX \cdot D_{(ж)}$

3.3.1 Схема установки и используемая методика

Определение нижней границы существования систем газ – жидкость для комплексных соединений вида $NX \cdot D$ сводится к нахождению температуры плавления $T_{пл}$ указанных соединений по наличию плато на кривых охлаждения-затвердевания (О-З) или нагревания-плавления (Н-П) – рисунок 3.12. Для определения температуры плавления использована лабораторная установка, схема которой показана на рисунке 3.13, включающая рабочую ячейку 1 с тонкостенным капилляром 4, в который помещается гибкая калиброванная термопара 2, подключаемая к милливольтметру с цифровой индикацией показаний температуры ($\pm 0,1$ градус) или к соединенному с компьютером аналого-цифровому

преобразователю (АЦП) 5.

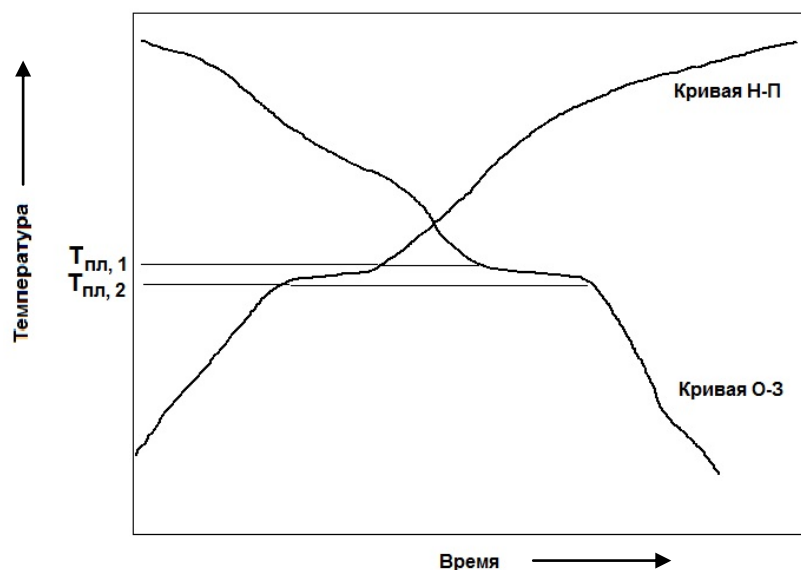


Рисунок 3.12. К определению температуры плавления $T_{пл}$ комплексных соединений вида $NX \cdot D$: кривая О-З — кривая охлаждения-затвердевания; кривая Н-П — кривая нагревания-плавления.

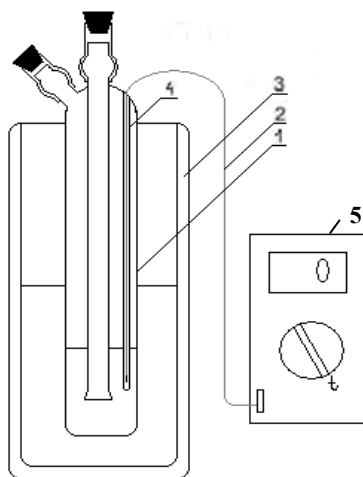


Рис. 3.13. Схема установки для измерения температуры плавления комплексных соединений $NX \cdot D$: 1- рабочая ячейка; 2 — гибкая термопара; 3 - сосуд Дьюара; 4 - капилляр для термопары; 5 - милливольтметр (или аналого-цифровой преобразователь с компьютером).

Для определения $T_{пл}$ комплексов вида $NX \cdot D$ в помещенной в жидкостной термостат ячейке 1 готовили соответствующий комплекс, как это описано в разделе 2.3, после чего ячейку с комплексом извлекали из термостата, погружали в наполненный жидким азотом сосуд Дьюара 3 и периодически с интервалом ≈ 5 с измеряли и фиксировали значения температуры вплоть до достижения $t = \text{минус } (80 - 100) ^\circ\text{C}$.

Измерения проводили и в обратном порядке – снимая сосуд Дьюара, вновь помещая ячейку в термостат, настроенный на температуру $t = (0 - 20) ^\circ\text{C}$, и наблюдая повышение температуры содержимого ячейки практически до достижения указанного значения температуры. Операции охлаждения – нагревания повторяли 3-5 раз.

3.3.2 Объекты исследования и условия измерений

Определение температуры плавления комплексных соединений выполнено для четырех систем газ-жидкость: двух систем с участием аммиака ($\text{NH}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$ и $\text{NH}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и двух систем с участием метиламина ($\text{CH}_3\text{NH}_2 - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ArOH}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_2 - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$).

Исходные комплексные соединения готовили с разным значением мольного отношения r , что обеспечивалось заданным значением температуры термостатирования. Например, для первой из вышеуказанных систем значения мольного отношения соответствовали девяти значениям температуры:

$t, ^\circ\text{C}$ -30; -20; -10; 0; 10; 20; 30; 40; 50.

3.3.3 Определение нижней границы существования системы NH_3 - $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$

Определение температуры плавления комплексного соединения аммиака с фенолом ($\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$) выполнено в соответствии с разделами 3.3.1, 3.3.2. Полученные кривые охлаждения-затвердевания (О-З) и нагревания-плавления (Н-П) приведены как примеры на рисунках 3.14 - 3.16, причем на первом из них также в качестве примера отражено определение двух значений температуры плавления ($t_{\text{пл}, i}$).

Анализ полученных кривых О-З и Н-П показывает, что на них наблюдается наличие кратковременных плато, соответствующих фазовым переходам – затвердеванию или плавлению комплексного соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$ – и температуре плавления указанного комплекса (размер плато определяется масштабом оси времени на рисунках 3.14 – 3.16 и удовлетворительно различим, когда общий интервал времени измеряется несколькими минутами. При этом, как следует из сопоставления кривых О-З и Н-П для комплексов различного исходного состава (приготовлены при различной температуре термостатирования содержимого ячейки 1 – рисунок 3.13), с увеличением значения мольного отношения r температура плавления понижается. Это достаточно явно видно, как по данным сводного графика на рисунке 3.17, так и по данным таблицы 3.11, в которой представлены результаты обработки анализируемых кривых (следует указать, что в таблице 3.11: $t_{\text{зтв}}$ – соответствует плато на кривых О-З, а $t_{\text{пл}}$ – плато на кривых Н-П; $t_{\text{пл}, i}$

$t_{\text{ср}}$ – результат определения среднего значения температуры плавления по значениям $t_{\text{зтв}}$ и $t_{\text{пл}}$; s и $\Delta t_{\text{пл}}$ – стандартное отклонение и доверительный интервал температуры плавления).

Как видно из данных таблицы 3.11, действительно, температура плавления комплексного соединения уменьшается практически в три раза (в градусах Цельсия) от -20°C до -65°C при изменении температуры приготовления комплекса от 50°C до -30°C .

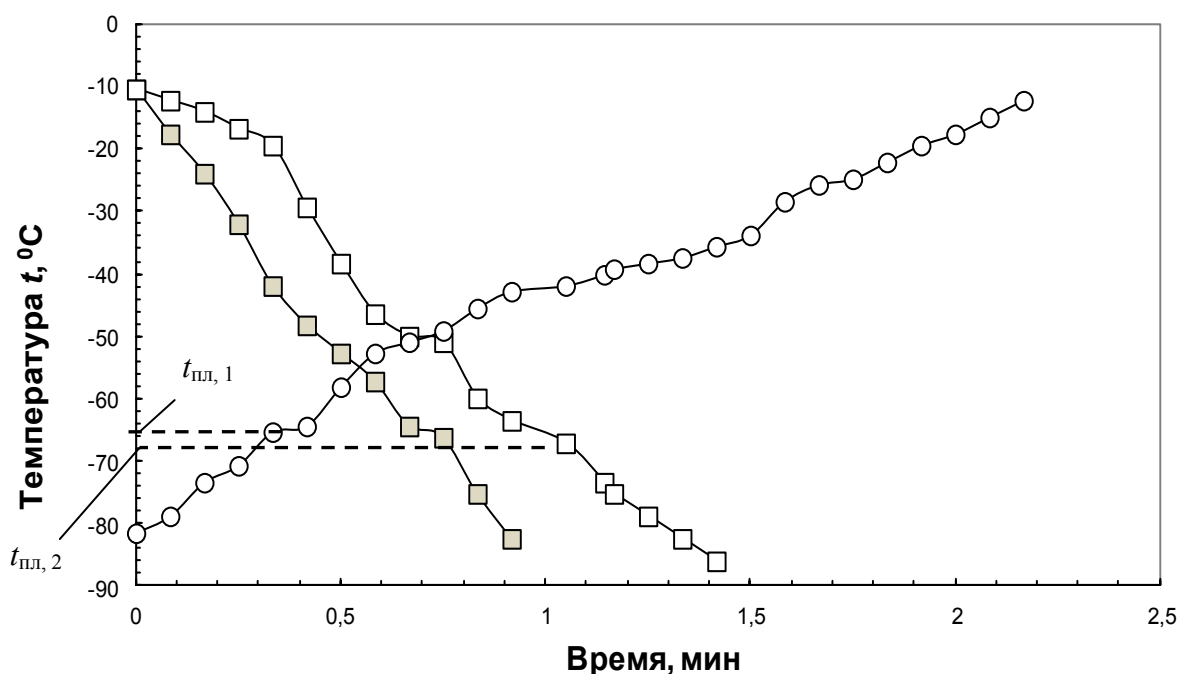


Рисунок 3.14. К определению температуры плавления $T_{\text{пл}}$ в системе NH_3 - $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$ при исходном значении мольного отношения, соответствующего температуре $t = -30^{\circ}\text{C}$: $\circ$ - кривая Н-П; $\square$ -, $\blacksquare$ - кривые О-3.

Что касается точности определения температуры плавления, то здесь необходимо указать: $s = (1 - 3)^{\circ}\text{C}$ вполне приемлемый интервал при

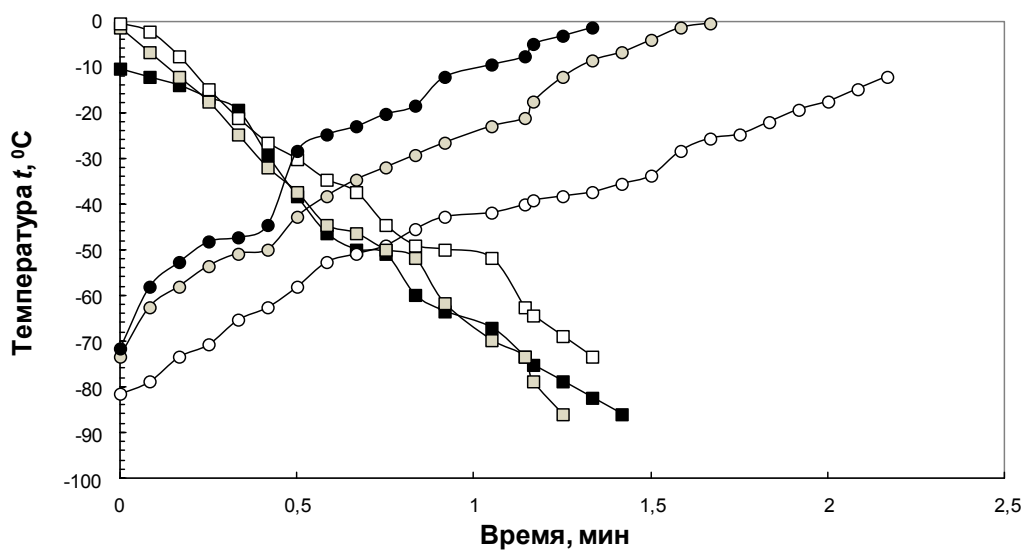


Рисунок 3.15. К определению температуры плавления $T_{пл}$ в системе $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$ при исходном значении мольного отношения, соответствующего температуре $t = -20^\circ\text{C}$: $\circ$ -, $\circ$ -, $\bullet$ - кривые Н-П; $\square$ -, $\square$ -, $\blacksquare$ - кривые О-З.

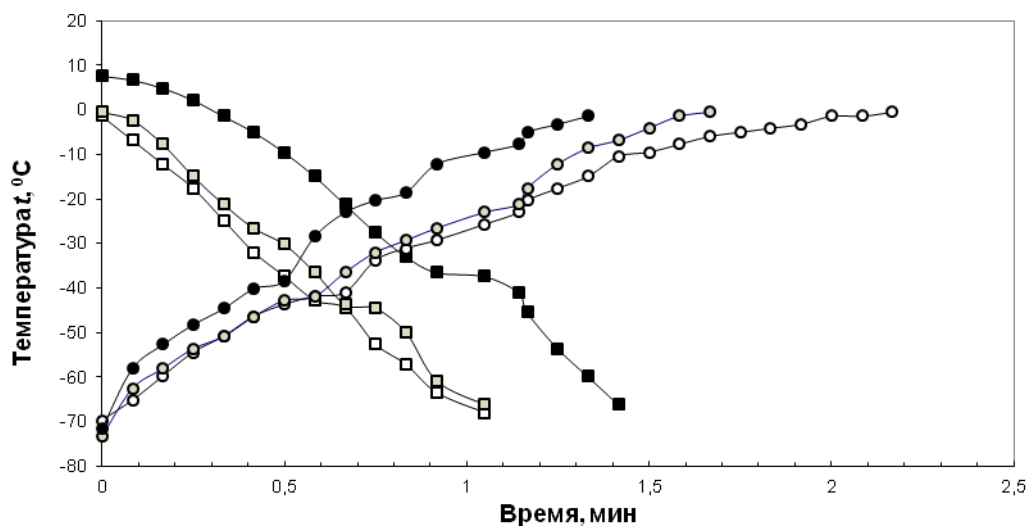


Рисунок 3.16. К определению температуры плавления $T_{пл}$ в системе $\text{NH}_3\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$ при исходном значении мольного отношения, соответствующего температуре $t = 0^\circ\text{C}$: $\circ$ -, $\circ$ -, $\bullet$ - кривые Н-П; $\square$ -, $\square$ -, $\blacksquare$ - кривые О-З.

измерениях такого рода, тем более, что значения доверительного интервала $\Delta t_{\text{пл}}$ соответствуют $(3 - 7) ^\circ\text{C}$ и позволяют с удовлетворительной точностью фиксировать нижнюю границу существования системы газ-жидкость для комплексного соединения аммиака с фенолом.

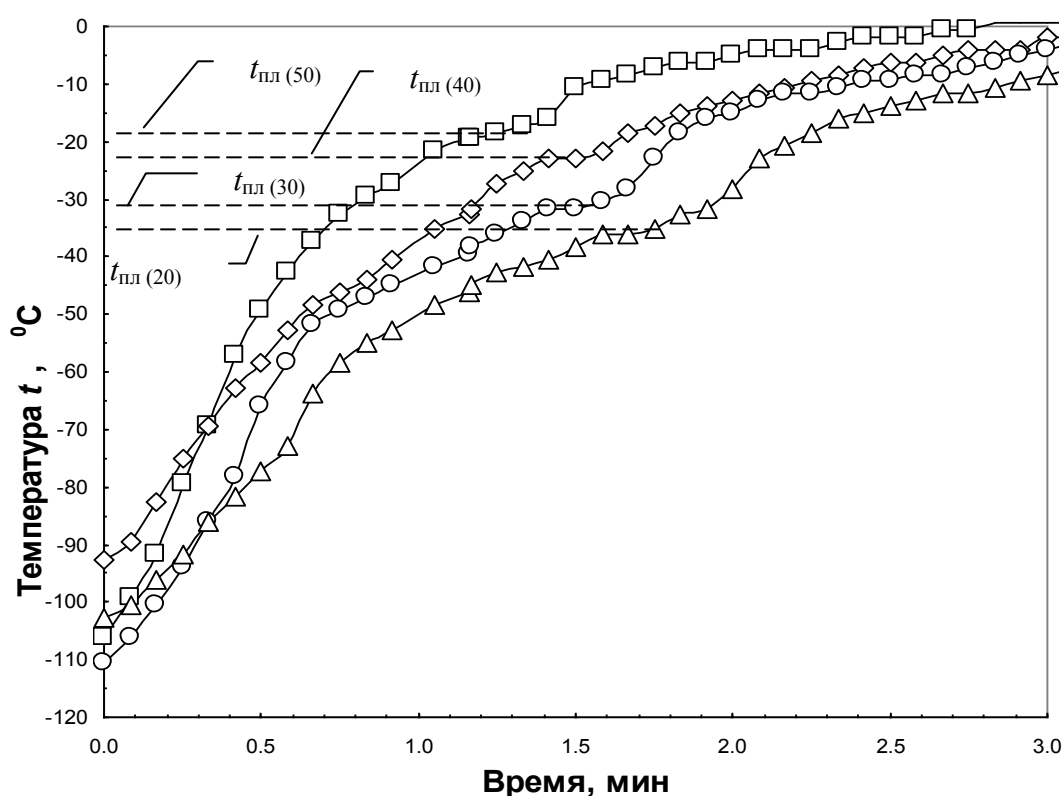


Рис. 3.17. Кривые нагревания-плавления (Н-П) для системы аммиак – комплекс аммиака с фенолом для комплексов, приготовленных при разной температуре: Δ - $20 ^\circ\text{C}$; $\circ$ - $30 ^\circ\text{C}$; $\diamond$ - $40 ^\circ\text{C}$; $\square$ - $50 ^\circ\text{C}$.

Таблица 3.11

Результаты определения температуры плавления комплексного соединения аммиака с фенолом ($\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$) при

различном значении мольного отношения исходного комплекса

[illegible]

3.3.4 Определение нижней границы существования системы CH_3NH_2 - $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ArOH}$

Измерение температуры плавления комплексного соединения метиламина с фенолом выполнено аналогично измерениям, описанным в разделе 3.3.3, но для меньшего значения комплексов различного исходного состава - интервал температуры приготовления комплексов $(20 - 50)^\circ\text{C}$.

Для примера часть полученных кривых охлаждения-затвердевания (О-З) и нагревания-плавления (Н-П) дана на рисунках 3.18, 3.19, причем рисунок 3.18 иллюстрирует нахождение температуры плавления комплекса метиламина с фенолом, как и в случае системы $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$ (раздел 3.3.3).

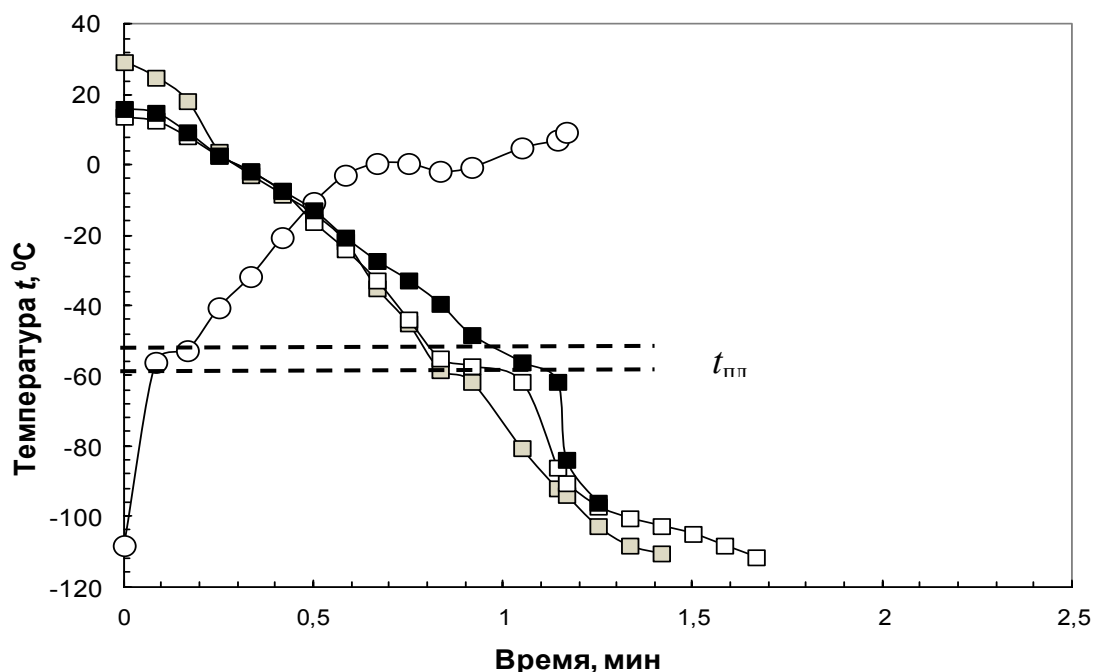


Рисунок 3.18. К определению температуры плавления $T_{\text{пл}}$ $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ArOH}$ при исходном значении мольного отношения, соответствующего температуре $t = 20^\circ\text{C}$: $\circ$ - кривая Н-П; $\square$ -, $\square$ -, $\blacksquare$ - кривые О-З.

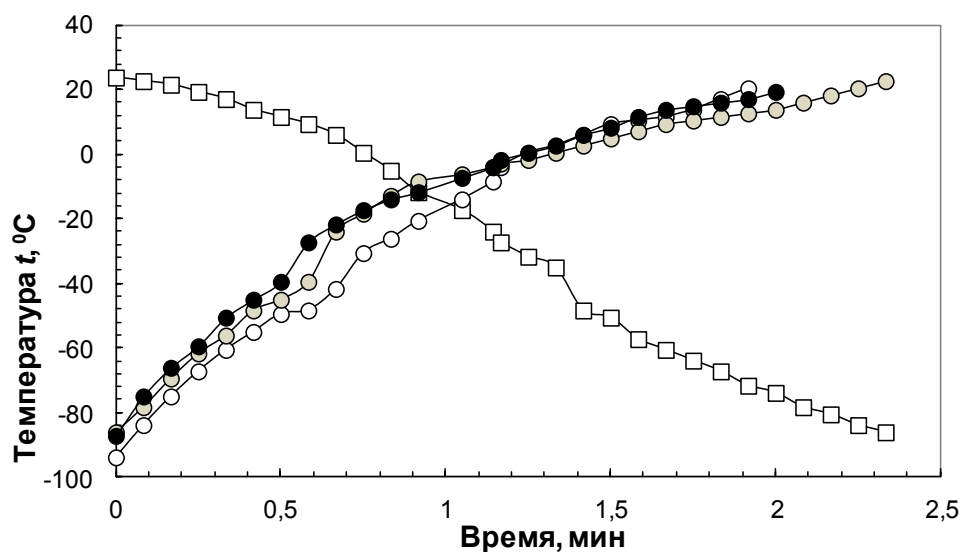


Рисунок 3.19. К определению температуры плавления $T_{пл}$ в системе $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ArOH}$ при исходном значении мольного отношения, соответствующего температуре $t = 30^\circ\text{C}$: $\circ$ -, $\circ$ -, $\bullet$ - кривые Н-П; $\square$ - кривая О-3.

Вся совокупность полученных результатов представлена в таблице 3.12. Судя по данным таблицы 3.12, полученные значения $t_{пл,ср}$ в рассматриваемой системе достаточно близки к аналогичным результатам для комплекса аммиака с фенолом (раздел 3.3.3), но интервал изменения температуры плавления в данном случае, равный минус $(28 \div 55)^\circ\text{C}$, в данном случае менее широк, что объясняется более узким диапазоном изменения температуры исходного комплексного соединения.

3.3.5 Определение нижней границы существования систем NX - комплексные соединения NX с иными комплексообразователями

Аналогично определению температуры плавления комплексных соединений аммиака и метиламина с фенолом (разделы 3.3.3 и 3.3.4)

Таблица 3.12

Результаты определения температуры плавления комплексного соединения метиламина с фенолом

($\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ArOH}$) при различном значении мольного отношения исходного комплекса

Температу- ра комплекса (исходная), °C	r, моль CH ₃ NH ₂ /моль ArOH	Температура t, °C												s, °C	Δt _{пл} , °C	
		t _{зТВ}		t _{пл}		t _{зТВ}		t _{пл}		t _{зТВ}		t _{пл}				t _{пл, ср}
50	1,1	- 27	-33	-26	-30			-28	-26			-29	-25	-28	3	6
40	1,233	- 44	-45	-47	-42	-45	-48	-47	-46					-46	2	5
30	1,367	- 47	-50	-48	-46			-48	-44			-45	-44	-47	2	5
20	1,661	- 52	-57	-56	-52	-55	-56			-56	-58			-55	2	5

выполнены исследования для систем $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}_{(\text{ж})}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_{2(\text{г})} - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}_{(\text{ж})}$, $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$. Полученные результаты даны в таблице 3.13. Результаты определения температуры плавления показывают, что, как и при использовании фенола в качестве комплексообразователя, $t_{\text{пл}}$ в системах аммиак (или диметиламин) – комплексное соединение аммиака (или диметиламина) с ДМСО является функцией мольного отношения. Это убедительно видно на примере комплексного соединения $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$: температура плавления уменьшается с 11°C до -15°C , то есть примерно в два раза (в градусах Цельсия) при изменении мольного отношения от 0,148 моль CH_3NH_2 /моль ДМСО до 0,777 моль CH_3NH_2 /моль ДМСО (таблица 3.13).

Сравнение $t_{\text{пл}}$ для двух исследуемых систем (к сожалению для системы аммиак – комплекс аммиака с ДМСО значения температуры плавления определены лишь при относительно малых значениях r) говорит о том, что именно значение r отвечает за температуру плавления комплекса, хотя найденные значения $t_{\text{пл}}$ в этом случае очень близки:

Комплекс	r , моль NX/моль D	$(t_{\text{пл}} \pm \Delta t_{\text{пл}})^\circ\text{C}$
$\text{NH}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0,156	17 ± 3
	0,22	15 ± 3
$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0,148	11 ± 5
	0,215	10 ± 4 .

Аналогично определена температура плавления комплексного соединения аммиака с пентанолом-1. Единственное отличие в данном случае заключалось в использовании в качестве средства регистрации температуры

Таблица 3.13

Результаты определения температуры плавления комплексных соединений аммиака и метиламина с ДМСО при
различном значении мольного отношения исходных комплексов

Температура комплекса (исходная), °C	r, моль NX/моль ArOH	Температура t, °C												s, °C	Δt _{пл} , °C	
		t _{зТВ}		t _{пл}		t _{зТВ}		t _{пл}		t _{зТВ}		t _{пл}				t _{пл, ср}
Система NH ₃ – NH ₃ ·(CH ₃) ₂ SO																
20	0,156	18	15	16	16	18	17	15	18					17	1	3
10	0,22	17	15	13	16	15	13	15	13	13	15			15	1	3
Система CH ₃ NH ₂ – CH ₃ NH ₂ ·(CH ₃) ₂ SO																
50	0,148	12	10	12	14	10	8	10	14					11	2	5
40	0,215	12	8	8	11	13	9	9	10					10	2	4
30	0,283	7	4	5	6	5	4	5	6					5	1	2
20	0,443	-2	-5	-7	-4	-5	-7	-6	-5					-5	2	4
10	0,777	-15	-14	-18	-13			-15	-13					-15	2	5

(в составе установки - рисунок 3.13) аналого-цифрового преобразователя (АЦП), подключенного к компьютеру с соответствующим предустановленным программным обеспечением и автоматической регистрацией значений температуры. Это позволяло с меньшим интервалом времени (1 с) контролировать изменение t в ячейке 1.

Комплекс $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ готовили при температуре 20 °С. Время насыщения пентанола-1 аммиаком составило 80 мин. Определение температуры плавления комплекса выполнено 8 раз в режиме нагревания-плавления (Н-П) с предварительным охлаждением и затвердеванием комплексного соединения, причем, как и при исследовании иных комплексных соединений, в качестве охлаждающего агента использован жидкий азот. Измеренное значение $t_{\text{пл}}$ оказалось равным ≈ 85 °С.

3.3.6 Обработка и анализ результатов измерений

3.3.6.1 Температура кристаллизации и мольное отношение

Как показано в разделах 3.3.2 – 3.3.5, значение мольного отношения (или соответствующая концентрация NX в D) оказывают определяющее влияние на температуру плавления комплексных соединений $\text{NX} \cdot \text{D}$. В соответствии с данными таблиц 3.11 - 3.13 увеличение мольного отношения приводит к понижению температуры плавления комплекса и росту различий между $T_{\text{пл}}$ последнего и температурой плавления исходного комплексообразователя ($\Delta T_{\text{пл}}$) – рисунок 3.20. Аналогичная картина наблюдается и при образовании комплексного соединения метиламина с

фенолом (рисунок 3.21), а также комплексов NH_3 и CH_3NH_2 с иными комплексообразователями, например, ДМСО (рисунок 3.22).

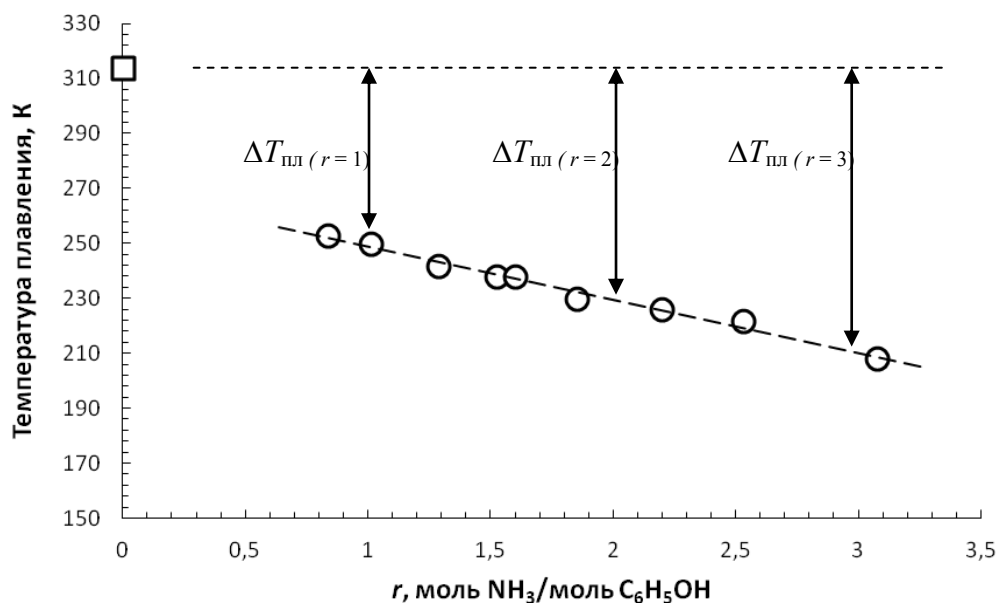


Рисунок 3.20. Зависимость температуры плавления комплексного соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}$ от мольного отношения r и соответствующее изменение ($\Delta T_{\text{пл}}$): $\circ$ - $T_{\text{пл}}$ комплекса; $\square$ - $T_{\text{пл}}$ ArOH .

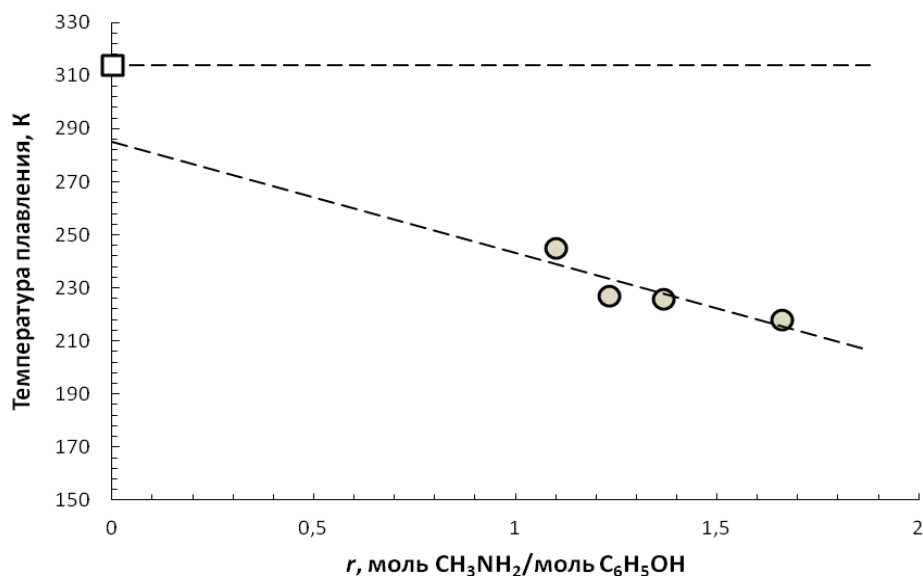


Рисунок 3.21. Зависимость температуры плавления комплексного соединения $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ArOH}$ от мольного отношения r .

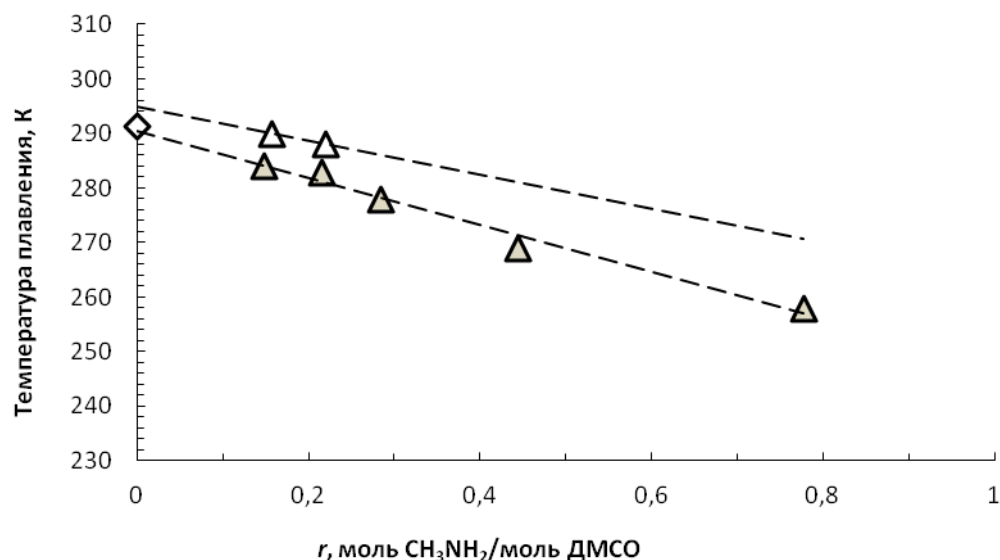


Рисунок 3.22. Зависимость температуры плавления комплексных соединений $\text{NX} \cdot \text{ДМСО}$ от мольного отношения r : Δ - $T_{\text{пл}}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{ДМСО}$; $\triangle$ - $T_{\text{пл}}$ $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{ДМСО}$; $\diamond$ - $T_{\text{пл}}$ ДМСО .

3.3.6.2 Криоскопическая постоянная

Вид, аналогичный зависимостям на рисунках 3.20 – 3.22, имеет и зависимость температуры плавления комплекса от мольной доли x

$$x = \frac{r}{r+1} \quad (3.10)$$

аммиака или метиламина.

Согласно второму закону Рауля понижение температуры плавления (кристаллизации) бесконечно разбавленных растворов не зависит от природы растворённого вещества и прямо пропорционально его моляльной концентрации в растворе m (число молей компонента NX , приходящееся на 1 кг комплексообразователя D)

$$\Delta T = K_{\text{кр}} \cdot m, \quad (3.11)$$

где $\Delta T = T_{\text{пл, solv}} - T_{\text{пл}}$ – разность между температурой плавления растворителя и раствора; $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая постоянная растворителя, определяемая в случае идеального раствора как:

$$K = \frac{R \cdot T_{\text{solv.}}^2 \cdot M_{\text{solv.}}}{\Delta H_{\text{solv.}}^m}, \quad (3.12)$$

где $T_{\text{solv.}}$, $M_{\text{solv.}}$ и $\Delta H_{\text{solv.}}^m$ – температура кристаллизации, молярная масса и энтальпия плавления растворителя соответственно.

Молярную концентрацию m компонента NX можно вычислить по уравнению

$$m = \frac{r}{M_D} \quad (3.13)$$

где M_D – молярная масса комплексообразователя,

а разность температуры как

$$\Delta T = T_D - T_{\text{кр}} \quad (3.14)$$

где T_D и $T_{\text{кр}}$ – температуры кристаллизации исходного комплексообразователя D и комплекса NX·D соответственно.

Влияние состава комплекса NX·D на температуру его кристаллизации можно выразить следующим уравнением:

$$\varphi = 1 - \frac{1}{c \cdot m + 1} \quad (3.15)$$

где φ – приведенная разность температуры кристаллизации, причем,

$$\varphi = \frac{\Delta T}{\Delta T_m} \quad (3.16)$$

$$\Delta T_m = T_D - T_A \quad (3.17)$$

где T_A – температуры кристаллизации компонента А.

Таким образом, (3.14) можно представить как:

$$\Delta T = \Delta T_m \cdot \left(1 - \frac{1}{c \cdot m + 1} \right) = \frac{\Delta T_m \cdot c \cdot m}{c \cdot m + 1} \quad (3.18)$$

Численные значения констант ΔT_m и c для изученных комплексов, а также температурный интервал и погрешность расчёта ΔT по уравнению (3.18) сведены в таблицу 3.14.

В случае разбавленного раствора компонента NX в комплексобразователе D, когда ($m \rightarrow 0$), из выражений (3.11) и (3.18) следует:

$$K = \frac{\Delta T_m \cdot c}{c \cdot m + 1} \quad (3.19)$$

Таблица 3.14

Численные значения констант ΔT_m и c уравнения (3.18)

Комплексное соединение NX·D	ΔT_m , К	c , кг/моль	Среднее расхождение Δ , %	Интервал температуры, К
NH ₃ ·C ₆ H ₅ OH	118,65	0,124	2,3	221 – 253
CH ₃ NH ₂ · C ₆ H ₅ OH	134,4	0,130	5,7	218 – 245
CH ₃ NH ₂ ·(CH ₃) ₂ SO	111,95	0,043	14,4	258 – 284

Если $m \rightarrow 0$, величина $(c \cdot m + 1) \rightarrow 1$ и тогда

$$K = \Delta T_m \cdot c \quad (3.20)$$

то есть, криоскопическую постоянную K можно рассчитать, исходя из полученных экспериментальных данных (таблица 3.14). Результаты таких расчётов даны в таблице 3.15, где представлены данные и для системы $\text{BF}_3(\text{г}) - \text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2(\text{ж})$ [128], выбранной в качестве системы сравнения.

Анализируя данные таблицы 3.15, следует отметить удовлетворительную сходимость значений K , найденных разными способами - по уравнениям (3.12) и (3.20). Значения K , полученные для систем $\text{NH}_3(\text{г}) - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ и $\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{г}) - \text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ различаются между собой на 20 %, однако их абсолютные значения в 2 – 2,5 раза превышают теоретические оценки по уравнению (3.12). Для системы метиламин – его комплекс с ДМСО различие в значениях K , найденных разными способами составляет всего ≈ 17 % отн. (ΔH_{soln} ДМСО взято из [129, с. 3]), что может говорить о жидком комплексном соединении как об идеальном растворе.

Таблица 3.15

Результаты расчета криоскопической постоянной K для систем общего вида



Компонент системы		K , кг·К/моль	
NX	D	(3.12)	(3.20)
Аммиак NH_3	Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	6,7	14,7
Метиламин CH_3NH_2	Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$		17,5
Метиламин CH_3NH_2	Диметилсульфоксид (CH_3) ₂ SO	4,1	4,8
Трифторид бора BF_3^1	Нитрометан CH_3NO_2^1	3,1 ¹	2,8 ¹

Примечание к таблице: ¹ – дано для сравнения по данным [128].

Аналогичные выводы можно сделать и о системе сравнения, для которой получено еще более близкое совпадение двух значений K , различие между которыми составляет всего $\approx 10\%$ отн.

В целом по азотсодержащим соединениям можно говорить о том, что, комплексное соединение метиламина с ДМСО ближе по своим свойствам к идеальным растворам, чем комплексы NH_3 или CH_3NH_2 с фенолом.

3.4 Анализ объектов исследования и выбор наиболее перспективной системы по критериям первого приближения

Основываясь на совокупности полученных экспериментальных данных, включая результаты главы 2, для дальнейших исследований следует выбрать наиболее перспективную систему $\text{NX}_{(\text{г})} - \text{NX} \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$. Такой выбор может быть основан на сопоставлении значений удельного объема $V_{\text{уд}}$ разделительной части оборудования и удельных энергозатрат на обращение потоков фаз $E_{\text{уд}}$. В первом приближении, полагая равенство значений коэффициента обогащения ε и массообменных характеристик для всех систем, указанные критерии могут быть определены как

$$V_{\text{уд}} \sim \eta_{\text{ж}} / r \quad \text{и} \quad E_{\text{уд}} \sim \Delta H_{\text{обр}} / r. \quad (3.21)$$

Анализ значений критериев $V_{\text{уд}}$ и $E_{\text{уд}}$ для систем $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{жидкий комплекс } \text{NH}_3 \text{ с органическим соединением}$ показывает (рисунок 3.23), что формально наилучшими показателями с точки зрения процесса разделения изотопов азота при $T = 293 \text{ К}$ характеризуются системы $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_{(\text{ж})}$ и $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$, то есть, с трифенилфосфитом или

фенолом в качестве комплексообразователя. Второе по предпочтительности место занимает группа систем с алифатическими спиртами $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$.

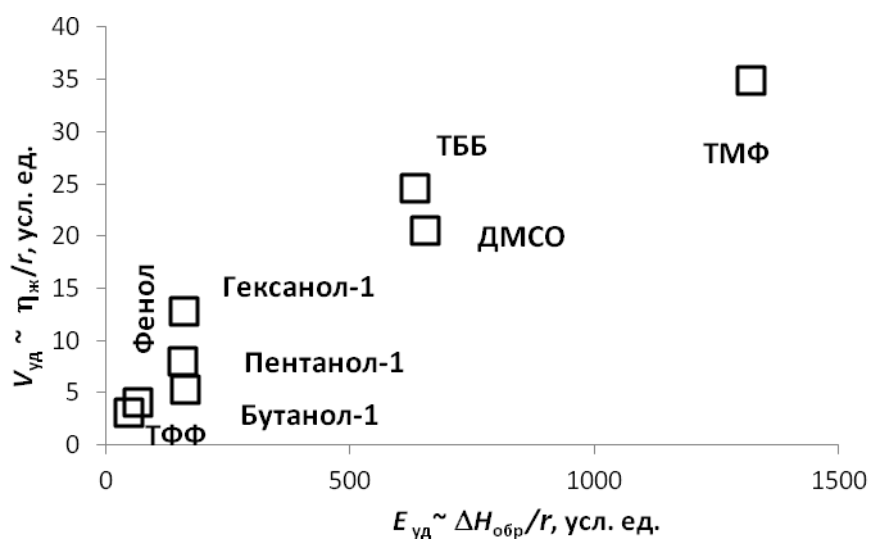


Рисунок 3.23. Сравнение эффективности систем $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ по условным критериям удельного объема ($V_{\text{уд}} \sim \eta_{\text{ж}}/r$) и затрат на обращение потоков ($E \sim \Delta H_{\text{обр}}/r$), где D – комплексообразователь (ТФФ; фенол; пентанол -1 и др.).

К сожалению, практическое применение двух первых систем – $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}_{(\text{ж})}$ и $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{AgOH}_{(\text{ж})}$ – вряд ли возможно из-за образования твердой фазы в системе с ТФФ при близкой к комнатной температуре и побочных, как показали эксперименты, химических реакций, имеющих место при термической диссоциации комплексного соединения NH_3 с фенолом. Поэтому для дальнейших исследований (главы 4, 5) выбрана ранее не изученная с точки зрения концентрирования ^{15}N система аммиак – молекулярный комплекс NH_3 с пентанолом-1 или система $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОДНОКРАТНОГО КОЭФФИЦИЕНТА РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ АЗОТА И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОБРАЩЕНИЯ ПОТОКОВ В СИСТЕМЕ $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$

4.1 Измерение однократного коэффициента разделения в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{OH}_{(\text{ж})}$

4.1.1 Описание установки и методика определения α

Экспериментальное определение однократного коэффициента разделения изотопов азота в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$ выполнено методом однократного уравнивания на примере двухфазной системы газообразный аммиак – его комплексное соединение с пентанолом-1.

Для химобменных систем, к которым относится исследуемая система, коэффициент разделения изотопов азота, исходя из имеющихся литературных данных (глава 1), довольно малая величина – значения α для изотопов ^{14}N и ^{15}N могут соответствовать уровня $\alpha_{14-15} \approx 1,01$ [37], что значение накладывает достаточно жесткие ограничения на погрешность масс-спектрометрического изотопного анализа (Δy). Кроме того, чтобы сократить, как минимум, вдвое объем аналитической работы следует обеспечить условия, при которых изотопный состав в жидкой фазе в пределах точности изотопного анализа можно считать неизменным и равным изотопной концентрации ^{15}N в исходном аммиаке. Такие условия

соответствуют существенному превышению количества аммиака в жидкости по сравнению с его количеством в газовой фазе, что выражается величиной

$$\lambda = n(NH_{3(g)}) / n(NH_{3(ж)}) \ll 1, \quad (4.1)$$

где n – число молей.

Исходя из предполагаемых значений коэффициента разделения и уравнения материального баланса, можно оценить соотношение количеств NH_3 в фазах гетерогенной системы, при котором вышеуказанное условие окажется справедливым. Подробно материальный баланс по целевому изотопу для системы газ – жидкость, находящейся в состоянии изотопного равновесия, и соответствующее значение соотношения λ рассмотрены в работе [126, с. - 130], откуда уравнение, связывающее коэффициент разделения, концентрации и целевого изотопа (исходную x_0 и после уравнивания x_∞), а также соотношение λ , имеет вид

$$(\alpha - 1) \cdot x_\infty^2 - x_\infty \cdot [\alpha + \lambda + (\alpha - 1) \cdot (1 + \lambda) \cdot x_0] + x_0 \cdot (1 + \lambda) \cdot \alpha = 0. \quad (4.2)$$

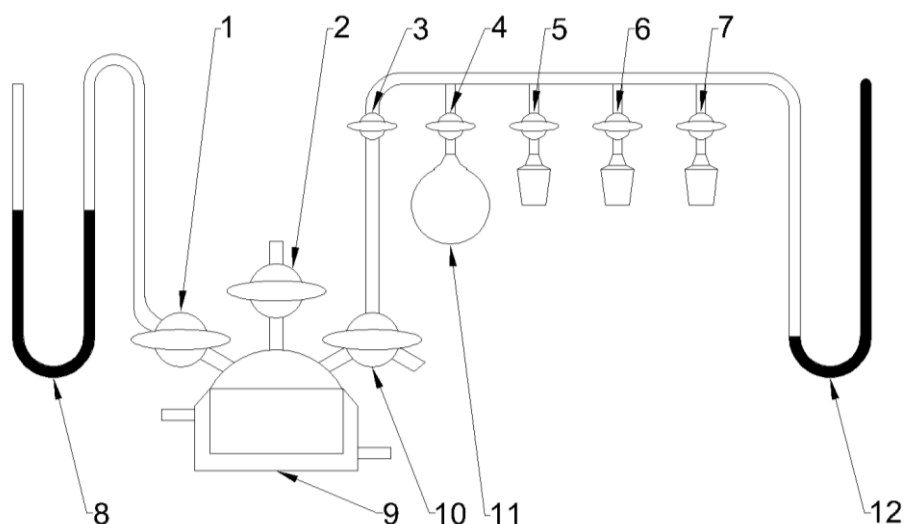
Оценочные расчеты, выполненные по уравнению (4.2), при $\alpha = 1,01$ и значении $x_0 = 0,366$ % ат., показывают, что для надежного измерения концентрации ^{15}N значение λ не должно превышать 0,01. При этом объем жидкой фазы $V_{жидк}$ при заданном объеме ячейки $V_{яч}$ может быть найден по уравнению [126, с. 130]

$$V_{жидк} = \frac{V_{яч}}{1 + \frac{\lambda \cdot R \cdot T \cdot C}{P}}, \quad (4.3)$$

где C – ранее полученное значение концентрации NH_3 в жидкой фазе (глава 2).

Для определения α создана экспериментальная установка, изготовленная из стекла марки PYREX, схема которой показана на рисунке 4.1.

Основной элемент установки - термостатируемая равновесная ячейка 9, снабженная магнитной мешалкой (термостат и магнитная мешалка на рисунке 4.1 не показаны). При этом размеры ячейки заданы, исходя из требуемого соотношения аммиака в жидкой и газовой фазах λ , что является необходимым условием надежного определения



коэффициента разделения методом однократного уравнивания.

Рисунок 4.1. Схема установки для определения коэффициента разделения изотопов азота методом однократного уравнивания в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$: 1-7 - кран; 8 - дифференциальный манометр; 9 - термостатируемая равновесная ячейка; 10 - трехходовой кран; 11 - емкость с исходным аммиаком

(газовый баллон или стеклянный шар); 12 – вакуумметр.

Ячейка соединена с дифференциальным манометром 8 для контроля давления и с системой отбора проб газообразного NH_3 на изотопный анализ через краны 10, 3, 5 - 7.

Первоначальное заполнение ячейки пентанолом-1 производится через кран 2, после чего при включенной магнитной мешалке производится ее вакуумирование и дегазация комплексообразователя при заданном значении температуры термостатирования (вакуумный насос и термостат на рисунке 4.1 не показаны).

По окончании дегазации комплексообразователя в ячейку производится напуск аммиака из баллона или шара 11 для образования комплексного соединения NH_3 с пентанолом-1. Подача газа осуществляется до прекращения уменьшения давления в равновесной ячейке, после чего система уравнивается в течение (1 – 3) ч и производится отбор газа на изотопный анализ.

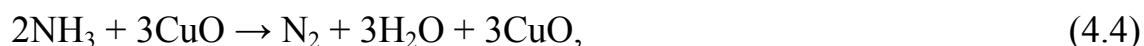
4.1.2 Особенности изотопного анализа азота

Для получения надежных результатов изотопного состава азота следует учитывать ряд факторов. Прежде всего, для целей изотопного анализа газообразный аммиак необходимо перевести в молекулярный азот N_2 [130] из-за наложения на аналитические сигналы, соответствующие ионам $^{14}\text{NH}_3^+$, $^{15}\text{NH}_3^+$, сигналов посторонних ионов, таких, например, как OH^+ , H_2O^+ , присутствие которых может быть обусловлено разными причинами, в том

числе фоновым содержанием паров воды, а также ионов CO^+ , C_2H_4^+ и др. [131, с. 134].

В связи с этим изотопный анализ молекулярного азота ведут по интенсивности сигналов ионных токов $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ и $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^+$, соответствующих массовым числам 28, 29 и 30.

Для превращения аммиака в молекулярный азот в работе использован мелкогранулированный оксид меди (чда). Для проведения реакции окисления аммиака



протекающей при температуре $(500 - 550)^\circ\text{C}$, создано достаточно простое устройство, схема которого показана на рисунке 4.2.

Перед проведением реакции ампулу, в которую предварительно помещен оксид меди, вакуумировали до остаточного давления $(1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2})$ мм рт. ст. и прогревали при температуре $\approx (500 - 550)^\circ\text{C}$. Пример кинетики прогрева показан на рисунке 4.3. Общее время окисления аммиака составляло ≈ 1 ч.

При отборе аммиака на изотопный анализ из газовой фазы, находящейся в контакте с органическим веществом (пентанол-1), NH_3 будет содержать пары пентанола-1. Расчет давления паров $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ при температуре $t = 20^\circ\text{C}$ по уравнению

$$\lg P = A - (B/T) - C \lg T, \quad (4.5)$$

где $A = 46,4925$; $B = 4580$; $C = 12,42$ [121],

приводит к значению $P = 1,67$ мм рт. ст., что может сказаться на результатах

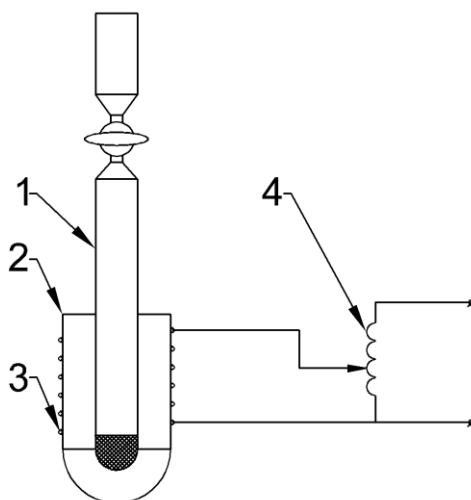


Рисунок 4.2. Схема установки для перевода аммиака в молекулярный азот: 1 – ампула с оксидом меди (II); 2 – нагревательная ячейка; 3 – электрическая спираль; 4 – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР).

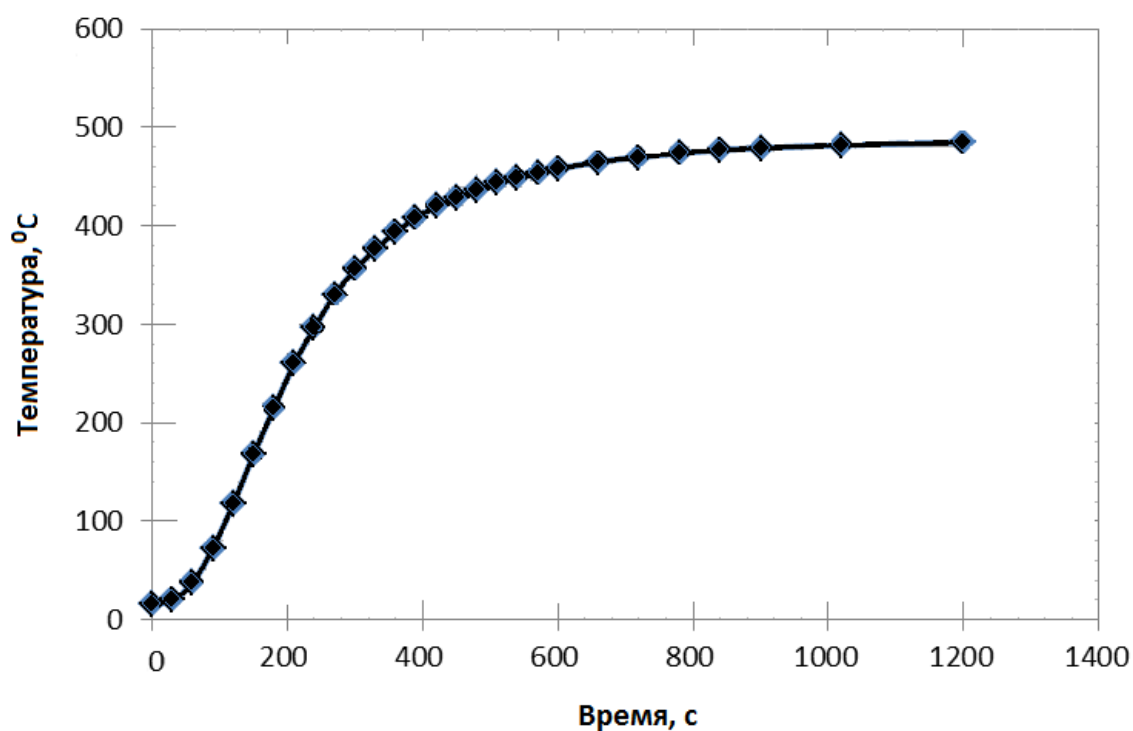


Рисунок 4.3. Пример кинетики прогрева ампулы с CuO на установке перевода NH_3 в N_2 (рисунок 4.2).

изотопного анализа азота, в особенности, при определении довольно тонких изотопных эффектов (рисунок 4.4).

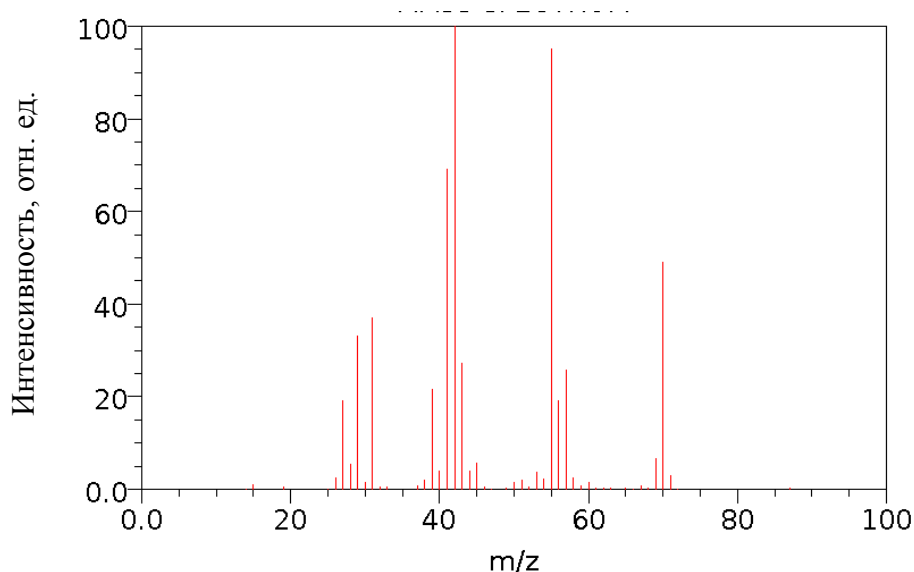


Рисунок 4.4. Масс-спектр пентанола-1 при атомизации электронным ударом по данным [132].

Исходя из представленного масс-спектра (рисунок 4.4), можно утверждать, что изотопный анализ азота, содержащего пары указанного спирта, приведет к искажению результатов анализа из-за наложения сигнала, например, этильной группы $C_2H_5^+$ с отношением $m/z = 29$.

Кроме того, в процессе окисления аммиака возможно образование оксида углерода, вызывающего появление дополнительных наложений в масс-спектре N_2 из-за наличия ионов CO^+ с $m/z = 28$ (рисунок 4.5).

Для проверки возможности очистки анализируемого газа от примесных компонентов в ходе окисления аммиака выполнены эксперименты по определению изотопного состава азота в N_2 после восстановления исходного NH_3 (газ из баллона) и аммиака после контакта с

пентанолом-1. В последнем случае была выполнена проверка эффективности процесса очистки N_2 за счет конденсации примесей жидким азотом.

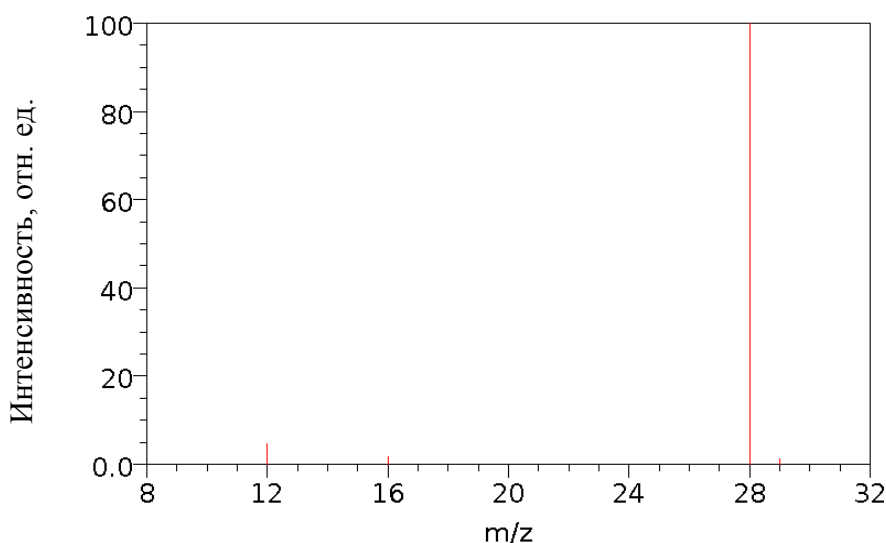


Рисунок 4.5. Масс-спектр оксида углерода (II) при атомизации электронным ударом по данным [132].

Для этого после окисления NH_3 ампулу с N_2 охлаждали до комнатной температуры и после подсоединения к масс-спектрометру частично погружали в жидкий азот для конденсации примесных компонентов.

Изотопный состав азота определяли на масс-спектрометре МИ-1309 по соотношению интенсивностей пиков 28 и 29 с расчетом согласно формуле (4.6), справедливой для области малых концентраций ^{15}N :

$$[^{15}N] = \frac{I_{29}}{I_{29} + 2I_{28}} \cdot 100\% \quad (0.6)$$

где $[^{15}N]$ – атомная доля ^{15}N ; I_{29} – интенсивность пика 29; I_{28} – интенсивность пика 28.

Полученный масс-спектр N_2 после окисления исходного NH_3 приведен в таблице 4.1.

Масс-спектр молекулярного азота, полученного окислением исходного аммиака (из баллона)

Массовое число М	Предполагаемые ионы	Высота пика, мм	Шкала	Интенсивность пика I, мм
14	$^{14}\text{N}^+$	91	0,3	27,3
15	$^{14}\text{NH}^+; ^{15}\text{N}^+$	6	0,3	1,8
16	$^{14}\text{NH}_2^+;$	124	0,3	37,2
17	$^{14}\text{NH}_3^+; \text{OH}^+$	3	0,3	0,9
18	$\text{OD}^+; \text{H}_2\text{O}^+; ^{14}\text{NH}_2\text{D}^+$	33	0,3	9,9
28	$^{14}\text{N}_2^+; \text{CO}^+$	229	30	6906
		230	30	
		232	30	
		232	30	
		228	30	
29	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$	170	0,3	51,3
		169	0,3	
		172	0,3	
		172	0,3	
		172	0,3	
30	$^{15}\text{N}_2^+$	16	0,3	4,8
31	$^{15}\text{NO}^+$	1	0,3	0,3
32	O_2^+	125	1	125
44	CO_2^+	114	10	1140

Изотопный состав азота, вычисленный по данным таблицы 4.1 в соответствии с уравнением (4.6) составил $[^{15}\text{N}] = (0,369 \pm 0,004) \% \text{ ат.}$

Изотопный анализ азота в пробе воздуха, выполненный в

сопоставимых условиях (масс-спектр дан в таблице 4.2), привел (в пределах погрешности измерения) к тому же результату: $[^{15}\text{N}] = (0,364 \pm 0,004) \% \text{ ат.}$

Таблица 4.2

Масс-спектр пробы азота воздуха

Массовое число М	Предполагаемые ионы	Высота пика, мм	Шкала	Интенсивность пика I , мм
28	$^{14}\text{N}_2^+$	208	30	6390
		212	30	
		215	30	
		217	30	
29	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$	154	0,3	46,875
		156	0,3	
		157	0,3	
		158	0,3	

Необходимо подчеркнуть, что оба значения концентрации ^{15}N практически совпадают с литературными данными [2]:

$$[^{15}\text{N}] = 0,3663 (4) \% \text{ ат. (лучшее измерение);}$$

$$[^{15}\text{N}] = 0,368 (7) \% \text{ ат. (стандарт IAEA).}$$

Результаты изотопного анализа азота в пробах аммиака после его контакта с пентанолом-1 показаны на рисунке 4.6. Как видно из данных рисунка, концентрация ^{15}N в пробе газа без стадии очистки от примесей (среднее значение $[^{15}\text{N}] = (0,411 \pm 0,006) \% \text{ ат.}$) существенно превосходит $[^{15}\text{N}] = (0,365 \pm 0,004) \% \text{ ат.}$, соответствующее пробе аммиака в виде молекулярного азота после конденсации примесей жидким N_2 .

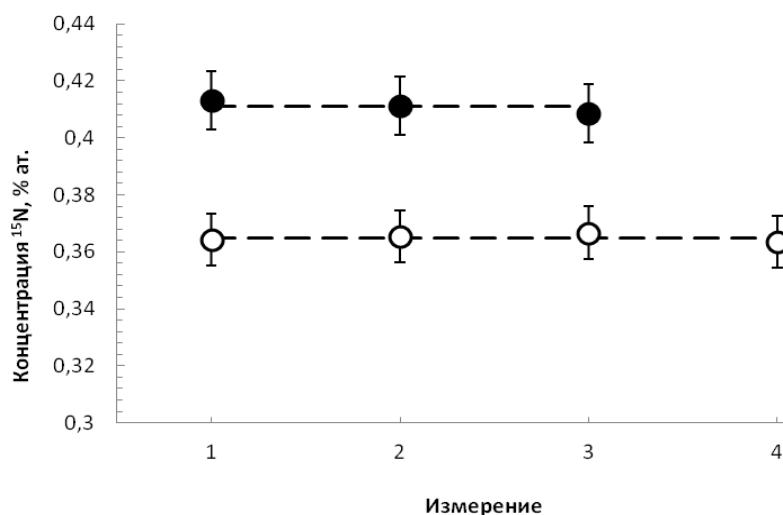


Рисунок 4.6. Результаты изотопного анализа исходного аммиака природного изотопного состава в виде молекулярного азота (ошибка в определении концентрации выражена доверительным интервалом): ○ - N_2 после конденсации примесей; ● - N_2 без конденсации примесей.

Следует отметить, что последнее значение концентрации более тяжелого изотопа азота практически равно ранее измеренному значению в исходном аммиаке (0,369 % ат.), что подтверждает правильность используемых методических приемов и обеспечивает надежность определения концентрации ^{15}N . Кроме того, можно указать, что достигаемая точность определения концентрации (0,004 – 0,006) % ат. превосходит рекомендуемые значения (0,01 - 0,05) % для природного уровня концентрации ^{15}N [131, с.135].

4.1.3 Результаты измерения коэффициента разделения изотопов азота

4.1.3.1 Изотопный анализ на масс-спектрометре МИ 1309

Определение однократного коэффициента разделения изотопов азота в системе NH_3 – комплексное соединение NH_3 с пентанолом-1 выполнено

методом однократного уравнивания на установке и по методике, которые описаны в разделе 4.1.1. Эксперименты проведены при температуре $T = (293 \pm 1)$ К. Время уравнивания системы $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ составило 2 ч.

Результаты изотопного анализа равновесной газовой фазы (использованы методические приемы, изложенные в разделе 4.1.2) представлены на рисунке 4.7. Соответствующие значения однократного коэффициента разделения α сведены в таблицу 4.3.

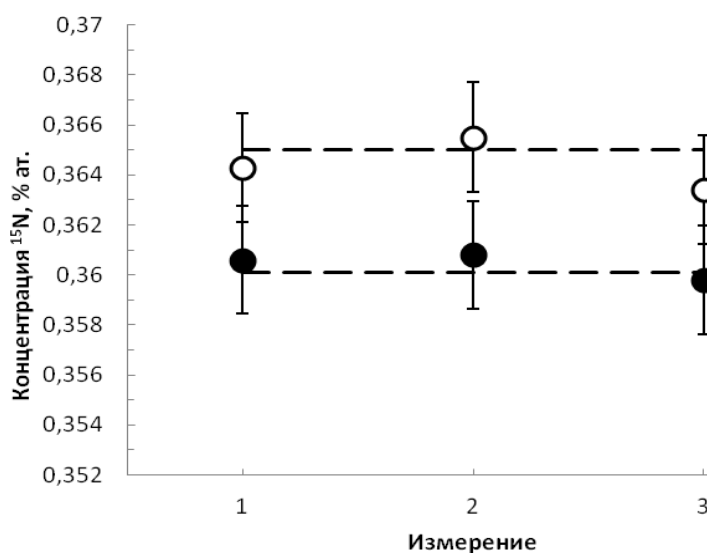


Рисунок 4.7. Результаты изотопного анализа газовой фазы в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ при $T = 293$ К: ○ - исходный NH_3 ; ● - NH_3 после уравнивания.

Из таблицы 4.3 следует, что все полученные значения коэффициента разделения несколько больше 1,01. Однако при этом разброс значений α довольно широк, что, скорее всего, обусловлено недостаточно высокой точностью изотопного анализа (рисунок 4.7) на масс-спектрометре МИ-1309.

Значения однократного коэффициента разделения изотопов азота
в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ при температуре $(293 \pm 1) \text{ K}$

Номер измерения	1	2	3
α	1,0126	1,0130	1,0183
$\bar{\alpha} \pm \Delta\bar{\alpha}$	$1,014 \pm 0,004$		

В связи с этим для более надежного определения коэффициента разделения изотопов азота выполнены дополнительные эксперименты с анализом равновесной газовой фазы на масс-спектрометре Delta^{plus}, предназначенном для измерения изотопных отношений стабильных изотопов ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, и D/H) в газообразных химических соединениях ([126, с. 135], например).

4.1.3.2 Определение коэффициента разделения с использованием масс-спектрометра Delta^{plus}

В этом случае для отбора проб газовой фазы на изотопный анализ использованы ампулы иного вида, изготовленные ранее для отбора проб газообразного CO_2 при определении коэффициента разделения изотопов углерода в карбаматных химообменных системах (рисунок 4.8).

После напуска в ампулы аммиака (давление ≈ 30 мм рт. ст.) производился дополнительный напуск гелия до давления примерно (760 – 780) мм рт. ст.

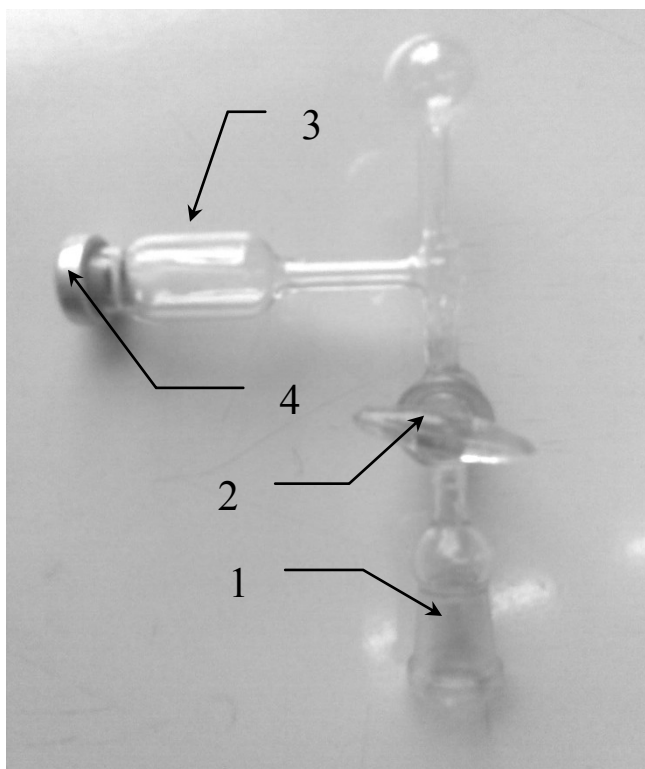


Рисунок 4.8. Пробоотборник для отбора и транспортировки проб NH_3 [126, с. 136]: 1 – шлиф для присоединения к системе отбора проб установки (рисунок 4.1); 2 – запорный кран; 3 – емкость из стандартного флакона; 4 – завальцованная пробка из эластичной резины для забора проб газа микрошприцем.

Конструкция ампул обеспечивала транспортировку проб к месту анализа и забор пробы в микрошприц для ввода в масс-спектрометр в количестве 100 мкл. Следует указать, что одной из особенностей Delta^{plus} является газо-хроматографическое разделение соединений анализируемой газовой смеси с последующей количественной и свободной от изотопного фракционирования конверсией аммиака в молекулярный азот при прохождении газа через нагреваемый реактор. Индивидуальные пики N_2 в He последовательно осушаются в модуле осушки (NafionTM) и поступают в масс-

спектрометр через интерфейс с открытым сбросом. Измерения изотопного состава выполняются относительно стандартного образца, а вся система автоматизирована и контролируется программным обеспечением ISODAT 2.0.

С использованием описанного масс-спектрометра и пробоотборника (рисунок 4.8) выполнено две серии измерений изотопного состава азота аммиака из газовой фазы системы $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$. Пример записи результатов анализа приведен на рисунке 4.9. При этом в качестве стандарта изотопного состава азота использован молекулярный азот с концентрацией 0,366016 % ат. ($\pm 4 \cdot 10^{-5}$ % ат.).

Полученные значения вариации изотопного состава азота δ_{14-15} сведены в таблицу 4.4. Вариация изотопного состава δ , ‰, определяется выражением

$$\delta = [(R_{\text{пр}}/R_{\text{ст}}) - 1] \cdot 1000, \quad (4.7)$$

где $R_{\text{пр}}$, $R_{\text{ст}}$ - отношение концентраций тяжелого изотопа к легкому (в данном случае $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) в анализируемой пробе и стандарте соответственно.

Обработка полученных значений вариации изотопного состава азота в пробах газообразного NH_3 выполнена с использованием следующих уравнений [134]

$$R_{\text{пр}} = R_{\text{ст}} [1 + (\delta/1000)], \quad (4.8)$$

$$[^{15}\text{N}], \% \text{ ат.} = [R_{\text{пр}}/(R_{\text{пр}} + 1)] \cdot 100. \quad (4.9)$$

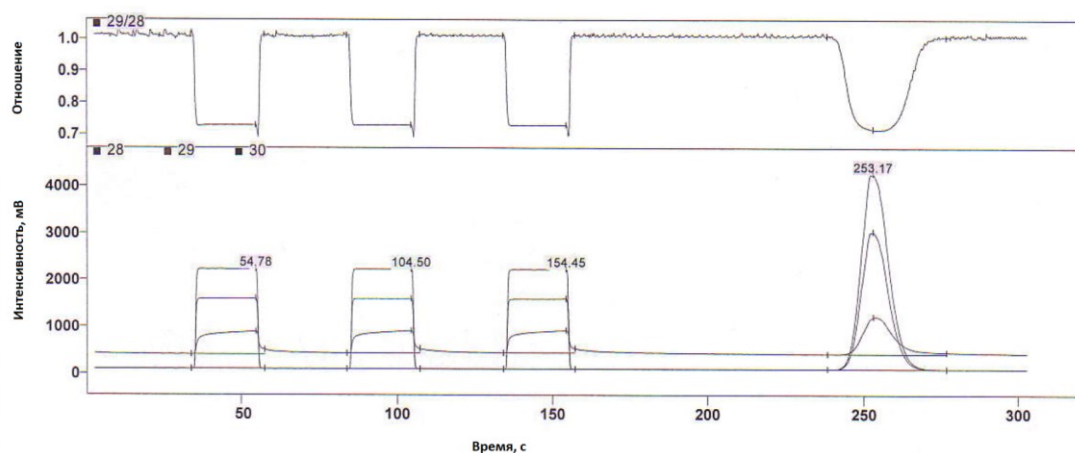


Рисунок 4.9. Результаты измерения вариации изотопного состава ^{15}N на масс-спектрометре Delta^{plus} в виде N_2 (газ-носитель He): изменение изотопного отношения R_N (верхняя диаграмма) и интенсивность сигнала (нижняя диаграмма) в зависимости от времени.

Результаты анализа сведены в таблицы 4.4, 4.5. К сожалению, как видно из сопоставления данных таблиц, результаты первой серии измерений (таблица 4.4) оказались неудачными, что, по всей видимости, обусловлено натеканием атмосферного воздуха в пробоотборник – полученные в этом случае значения δ и $[^{15}\text{N}]$ сильно завышены и приводят практически к отсутствию изотопного эффекта. Поэтому, для расчета коэффициента разделения изотопов азота использованы данные второй серии измерений (таблица 4.5). Полученные при этом значения α представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.4

Результаты измерений вариации изотопного состава азота и концентрации ^{15}N в пробах NH_3 (первая серия) на масс-спектрометре Delta^{plus}

№	1	2	3	4
<i>I</i>	2	3	4	5

продолжение таблицы 4.4				
1	2	3	4	5
$\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}^1$ vs. air- N_2^2 , ‰	-2,595	-2,234	-1,788	-2,876
$[\text{N}^{15}]$, % ат.	0,365153	0,365285	0,365448	0,365051
$\overline{[\text{N}^{15}]}$, % ат.	$0,3652_3 \pm 0,0001_7$			

Примечание к таблице: ¹ - погрешность определения вариации изотопного состава азота соответствует уровню сотых долей ‰; ² - стандарт – азот воздуха.

Таблица 4.5

Результаты измерений¹ вариации изотопного состава азота и концентрации ^{15}N (вторая серия) в пробах NH_3 на масс-спектрометре Delta^{plus}

№	1	2	3	4
$\delta^*^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ vs. air- N_2^{**} , ‰	-9,44	-10,72	-10,46	-8,13
$[\text{N}^{15}]$, % ат.	0,362656	0,362190	0,362284	0,368908
$\overline{[\text{N}^{15}]}$, % ат.	$0,3625_7 \pm 0,0004_3$			

Примечание к таблице: ¹ - см. примечание к табл.4.4.

Таблица 4.6

Значения однократного коэффициента разделения изотопов азота
в системе NH_3 - $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ при температуре 293 К

№	1	2	3	4
α_i	$1,0093 \pm 0,0005$	$1,0106 \pm 0,0005$	$1,0103 \pm 0,0005$	$1,0079 \pm 0,0005$
$(\bar{\alpha}_i \pm \Delta\bar{\alpha}_i)^1$	$1,009_5 \pm 0,001$			
$(\bar{\alpha} \pm \Delta\bar{\alpha})^2$	$1,009_5 \pm 0,0002$			

Примечание к таблице: ¹ - для значений α_i ; ² - по значению $\overline{[\text{N}^{15}]}$ в табл. 4.5.

Как видно из данных табл. 4.6, найденные значения однократного коэффициента разделения изотопов азота в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ (где $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ – пентанол-1) при температуре (293 ± 1) К определены с достаточно высокой точностью и лежат в интервале $\approx 1,008 - 1,011$. При этом среднее значение $\alpha = 1,009_5 \pm 0,001$, что практически соответствует $\alpha = 1,01$.

4.1.4 Сравнение измеренных значений коэффициента разделения

Сопоставление значений α , представленных в таблице 4.6, с ранее измеренными значениями коэффициента разделения при использовании для изотопного анализа масс-спектрометра МИ 1309 (таблица 4.3) показывает, что независимые определения α приводят к сопоставимым результатам – рисунок 4.10.

Однако, несмотря на то, что значения коэффициентов разделения изотопов азота для двух серий измерений находятся практически в едином коридоре ошибок, вероятно, более надежными следует считать значения α , полученные с использованием более точного масс-спектрометра ($\text{Delta}^{\text{plus}}$). Кроме того, так как в этом случае значения α минимальны, их использование для практических вычислений будет более оправдано и, скорее всего, либо позволит избежать ошибок в определении потоков и числа теоретических ступеней разделения (числа единиц переноса) при расчетах разделительной аппаратуры, либо приведет к увеличению производительности и (или)

концентрации целевого изотопа – ^{15}N , то есть будет направлено в положительную сторону.

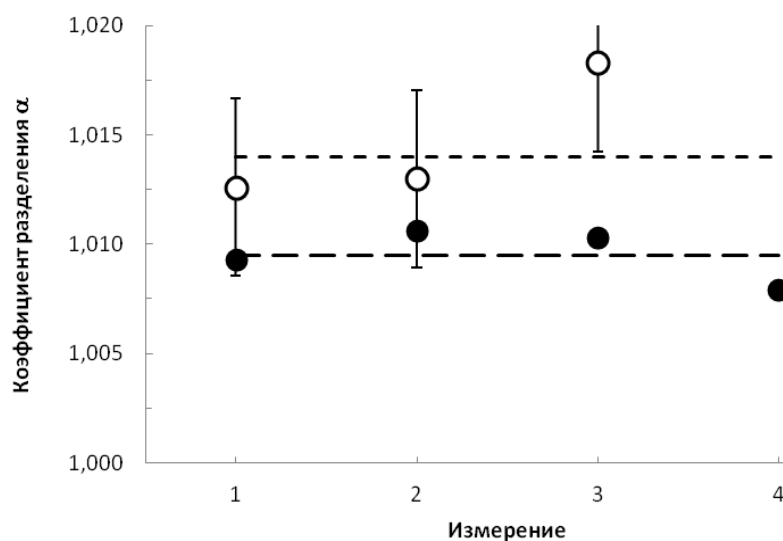


Рисунок 4.10. Сравнение значений однократного коэффициента разделения изотопов азота в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ (где $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ – пентанол-1) при $T = (293 \pm 1) \text{ K}$, полученных в разных сериях опытов: ○ - при изотопном анализе на МИ 1309 с предварительной конденсацией примесей жидким N_2 ; ● - при изотопном анализе на Delta^{plus}; --- и — — — средние значения α соответствующих серий.

На основании выполненного анализа в дальнейших расчетах использовано значение коэффициента разделения изотопов азота, равное $1,009_5 \pm 0,0002$.

Дополнительно следует отметить, что сравнение полученного значения коэффициента обогащения ε с аналогичными литературными данными [37] (рисунок 4.11) подтверждает эффект уменьшения ε (и α) при переходе от

спиртов нормального строения к их изомерам. При этом, как следует из рисунка 4.11, указанное различие возрастает с увеличением число атомов углерода в молекуле ROH. Так, в случае использования бутанола как комплексообразователя это различие составляет $\approx 28\%$, а при переходе к пентанолу возрастает до $\approx 67\%$, то есть, более чем в 1,5 раза.

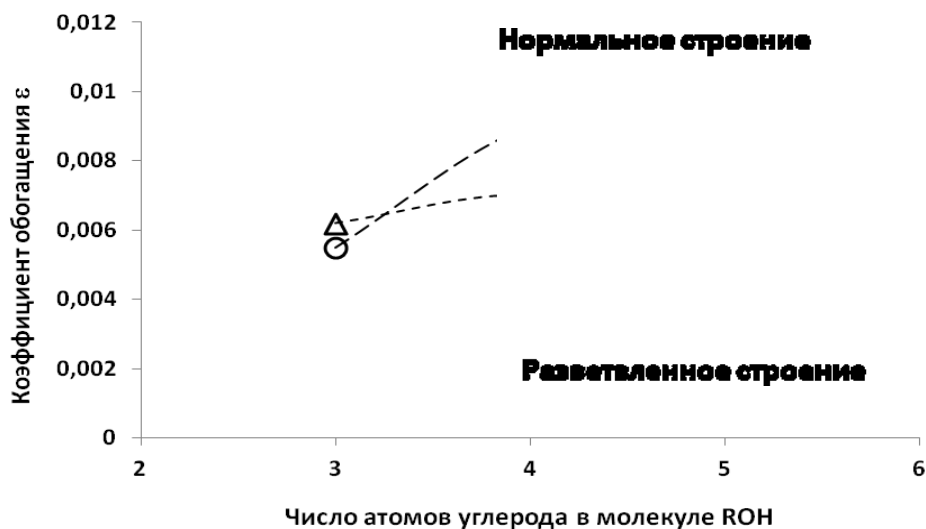


Рисунок 4.11. Сравнение коэффициента обогащения в системах $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$ для ROH нормального (○) и изомерного (Δ) строения (● - измеренное в работе значение в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$).

4.2 Исследование эффективности термической диссоциации комплексного соединения аммиака

4.2.1 Требования к полноте обращения потоков – удельный допустимый отбор

При организации процесса разделения изотопов азота с использованием комплексных соединений аммиака важно определить роль и место такого процесса с точки зрения достигаемой концентрации ^{15}N

(начальное, конечное концентрирование).

Как отмечено в литературном обзоре (глава 1), конечная концентрация ^{15}N в аммиачном способе разделения изотопов азота не превышает (50 – 70) % ат., что обусловлено неполнотой выделения аммиака в системе нижнего обращения потоков. Здесь необходимо отметить, что аммиачный способ разделения изотопов азота характеризуется достаточно высоким значением коэффициента разделения - $\alpha_{\text{эф}} = 1,02 - 1,026$ (в зависимости от условий проведения процесса). В случае химообменных систем с меньшим значением α (ε) требования к полноте обращения потоков будут еще более жесткими и определение уровня остаточной концентрации приобретает определяющее значение для выявления роли разрабатываемого процесса разделения изотопов.

Для расчета остаточной концентрации аммиака в комплексообразователе, покидающем систему нижнего обращения потоков, следует задаться величиной допустимого отбора $B_{\text{доп}}$, определяемого в виде доли от значения $B_{\text{м}}$.

При уровне потерь m % от $B_{\text{м}}$ неполнота обращения потоков в соответствии с уравнением для расчета потока максимального отбора составит

$$B_{\text{доп}} = m B_{\text{м}} / 100 = m L \varepsilon x_{\text{F}} (1 - x_{\text{F}}) / [(x_{\text{В}} - x_{\text{F}}) \cdot 100] \quad (4.10)$$

или в расчете на единицу потока аммиака ($L = 1$ г-ат/ед. времени)

$$B_{\text{доп}} = m B_{\text{м}} / 100 = m \varepsilon x_{\text{F}} (1 - x_{\text{F}}) / [(x_{\text{В}} - x_{\text{F}}) \cdot 100]. \quad (4.11)$$

Задаваясь значением конечной концентрации x_B и долей потерь m , по уравнению (4.11) можно найти искомое значение $B_{\text{доп}}$. Результаты такого расчета сведены в таблицу 4.7. Как видно из данных таблицы, численное значение удельного допустимого отбора весьма мало: для достижения концентрации ^{15}N равной 99 % ат. $B_{\text{доп}} = (3,5 \cdot 10^{-7} - 3,5 \cdot 10^{-6})$ г-ат N/моль NH_3 при доле потерь $m = (1 - 10)$ % соответственно. Уменьшение конечной концентрации тяжелого изотопа азота, например, до $x_B = 10$ % ат. позволяет на порядок увеличить допустимые потери продукта.

4.2.2 Допустимая остаточная концентрация азота в комплексообразователе

Найденные в разделе 4.2.1 значения удельного допустимого отбора ($B_{\text{доп}}$, г-ат N/моль NH_3) – необходимые, но еще не достаточные данные для практического контроля полноты обращения потоков. Измеряемым параметром такого контроля является остаточная концентрация азота в комплексообразователе, выходящем из системы нижнего обращения потоков - $C_{\text{ост}}$.

Расчет значений остаточной концентрации, соответствующих $B_{\text{доп}}$, требует учета свойств, как комплексного соединения, так и исходного комплексообразователя:

$$C_{\text{ост}} = B_{\text{доп}} r \rho_{\text{ж, D}} / M_D, \quad (4.12)$$

где $\rho_{\text{ж, D}}$ и M_D – плотность и молярная масса комплексообразователя.

Таблица 4.7

Значения допустимого отбора $B_{\text{доп}}$ в зависимости от уровня потерь m и конечной концентрации ^{15}N $x_{\text{В}}$

m	$x_{\text{В}}, \% \text{ ат.}$	$B_{\text{доп}}, \text{ г-ат N/моль NH}_3$	m	$x_{\text{В}}, \% \text{ ат.}$	$B_{\text{доп}}, \text{ г-ат N/моль NH}_3$	m	$x_{\text{В}}, \% \text{ ат.}$	$B_{\text{доп}}, \text{ г-ат N/моль NH}_3$
1	99	$3,5 \cdot 10^{-7}$	5	99	$1,75 \cdot 10^{-6}$	10	99	$3,5 \cdot 10^{-6}$
1	95	$3,66 \cdot 10^{-7}$	5	95	$1,83 \cdot 10^{-6}$	10	95	$3,66 \cdot 10^{-6}$
1	90	$3,86 \cdot 10^{-7}$	5	90	$1,93 \cdot 10^{-6}$	10	90	$3,86 \cdot 10^{-6}$
1	80	$4,35 \cdot 10^{-7}$	5	80	$2,18 \cdot 10^{-6}$	10	80	$4,35 \cdot 10^{-6}$
1	70	$4,97 \cdot 10^{-7}$	5	70	$2,49 \cdot 10^{-6}$	10	70	$4,97 \cdot 10^{-6}$
1	60	$5,81 \cdot 10^{-7}$	5	60	$2,91 \cdot 10^{-6}$	10	60	$5,81 \cdot 10^{-6}$
1	50	$6,98 \cdot 10^{-7}$	5	50	$3,5 \cdot 10^{-6}$	10	50	$6,98 \cdot 10^{-6}$
1	40	$8,74 \cdot 10^{-7}$	5	40	$4,37 \cdot 10^{-6}$	10	40	$8,74 \cdot 10^{-6}$
1	30	$1,17 \cdot 10^{-6}$	5	30	$5,85 \cdot 10^{-6}$	10	30	$1,17 \cdot 10^{-5}$
1	20	$1,76 \cdot 10^{-6}$	5	20	$8,8 \cdot 10^{-6}$	10	20	$1,76 \cdot 10^{-5}$
1	10	$3,6 \cdot 10^{-6}$	5	10	$1,8 \cdot 10^{-5}$	10	10	$3,6 \cdot 10^{-5}$

С учетом ранее полученных данных по фазовому равновесию в системе $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$, где ROH – пентанол-1 (раздел 2.3.2), и $B_{\text{доп}}$ (раздел 4.2.1) определение остаточной концентрации аммиака в пентаноле-1 приводит к результатам (рисунок 4.11), показывающим, что в процессе разделения изотопов азота с использованием системы $\text{NH}_{3(\text{г})}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}_{(\text{ж})}$ для получения высококонцентрированного продукта с $x_{\text{в}} = (90 - 99) \% \text{ ат.}$ уровень остаточной концентрации азота в пентаноле-1 не должен превышать (в рамках заданных потерь до 10 %) значения $C_{\text{ост}} \approx (0,17 - 0,18) \text{ мкг N/см}^3$.

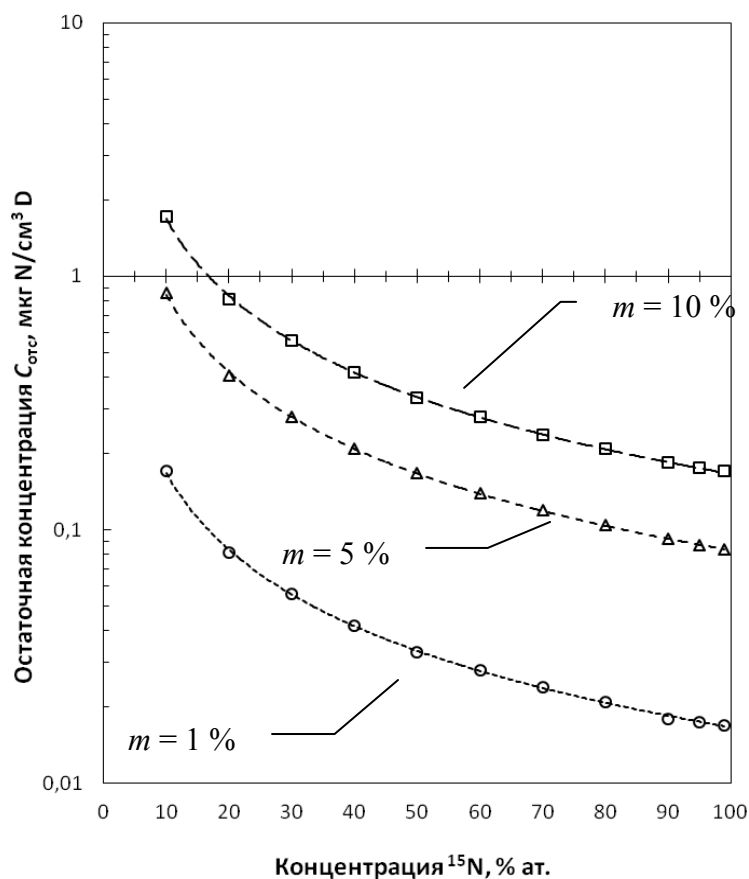


Рисунок 4.11. Уровень остаточной концентрации азота в комплексообразователе (пентаноле-1) в зависимости от конечной концентрации ^{15}N в потоке отбора при разном значении m .

В целом (на основании принятых условий) остаточная концентрация азота в пентаноле-1, покидающем систему нижнего обращения потоков, должна находиться в интервале значений от $\approx 0,15 \text{ мкг/см}^3 \text{ РОН}$ до $\approx 2 \text{ мкг/см}^3 \text{ РОН}$.

Практический контроль указанных выше значений концентрации должен предусматривать наличие соответствующей аналитической методики.

4.2.3 Методика определения микроконцентрации аммиака в пентаноле

4.2.3.1 Основы методики и приготовление растворов

Как показал обзор литературных данных (глава 1), сведения по остаточной концентрации аммиака в комплексообразователях, подобных пентанолу, после проведения процесса термической диссоциации комплексных соединений отсутствуют. Это означает, что определения $C_{\text{ост}}$ необходима методика анализа малых количеств аммиака в алифатических спиртах и, в частности, в пентаноле-1.

Наиболее распространенным методом измерения микроконцентрации аммиака является методика, основанная на использовании реактива Несслера с нижним пределом обнаружения $0,05 \text{ мг NH}_4^+$ в $1 \text{ л H}_2\text{O}$ [131, с. 217], применяемая для определения микроколичеств аммиака и катиона аммония в воде (реактив Несслера - щелочной водный раствор дигидрата тетраиодомеркурата(II) калия $\text{K}_2[\text{HgI}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$). При взаимодействии с аммиаком и солями аммония образует красно-коричневый осадок



К сожалению, взаимодействие реактива Несслера с алифатическими спиртами, приводящее к образованию металлической ртути [131, с. 226] делает упомянутый метод непригодным для достижения поставленной цели даже в случае присутствия в воде относительно малых количеств RON (бутанола-1 или пентанола-1). Так, попытка построить градуировочную зависимость для водных экстрактов NH_3 из растворов аммиака в бутаноле-1 с использованием фотоколориметра КФК-2МП привела к большому разбросу значений оптической плотности – рисунок 4.12.

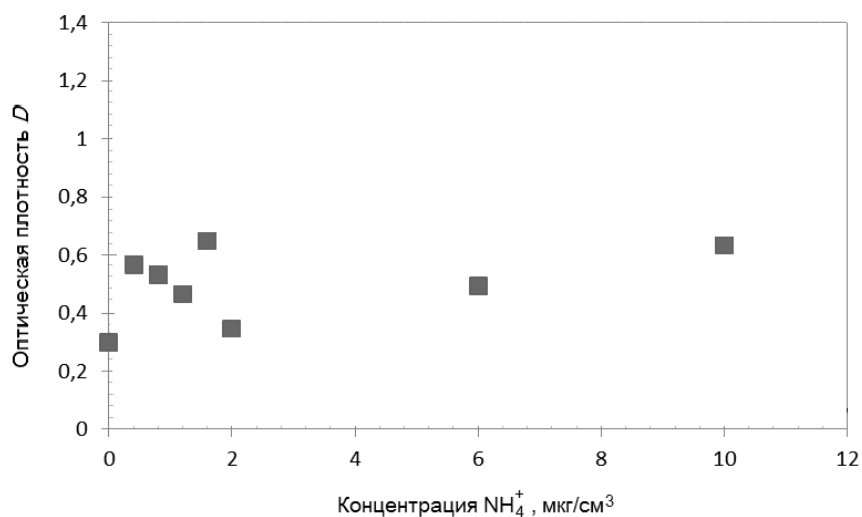


Рисунок 4.12. Определение оптической плотности водных растворов аммиака с реактивом Несслера после экстракции NH_3 из бутанола-1 (соотношение вода – бутанол-1 3:1; исходные растворы NH_3 приготовлены разбавлением комплексного соединения NH_3 ·бутанол-1 известного состава).

Поэтому для определения микроконцентрации аммиака в пентаноле-1 была разработана иная фотометрическая методика, основанная на получении окрашенных растворов NH_4^+ с помощью патентованного набора реактивов

«JBL TESTSET NH_4^+ » - рисунок 4.13 (далее – тест-реактивы). Использование последних предусматривает последовательное добавление трех реактивов в исследуемую воду, после чего окраску раствора сверяют с цветовой шкалой и по соответствию цвета полученного раствора цвету на шкале определяют концентрацию аммиака в растворе. Диапазон концентраций, охваченный цветовой шкалой лежит в пределах от $0,05 \text{ мг NH}_4^+/\text{л}$ до $5 \text{ мг NH}_4^+/\text{л}$.

Необходимая для разработки методики градуировочная зависимость получена приготовлением водных растворов (бидистиллат) NH_4Cl в расширенном диапазоне концентраций - $(0,4 - 10) \text{ мкг NH}_4^+/\text{мл}$.

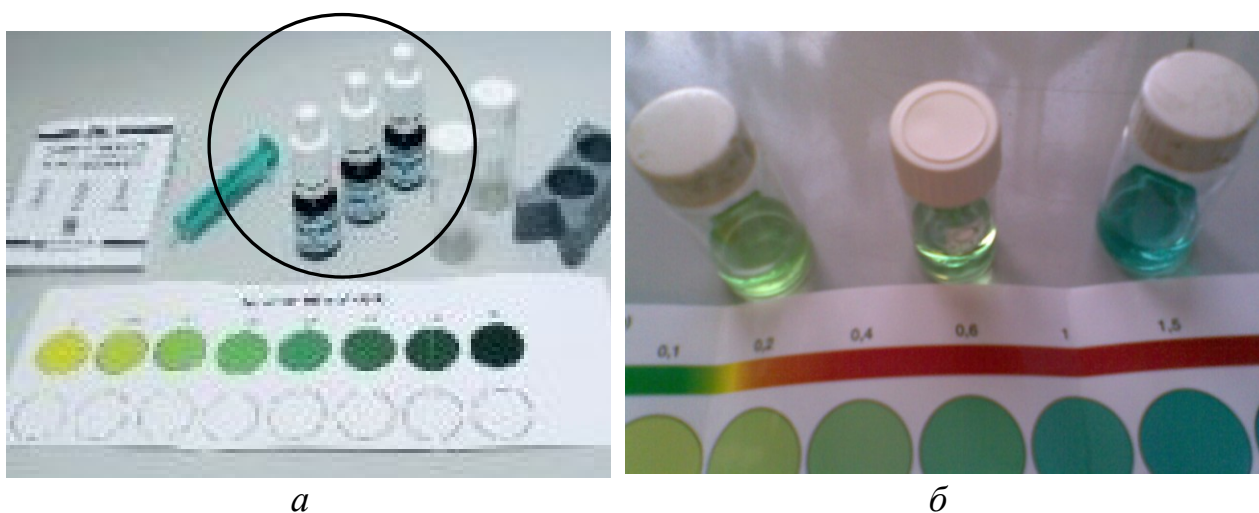


Рисунок 4.13. К методике определения микроконцентрации аммиака: *а* – внешний вид набора «JBL TESTSET NH_4^+ » (реактивы №№ 1 -3 выделены); *б* – изменение окраски водных растворов аммония в зависимости от концентрации NH_4^+ .

При этом в качестве исходных приготовлено три стандартных раствора хлористого аммония: № 1 - $1 \text{ мг NH}_4^+/\text{мл}$ или $1000 \text{ мкг NH}_4^+/\text{мл}$ ($0,7868 \text{ г NH}_4\text{Cl}$ в $250 \text{ мл H}_2\text{O}$); № 2 - $0,1 \text{ мг NH}_4^+/\text{мл}$ или $100 \text{ мкг NH}_4^+/\text{мл}$ (10 мл раствора № 1 разведены до 100 мл); № 3 ($0,01 \text{ мг NH}_4^+/\text{мл}$ или 10 мкг

NH_4^+ /мл (1 мл раствора № 1 разбавлен до 100 мл).

Из растворов № 2 и № 3 приготовлено 6 растворов NH_4Cl с концентрацией NH_4^+ (0,4 – 10) мкг NH_4^+ /мл (таблица 4.8).

Таблица 4.8

Приготовление растворов хлористого аммония в диапазоне концентраций иона аммония (0,4 – 10) мкг NH_4^+ /мл

Реактив или раствор	Номер пробы							
	0	1	2	3	4	5	6	7
Раствор № 3, мл	0,00	0,20	0,40	0,60	0,80	-	-	-
Раствор № 2, мл	0,00	-	-	-	-	0,10	0,30	0,50
Вода дистиллированная, мл	5,00	4,80	4,60	4,40	4,20	4,90	4,70	4,50
Содержание NH_4^+ , мкг	0	2	4	6	8	10	30	50
Концентрация NH_4^+ , мкг/см ³	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2	6	10

Для приготовления растворов, предназначенных для фотометрического определения концентрации NH_4^+ , в исследуемую пробу объемом 5 мл последовательно с интервалом времени 5 мин добавляли по 4 капли тест-реактивов №№ 1-3, после чего спустя 5 мин содержимое пробы переносили в кювету с длиной оптического пути 10 мм, выдерживали её в фотоколориметре ещё 15 мин (при закрытой крышке прибора) и измеряли оптическую плотность раствора, используя кювету сравнения с водой.

4.2.3.2 Выбор длины волны

Для выбора длины волны и наблюдения за изменением интенсивности развития окраски приготовлены растворы с наименьшей ($0,4 \text{ мкг NH}_4^+/\text{мл}$) и наибольшей ($10 \text{ мкг NH}_4^+/\text{мл}$) концентрацией иона аммония.

Спектральные исследования выполнены на сканирующем двухлучевом УФ-ВИД спектрометре JBC Cintra 303 относительно дистиллированной воды в диапазоне длин волн $\lambda = (190 - 900) \text{ нм}$ с шагом $0,43 \text{ нм}$. Информативная часть спектров показана на рисунке 4.14.

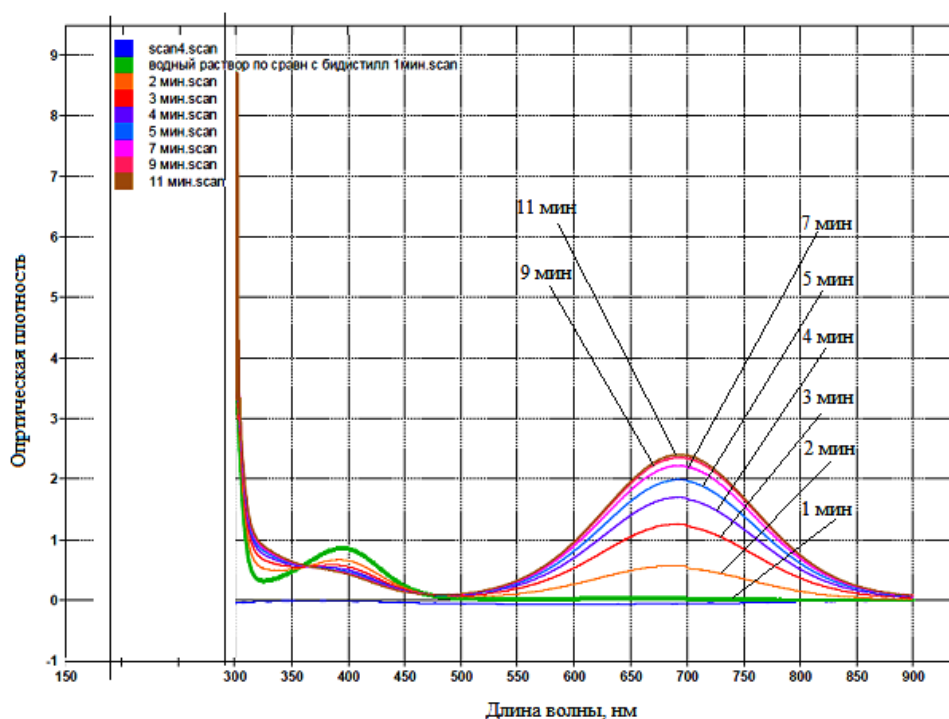


Рисунок 4.14. Спектры раствора NH_4Cl в воде с концентрацией $10 \text{ мкг NH}_4^+/\text{мл}$ в различные моменты времени (спектрометр JBC Cintra 303).

Анализ полученных спектров показывает, что в зависимости от времени (1 – 11) мин область длин волн с максимальной оптической плотностью перемещается от примерно 400 нм к $\lambda \approx (670 - 750) \text{ нм}$, причем для последнего значения длины волны характерно существенное увеличение

оптической плотности с течением времени, а для первого – наоборот. Следует указать, что развитие интенсивности окраски завершается за (10-11) мин. Полученные результаты позволили для упрощения аналитических измерений использовать фотоколориметр КФК-2МП, на котором в диапазоне длины волны (315 – 980) нм получена аналогичная зависимость изменения оптической плотности от λ для двух растворов NH_4^+ - рисунок 4.15.

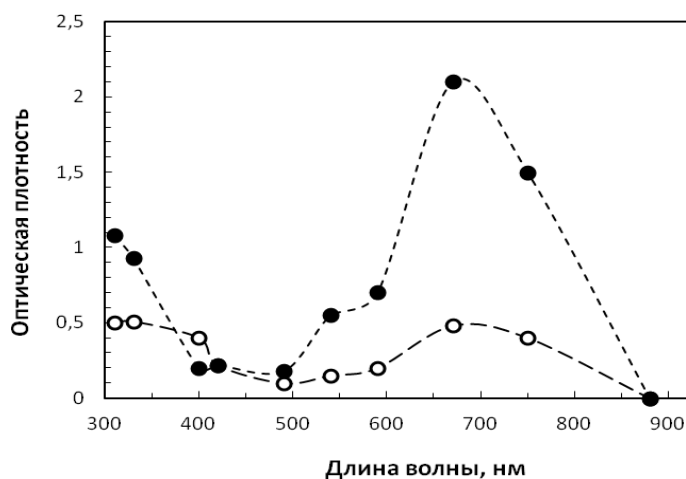


Рисунок 4.15. Изменение оптической плотности растворов NH_4Cl в воде в зависимости от длины волны (фотоколориметр КФК-2МП): $\circ$ - 0,4 мкг NH_4^+ /мл; $\bullet$ - 10 мкг NH_4^+ /мл.

Как следует из рисунка 4.15, наибольшая разность в оптической плотности между растворами с максимальной и минимальной концентрациями наблюдается на длинах волн 670 нм и 750 нм: при $\lambda = 670$ нм эта разность составляет 1,55 единицы оптической плотности; при $\lambda = 750$ нм – 1,15. Указанные значения длины волны использованы для дальнейших измерений.

4.2.3.3 Градуировочная зависимость для водных растворов NH_4^+

Градуировочная зависимость для фотоколориметра КФК-2МП определена на длинах волн 670 нм и 750 нм в интервале изменения концентрации NH_4^+ от 0 мкг/см³ (бидистиллат) до 2 мкг/см³ (таблица 4.8), то есть в ранее найденном наиболее значимом диапазоне остаточной концентрации аммиака (раздел 4.2.2). В указанном диапазоне концентрации зависимость оптической плотности (рисунок 4.16) может быть аппроксимирована прямой линией:

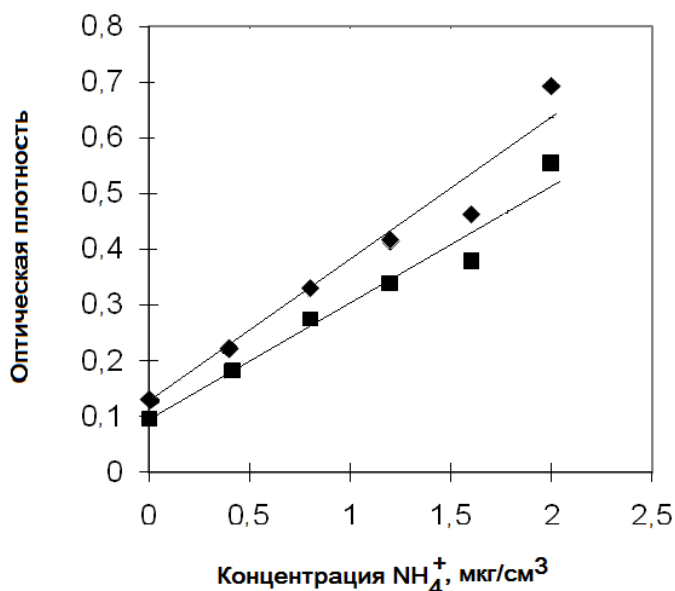


Рисунок 4.16. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации иона аммония (C_N) для длин волн $\lambda = 670$ нм и $\lambda = 750$ нм (фотоколориметр КФК-2МП).

$$D_{670} = 0,2585C_N + 0,1173, \quad (R^2 = 0,957); \quad (4.13)$$

$$D_{750} = 0,2091C_N + 0,0952, \quad (R^2 = 0,965). \quad (4.14)$$

4.2.3.4 Влияние пентанола-1

Для выяснения возможности определения иона аммония с

использованием тест-реактивов в присутствии следов пентанола-1 в воде выполнена серия экспериментов для тех же растворов NH_4^+ (таблица 4.8).

Растворы уравнивали с несодержащим аммиак пентанолом-1 (в объёмном соотношении 1:1), выдерживали полученную двухфазную систему в течение 15 мин, после чего анализировали как водную, так и органическую фазы на фотоколориметре КФК-2МП, используя вышеуказанные реактивы. Примеры полученных зависимостей оптической плотности приведены на рисунках 4.17, 4.18.

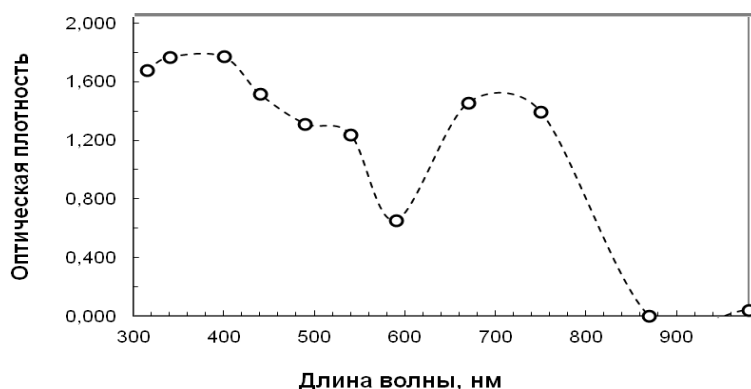


Рисунок 4.17. Оптическая плотность водной фазы после экстракции NH_4^+ (исходная концентрация NH_4^+ в воде 0,4 мкг NH_4^+ /мл) в зависимости от длины волны.

Сопоставление представленных зависимостей оптической плотности от длины волны показывает, что изменение спектра, характерное для ранее исследованных водных растворов иона аммония (рисунки 4.14, 4.15) сохраняется и после экстракции последнего из пентанола-1, причем даже в случае относительно малой концентрации NH_4^+ . Это прямым образом подтверждает возможность инструментального аналитического определения

иона аммония в присутствии ROH (пентанол-1) при использовании тест-реактивов.

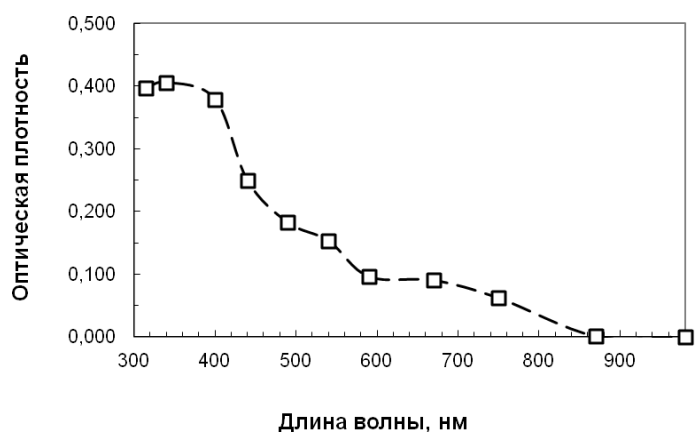


Рисунок 4.18. Оптическая плотность органической фазы после экстракции (исходная концентрация NH_4^+ в воде $0,4 \text{ мкг NH}_4^+/\text{мл}$) в зависимости от длины волны.

Дополнительно было выполнено определение NH_3 прямым методом — с использованием входящей в набор тест-реактивов цветовой шкалы (рисунок 4.13 б). В этом случае растворы пентанола-1 также подвергали экстракции при соотношении 1 часть пентанола-1 на 2 части воды, декантировали водную фазу и добавляли в нее тест-реактивы. После выдержки в течение 15 мин полученную окраску пробы сверяли с цветовой шкалой. Полученная зависимость найденной таким образом концентрации аммиака (иона аммония) $C_{\text{N, изм}}$ от содержания NH_3 в пентаноле-1 $C_{\text{N, ROH}}$, мкг/см^3 (до 30 мкг/см^3), аппроксимируется прямой

$$C_{\text{N, изм}}, \text{мкг/см}^3 = 4,48 \cdot 10^{-2} C_{\text{N, ROH}} + 0,14 \quad (4.15)$$

с достаточно высоким значением коэффициента корреляции ($R^2 = 0,996$).

4.2.3.5 Инструментальная методика определения микросодержания аммиака в пентаноле

Для отработки финальной стадии методики определения микроконцентраций аммиака в пентаноле-1 приготовлен насыщенный при $T = 293$ К комплекс аммиака в пентаноле-1 по ранее описанной методике (раздел 2.3.2) с концентрацией $C_0 = 42880$ мкг $\text{NH}_3/\text{см}^3$.

Из насыщенного раствора за счет его разбавления исходным пентанолом-1 приготовлены растворы с различной концентрацией аммиака:

1 мл насыщенного раствора разбавлен до 10 мл ($C_1 = 4288$ мкг $\text{NH}_3/\text{см}^3$) – раствор № 1; 0,2 мл раствора № 1 разбавлены до 20 мл ($C_2 = 42,9$ мкг $\text{NH}_3/\text{см}^3$) – раствор № 2; 10 мл раствора № 2 разведены до 40 мл ($C_3 = 10$ мкг $\text{NH}_3/\text{см}^3$) – раствор № 3.

Аналогично из раствора № 3 приготовлены растворы с концентрацией аммиака в пентаноле-1, лежащей в диапазоне (0,4– 10) мкг $\text{NH}_3/\text{см}^3$. Из приготовленных растворов аммиак экстрагировали бидистиллатом при объёмном соотношении 1:1, отстаивали систему в течение 15 мин, добавляли тест-реактивы, как это указано в разделе 4.3.2.1, и, далее, водную фазу анализировали на КФК-2МП на длинах волн 670 нм и 750 нм. Полученные результаты сведены в таблицу 4.9, из которой следует, что изменение концентрации аммиака (иона аммония) приводит к увеличению оптической плотности растворов, причем в большинстве случаев относительная ошибка определения оптической плотности $\pm \Delta D$ (доверительный интервал для 95 %-й вероятности) меньше на длине волны $\lambda = 750$ нм. При этом следует

отметить, что изменение оптической плотности в зависимости от концентрации NH_4^+ можно разделить на два концентрационных интервала из-за изменения характера такой зависимости. Поэтому на рисунке 4.19 представлены две градуировочные прямые, полученные на длине волны $\lambda = 750$ нм: первая (рисунок 4.19 а) относится к интервалу концентрации NH_4^+ ($\approx 0,01 - 1$ мкг/см³); вторая (рисунок 4.19 б) – к интервалу ($1 - 2$ мкг/см³).

Аппроксимация градуировочных прямых представлена уравнениями:

$$C_N = 0,650 D - 0,294, R^2 = 0,955; \quad (4.16)$$

$$C_N = 4,58 D - 5,817, R^2 = 0,993. \quad (4.17)$$

Следует подчеркнуть, что значения коэффициентов корреляции указанных градуировочных зависимостей больше соответствующих значений при длине волны $\lambda = 670$ нм (0,939 и 0,99 соответственно).

В целом, методика определения микроконцентрации аммиака в комплексообразователе (пентанол-1) заключается в следующей последовательности операций:

- экстракция аммиака из пентанола-1 бидистиллированной водой (объемное соотношение фаз 1:1, использовать 5 мл анализируемого пентанола и 5 мл бидистиллированной воды);
- выдержка двухфазной системы в течение 15 мин;

Таблица 4.9

Результаты измерения оптической плотности градуировочных растворов NH_4^+

№	$\lambda = 670 \text{ нм}$					$\lambda = 750 \text{ нм}$				
	D	D_{cp}	$\pm s$	$\pm \Delta D$	$\pm \Delta D, \%$	D	D_{cp}	$\pm s$	$\pm \Delta D$	$\pm \Delta D, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	0,498	0,490	0,0070	0,02	3,9	0,410	0,406	0,004	0,01	2,7
	0,489					0,402				
	0,484					0,405				
1	1,328	1,328	0,0005	0,001	0,1	1,215	1,215	0,001	0,003	0,3
	1,328					1,216				
	1,328					1,215				
	1,327					1,214				
	1,328					1,213				
2	1,651	1,653	0,002	0,006	0,3	1,581	1,580	0,0009	0,003	0,2
	1,651					1,579				
	1,655					1,58				
	1,653					1,581				
	1,653					1,581				
3	1,59	1,588	0,002	0,006	0,3	1,531	1,530	0,001	0,004	0,2
	1,589					1,529				

<i>продолжение табл. 4.9</i>										
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
3	1,589	1,588	0,002	0,006	0,3	1,53	1,530	0,001	0,004	0,2
	1,587					1,528				
	1,585					1,531				
4	1,686	1,689	0,002	0,005	0,3	1,629	1,629	0,001	0,004	0,2
	1,689					1,63				
	1,69					1,63				
	1,69					1,627				
	1,69					1,63				
5	1,76	1,758	0,002	0,005	0,3	1,7	1,703	0,003	0,008	0,5
	1,755					1,707				
	1,758					1,702				
	1,758					1,706				
	1,76					1,702				
6	1,692	1,691	0,001	0,004	0,08	1,624	1,624	0,0007	0,002	0,1
	1,692					1,625				
	1,69					1,623				
	1,69					1,624				
	1,689					1,624				

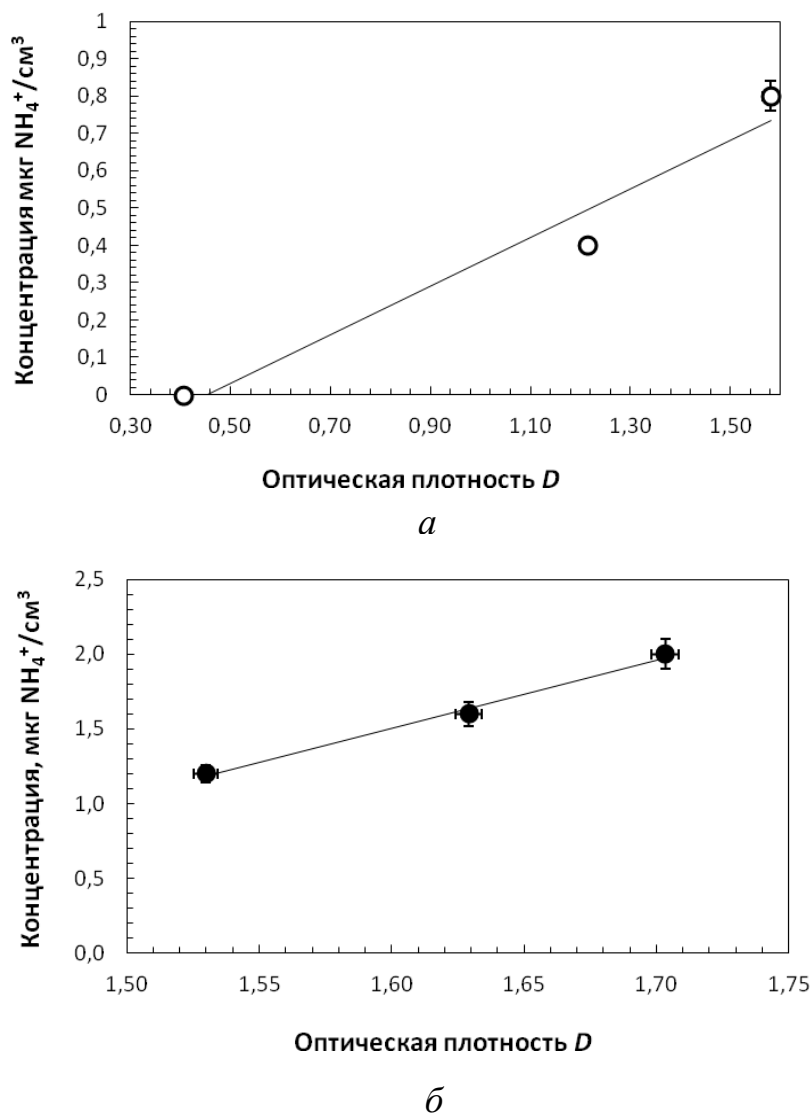


Рисунок 4.19. Градуировочная характеристика для определения концентрации NH_3 в пентаноле-1 на фотоколориметре КФК-2МП с использованием тест-реактивов при $\lambda = 750$ нм: *a* – до концентрации 1 мкг/см^3 ; *б* – в интервале (1 – 2) мкг/см^3 .

- декантация водной фазы и добавление в нее тест-реактива № 1 (четыре капли);

- выдержка 5 мин и добавление тест-реактива № 2 (четыре капли);

- выдержка 5 мин и добавление тест-реактива № 3 (четыре капли);

- выдержка 5 мин, перенос пробы в кювету с длиной оптического пути 10 мм, выдержка кюветы в фотоколориметре 15 мин при закрытой крышке прибора;
- измерение оптической плотности раствора на длине волны 750 нм (в кювете сравнения – дистиллированная вода);
- при значении оптической плотности $D = (0,45 - 1,5)$ выполнить расчет искомой концентрации по выражению (4.16);
- при значении оптической плотности $D = (1,5 - 1,75)$ выполнить расчет искомой концентрации по выражению (4.17);
- при $D > 1,75$ разбавить анализируемую пробу пентанола-1 чистым пентанолом-1 и повторить изложенные операции.

Разработанная методика определения микроконцентрации аммиака в пентаноле-1 использована при исследовании полноты десорбции NH_3 в статических условиях и измерения остаточной концентрации аммиака при обращении потоков в процессе разделения изотопов азота (динамические условия).

4.6 Определение остаточной концентрации аммиака и полнота обращения потоков

4.6.1 Десорбция аммиака в статических условиях

Для определения полноты десорбции аммиака из комплексобразователя – пентанола-1 на установке, описанной в разделе 2.3.1, при температуре $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ по методике, изложенной в разделе 2.3.2, приготовлено 60 мл комплексного соединения $\text{NH}_4\cdot\text{пентанол-1}$. Полученный

комплекс помещен в круглодонную колбу, установленную в колбонагреватель. После включения колбонагревателя и достижения температуры кипения комплекса, то есть, $\approx (130 - 135) ^\circ\text{C}$, последний кипятили в течение 50 мин, периодически производя отбор проб жидкости. Отобранные пробы пентанола-1 выдерживали до охлаждения, после чего анализировали на остаточное содержание аммиака (иона аммония) по разработанной и изложенной в разделе 4.2.3.5 методике.

Результаты экспериментов сведены в таблицу 4.10 и для наглядности представлены на рисунке 4.20.

Таблица 4.10

Результаты экспериментов по десорбции аммиака из пентанола-1 в статических условиях

Время кипячения τ , мин	Оптическая плотность, $D \pm \Delta D$	Остаточная концентрация в пентаноле-1 C_N , $\text{мкг NH}_4^+/\text{см}^3$
0	-	$(42880 \pm 170)^1$
20	$1,284 \pm 0,014$	$0,54 \pm 0,03$
30	$0,947 \pm 0,029$	$0,32 \pm 0,03$
50	$0,396 \pm 0,007$ $(0,465 \pm 0,009)^3$	$\approx 0^2$ 0,01

Примечание к таблице: ¹ - исходный комплекс NH_3 -пентанол-1, концентрация в $\text{мкг NH}_3/\text{см}^3$; ² - по (4.16) < 0 ; ³ - при $\lambda = 670 \text{ нм}$.

Как видно из представленных данных, в процессе кипячения комплексного соединения аммиака с пентанолом-1 концентрация NH_3 резко снижается, составляя уже после 20 мин кипячения $(0,54 \pm 0,03) \text{ мкг /см}^3$ (в

пересчете на NH_4^+), а по истечении 50 мин - очень малого значения на уровне $\approx 0,01 \text{ мкг/см}^3$, что с точки зрения допустимой остаточной концентрации (раздел 4.2.2) соответствует возможности получения ^{15}N с концентрацией 99 % ат. при малом значении потерь – всего на уровне 1 %.

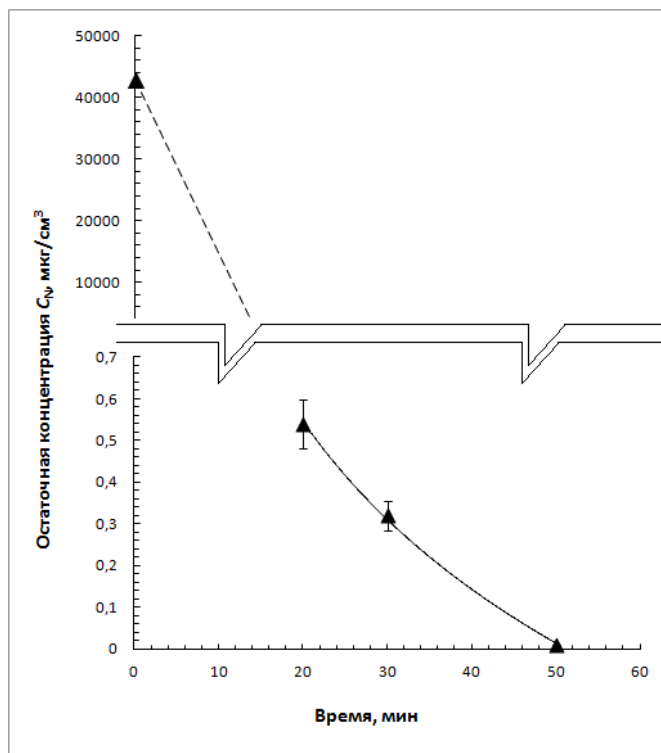


Рисунок 4.20. Остаточная концентрация аммиака в пентаноле-1 (по измерению NH_4^+) в ходе десорбции NH_3 в статических условиях - кипячение комплекса при $t \approx (136 - 138) ^\circ\text{C}$.

Стоит отметить, что даже если остаточная концентрация аммиака в пентаноле-1 будет равна $\approx 0,3 \text{ мкг/см}^3$ (при условиях, аналогичных статической десорбции в течение 30 мин), можно было бы рассчитывать на получение тяжелого изотопа азота с концентрацией (30 – 50) % ат. при доле потерь продукта (5 – 10) % соответственно.

В условиях реального процесса десорбции в нижнем узле обращения потоков не всегда удастся обеспечить условия, соответствующие варианту статической десорбции. Это, прежде всего, связано с постоянным поступлением комплексного соединения из колонны в узел десорбции, что, естественно, может ухудшить условия выделения аммиака.

4.6.2 Обращение потоков в динамических условиях

Для определения полноты обращения потоков при разделении изотопов азота химическим обменом между газообразным аммиаком и его комплексным соединением с пентанолом-1 выполнены эксперименты по десорбции NH_3 в нижнем узле обращения потоков установки для разделения изотопов азота. Описание установки и ее технические характеристики подробно рассмотрены в главе 5. Здесь же целесообразно привести схему только узла обращения потоков фаз – рисунок 4.21.

Согласно приведенной схеме комплексное соединение $\text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$ поступает из колонны изотопного обмена на орошение насадочной части десорбера. Последняя состоит из двух секций. Верхняя обогревается термостатом, нижняя (теплоизолированная) – за счет тепла куба. В последнем кипит комплексообразователь, который периодически выводится из куба. Выделившийся в десорбере и кубе аммиак направляется в колонну изотопного обмена противотоком стекающей жидкости. Полученные результаты даны в таблице 4.11.

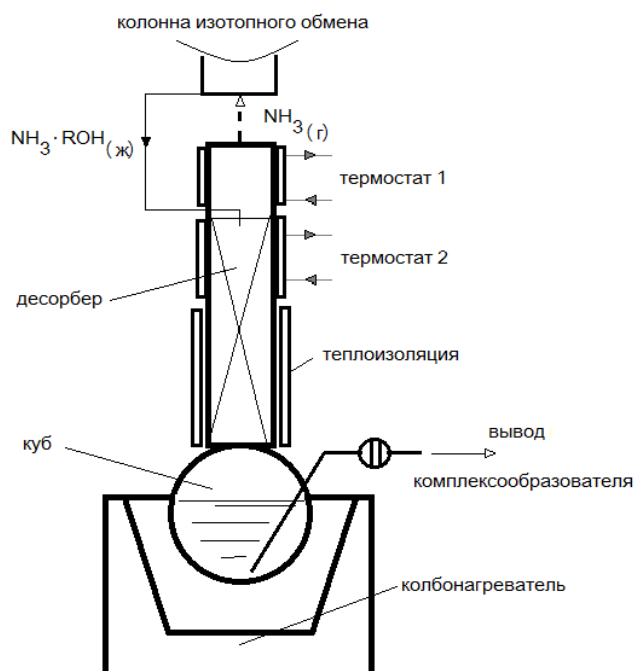


Рисунок 4.21. Схема нижнего узла обращения потоков (десорбция аммиака в динамических условиях).

Объем проб из куба составил 60 мл для каждой пробы. При этом запах аммиака отсутствовал (ощущается при концентрации 40 мг/м^3). Следует отметить, что для кубовой жидкости (водный раствор KNO_3 с непрореагировавшей KOH) из нижнего узла обращения потоков установки для разделения изотопов азота аммиачным способом (система $\text{NH}_3_{(\text{г})} - \text{NH}_4\text{NO}_3_{(\text{ж})}$), характерен запах аммиака, а измеренная остаточная концентрация NH_3 равна $(16 - 32) \text{ мкг/мл}$ [84], то есть, существенно больше по сравнению с исследуемой системой $\text{NH}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}$. Если принять, указанный выше порог обнаружения аммиака в воздухе за парциальное давление аммиака (p_{NH_3}) над пентанолом, то в соответствии с законом Генри мольная доля NH_3 в ROH составит $x_{\text{NH}_3} = 1,95 \cdot 10^{-3}$, что будет соответствовать

количеству $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль $\text{NH}_3/\text{мл}$ RON или концентрации аммиака в пентаноле-1 $C_N \approx 0,3$ мкг/см³.

Таблица 4.11

Условия и результаты эксперимента

Наименование параметра		Значение
Температура комплекса на входе в десорбер, К		$293,0 \pm 0,5$
Температура рубашки нижней части десорбера, К		361 ± 1
Температура жидкости в кубе, К		$411,8 \pm 0,3$
Поток комплексообразователя (пентанол-1), мл/мин		$1,12 \pm 0,04$
Поток аммиака, ммоль/мин		$3,18 \pm 0,13$
Время работы (от момента пуска NH_3 до отбора жидкости из куба), ч		4,7
		6,0
Количество жидкости в кубе, мл	при 1-м отборе	380 ± 15
	при 2-м отборе	510 ± 20
Остаточная концентрация NH_3 в пентаноле-1, мкг/см ³	при 1-м отборе ¹	$\approx 0,2 - 0,4$
	при 2-м отборе ²	$\leq (1 - 2)$

Примечание к таблице: ¹ - прямое измерение, обработка по (4.15); ² - инструментальное определение, обработка по (4.17).

Аналогичные значения измеренной концентрации получены и в ходе эксперимента (таблица 4.11), когда значение остаточной концентрации при прямом измерении составило $(0,2 - 0,4)$ мкг/см³. Второе определение C_N привело к более высоким значениям $(1 - 2)$ мкг/см³, что, скорее всего обусловлено изменением гидродинамического режима работы десорбера из-за отбора комплекса на входе в аппарат примерно за 20 мин до второго

отбора пробы из куба. Не следует исключать и влияние увеличения объема жидкости в кубе (510 мл против 380 мл), хотя падения температуры в кубе зафиксировано не было. В пользу более низкой остаточной концентрации аммиака говорит и органолептическое восприятие – отсутствие запаха газа, однако считать верным лишь значение $\approx (0,2 - 0,4) \text{ мкг/см}^3$ было бы излишне оптимистично. Суммируя результаты исследований полноты обращения потоков в динамических условиях, следует отметить, что значения остаточной концентрации аммиака в комплексообразователе, выходящем из нижнего узла обращения потоков, более чем на порядок меньше аналогичного значения в аммиачном способе разделения изотопов азота, но выше чем при десорбции NH_3 в статических условиях (рисунок 4.22). Наиболее вероятным значением, причем, с некоторым коэффициентом запаса, является $0,5 \text{ мкг/см}^3$. Исходя из такого уровня остаточного содержания NH_3 в пентаноле-1 (рисунок 4.11), использование исследуемой системы позволит производить ^{15}N с концентрацией $(20 \div 40) \% \text{ ат.}$, то есть, примерно стократного обогащения.

4.7 Основные результаты главы 4

В ходе выполнения исследований, описанных в главе 4:

- разработана методика определения микроконцентрации аммиака в комплексообразователе – пентаноле-1;
- двумя независимыми методами исследована термическая диссоциация комплексного соединения аммиака с пентанолом-1 и измерены

значения остаточной концентрации NH_3 в комплексообразователе;

- показано, что термическая диссоциация комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{пентанол-1}$ в условиях противоточной установки для разделения изотопов азота может обеспечить получение ^{15}N с концентрацией $(20 \div 40) \% \text{ ат.}$, считая от природного уровня.

ГЛАВА 5 ВОЗМОЖНОЕ ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМ NH_3 (г) - $\text{NH}_3 \cdot \text{D}$ (ж) ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ^{15}N НА ПРИМЕРЕ ПЕНТАНОЛА-1 КАК КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ

5.1 Экспериментальное определение основных характеристик процесса разделения

5.1.1 Описание лабораторной установки и условия эксперимента

Экспериментальное определение основных параметров процесса разделения изотопов азота методом химического обмена с термическим обращением потоков в системе газообразный аммиак – его комплексное соединение с пентанолом-1 выполнено с использованием лабораторной установки, схема которой показана на рисунке 5.1. Основные узлы установки – абсорбер 1, насадочная массообменная противоточная колонна 2, нижний узел (система) обращения потоков – десорбер с кубом-кипятильником 3.

В нормальном режиме работы установки комплекссообразователь (пентанол-1) подается в верхнюю часть абсорбера 1 из емкости 7 с помощью перистальтического насоса-дозатора 15. Противотоком комплекссообразователю в нижнюю часть абсорбера из баллона поступает газообразный аммиак. Для поддержания постоянства потока NH_3 и контроля его расхода газ после баллона проходит маностат 14 и калиброванный реометр 13, заполненный толуолом.

В результате абсорбции аммиака комплекссообразователем на насадочном слое аппарата 1 происходит образование комплексного соединения аналогично реакции (1.25) и $\text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$ самотеком поступает на

орошение колонны изотопного обмена 2 через гидрозатвор 16.

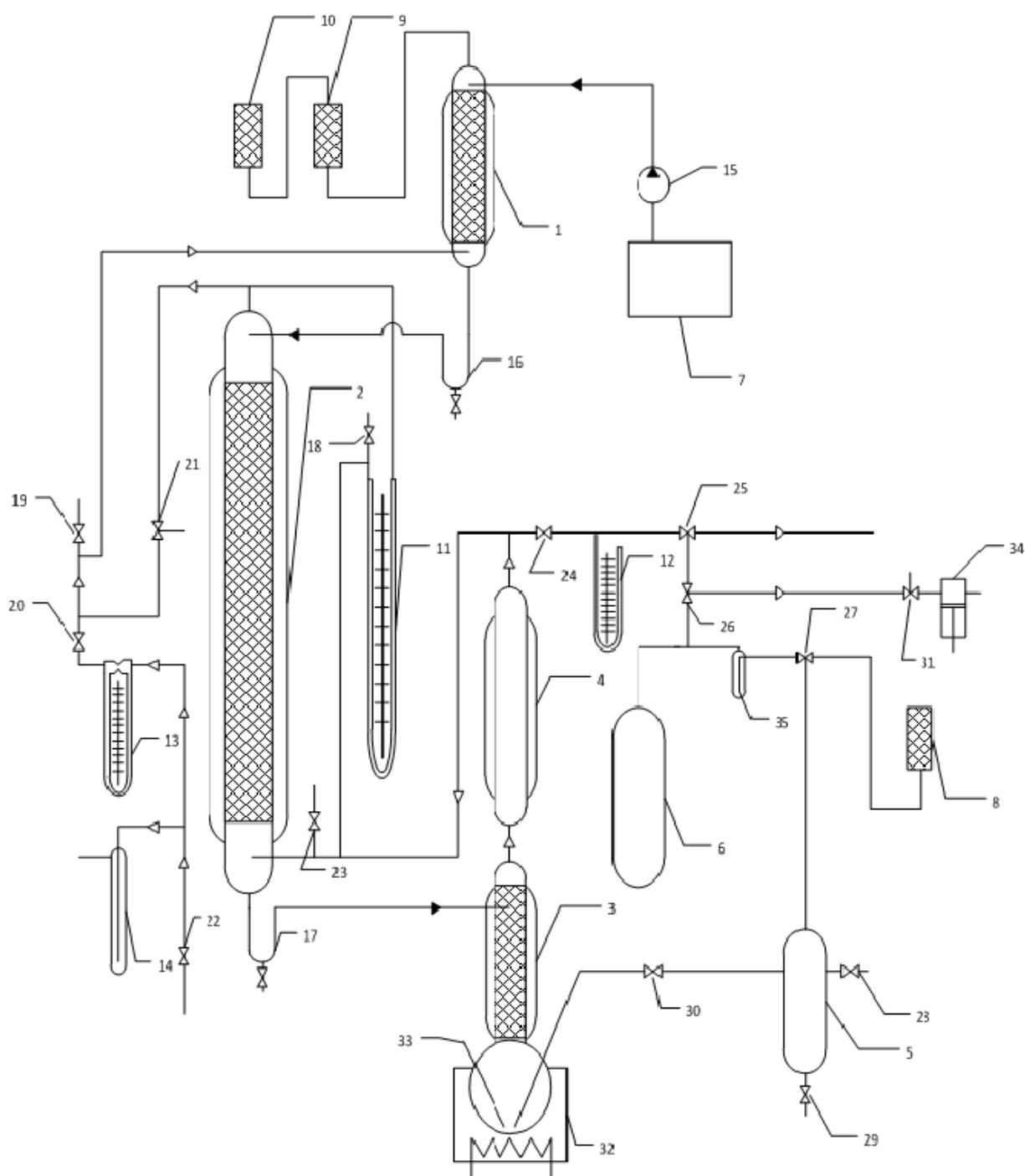


Рисунок 5.1. Схема экспериментальной установки для разделения изотопов азота методом химобмена с термическим обращением потоков в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$, где ROH – пентанол-1 (условные обозначения – на следующей странице).

Условные обозначения к рисунку 5.1: 1 – абсорбер; 2 – насадочная массообменная колонна; 3 – десорбер; 4 – теплообменник; 5 – емкость для вывода жидкости из куба десорбера; 6 – форбаллон; 7 – емкость с исходным пентанолом-1; 8, 10 – силикагелевая ловушка; 9 – ловушка с активированным углем; 11 – дифференциальный манометр; 12 – вакуумметр; 13 – реометр; 14 – маностат; 15 – перестальтический насос-дозатор; 16 - 17 – гидрозатвор; 19 - 31 – кран; 32 – колбонагреватель; 33 – карман для термпарного датчика температуры; 34 – форвакуумный насос; 35 – ловушка (жидкий N₂).

Пройдя колонну изотопного обмена комплекс NH₃·RON_(ж) через гидрозатвор 17 поступает на насадочную часть десорбера 3, стекая по которой термически диссоциирует с выделением NH₃ в газовую фазу. Оставшаяся часть аммиака выделяется из комплексообразователя при кипячении в кубе-кипяльнике десорбера, установленном в колбонагревателе 32.

Выходящий из десорбера аммиак проходит в теплообменник 4, где охлаждается до температуры колонны изотопного обмена, после чего поступает в нижнюю часть колонны и движется по насадочному слою противотоком стекающей жидкости. В результате такого контакта фаз происходит умножение однократного эффекта разделения изотопов азота, основанного на реакции



с концентрированием более тяжелого изотопа азота в нижней части колонны

изотопного обмена.

Отбор проб газа производится из коммуникации между теплообменником и колонной. Напуск газа в систему отбора проб выполняется с помощью крана 24. Давление газа в системе отбора проб контролируется при помощи вакуумметра 12. Вакуумирование системы отбора проб и пробоотборника производится через трехходовой кран 25 с вакуумным насосом 34. Отобранные пробы аммиака анализируют на масс-спектрометре МИ 1309, как это описано в разделе 4.1.2.

Для отбора проб или слива жидкости из куба-кипятильника десорбера используется емкость 5, в которой периодически с помощью форбаллона 6 создается разряжение. Форбаллон вакуумируется с помощью вакуумного насоса через трехходовой кран 26. Емкость 5 может быть соединена как с форбаллоном через ловушку 35, так и с атмосферой через ловушку с силикагелем 8 (для слива жидкости).

Перепад давления (гидравлическое сопротивление) по колонне измеряется с помощью дифференциального манометра 11, заполненного толуолом.

Верхняя часть рубашки десорбера (выше точки ввода комплекса из колонны), рубашки теплообменника, колонны и абсорбера соединены последовательно и в них циркулирует жидкость из термостата-1. Нижняя часть рубашки десорбера обогревается потоком воды из термостата-2.

Аммиак, выходящий из колонны, через кран 21 отводится в вытяжную вентиляцию, то есть установка работает по так называемой открытой схеме

(без верхнего обращения потоков). Двухходовой кран 21 позволяет при необходимости переключать газовый поток аммиака либо на сброс в вентиляцию, либо для подачи в нижнюю часть абсорбера.

Колонна изотопного обмена имеет диаметр 11 мм и заполнена спирально-призматической насадкой (СПН) с размером элемента $1,2 \times 1,2 \times 0,2$ мм на высоту слоя 147 см.

Эксперимент на описанной установке выполнен при температуре колонны изотопного обмена $T = 293$ К, потоке комплексообразователя $L_D = (1,12 \pm 0,04)$ мл/мин и потоке газообразного аммиака $G = (3,18 \pm 0,13)$ ммоль/мин. При экспериментальном определении гидродинамических и массообменных характеристик при работе в варианте открытой схемы (рисунок 5.1) необходимо обеспечить поддержание соотношения между потоками жидкости (комплексообразователя) и газообразного аммиака. При заданном значении L_D поток NH_3 (G) в соответствии со значением мольного отношения r (раздел 2.3.2) для комплекса NH_3 ·пентанол-1 при $T = 293$ К $r = (0,286_8 \pm 0,001_0)$ моль NH_3 /моль $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ должен быть

$$G = \frac{r \cdot L_D \cdot \rho_D}{M_D}, \quad (5.1)$$

где ρ_D – плотность комплексообразователя, M_D – молярная масса комплексообразователя,

и численно равен $G = (3,18 \pm 0,13)$ ммоль/мин для локализации зоны образования комплекса в абсорбере. Пример контроля положения зоны в абсорбере показан на рисунке 5.2. Из рисунка четко видно, что максимум

температуры, обусловленный тепловым эффектом реакции образования комплекса, соответствует отметке высоты насадочного слоя аппарата примерно (8-10) см, считая от низа абсорбера.

Альтернативное определение расхода аммиака выполнено по данным текущего контроля в ходе эксперимента (показания реометра 13, калиброванного по диоксиду углерода). В соответствии с градуировочной зависимостью

$$v_1, \text{мл/с} = (\Delta P + 0,14) / 85,2 \quad (5.2)$$

при $\Delta P = 40$ мм ст. толуола (обеспечено маностатом 14) $v_1 = 0,48$ мл/с.

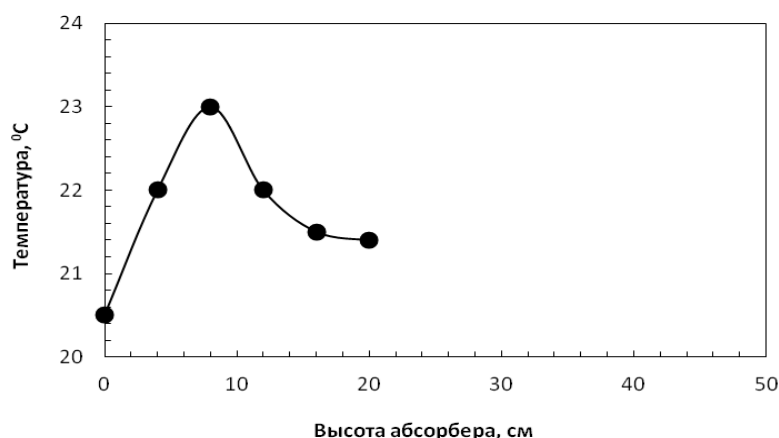


Рисунок 5.2. Пример определения положения в абсорбере установки (рисунок 5.1) зоны образования комплексного соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ на момент времени $\tau = 3,3$ ч от начала подачи NH_3 .

Указанное значение в пересчете на аммиак в соответствии с уравнением

$$v_2 = v_1 \eta_1 / \eta_2 [135, \text{с.162}], \quad (5.3)$$

где η_1 и η_2 - вязкость диоксида углерода и аммиака соответственно,

(при $T = 300$ К вязкости CO_2 и NH_3 $\eta_1 = 2250 \cdot 10^{-8}$ Па·с и $\eta_2 = 1028,2 \cdot 10^{-8}$ Па·с

[114, с. 64, 65]) приводит к потоку аммиака

$$v_2 = 0,48 \cdot 2250 / 1028,2 = 1,05 \text{ мл/с}$$

или $G = 3,05 \text{ ммоль/мин.}$

Сравнение двух независимо полученных значений потока аммиака показывает их практическую идентичность, что подтверждает достоверность как многих экспериментальных данных, так и нагрузки установки по газу.

В ходе проведения экспериментальных исследований определению подлежали: гидродинамические характеристики процесса (удельное гидравлическое сопротивление насадочного слоя, удерживающая способность колонны изотопного обмена по жидкости (газу), емкость нижнего узла обращения потоков по NH_3); показатели массообмена (высота, эквивалентная теоретической ступени, коэффициент массопередачи). Полученные результаты рассмотрены в разделах 5.1.2, 5.1.3.

5.1.2 Определение гидродинамических характеристик системы для спирально-призматической насадки

5.1.2.1 Удерживающая способность по жидкости

В качестве гидродинамических показателей исследуемой системы и используемой спирально-призматической насадки измерены значения удерживающей способности насадки по жидкости ΔH_x и удельное гидравлическое сопротивление $\Delta P/H$, причем определение ΔH_x выполнено несколькими способами:

- по данным о времени τ , необходимом для заполнения абсорбера, колонны изотопного обмена, десорбера комплексообразователем - пентанол-1 – полная удерживающая способность

$$\Delta H_X = L_D \cdot \tau; \quad (5.4)$$

- методом отсечки абсорбера и колонны по окончании эксперимента (сбор слившейся жидкости) – определение динамической удерживающей способности.

Полученные значения ΔH_X сведены в таблицу 5.1.

Таблица 5.1

Результаты определения удерживающей способности колонны изотопного обмена и абсорбера установки для разделения изотопов азота в системе $\text{NH}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ при $T = 293 \text{ K}$, плотности орошения $L_{D, \text{уд}} = (1,18 \pm 0,04) \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ и нагрузке по газу $G_{\text{уд}} = (3,35 \pm 0,15) \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$

Единица измерения	Удерживающая способность ΔH_X				
	$\Delta H_{X, \text{кол}}^1$	$\Delta H_{X, \text{абс}}^1$	$\Delta H_{X, \text{дес1}}$	$\Delta H_{X, \text{кол}}^2$	$\Delta H_{X, \text{абс}}^2$
мл	23,4	14,5	14,5	25,0	15,0
мл*	24,6	15,2	15,2	-	-
моль $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	0,23	0,14	0,14	0,23	0,14
ммоль NH_3	61,3	37,9	37,9	62,28	37,37
$\text{м}^3/\text{м}^3$	0,17	0,10	0,10	0,18	0,11

Примечание к таблице: ¹ - найдено по времени заполнения (принято, что полная удерживающая способность на 5% выше динамической); ² - определено методом отсечки.

Прежде всего, надо отметить, что значения удерживающей способности, найденные разными методами (таблица 5.1), практически совпадают. Для колонны изотопного обмена: 23,4 мл против 25,0 мл (расхождение всего 7 % отн.). Для абсорбера: 14,5 мл против 15,0 мл (различие 3,5 % отн.).

Наиболее распространенной размерностью ΔH_X является относительное объемное выражение – $\text{м}^3/\text{м}^3$. Сопоставление измеренных значений удерживающей способности для колонны изотопного обмена (СПН 1,2×1,2×0,2 мм) с имеющимися в литературе сведениями показывает, что найденное среднее значение $\Delta H_{X, \text{кол}} = (0,17_5 \pm 0,07) \text{ м}^3/\text{м}^3$ соответствует данным для той же насадки, но при использовании иных химообменных систем [97, 113]. Следует указать, что расчет удерживающей способности насадки выполнен с использованием известного алгоритма (5.4), (5.5) [136]

$$\Delta H_X = k_1 \text{Re}_x^{1/3} \left(a_2 \eta_x / \rho_x \right)^{2/3}, \quad (5.4)$$

где k_1 – коэффициент с рекомендуемым значением $k_1 = 5$; Re – критерий Рейнольдса для жидкости, a_2 – удельная геометрическая поверхность насадки; η_x и ρ_x – вязкость и плотность комплексного соединения $\text{NH}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ соответственно;

$$\text{Re}_X = \frac{4L_{y\partial}}{a_2 \cdot \eta_x}, \quad (5.5)$$

где $L_{y\partial}$ – удельный поток жидкости.

Использование ранее измеренных значений вязкости и плотности комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ (глава 3) позволило получить расчетное значение

удерживающей способности насадки в колонне, которое составило $\Delta H_x = 0,16 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

5.1.2.2 Гидравлическое сопротивление

Измерение гидравлического сопротивления ΔP колонны изотопного обмена с насадкой СПН $1,2 \times 1,2 \times 0,2 \text{ мм}$ выполнено в ходе работы установки по разделению изотопов азота (рисунок 5.1) по показаниям дифференциального манометра 11, заполненного толуолом. Результаты измерения даны в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Условия и результаты определения гидравлического сопротивления насадки СПН $1,2 \times 1,2 \times 0,2 \text{ мм}$ в системе $\text{NH}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ при плотности орошения $L_{\text{D, уд}} = (1,18 \pm 0,04) \text{ мл}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ и нагрузке по газу $G_{\text{уд}} = (3,35 \pm 0,15) \text{ ммоль}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$

Время τ^1 , ч	Температура t , °C	ΔP , мм ст. толуола	ΔP , Па	$\Delta P/H$, Па/м
1,0	20	10	115	78
1,7	20	10	115	78
2,0	20	15	173	118
2,3	20	5-15	31-173	46-118
4,2	20	12	139	95
5,4	20	12	139	95
Среднее:			130 ± 40	88 ± 27

Примечание к таблице: ¹ - от момента пуска NH_3 .

Как следует из данных таблицы, удельное гидравлическое сопротивление для указанных условий составило $\Delta P/H = (88 \pm 27) \text{ Па/м}$, то

есть, получено с не очень невысокой точностью (относительная погрешность $\pm 30 \%$).

Расчет удельного гидравлического сопротивления (5.6), (5.7) [136]

$$\left(\frac{\Delta P}{H} \right)_y = \zeta \frac{w_0^2 \cdot a_z \cdot \rho_y}{8 \cdot (V_{св} - \Delta H_X)^3} \quad (5.6)$$

где ζ – коэффициент сопротивления орошаемой насадки; w_0 – фиктивная скорость газа; ρ_y – плотность газа; $V_{св}$ – свободный объем насадки,

$$\zeta = \frac{A}{\text{Re}_y^B}, \quad (5.7)$$

где A, B – коэффициенты ($A = 210, B = 0,77$),

приводит к заниженному ($\Delta P/H = 25$ Па/м) по отношению к экспериментальному значению, что также является следствием, скорее всего, заниженного значения коэффициента сопротивления – уравнение (5.7).

Выполненные экспериментальные исследования подчеркивают, что использование только расчетных значений гидродинамических характеристик для мелких насадок и химобменных систем, способно привести к ошибкам и, поэтому, соответствующие опытные данные являются необходимыми при проведении тех или иных расчетов с их использованием.

5.1.3 Эффективность массообмена

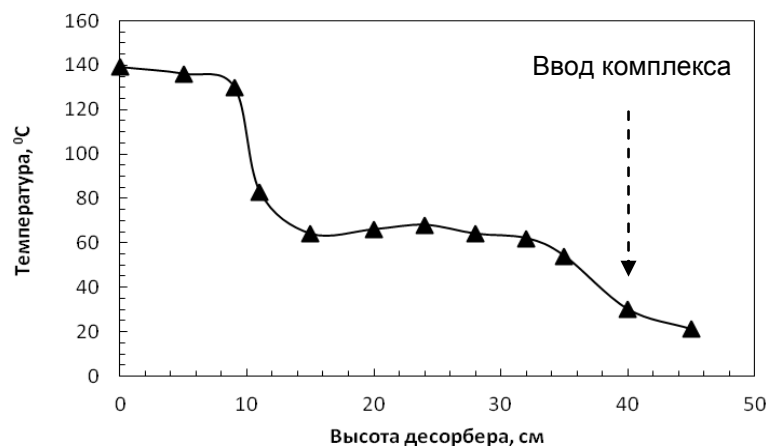
5.1.3.1 Особенности пуска лабораторной установки

На установке по разделению изотопов азота методом химического обмена с термическим обращением потоков (рисунок 5.1) с использованием системы аммиак – комплекс аммиака с пентанолом-1 выполнены исследования по обогащению ^{15}N . Условия проведения эксперимента

аналогичны указанным в разделе 5.1.2.2 – насадка в колонне изотопного обмена - СПН $1,2 \times 1,2 \times 0,2$ мм; температура колонны $T = 293$ К; плотность орошения по комплексообразователю $L_{D, уд} = (1,18 \pm 0,04)$ мл/(см²·мин); нагрузка по аммиаку $G_{уд} = (3,35 \pm 0,15)$ ммоль/(см²·мин).

Особенности пуска указанной установки состояли в предварительном смачивании насадочных слоев аппаратов (абсорбер, колонна, десорбер) исходным комплексообразователем, прогревании нижней секции десорбера и в доведении до кипения пентанола-1, поступающего в куб-кипятильник. На указанные операции затрачено 2 ч. Пуск аммиака в установку начат в 2,05 ч после начала эксперимента. Напуск NH_3 произведен при меньшем по сравнению с рабочим значении потока G и продолжался более 1 ч (до формирования гидравлического сопротивления колонны и зоны образования комплексного соединения $NH_3 \cdot C_5H_{11}OH_{(ж)}$ в абсорбере установки). Пример изменения температуры по высоте абсорбера для определения положения зоны образования комплекса рассмотрен ранее (рисунок 5.2). Пример изменения температуры в десорбере установки показан на рисунке 5.3. Периодически из нижней части колонны изотопного обмена отбирали пробы аммиака для последующего изотопного анализа. Пример записи спектра по результатам изотопного анализа азота (проба подготовлена по методике, изложенной в разделе 4.1.2) на масс-спектрометре МИ 1309 приведен в следующем разделе.

Рисунок 5.3. Изменение температуры по высоте десорбера установки (рисунок 5.1) при термической диссоциации комплекса $NH_3 \cdot C_5H_{11}OH$



на момент времени $\tau = 3,3$ ч от начала эксперимента (ввод NH_3)

5.1.3.2 Экспериментальные результаты

Результаты изотопного анализа пробы 1, отобранной в ходе эксперимента, приведены в качестве примера в таблице 5.3, а условия и результаты эксперимента в целом сведены в таблицу 5.4.

Таблица 5.3

Масс-спектр азота, полученного окислением аммиака пробы 1

Массовое число m	Ион	Высота пика h , мм	Шкала	Интенсивность пика I_i , мм
28	$^{14}\text{N}_2^+$	206	30	5605
		191	30	
		184	30	
		181	30	
		180	30	
		179	30	
29	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$	170	0,3	48,1
		161	0,3	
		159	0,3	
		159	0,3	
		157	0,3	
		156	0,3	

Как следует из данных таблицы 5.4, измеренные значения концентрации ^{15}N соответствуют начальному участку кинетической кривой, то есть, стационарное состояние в описанном эксперименте достигнуто не было. Для определения стационарного значения степени разделения K_m выполнена обработка результатов измерений для нестационарного состояния работы колонны изотопного обмена с использованием уравнения Бабкова-Жаворонкова, справедливого для области малых концентраций целевого компонента [136, с. 55]:

$$\tau = \frac{\alpha}{\alpha - 1} \left\{ \frac{\Delta H_x}{L} \left[\frac{\alpha(\alpha^n - 1)}{n(\alpha - 1)} - 1 \right] + \frac{\Delta H_K}{L} (\alpha^n - 1) \right\} \ln \frac{K_m - 1}{K_m - \tilde{K}_\tau}, \quad (5.8)$$

где $\tilde{K}_\tau$ – степень разделения колонны в момент времени τ ; ΔH_x – удерживающая способность колонны, ммоль NH_3 ; ΔH_K – задержка в десорбере, моль NH_3 ; n – ЧТСР в колонне.

Разрешив систему из 2-х уравнений (5.8), записанных для значений времени τ_1 и τ_2 , и, сделав замену

$$K_m = \alpha^n, \quad (5.9)$$

получим

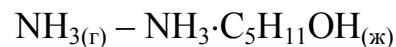
$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \ln \left[(K_m - 1) / (K_m - \tilde{K}_1) \right] / \ln \left[(K_m - 1) / (K_m - \tilde{K}_2) \right], \quad (5.10)$$

где $\tilde{K}_1 = \frac{\tilde{x}_{B,1}}{x_F}$, $\tilde{K}_2 = \frac{\tilde{x}_{B,2}}{x_F}$ – степень разделения колонны в моменты времени τ_1

и τ_2 соответственно.

Таблица 5.4

Условия и результаты эксперимента по разделению изотопов азота химическим обменом в системе



τ , ч	$t_{\text{кол}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{куб}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{дес}}^1, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{абс}}^2, ^\circ\text{C}$	G , моль/мин	$\Delta P_{\text{кол}}$, Па	Концентрация $^{15}\text{N } \tilde{x}_{\text{В,и}}, \% \text{ ат.}$	Степень разделения $\tilde{K}_i$
0	20	138,8	20	20	0	0	$0,369 \pm 0,004$	1,0
1,0	20	138,8	23	23	2,7	115	-	-
2,0	20	138,8	62	23	3,1	115-170	-	-
2,3	20	138,8	62	26	3,1	115-170	-	-
2,8	20	138,8	60	25	2,7	115	-	-
2,9 ³	20	138,8	60	24	2,7	115-170	$0,43 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,04$
3,7	20	138,8	62	23	2,7	115	-	-
4,2 ⁴	20	138,8	62	24	3,1	140	$0,476 \pm 0,06$	$1,29 \pm 0,1$
5,6 ⁵	20	138,8	62	24	3,1	140	-	-

Примечание к таблице: ¹ - в сечении ввода комплекса; ² - в сечении (8-10) см, считая от низа абсорбера; ³ - отбор пробы 1 на изотопный анализ; ⁴ - отбор пробы 2 на изотопный анализ; ⁵ - отбор пробы 3 на изотопный анализ.

Решение уравнения (5.10) относительно K_m выполняется итерационным методом. В общем случае для m проб при таком нахождении решения (5.10) число определяемых значений K_m будет равно максимально $\frac{m(m-1)}{2}$. Для условий выполненного эксперимента, когда $m = 2$, указанным способом можно определить лишь единственное значение K_m . Поиск этого решения отражен на рисунке 5.4, а определенное таким способом значение степени разделения $K_m = 1,82$.

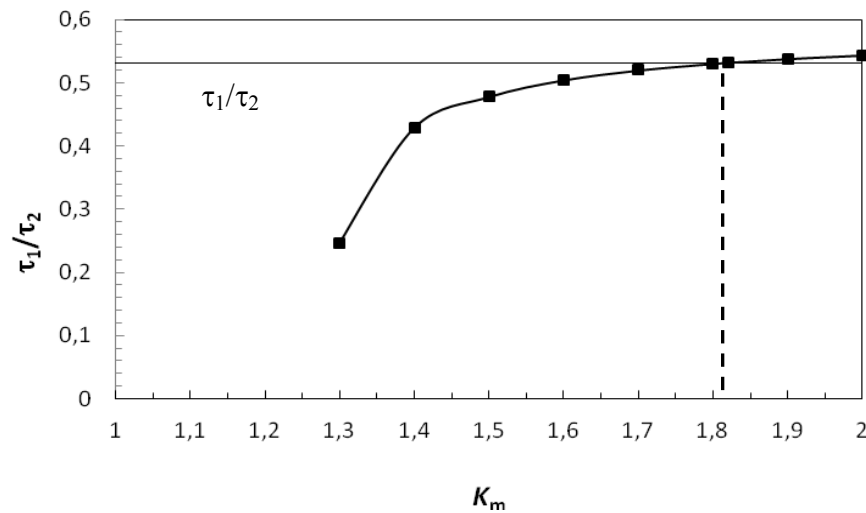


Рисунок 5.4. К определению значения K_m итерационным способом по уравнению (5.10).

Исходя из полученного значения степени разделения, в соответствии с уравнением Фенске

$$\ln K_m = \alpha^n, \quad (5.11)$$

число теоретических ступеней разделения

$$n = \ln K_m / \ln \alpha = \ln 1,82 / \ln 1,0095 = 63,3 \approx 63,$$

а соответствующее значение ВЭТС составит

$$h_3 = H / n = 147 / 63 = 2,3 \text{ см.}$$

Сопоставление найденных значений с литературными данными (глава 1), полученными при близком потоке орошения и той же температуре, но с использованием изопентанола как комплексобразователя дано на рисунках 5.5, 5.6.

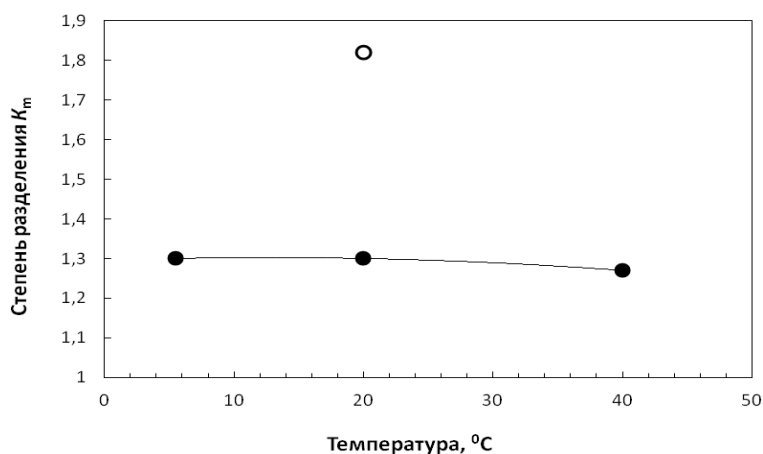


Рисунок 5.5. Сопоставление значений степени разделения K_m при разделении изотопов азота химическим обменом при $L = (1,0 - 1,2)$ мл/мин в системе $\text{NH}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{D}$, где D: ○ - пентанол-1 (эксперимент); ● - изопентанол $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ [107].

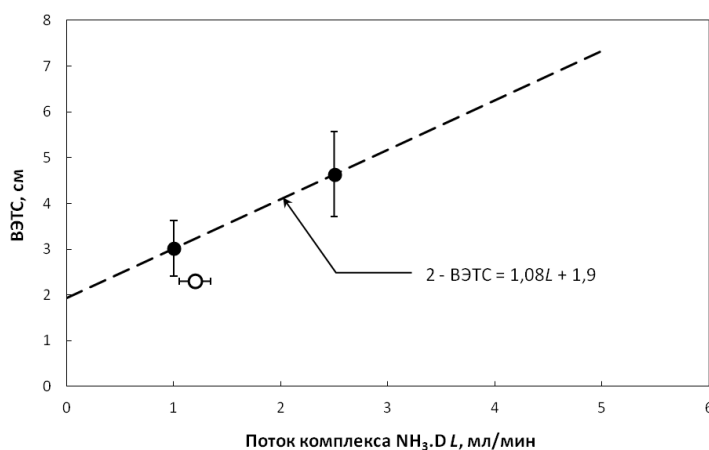


Рисунок 5.6. Сопоставление значений ВЭТС при разделении изотопов азота химическим обменом при $L = (1,0 - 1,2)$ мл/мл и $t = 20$ °C в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{D}_{(\text{ж})}$, где D: ○ - пентанол-1 (эксперимент); ● - изопентанол $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ [37].

Сравнение показывает, что в условиях выполненного эксперимента стационарная степень обогащения $K_m - 1$ может быть примерно в 2,5 раза больше, а значение ВЭТС примерно на 30 % отн. меньше.

5.2 Сравнение исследованных химообменных систем $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$ и возможное практическое использование результатов работы

На основании полученных в работе экспериментальных данных можно выполнить сравнительную оценку исследованных систем, в том числе системы $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$, по нескольким критериям: величине удельного объема установки ($V_{\text{уд}}$) для концентрирования ^{15}N ; удельным энергозатратам ($E_{\text{уд}}$) на обращение потоков фаз; остаточной концентрации NH_3 ($C_{\text{ост}}$) в комплексообразователе, характеризующей полноту обращения потоков фаз.

В соответствии с [126] удельный объем разделительного оборудования

$$V_{\text{уд}} \sim S \cdot H \sim \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{C} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\sqrt{\eta_{\text{ж}}}}{k \cdot C} \quad (5.12)$$

где ε - коэффициент обогащения изотопов азота; C - объемная концентрация азотсодержащего компонента NH_3 в жидкой фазе; k - наблюдаемая константа скорости реакции изотопного обмена; $\eta_{\text{ж}}$ - динамическая вязкость комплексного соединения $\text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$, например, $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$.

Полагая, что константы скорости реакций изотопного обмена азота для различных исследованных комплексообразователей весьма близки, получим

$$V_{\text{уд}} \sim (\eta_{\text{X}})^{1/2} \cdot (\varepsilon \cdot C)^{-2} \quad (5.13)$$

Второй критерий может быть найден из выражения

$$E_{\text{уд}} \sim \Delta H_{\text{обр}} / (\varepsilon \cdot r), \quad (5.14)$$

где $\Delta H_{\text{обр}}$ – наблюдаемая энтальпия образования $\text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$.

Остаточную концентрацию NH_3 в комплексообразователе можно получить, учтя изменение температуры от комнатной до температуры кипения ROH , а также исходное значение концентрации аммиака в комплексообразователе:

$$C_{\text{ост}} \sim C / (t_{\text{кип}} - 20). \quad (5.15)$$

Результаты расчетов в относительных единицах даны в таблице 5.5, а также для наглядности приведены на рисунке 5.7.

Таблица 5.5

Сравнение химобменных систем $\text{NH}_{3(\text{г})}$ – $\text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$ по критериям удельного объема, удельных энергозатрат и полноте обращения потоков

Система $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ROH}_{(\text{ж})}$	$V_{\text{уд}}$, отн. ед.	$E_{\text{уд}}$, отн. ед.	$C_{\text{ост}}$, отн. ед.
$\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}_{(\text{ж})}$	1,73	1,06	0,69
$\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$	1,0	1,0	1,0
$\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_{(\text{ж})}$	0,48	1,55	1,66
$\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{(\text{ж})}$	0,82	1,09	2,02
$\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{ArOH}_{(\text{ж})}$	0,056	0,43	3,31

Значения всех трех критериев выражены в относительных единицах, при этом за систему сравнения принята система NH_3 – комплексное соединение NH_3 с пентанолом-1 (отсутствующие значения ε для систем на

основе гексанола-1 и фенола приняты равными 0,0095 по данным главы 4).

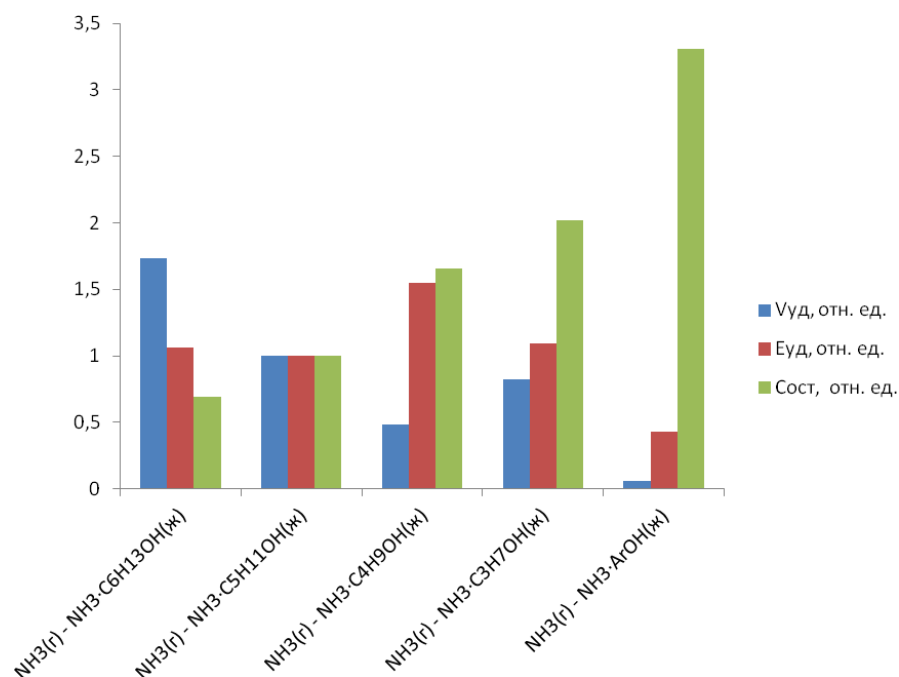


Рисунок 5.7. Сравнение химобменных систем $NH_{3(r)} - NH_3 \cdot ROH_{(ж)}$ по критериям удельного объема, удельных энергозатрат и полноте обращения потоков.

Полученные результаты подтверждают правильность ранее сделанного выбора объекта исследований (раздел 3.4): на основании выполненных расчетов $V_{уд}$, $E_{уд}$ и $C_{ост}$ можно утверждать, что, несмотря на меньшие значения удельного объема для аммиачных систем на основе бутанола, пропанола и фенола, две первых проигрывают системе $NH_{3(r)} - NH_3 \cdot C_5H_{11}OH_{(ж)}$ по удельным энергетическим затратам, а все три – весьма существенно по полноте обращения потоков (таблица 5.5, рисунок 5.7).

Совокупность полученных результатов показывает, что химобменная система $NH_{3(r)} - NH_3 \cdot C_5H_{11}OH_{(ж)}$ обладает рядом преимуществ по сравнению с иными системами с термическим обращением потоков, предложенными

для разделения изотопов азота, а именно: возможностью реализации процесса концентрирования ^{15}N при комнатной температуре; достаточной полнотой обращения потоков при термической диссоциации молекулярного комплекса NH_3 с пентаноло-1; относительно высокой эффективностью массообмена и приемлемым значением однократного коэффициента разделения α (обогащения ϵ). Это позволяет рассматривать возможность практического использования указанной системы, например, для начального концентрирования ^{15}N с дальнейшим получением высокообогащенного изотопа азот-15, например, ректификацией аммиака или лазерным методом.

5.3 Основные результаты главы 5

Как показали результаты исследований, принятая схема установки для разделения изотопов азота в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ продемонстрировала свою эффективность: получен комплекс экспериментальных данных по гидродинамике, массообмену и остаточной концентрации аммиака в комплексообразователе. В целом показано, что процесс разделения изотопов азота с использованием вышеназванной системы обладает рядом преимуществ по сравнению, как с используемыми в настоящее время способами концентрирования ^{15}N , так и по сравнению с иными исследованными в работе аналогичными химобменными системами.

ВЫВОДЫ

1. Установлено на основании изучения фазового равновесия в двухфазных системах общего вида $NX_{(г)} - NX \cdot D_{(ж)}$, что наиболее высокие значения мольного отношения в жидкой фазе присущи молекулярным комплексам метиламина и аммиака с ароматическими и алифатическими спиртами. При температуре 293 К значения мольного отношения для метиламина равны 1,6 моль CH_3NH_2 /моль $ArOH$ и 1,0 моль CH_3NH_2 /моль $C_5H_{11}OH$, а для аммиака 1,3 моль NH_3 /моль $ArOH$ и 0,27 моль NH_3 /моль $C_5H_{11}OH$.

2. Обнаружено, что комплексное соединение NH_3 или CH_3NH_2 с $ArOH$ при температуре ниже температуры плавления исходного фенола может существовать в жидком состоянии.

3. Показано, что температура плавления комплексных соединений аммиака и метиламина может быть существенно ниже температуры плавления исходных комплексообразователей, а нижняя граница существования двухфазных систем газ-жидкость молекулярных комплексов аммиака и метиламина составляет от $-28^{\circ}C$ до $-55^{\circ}C$ для $CH_3NH_2 \cdot ArOH$ и от $-20^{\circ}C$ до $-65^{\circ}C$ для $NH_3 \cdot ArOH$ в зависимости от мольного отношения.

4. Найдено, что плотность комплексных соединений аммиака и метиламина с ароматическими и алифатическими спиртами не превышает плотности исходных комплексообразователей и возрастает в зависимости от D в следующем ряду: бутанол-1, пентанол-1, гексанол-1, фенол, ТМФ.

5. Определено, что динамическая вязкость молекулярных комплексов NH_3 с ROH и AgOH меньше вязкости чистых комплексообразователей: при 293 К вязкость жидкой фазы в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ в 1,7 раза ниже по сравнению с вязкостью пентанола-1, причем, с понижением температуры это различие возрастает. Вязкость комплексов аммиака при 293 К увеличивается в зависимости от D в следующей последовательности: бутанол-1, ТМФ, пентанол-1, гексанол-1, фенол.

6. Измеренное значение однократного коэффициента разделения изотопов азота в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$, равное $1,009_5 \pm 0,001$ при (293 ± 1) К, существенно больше значения аналогичной величины в системе аммиак – раствор аммиака в воде и не ниже α в подобной системе на основе бутанола-1 как комплексообразователя.

7. Определено, что массообмен при разделении изотопов азота в системе $\text{NH}_{3(\text{г})} - \text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}_{(\text{ж})}$ характеризуется приемлемой эффективностью. Значение высоты, эквивалентной теоретической ступени, для спирально-призматической насадки при 293 К равно 2,3 см при удельном потоке аммиака $(3,35 \pm 0,15)$ ммоль $\text{NH}_3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

8. Показано, что остаточная концентрация NH_3 в пентаноле-1 при термической диссоциации комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, как в статических, так и динамических условиях, составившая $(0,32 \pm 0,03)$ мкг $\text{NH}_3/\text{см}^3$ и $(0,2 - 0,4)$ мкг $\text{NH}_3/\text{см}^3$ для средних условий соответственно, достаточна для получения ^{15}N с концентрацией не менее $(20 - 40)$ % ат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rosman K.J.R., Taylor P.D.P. Isotopic compositions of elements 1997 // Phys. Chem. Ref. Data. – 1998. - V.27. - № 6. – P. 1275-1287.
2. Berglund M., Wieser M.E. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. - 2011. - V. 83. - № 2. – P. 397–410.
3. Изотопы: свойства, получение, применение. Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ. - 2000. – 704 С.
4. Хорошилов А.В. Разделение изотопов азота: задачи и пути их решения // Химическая промышленность. – 1999. - № 4 (241). – С. 37-46.
5. Förstel H. Production and Use of Nitrogen-15 in German Agricultural, Biomedical and Ecological Research - A Historical Review // Isotopes in Environmental and Health Studies. – 1996. - V. 32. № 1. – P. 1-13.
6. Муравин Э.А. Агрохимия. – М.: КолосС. 2004. – 384 С.
7. Кореньков Д.А., Борисова Н.И., Зерцалов В.В. Использование стабильных изотопов в сельском хозяйстве. // В сб.: Изотопы в СССР. - 1980. - № 59. - С. 161-166.
8. Логинов Ю.М., Похлебкина Л.П. Применение стабильных изотопов в сельском хозяйстве и биологии. В кн.: [3]. – С. 684-703.
9. Collins H. P., Delgado J. A., Alva A. K., Follett R. F. Use of Nitrogen-15 Isotopic Techniques to Estimate Nitrogen Cycling from a Mustard Cover Crop to Potatoes // Agronomy Journal. – 2007. - V. 99. – January-February. – P. 27-35.
10. Hill-Cottingham D.G., Lloyd-Jones C.P. Nitrogen-15 in apple

nutrition investigations // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 1975. – V. 26. - № 2. – P. 165-173.

11. Firkins J.L., Weiss W.P., Piwonka E.J. Quantification of intraruminal recycling of microbial nitrogen using nitrogen-15 // J. of Animal Science. – 1992. - V. 70. – P. 3223-3233.

12. International Symposium on the Use of Stable Isotopes in Plant Nutrition, Soil Fertility and Environmental Studies. Vienna, Austria, 1 – 5 October 1990. // IAEA-SM-313. - 1990. – 196 P.

13. Follett R.F. Innovative ^{15}N microplot research techniques to study nitrogen use efficiency under different ecosystems // Commun. Soil Sci. Plant Anal. – 2001. – V. - 32. - № 7-8. – P. 951–979.

14. Shinde N., Matsunami N., Fukuoka O., Tazawa M. et. all. Reaction of Implanted N Isotope with SiO_2 Near Si_3N_4 -Film and SiO_2 -Substrate Interface // J. Nuclear Sci. and Technol. – 2006. - V. 43. - № 4. – P. 382–385.

15. Boner A.A. Nitride Fuels: Properties and Potentials // Reactor Technology. – 1972. - V. 15. - № 2. - P. 87-104.

16. Пономарев-Степной Н.И., Глушков Е.С., Демин В.Е., Цуриков Д.Ф. и др. Топливные циклы при развитии атомной энергетики с использованием высокотемпературных гелиевых быстрых и тепловых реакторов // В сб.: Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика. М.: ИАЭ, 1977. - Вып. 1(2). - С. 3-20.

17. Yamawaki M., Inoue T., Ogawa T. Thermochemical studies of advanced nuclear fuels and materials // Pure Appl. Chem. – 2000. - V. 72. - № 10. – P. 1839–1849.

18. Митенков Ф.М. Перспективы развития быстрых реакторов-размножителей // Атомная энергия. - 2002. - Т. 92. - Вып. 6. - С. 423-432.
19. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И., Меньшикова Т.С. Высотемпературное ядерное топливо // - М.: Атомиздат, 1978. – 432 с.
20. Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М., Прошкин А.А. Мононитридное топливо для быстрых реакторов // Атомная энергия. - 2003. - Т. 95. - Вып. 3. - С. 208-220.
21. Ватулин А.В., Рогозкин Б.Д. и др. Мононитридное уран-плутониевое топливо быстрых реакторов со свинцовым теплоносителем // ICONE-11 (11th International Conference on Nuclear Engineering, JSME/ASME, Shinjuku, Tokyo, Japan, April 23-26, 2003).
22. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. – М.: ИздАТ, 2003. – 376 с.
23. Andreev B.M. et. all. Separation of Isotopes of Biogenic Elements in Two-phase Systems // Amsterdam: Elsevier, 2007. – 303 p.
24. Хорошилов А.В., Кательников С.Г. Разделение стабильных изотопов азота: современный уровень производства, анализ экономической эффективности и перспективы развития способов концентрирования // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1984, вып. 130. – С. 18-35.
25. Borisevich V.D., Khoroshilov A.V., Gorshkov V.I., Ivanov V.A. Comparative Estimation of Separating Methods for Production of Highly Enriched Isotope of Nitrogen-15 // Proc. of 7th Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases. Moscow, July 24-28, 2000, - P. 218-228.

26. Хорошилов А.В. Перспективы использования физико-химических методов для концентрирования ^{15}N // 5-я Всероссийская научная конференция “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул”. Сб. докладов под ред. В.Ю. Баранова. ЦНИИ-атоминформ: Изд-во Тривант, 2000. - с. 166-171.

27. Katalnikov S.G. Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using BF_3 - Anisole- BF_3 system // Separation Science. and Technology, 2001, v. 36, № 8&9. - P. 1737-1768.

28. Khoroshilov A.V., Lizunov A.V., Stepanov A.V., Cherednichenko S.A. Thermal dissociation of the complex $\text{BF}_3\cdot\text{D}$ and boron isotope separation in the system $\text{BF}_3\text{--BF}_3\cdot\text{CH}_3\text{NO}_2$ // Radiochemistry. – 2009. – V. 51. – № 4. – p. 400–402.

29. Egiazarov A., Abzianidze T., Razmadze A. Separation of silicon isotopes by chemical isotopic exchange method // Synthesis and applications of isotopically labelled compounds. – edited by Pleiss U., Voges R. J. Wiley & Sons. – 2001. – Vol. 7. – p. 25-28.

30. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Лизунов А.В., Фёдорова С.Н. Разделение изотопов кремния методом химического обмена между тетрафторидом кремния и его комплексными соединениями с алифатическими спиртами // Химическая технология. – 2009. – т. 10. – № 4. – с. 197-202.

31. Nakane R., Isomura S. Isotopic fractionation of nitrogen and oxygen in the low-temperature exchange system on the coordination compounds of nitric oxide with hydrogen chloride // Sci. Papers I.P.C.R., 1962, v.56, № 2. – P.164-166.

32. Jeevanadam M., Taylor T.I. Preparation of 99,5 % ^{15}N by chemical exchange between oxides of nitrogen in a solvent carrier system // J. Am. Chem. Soc., Soc. Adv. Chem. Ser. – 1969. – V. 89. – P. 119-147.

33. Катальников С.Г., Марокин О.В., Мышлецов И.А., Хорошилов А.В. Физико-химические свойства молекулярных соединений тетроксид азота с диметилсульфоксидом, диметилформамидом, диметилацетамидом, трибутилфосфатом и хлороформом // Деп. в ВИНТИ № 11.44 от 27.02.90.

34. Мышлецов И.А. Разработка процесса разделения изотопов азота методом химобмена в системах на основе тетраоксида диазота с термическим обращением потоков. Автореферат на соиск. уч. ст. к.т.н., М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1991. – 17 С.

35. Katalnikov S.G., Myshletsov I.A., Khoroshilov A.V. Concentration of Nitrogen-14 by the Method of Isotopic Exchange Using a Dinitrogen Tetroxide – Based System //Proc. Int. Symp. on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment. Tokyo, TIT, RLNR. – 1992. - P. 368-375.

36. Кузнецов А.И., Панченков Г.М., Макаров А.В. Разделение изотопов азота методом химического обмена с использованием комплексообразования //ЖФХ. – 1966. – т. 40. – № 9. – С. 2133-2136.

37. Кузнецов А.И., Панченков Г.М. Сравнительная характеристика и расчет основных параметров обменных систем в методе разделения изотопов азота путем химического обмена с термическим обращением фаз //ЖФХ, 1970, т. 44, № 8. – С. 2075-2077.

38. Кулаков В.М. Таблица изотопов //В кн.: Физические величины: Справочник /Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; под

ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З., М.: Энергоатомиздат. - 1991. – 1232 С.

39. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. – 216 с.

40. Coplen T.B., Bohlke J.K, DeBievre P., Ding T., et al. Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. – 2002. - V.74. - № 10. - P. 1987-2017.

41. Mughabghab S.F. Thermal neutron capture cross sections resonance intervals and G-factors // Vienna: IAEA INDC(NDS)-440, 2003. – 32 p.

42. Эмсли Дж. Элементы / Пер. с англ. //- М.: Мир, 1993. – 256 с.

43. Боресков Г.К., Кательников С.Г. Технология разделения изотопов методом химического обмена. М.: МХТИ им. Менделеева, 1974. – 220 С.

44. Хорошилов А.В. Оптимальные условия концентрирования ^{15}N азотнокислотным способом разделения изотопов азота при химическом равновесии фаз // Автореферат дисс., М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 20 с.

45. Глушков Е.С., Пономарев-Степной Н.Н., Фомченко П.А. Разработка быстрых газоохлаждаемых реакторов в России // М.: ИздАТ, 2008. – 107 с.

46. Эмили Дж. Элементы. - М.: Мир. - 1993. - 256 С.

47. Wallenius J., Pillon S. N-15 Requirement for 2nd Stratum ADS Nitride Fuels // 6th Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Madrid, Spain, 11-13 Dec. 2000. - France, Paris. – 2001. - EUR 19783 EN, OECD/NEA.

48. Aoki E., Kai T., Fujii Y. //Theoretical Analysis of Separating Nitrogen

Isotopes by Ion-Exchange // J. Nucl. Sci. Technol. – 1997. - V. 34, № 3. - P. 277-282.

49. Бродский А.И. Химия изотопов. Второе издание //- М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 595с.

50. Рогинский С.З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических превращений // - М., Изд-во АН СССР. - 1956. – 611 С.

51. Clusius K., Dickel G. Neues Verfahren zur Gasentmischung und Isotopentrennung // Die Naturwissenschaften. - 1938. – V. 26. – P. 546.

52. Clusius K., Dickel G. Das Trennrohrverfahren bei Flüssigkeiten // Die Naturwissenschaften. – 1939. – V. 27. P. 148–149.

53. Шмелев Г.М., Шипилов Ю.Д., Зозин В.В., Некрасов С.М. Результаты деятельности “ОКБ ЭХЗ” по созданию газовых центрифуг для разделения стабильных изотопов // VIII Всероссийская (международная) научная конференция “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул”. 6 – 10 октября 2003 г. Сб. докладов. - М., ЦНИИАтоминформ, 2003. - С. 5 – 8.

54. Глазунов А.И., Тютин Б.В., Сафронов А.Ю., Богачук О.Л. Создание конструкции универсальной газовой центрифуги нового поколения для разделения стабильных изотопов // VIII Всероссийская (международная) научная конференция “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул”. 6 – 10 октября 2003 г. Сб. докл. - М., ЦНИИАтоминформ, 2003. - С. 9 – 10.

55. Shubin A.N., Skorynin G.M., Nikitina E.A., Okhotina I.A. Centrifugal technology for stable isotope separation at the electrochemical plant // Proc. 5th

Intern. Conf. on Isotopes 5 ICI, Brussels, Belgium 25-29 April 2005. – Bologna, Italy: Medimond Int. Proc., 2005. - P. 181-186.

56. Borisevich V.D., Morozov O.E., Zaozerskiy Y.P., Shmelev G.M., Shipilov Y.D. On the enrichment of low-abundant isotopes of light chemical elements by gas centrifuges // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2000. - V. 450, № 2. – P. 515-521.

57. Borisevich V.D., Khoroshilov A.V., Gorshkov V.I., Ivanov V.A. Comparative Estimation of Separating Methods for Production of Highly Enriched Isotope of Nitrogen-15 // Proc. of 7th Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases. Moscow, July 24-28, 2000. - P. 218-228.

58. Амбарцумян Р.В., Летохов В.С., Макаров Г.И., Пурецкий А.А. Разделение изотопов азота методом селективной двухступенчатой фотодиссоциации молекул аммиака // ДАН СССР. - 1973. - Т.211. - № 2. - С. 365-368.

59. Амбарцумян Р.В., Летохов В.С., Макаров Г.Н., Пурецкий А.А. Лазерное разделение изотопов азота // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т. 17, № 2. – С. 91-94.

60. Летохов В.С. Оптические методы разделения изотопов. В кн.: [3]. - С. 291 – 307.

61. Летохов В.С., Рябов Е.А. Многофотонная изотопически-селективная ИК диссоциация молекул. В кн.: [3]. - С. 329 – 342.

62. Апатин В.М., Климин С.А., Лаптев В.Б., Лохман В.Н., Огурок Н.-Д.Д., Пигульский С.В., Рябов Е.А. Исследование селективной по изотопам

азота двухступенчатой ИК+УФ-диссоциации молекул аммиака // Химия высоких энергий. – 2008. – Т.42. - № 5. – С. 456-464.

63. Басов Н.Г., Беленов Э.М. и др. Новые методы разделения изотопов // Успехи физических наук. – 1977. – Т. 121. - № 3. – С. 427-455.

64. Апатин В.М., Климин С.А., Лаптев В.Б., Лохман В.Н., Огурок Н.-Д.Д., Пигульский С.В., Рябов Е.А. Лазерное разделение изотопов азота методом ИК+УФ-диссоциации молекул аммиака // Квантовая электроника. – 2008. - Т. 38. - № 8. – С. 775-782.

65. Меленевский В.Н., Тихомиров И.А., Теплухов В.Л. Разделение изотопов азота при синтезе окиси азота в высокочастотном безэлектродном разряде // ЖФХ - 1967. - Т. XLI(41). - № 11. - С.2842-2843.

66. Абзианидзе Т.Г., Андриюшенко В.И., Бахтадзе А.Б., Егиязаров А.С. и др. О разделении изотопов азота и углерода в газовом разряде // В кн.: Stable Isotopes in the Life Sciences. - IAEA: Vienna. - 1977. - P. 69-74.

67. Салимова К.М., Семиохин И.А., Панченков Г.М. Разделение изотопов азота при диссоциации и синтезе аммиака в тихом электрическом разряде // ЖФХ. - 1970. - Т.XLIV(44). - № 10. - С. 2551-2553.

68. Горшунов Н.М., Гуденко С.В. О возможности разделения изотопов за счет неравновесного колебательного обмена в послеразрядной зоне // Сб. докладов 8-й Всероссийской (международной) научной конф. “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул” (Звенигород, 6-10 октября 2003 г.). Под ред. Ю.А. Колесникова. – М.: ЦНИИАтоминформ. – 2003. – С. 133 - 136.

69. Мышкин В.Ф., Власов В.А., Гамов Д.Л., Бурдовицын А.Н. и др.

Изотопное перераспределение в продуктах плазменных процессов в высокочастотных разрядах // Научный журнал КубГАУ, 2010. - № 61(07). – С. 1-13. (Электронный ресурс: <http://ej.kubagro.ru/2010/07/pdf/30.pdf>. Дата обращения 03.06.2013).

70. Nguyen N. T. A., Ichikawa M., Mori S., Suzuki M. Nitrogen Isotope Separation by Plasma Chemical Reaction in N₂-O₂ DC Glow Discharge //J. of Chem. Engin. of Japan, 2011, V. 44, № 8. – P. 572-576.

71. Асатиани П.Я., Гиоргадзе Л.П., Парцахашвили Г.Л., Тевзадзе Г.А. и др. Опытнo-промышленная установка для производства изотопа ¹⁸O. // In: Stable Isotopes in the Life Sciences, Proc. Techn. Committee Meeting, Leipzig, Vienna: IAEA. – 1977. - P.75-81.

72. Асатиани П.Я. Исследование и аппаратурно-технологическая разработка процессов разделения изотопов углерода, азота и кислорода методом низкотемпературной ректификации. // Автореферат диссертации на соиск. уч. ст. к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1981. - 20 С.

73. Mills T.R., Garcia M.G., Vandervoorf R.C., McInter B.B. A Chemical Exchange System for Isotopic Feed to a Nitrogen and Oxygen Isotope Separation Plant //Separation Sci. and Technol. – 1989. - V. 24, № 5-6. - P. 415-428.

74. Ramsay J. B., Chiles W. C. Detonation Characteristics of Liquid Nitric Oxide //Proceedings of Sixth Symposium on Detonation, August 1976. – P. 723–728.

75. Ribovich J., Murphy J., Watson R. Detonation Studies With Nitric Oxide, Nitrous Oxide, Nitrogen Tetroxide, Carbon Monoxide, and Ethylene // Journal of Hazardous Materials. – 1975. - V. 1. – P. 275–287.

76. Urey H.C., Huffman J.R., Thode H.G., Fox M. Concentration of ^{15}N by Chemical Methods // J. Chem. Phys., 1937. - V.5. - № 11. – P. 856-868.
77. Thode H.G., Urey H.C. The Further Concentration of N^{15} // J. Chem. Phys., 1939. - V.7. - № 1. - P. 34-39.
78. Spindel W., Taylor T.I. Separation of Nitrogen Isotopes Exchange between NO and HNO_3 // J. Chem. Phys. - 1955. – V.23. – № 5. - P. 981-982.
79. Spindel W., Taylor T.I. The Preparation of Highly Concentrated Nitrogen-15 by Chemical Exchange // Trans. N.Y. Academy of Sci. - 1956. – V.19. – № 1. - P. 3-16.
80. Spedding F.H., Powell G.E., Svec H.J. A Laboratory Method for Separating Nitrogen Isotopes by Ion Exchange // J. Am. Chem. Soc. – 1955. - V.77, № 5. - P. 1393.
81. Spedding F.H. The Macro Separation of Stable Isotopes on Ion-Exchange Columns. // J. de Chim. Phys. et de Phys.-Chim. Biol.. - 1963. - V.60. - № 1-2. - P. 89-96.
82. Urgell M.M., Iglesias J., Casas J., Saviron J.M. *et al.* The production of Stable Isotopes in Spain. In: Third Un. Nat. Int. Conf. on the Peaceful Uses of At. En. Geneva. 1964. Rep.A/Conf.28 (P) 491. – 24 P.
83. Боресков Г.К., Кательников С.Г. Технология разделения изотопов методом химического обмена. М.: МХТИ им. Менделеева, 1974. – 220 С.
84. Тюпина Е.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов азота в системах на основе NH_4^+ при повышенной температуре // “Научно-инновационное сотрудничество”. Сб. научн. трудов. II Научно-техническая конф. – М.: МИФИ. – 2003. – Ч. 1. – С. 65-66.

85. Saxena S.C., Taylor T.I. Enrichment of oxygen-18 by the Chemical Exchange of Nitric Oxide with nitric Acid Solutions. // J. Phys. Chem. - 1962 – V.66, – № 8. - P. 1480-1487.

86. Axente D., Baldea A., Abbrudean M. Isotope separation by Chemical Exchange //Proc. Int. Symp. on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment. Bull. Res. Lab. for Nuclear Reactors. Special Issue 1. - 1992. – P. 357-367.

87. Spedding F.H., Powell G.E., Svec H.J. A Laboratory Method for Separating Nitrogen Isotopes by Ion Exchange //J. Am. Chem. Soc. – 1955. - V.77, № 5. - P. 1393.

88. Spedding F.H. The Macro Separation of Stable Isotopes on Ion-Exchange Columns. //J. de Chim. Phys. et de Phys.-Chim. Biol.. - 1963. - V.60. - № 1-2. - P. 89-96.

89. Urgell M.M., Iglesias J., Casas J., Saviron J.M. *et al.* The production of Stable Isotopes in Spain. In: Third Un. Nat. Int. Conf. on the Peaceful Uses of At. En. Geneva. 1964. Rep.A/Conf.28 (P) 491. – 24 P.

90. Ohwaki M., Fujii Y., Morita K., Takeda K. //Nitrogen Isotope Separation Using Porous Microreticular Cation-Exchange Resin // Sep. Sci. Technol. – 1998. - V. 33, № 1. - P. 19-31.

91. Aoki E., Kai T., Fujii Y. //Theoretical Analysis of Separating Nitrogen Isotopes by Ion-Exchange // J. Nucl. Sci. Technol. – 1997. - V. 34, № 3. - P. 277-282.

92. Ohtsuka H., Ohwaki M., Nomura M., Okamoto M., Fujii Y. //Nitrogen Isotope Separation by Means of Cation Exchange Resin, (I) Effects of Eluent

Concentration // J. Nucl. Sci. Technol. – 1995. - V. 32. - P. 1001-1007.

93. Kai T., Aoki E., Fujii Y. //Theoretical Analysis of Separating Nitrogen Isotopes by Ion-Exchange, (II) // J. Nucl. Sci. Technol. – 1999. - V. 36, № 4. - P. 371-379.

94. Healy R.M., Joseph E.F., Palko A.A. The ANCO system for boron isotope enrichment // AEC research and development report. ORNL-2069 Isotope separation, 1956. – 45 p.

95. Katalnikov S.G. Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using BF_3 - anisole- BF_3 system // Separation Science and Technology. – 2001. V. 36. - № 8-9. – P. 1737-1768.

96. Herbts R.S., McCandless F.P. Improved Donors for the Separation of the Boron Isotopes by Gas-Liquid Exchange Reactions // Sep. Sci. and Tech. – 1994. - V. 29. - № 10. – P. 1293 – 1310.

97. Хорошилов А.В., Лизунов А.В., Степанов А.В., Чередниченко С.А. Особенности термической диссоциации комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{D}$ и разделения изотопов бора в системе $\text{BF}_3\text{--BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ // Радиохимия. - 2009. - Т. 51. - № 4. - С. 353-354.

98. Agraval J.P. Enrichment of carbon-13 by chemical exchange of carbon dioxide with amine carbamates in nonaqueous solvents // Separation Science and Technol - 1971.- 6 - № 6 - P. 831-839.

99. Озиашвили Е. Д., Егiazаров А. С. Разделение стабильных изотопов углерода // Успехи химии, 1989, Т. 58, № 4. - С. 545-565.

100. Хорошилов А.В., Лизунов А.В., Чередниченко С.А. Разделение изотопов углерода карбаматным способом : свойства пар амин-растворитель

и коэффициент разделения в системе CO₂ карбамат ДЭА в толуоле // Хим. пром. сегодня - 2004 - № 5 - С. 30 - 41.

101. Agrawal J.P. Fractionation of Oxygen-18 and Carbon-13 Isotopes by Chemical Exchange of Carbon Dioxide with Amine Carbamates // Separation Science and Technology. – 1971. – V. 6. - № 6. - P. 819 – 829.

102. Egiazarov A., Abzianidze T., Razmadze A. Separation of silicon isotopes by chemical isotopic exchange method // Synthesis and applications of isotopically labelled compounds. – Ed. by Pleiss U., Voges R. – 2001. – 7. – P. 25-28.

103. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А. Фазовое и изотопное равновесие в системах SiF₄ – комплексные соединения SiF₄ с алифатическими спиртами применительно к процессу разделения изотопов кремния // Химическая технология. – 2007, т. 8, № 2, с. 53-58.

104. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Лизунов А.В., Федорова С.Н. Разделение изотопов кремния методом химического обмена между тетрафторидом кремния и его комплексными соединениями с алифатическими спиртами // Химическая технология. - 2009. - Т. 10. - № 4. - С.197-202.

105. Федорова С.Н., Золотарев М.А., Хорошилов А.В. Полнота обращения потоков при химическом изотопном обмене в системе SiF₄ – комплексное соединение SiF₄·m(CH₃)₃PO₄ // Перспективные материалы. – 2010. – Специальный выпуск (8). – С.315-319.

106. Панченков Г.М., Кузнецов А.И., Макаров А.В. О возможности разделения изотопов азота методом химического обмена с использованием

комплексообразования // Доклады АН СССР, 1965, Т. 164, № 5. – С. 1101-1103.

107. Кузнецов А.И., Панченков Г.М. Разделение изотопов азота методом химического обмена растворов аммиака в спиртах с аммиаком // ЖФХ. - 1967. - Т.41. - № 8. - С. 2062-2065.

108. Кузнецов А.И., Панченков Г.М. Разделение изотопов азота методом химического обмена растворов аммиака в воде и ацетоне с аммиаком // ЖФХ. - 1967. - Т.41. - № 11. - С. 2990-2992.

109. Кузнецов А.И., Панченков Г.М. Определение коэффициентов однократного разделения изотопов азота при обмене между аммиаком и его спиртовыми комплексами // ЖФХ. - 1970. - Т.44. - № 7. - С. 1802-1804.

110. Кузнецов А.И., Панченков Г.М. Зависимость разделения изотопов азота от температуры колонны и десорбера и скорости потока комплекса в колонне // ЖФХ. – 1968. – Т. 42. - № 1. – С. 245-248.

111. Бабков С.И., Жаворонков Н.М. Кинетика многоступенчатых процессов разделения бинарных смесей. Скорость приближения к стационарному состоянию // Доклады АН СССР. – 1956. – Т. 106, № 5. – С. 877-880.

112. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. - М.: Атомиздат. - 1960. – 438 С.

113. Иванова С.Н. Разделение изотопов кремния химическим обменом между тетрафторидом кремния и его комплексным соединением с триметилфосфатом // автореферат дисс.. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 16 с.

114. Батраков В.В., Батраков В.П., Пивоварова Л.И., Соболев В.В.

Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты: Справ. изд. в двух книгах. Кн. 1. Газы и фреоны. – М.: Металлургия, 1990. – 344 с.

115. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник /3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.

116. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник // - Мн.: Современная школа, 2005. - 608 с.

117. Краткий справочник по химии / 4-е изд., под ред. О.Д. Куриленко - Киев: Наукова думка. – 1975. – 991 с.

118. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд., перераб. и доп. /Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983.- 232 с.

119. Кузнецов М.А., Кузнецова Л.М., Плечко Р.Л. и др. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. - Л.: Химия. – 1984. - 520 с.

120. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. – М.: Химия, 1974. – 376 с.

121. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э Органические растворители: физические свойства и методы очистки / Пер. с англ. под ред. Я.М. Варшавского // М.: ИЛ. – 1958. – 519 с.

122. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. – М.: Химия, 1974. – 376 с.

123. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.

124. Райхардт К. Растворителя и эффекты среды в органической химии /Пер. с англ.//М.: Мир. – 1991. – 763 с.
125. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами //- М.: Наука, 1991. – 397 с.
126. Тун Ко У Разделение изотопов углерода в системе CO_2 – аминокомплексы CO_2 с ди-н-бутиламином в среде ацетонитрила // Дисс. На соиск. уч. степени к.х.н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 204 с.
127. Hughes J.A., Byers C.H. Viscosity behavior in supercooled liquids and mixtures // Rep. ORNL/TM-9998, 1986. – 55 P.
128. Хорошилов А.В., Лизунов А.В., Степанов А.В., Чередниченко С.А. Особенности термической диссоциации комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{D}$ и разделения изотопов бора в системе $\text{BF}_3\text{--BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$ // Радиохимия. - 2009. - Т. 51. - № 4. - С. 353-354.
129. Диметилсульфоксид. Физические свойства // Gaylord Chemical Company, L.L.C., 2007, Бюлл. № 1. – 16 с.
130. Касаткина Л.А. Применение масс-спектрометрии для аналитических целей. Ч. I. Изотопный анализ // М.: МХТИ. – 1978. – 63 С.
131. Волынец В.Ф., Волынец М.П. Аналитическая химия азота. – М.: Наука. – 1977. – 307 С.
132. NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
133. Соботович Э.В., Бартницкий Е.Н., Цьонь О.В., Кононенко Л.В. Справочник по изотопной геохимии //М.: Энергоатомиздат. – 1982. – 240 с.
134. Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Цурков Н.А., Клинский Г.Д. Расчет β -факторов неэмпирическими квантово-химическими методами //

ЖФХ. – 2003. – Т. 77. - № 4. – С. 701-705.

135. Чмутов К.В. Техника физико-химического исследования /3-е изд.//-
М.: Изд-во химической лит., 1954. – 342 с.

136. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Кательников С. Г. Разделение
стабильных изотопов физико-химическими методами. - М.: Энергоатомиздат,
1982. – 208 с.