

文章编号: 1006-9941(2006)01-0066-05

## 新型绿色硝化剂 $N_2O_5$ 的电化学合成研究进展

苏 敏, 王庆法, 张香文, 王 莅, 米镇涛

(天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要:** 对  $N_2O_4$  氧化和  $HNO_3$  脱水两种电合成  $N_2O_5$  的方法进行了综述, 通过分析电解过程的电流效率、比能、电流密度和化学收率比较了这两种方法的优缺点。隔膜和电极作为电解槽的两个关键技术直接影响电解过程的电流效率和比能, 评价了适合该电解体系的隔膜和电极材料, 并展望了  $N_2O_5$  未来的研究方向及前景。

**关键词:** 应用化学; 新型硝化剂; 五氧化二氮; 电解法; 硝化

**中图分类号:** TJ55; TQ560.4

**文献标识码:** A

### 1 引 言

采用硝酸-硫酸或硝酸-醋酐作为硝化剂的传统硝化反应具有原子经济性差、废酸难以回收等缺点。国外研究者<sup>[1]</sup>采用了一种以  $N_2O_5$  作为硝化剂的绿色硝化技术, 它不仅可以克服传统硝化技术的种种缺点, 而且无副反应发生、可对酸敏性或水敏性物质进行硝化。 $N_2O_5$  作为新型硝化剂的应用前景十分广阔, 可用于含能材料的合成, 如硝基纤维素、三硝基甲苯、三次甲基三硝基胺、高能炸药奥克托今、高能量密度材料(二硝酰胺铵、二硝酰胺钾、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷等)、含能增塑剂、含能粘结剂等硝化, 还可制备常规硝化方法不能制备的一些新的含能材料<sup>[2]</sup>; 而且可生产基本有机原料, 以应用于医药、燃料、农药和杀虫剂等制造行业。

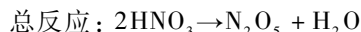
合成  $N_2O_5$  的方法主要有电解法、化学脱水法和臭氧氧化法, 其中化学脱水法制造成本高、产物纯度低; 臭氧氧化法耗电量大、反应收率低; 电解法自 1910 年 Anon<sup>[3]</sup> 发明以来, 由于隔膜材料的限制, 一直进展不大, 直到 20 世纪 70 年代, 随着全球渗透隔膜技术的飞跃发展促使电解法取得工业放大的初步研究成果。本文概述了国外应用电化学方法合成  $N_2O_5$  的研究进展, 分析和讨论了有关实验数据, 介绍了  $N_2O_5$  的分离提纯, 并展望了  $N_2O_5$  在军用和民用方面的可能应用。

### 2 电解法合成 $N_2O_5$

电解法合成  $N_2O_5$  分为  $N_2O_4$  氧化和  $HNO_3$  脱水两种方法。

#### 2.1 $N_2O_4$ 氧化法

$N_2O_4$  氧化法以  $N_2O_4/HNO_3$  为阳极液, 以 90% 以上的  $HNO_3$  或无水  $HNO_3$  为阴极液, 使  $N_2O_4$  在阳极被氧化为  $N_2O_5$ ,  $HNO_3$  在阴极被还原为  $N_2O_4$ 。电极反应如下:



1910 年, Anon<sup>[3]</sup> 首次在“无水”  $HNO_3$  中电氧化  $N_2O_4$  合成了  $N_2O_5$ 。Zawadski 等<sup>[4]</sup> 在上述研究基础上采用 Pt 做阳极、Pb 做阴极、多孔陶瓷做隔膜进行了  $N_2O_5$  的合成, 电解过程的电流效率达 35%, 比能为  $5 \text{ kW} \cdot \text{hr} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。其中, 电流效率和比能是电解过程两个重要评价指标, 电流效率是生成目标产物消耗的电量与总耗电量之比, 它反应电解电量的有效利用程度; 比能是生成单位目标产物所消耗的能量, 它反映电解电能的有效利用程度。该方法摆脱了  $HNO_3$  化学脱水制取  $N_2O_5$  的束缚, 但没有充分认识电解条件对反应结果的影响。

Hoelemann 等<sup>[5]</sup> 把含有一定浓度  $N_2O_4$  的  $N_2O_5/HNO_3$  溶液连续从阳极室移走, 开创了制备  $N_2O_5$  的新方法, 提高了电解的电流效率, 降低了电解的比能, 但残留在  $N_2O_5/HNO_3$  溶液中的  $N_2O_4$  导致  $N_2O_5$  收率和纯度的下降。

美国 Lawrence 国家实验室的 Harrar 等人<sup>[6]</sup> 在美国能源部资助下采用控制电位法考察了合成  $N_2O_5$  的过程。阳极采用  $IrO_x/Pt$  或  $IrO_x/Ti$  ( $x = 1, 2$ ), 以铂丝做阴极, 参比电极为饱和甘汞电极, 隔膜采用 Corning 公司的多孔玻璃膜或 Du Pont 公司的 Nafion 膜, 阳极电位控制在约  $+1.85 \text{ V vs. SCE}$  (饱和甘汞参比电极)。电解得到的  $N_2O_5/HNO_3$  溶液可以直接用于有机化合物的硝化, 如制备 HMX。在电解过程中由于阴极生成

收稿日期: 2005-06-03; 修回日期: 2005-08-08

作者简介: 苏敏(1982-), 女, 在读研究生, 从事新型绿色硝化剂研究。

通讯联系人: 张香文 e-mail: zliuying@public.tpt.cn

的水通过渗透或电渗透传递到阳极,与  $N_2O_5$  的离解组分  $NO_2^+$  发生反应生成  $HNO_3$ ,降低了  $N_2O_5$  收率,使电解过程的电流效率仅达 60%,远远低于理论电流效率。

阴极生成的水会向阳极渗透或电渗透,与阳极产物  $N_2O_5$  发生反应生成  $HNO_3$ <sup>[7]</sup>。为了减少水从阴极向阳极的渗透或电渗透,Harrar 等人对电解条件进行了优化<sup>[8-11]</sup>。阳极电位控制在 +1.85 V vs. SCE,利用稳压器使阴、阳极间电势差随电解过程的进行在 100 mV ~ 1.90 V 之间按一定程序提高。采用该方法可将电流效率提高到 70%,但采用的电位控制系统相当复杂,且反应结束时阳极电解液  $N_2O_5/HNO_3$  中含 10% ~ 20% 的  $N_2O_4$ ,降低了  $N_2O_5$  产品纯度。

为降低产品中  $N_2O_4$  的污染,Bagg 等<sup>[12]</sup>对 Harra 的电解过程进行了改进,方法为采用两阶段法电氧化  $N_2O_4$  合成  $N_2O_5$ ,即第一阶段采用聚四氟乙烯膜或阴离子交换膜做隔膜,氧化阳极  $N_2O_4/HNO_3$  溶液中的  $N_2O_4$ ,还原阴极 99%  $HNO_3$  溶液;第二阶段采用阳离子交换膜,把第一阶段的阳极液进一步氧化,还原阴极 99%  $HNO_3$  溶液。在第一阶段中,阳极液中  $N_2O_4$  初始浓度在 20% ~ 30% 之间、生成的  $N_2O_5$  浓度不小于 20%。第一阶段的阳极液再循环时分为两部分,一部分作为第二阶段的初始阳极液,另一部分加入新鲜  $N_2O_4/HNO_3$  溶液后输送回第一阶段。在第二阶段中,使用阳离子交换膜为隔膜可以使阳极液中  $NO^+$  有效向阴极迁移,降低阳极液中  $N_2O_4$  浓度使其小于 3%,从而制备含 32%  $N_2O_5$  的  $HNO_3$  溶液。第一阶段产生的  $N_2O_5$  量占两个阶段产生  $N_2O_5$  总量的 70%,消耗了大部分的  $N_2O_4$ ;第二阶段使用的阳离子交换膜降低了阳极液中  $N_2O_4$  浓度、解决了  $N_2O_4$  污染问题、制备了高浓度  $N_2O_5/HNO_3$  溶液。此电解过程中的两阶段可以扩展为多级操作<sup>[13]</sup>,从而获得更高的电流效率和更小的比能。

上述文献研究结果表明,影响电解效果的主要因素是隔膜和电极材料。隔膜在电解过程中起选择渗透特定离子作用。不同种类的隔膜有不同的离子传质过程,所以隔膜的性能直接影响电解过程的电流效率和  $N_2O_5$  的收率。适合  $N_2O_5-N_2O_4-HNO_3$  体系的隔膜有多孔聚四氟乙烯膜、全氟阴离子交换膜和全氟阳离子交换膜。使用多孔聚四氟乙烯膜为隔膜时,离子传质过程主要有  $N_2O_4$  的离解组分  $NO^+$  电渗析和水的电渗透;使用全氟阴离子交换膜为隔膜时,离子传质过程包括  $N_2O_4$  的浓差扩散、水的电渗透和  $NO^+$  的电渗析;

使用全氟阳离子交换膜为隔膜时,最主要的离子传质过程是  $NO_2^+$  的电渗析和  $NO^+$  电渗析。隔膜的性能可以通过测量膜的相容性、电阻、渗透性和电阻率进行直接评价,也可以通过电解过程的电流效率和  $N_2O_5$  的收率间接反映出来。

超电势的大小是选择电极材料(即电极涂层/基板)的主要依据,因为它直接影响电解过程的总电池电压和比能。超电势是电解槽的实际分解电压与理论分解电压的差值,其中实际分解电压为电解能够顺利进行的最低电压,而理论分解电压为电解产物所形成的原电池产生的反电动势。超电势越低,电解电压和比能就越小,说明电极材料的性能越好。适合于  $N_2O_5-N_2O_4-HNO_3$  体系的电极材料主要有  $IrO_2/Al$ 、 $Pt/Nb$ 、 $Pt-Ir/Nb$  和  $IrO_2/Ti$ ,可以通过电解过程的电解电压和比能对它们进行评价和筛选。

由于隔膜和电极材料对电解过程是至关重要的,美国 Lawrence 国家实验室的 Harrar 等人采用电氧化  $N_2O_4$  法对其做了综合考察<sup>[14]</sup>,结果见表 1。

由表 1 数据可知,当电解槽采用相同电池个数和相同电极材料时,如电解槽采用两个电池,其中一个电池阴、阳极电极材料为  $IrO_2/Ti$ ,另一个电池阴、阳极电极材料均为  $Pt/Nb$ ,Raipore 阴离子交换膜较 ICI 聚四氟乙烯膜的比能小、槽电压低、 $N_2O_5$  收率和电流效率高,因此 Raipore 膜性能较 ICI 膜性能优越。虽然 Nafion 阳离子交换膜较 Raipore 膜的比能和槽电压小,但由于  $NO_2^+$  的严重电渗析降低了  $N_2O_5$  收率,而不利于整个电解过程。所以,Raipore 阴离子交换膜性能最优。

在电解过程中,电池电压直接反应了电极材料的性能。当电解槽采用相同电池个数和相同隔膜时,通过比较电极材料对电解的影响结果可知, $IrO_2/Ti$  作为阴极和阳极材料同时使用时,电解槽的槽电压最小;当  $Pt/Nb$  做阴极材料,阳极材料为  $Pt/Nb$ 、 $IrO_2/Al$  或  $Pt-Ir/Nb$  时,槽电压依次增加。为了降低能耗,在保持电解效果的基础上阳极电势越低越好。 $Pt$  作为阳极涂层时在低电势下催化活性会明显降低甚至丧失,但  $IrO_2$  作为阳极涂层时即使在较低电势下仍可保持很好的催化活性,所以作为阳极材料时, $IrO_2/Ti$ 、 $Pt/Nb$ 、 $IrO_2/Al$  和  $Pt-Ir/Nb$  的性能优异度依次降低。在阴极  $HNO_3$  还原为  $N_2O_4$  的过程中,50 ~ 200 mA 的电流密度下  $IrO_2$  的超电势比  $Pt$  约低 0.4 V,使得电解过程具有相应较低的槽电压,因此作为阴极材料时, $IrO_2/Ti$  较  $Pt/Nb$  性能优越。

表1 对不同电极材料和隔膜测试结果<sup>1)</sup>

Table 1 Testing results of different electrode materials and membranes

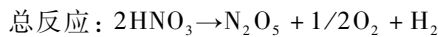
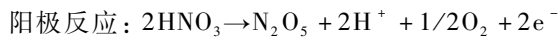
membrane	run time /h	No. of cells	coating/substrate		N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> current yield/%	current efficiency/%	cell voltages /100 A	specific energy /kW · hr · kg <sup>-1</sup>
			anodes	cathodes				
ICI teflon membrane	6	2	IrO <sub>2</sub> /Ti	IrO <sub>2</sub> /Ti	53	57	2.4	1.2
			Pt/Nb	Pt/Nb				
nafion cation-exchange membrane	12	2	Pt/Nb	Pt/Nb	54	72	6.3	2.1
			Pt-Ir/Nb	Pt/Nb				
raipore anion-exchange membrane	8	3	IrO <sub>2</sub> /Ti(2)	IrO <sub>2</sub> /Ti(2)	31	68	2.7, 2.8	1.1
			Pt/Nb	Pt/Nb				
raipore anion-exchange membrane	7	2	IrO <sub>2</sub> /Ti	IrO <sub>2</sub> /Ti	80	70	2.1	1.0
			Pt/Nb	Pt/Nb				
raipore anion-exchange membrane	9	3	IrO <sub>2</sub> /Ti(2)	IrO <sub>2</sub> /Ti(2)	80	57	3.2, 3.2	1.6
			Pt/Nb	Pt/Nb				
raipore anion-exchange membrane	10	3	IrO <sub>2</sub> /Ti(2)	IrO <sub>2</sub> /Ti(2)	57	53	3.6, 3.6	1.8
			Pt/Nb	Pt/Nb				
raipore anion-exchange membrane	15	2	IrO <sub>2</sub> /Al	Pt/Nb	83	66	3.3	1.7
			Pt-Ir/Nb	Pt/Nb				
raipore anion-exchange membrane	16	2	IrO <sub>2</sub> /Al	Pt/Nb	94	59	3.2	1.7
			Pt-Ir/Nb	Pt/Nb				

Note: 1) The volume of electrolyzer was 0.1 m<sup>3</sup>, and initial concentration of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Anolyte was 20% - 25%.

2) ICI represents Imperial Chemical Industries.

## 2.2 HNO<sub>3</sub> 脱水法

该法以“无水”(含 0.4% H<sub>2</sub>O)或 90% 以上 HNO<sub>3</sub> 溶液为阳极液,三氟甲基磺酸为阴极液,使 HNO<sub>3</sub> 在阳极被氧化为 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sup>+</sup> 在阴极被还原为 H<sub>2</sub>。电极反应如下:



由于 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化法中水从阴极向阳极的渗透或电渗透,使 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与水生成 HNO<sub>3</sub>,从而降低了 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的收率。为了彻底克服电解过程中水的生成, Peter 等<sup>[15]</sup> 采用无需电位控制的 HNO<sub>3</sub> 脱水法合成 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 其电解过程如图 1 所示。阴离子交换膜与电解池壁构成阳极电解室,阳极电解液为 HNO<sub>3</sub>; 阳离子交换膜与电解池壁构成阴极电解室,阴极电解液是酸性电解质,如三氟甲基磺酸或三氟乙酸; 两膜与电解池壁构成第三电解室,电解液与阳极液完全相同。HNO<sub>3</sub> 在阳极被氧化生成 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 并放出氧气,在阴极 H<sup>+</sup> 被还原为 H<sub>2</sub>, 所以整个电解过程无水产生,电流效率高达 95%。

此法在整个电解过程中不生成 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 无需萃取、干燥、压缩和浓缩等后续处理过程,提高了 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的产品纯度。但是,在 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化法的阳极反应中 1 mol 电子产生 1 mol N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 而在 HNO<sub>3</sub> 脱水法中 2 mol 电子产

生 1 mol N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 所以 HNO<sub>3</sub> 脱水法的比能较高,能耗较大,不利于节省能源。

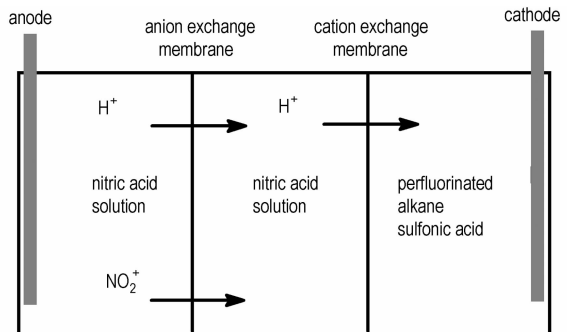


图1 HNO<sub>3</sub> 脱水电合成 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的电解过程示意图

Fig. 1 Transportation of NO<sub>2</sub><sup>+</sup> and H<sup>+</sup> in an idealized N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrosynthesis cell by dehydration of nitric acid with an anion-exchange membrane and a cation-exchange membrane

## 2.3 目前研究水平

表 2 给出了两种电化学合成 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 方法电解过程的主要评价指标<sup>[12,15]</sup>。从表 2 可以看出, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化法的电极面积达 0.25 m<sup>2</sup>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 产量达每天 15 ~ 50 公斤; HNO<sub>3</sub> 脱水法电极面积为 1.175 m<sup>2</sup>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 产量约为每天 1000 公斤。HNO<sub>3</sub> 脱水法电解规模比 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化法扩大了约 50 倍,产量也相应的是 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化法产量的 20 ~ 60 倍,两种方法生产能力相当,均达到工业中试水平。

表 2  $N_2O_4$  氧化法与  $HNO_3$  脱水法的比较Table 2 The comparison between oxidation of  $N_2O_4$  and dehydration of  $HNO_3$ 

methods	units	product current efficiency/%	specific energy /kW · hr · kg <sup>-1</sup> $N_2O_5$	cell voltage /V	area of electrode/m <sup>2</sup>	current density /A · cm <sup>-2</sup>	$N_2O_5$ concentration/%	$N_2O_5$ current yield/kg
oxidation of $N_2O_4$	US Department of Energy	70	1.6 ~ 1.8	3 ~ 5	0.25	0.1 ~ 0.2	20 ~ 30	15 ~ 50
dehydration of $HNO_3$	UK Ministry of Defence	95	2.0	2.5 ~ 4	1.175	0.2	-	~ 1000

$N_2O_4$  氧化法存在水向阴极的渗透或电渗透以及  $NO_2^+$  向阴极的电渗析,使得电流效率仅达 70%。虽然  $HNO_3$  脱水法的电流效率高达 95%,但能耗是  $N_2O_4$  氧化法的两倍,降低了它相较于  $N_2O_4$  氧化法的优势,所以从节能方面考虑  $N_2O_4$  氧化法是比较优的电解法而且也是普遍采用的方法。

### 3 $N_2O_5$ 与 $HNO_3$ 溶剂的分离

虽然  $N_2O_5/HNO_3$  溶液在绝大部分情况下都可直接用于硝化反应,但对含有酸敏感底物的硝化过程来说,需要无酸的  $N_2O_5$ ,因此研究提纯  $N_2O_5$  的方法具有十分重要的意义。

Kargin 等人<sup>[16]</sup>在  $-5 \sim 0^\circ\text{C}$  下冷却含 35% ~ 40%  $N_2O_5/HNO_3$  溶液,使得  $N_2O_5$  和  $HNO_3$  以 1 : 1 质量比从溶液中沉淀出,然后通过低压升华  $N_2O_5$  并在冷体表面凝聚而分离出纯净的  $N_2O_5$  固体。为了抑制在电解池内形成非目的沉淀物, $N_2O_5$  和  $N_2O_4$  的总浓度不得超过 38% ~ 40%,同时  $N_2O_4$  质量百分含量不得小于 5%。虽然上述方法可以得到纯净的  $N_2O_5$  固体,但整个过程太长太复杂,而且由于  $N_2O_4$  必须保持非常低的浓度,这样使得合成  $N_2O_5/HNO_3$  溶液的电解过程低效而高成本。

在 Kargin 的基础上,Bagg 等人<sup>[17]</sup>进一步优化了提纯条件。当  $HNO_3$  溶液中含 50% ~ 55% 的  $N_2O_5$  和  $N_2O_4$ , $N_2O_5$  与  $HNO_3$  的质量比不小于 1 : 3 时,在  $-15 \sim 0^\circ\text{C}$  下冷却该溶液直至  $N_2O_5$  固体析出,然后在  $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 、0.004 ~ 0.013 MPa 下低压升华  $N_2O_5$  并在  $-20^\circ\text{C}$  的冷体表面凝固得到纯净的  $N_2O_5$  固体,或用  $N_2O_4$  液体清洗  $N_2O_5$  固体除去其表面的  $HNO_3$ ,再在惰性环境下用  $O_3$  氧化残留在  $N_2O_5$  固体表面的  $N_2O_4$ ,得到纯净的  $N_2O_5$ 。

Swinton 等人<sup>[18]</sup>利用  $HNO_3$  和  $N_2O_4$  对  $N_2O_5$  溶解度的差异,用  $N_2O_4$  萃取  $HNO_3$  中的  $N_2O_5$ 。具体方法

是把  $N_2O_4$  加入到  $N_2O_5/HNO_3$  溶液中至过饱和态,在  $5 \sim 15^\circ\text{C}$  下冷却分层,上层是  $N_2O_4$  溶液,下层是  $HNO_3$  溶液。上层的  $N_2O_4$  相在  $-15^\circ\text{C}$  下冷却结晶出  $N_2O_5$  固体,用  $O_3$  氧化  $N_2O_5$  晶体表面的  $N_2O_4$ ,或溶于有机溶剂中直接进行所需的硝化反应。

此外,Chapman 等人<sup>[19]</sup>在  $0^\circ\text{C}$  下、以  $CH_2Cl_2$  为溶剂的  $N_2O_5/HNO_3$  体系中,加入 NaF 使之与  $HNO_3$  发生置换反应生成  $NaNO_3$  和 HF, HF 随后与 NaF 结合生成不溶于  $CH_2Cl_2$  的  $NaHF_2$  和  $NaNO_3$ ,通过过滤得到  $N_2O_5$  的  $CH_2Cl_2$  溶液。反应方程式如下所示:



用上述方法分离制得的纯净  $N_2O_5$ ,可直接应用于硝化反应。为了满足大量存储  $N_2O_5$  的需要,应把  $N_2O_5$  存放在有机溶剂中,如氯仿或  $CH_2Cl_2$ 。

### 4 展 望

国外对电氧化合成  $N_2O_5$  电解法已进行了大量研究,解决了放大生产  $N_2O_5$  的诸多技术难题,但离实现工业化还有一段距离。我国尚未开展该工艺的研究,但已充分认识到新型硝化剂  $N_2O_5$  的绿色硝化技术的无污染性、安全性和合成产品高质性等优点,及其在合成有机基础材料和含能材料等领域的广泛应用。通过结合我国已较成熟的离子交换膜技术和新的电极涂层技术,优化电解条件,相信电氧化生产  $N_2O_5$  的工艺将会有大的突破,推动我国军用和民用工业相关领域的发展。

#### 参考文献:

- [1] Millar R W, Philbin S P. Clean nitrations: Novel syntheses of nitramines and nitrate esters by nitrodesilylation reactions using dinitrogen pentoxide [J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(12): 4371 - 4386.
- [2] 葛忠学,李高明,洪峰,等. 绿色硝化技术合成 HMX 的小试工艺研究 [J]. *火炸药学报*, 2002, 25(1): 45 - 47.  
GE Zhong-xue, LI Gao-ming, HONG Feng, et al. Study on the lab synthesis of HMX using dinitrogen pentoxide as the nitrating agent [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(1): 45 - 47.
- [3] Anon. Process for the production of solutions of nitrogen pentoxide in

- monohydrate of nitric acid [P]. DE231546. July. 16, 1910.
- [4] Zawadski J, Bankowski Z. Electrochemical preparation of nitrogen pentoxide [J]. *Rozniski Chemii*, 1948, 22: 233 – 247.
- [5] Hoelemann P, Wendlandt R. Verfahren zur kontinuierlichen elektrolytischen herstellung von in salpetersaure geloestem stickstoffpentoxyd [P]. DE884356. July. 27, 1953.
- [6] Harrar J E, Pearson R K. Electrosynthesis of  $N_2O_5$  by controlled-potential oxidation of  $N_2O_4$  in anhydrous  $HNO_3$  [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1983, 130(1): 108 – 112.
- [7] Parthiban S, Raghunandan B N, Sumathi R. Structures, energies and vibrational frequencies of dinitrogen pentoxide [J]. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1996, 367: 111 – 118.
- [8] Coon C L, Harrar J E, Pearson R K, et al. Method and apparatus for synthesizing anhydrous  $HNO_3$  [P]. USP 4443308. Apr. 17, 1984.
- [9] Meguire R R, Coon C L, Harrar J E, et al. Method for synthesizing HMX [P]. USP 4432902. Feb. 21, 1984.
- [10] Meguire R R, Coon C L, Harrar J E, et al. Method for synthesizing  $N_2O_5$  [P]. USP 4525252. June. 25, 1985.
- [11] Harrar J E, Quong R, Rigdon L P, et al. Scale-up studies of the electrosynthesis of dinitrogen pentoxide in nitric acid [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1997, 144 (6): 2032 – 2044.
- [12] Bagg G E G. Electrochemical generation of dinitrogen pentoxide in nitric acid [P]. USP 5181996. Jan. 26, 1993.
- [13] Marshall R J, Schiffrin D J, Walsh F C, et al. Electrochemical generation of  $N_2O_5$  [P]. USP 5120408. June 9, 1994.
- [14] Harra J E, Quong R, Rigdon L P, et al. Large-scale production of anhydrous nitric acid and nitric acid solutions of dinitrogen pentoxide [P]. USP 6200456. March. 13, 2001.
- [15] Peter C F. Electrochemical dehydration of nitric acid to dinitrogen pentoxide [P]. GB 2223031. March. 28, 1990.
- [16] Kargin Yu M, Chichirov A A, Parakin O V, et al. Method for preparing nitrogen pentoxide [P]. SU 1089047. Apr. 30, 1984.
- [17] Bagg G E G, Salter D A. Method of separating dinitrogen pentoxide from its solution in nitric acid [P]. GB 2245266. Jan. 2, 1991.
- [18] Swinton P F, Rodgers M J, Bagg G E G, et al. Solvent transfer process for dinitrogen pentoxide [P]. GB 2293833. Apr. 10, 1994.
- [19] Chapman R D, Smith G D. Separation of dinitrogen pentoxide from its solution in nitric acid [A]. Albright L F, Carr R V C, Schmitt R J. Division of industrial and engineering chemistry [C], Washington: American Chemical Society (ACS), 1996. 79 – 96.

## Progress in Electrochemical Synthesis of a New Green Nitrating Agent of Dinitrogen Pentoxide

SU Min, WANG Qing-fa, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, MI Zhen-tao

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry,

School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

**Abstract:** The two electrochemical synthesis of  $N_2O_5$  by oxidation of  $N_2O_4$  and by dehydration of  $HNO_3$  are reviewed, and the comparison between these two methods is given by analyzing the current efficiency, the specific energy, the current density and the chemical yield of the electrolytic process. The importance of cell membrane and the electrode affecting the current efficiency and the specific energy of the electrolysis are presented, and the evaluations of the cell membranes and the electrode materials suitable for the electrolytic system are given. The development and prospect on the research of  $N_2O_5$  are proposed either.

**Key words:** applied chemistry; new green nitrating agent; dinitrogen pentoxide; electrolysis; nitration