

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.011

Г. О. Григорян, С. А. Газарян, В. А. Мовсисян и Г. А. Арутюнян

Исследование процесса получения хлористого нитрозила взаимодействием хлористого водорода с нитрозилсерной кислотой

Хлористый нитрозил применяется в синтезе ряда органических соединений [1]. Поэтому разработка новых схем получения хлористого нитрозила представляет определенный интерес.

Хлористый нитрозил образуется, как известно, при смешении твердого хлорида натрия или калия с азотной кислотой [2—5], NOCl получается также прямым соединением окиси азота и хлора, двуокиси азота и хлористого водорода. Известны и другие способы получения NOCl [3]. В литературе описан промышленный способ получения нитрозилхлорида действием азотной кислоты на хлористый натрий (или калий) или соляную кислоту. Однако этот способ многостадийен и сложен, а потому не получил дальнейшего развития.

Хотя получение NOCl взаимодействием хлористого водорода с нитрозилсерной кислотой известно давно [3, 4], кинетика данного процесса и технология получения нитрозилхлорида этим способом в литературе не описаны. Данному вопросу и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Кинетика образования NOCl изучалась на лабораторной установке (см. рис. 1).

Сухой газообразный хлористый водород получался приливанием по каплям концентрированной соляной кислоты из делительной воронки (1) к концентрированной серной кислоте в колбе (2). Затем хлористый водород, образование которого регулировалось краном (3), через реометр (4) поступал в реактор (5), где барботировался через нитрозу. Реактор помещался в термостат (6). Газовая смесь, образующаяся в реакторе, поступала в поглотитель с мешалкой (7). Перед началом опыта реактор продувался азотом, после опыта реактор с нитрозой и поглотитель вновь продувались азотом.

Нитрозилсерная кислота готовилась поглощением N_2O серной кислотой. Отсутствие HNO_3 в нитрозе контролировалось сопоставлением результатов анализа перманганатометрическим и нитрометрическим определением [5, 6].

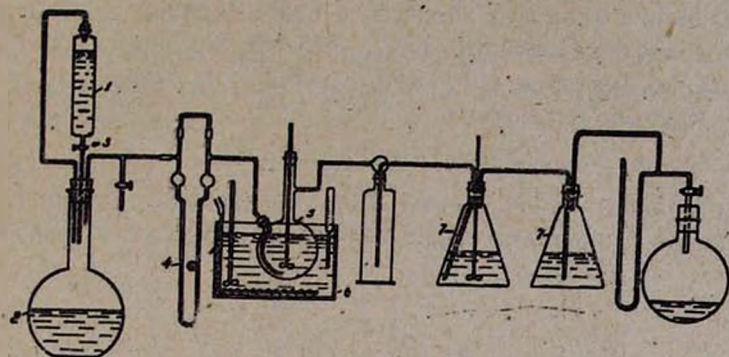
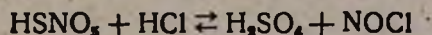


Рис. 1. Схема опытной установки. 1 — делительная воронка для соляной кислоты, 2 — колба для концентрированной серной кислоты, 3 — кран для регулирования подачи соляной кислоты, 4 — реометр, 5 — реактор, 6 — термостат, 7 — поглотитель, 8 — эвakuированная колба.

Для определения состава газовой смеси, выходящей из реактора, была использована обратимость реакции:



Определением количества N_2O в поглотителях устанавливалось количество $NOCl$ в газовой фазе. С этой целью через дрексели, заполненные крепкой серной кислотой, пропускали газовую смесь из реактора. Количество серной кислоты в поглотителях-дрекселях обеспечивало полное поглощение хлористого нитрозила. Количество поглощенного N_2O определялось перманганатометрически.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

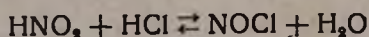
Кинетика процесса взаимодействия нитрозилсерной кислоты с хлористым водородом изучалась в зависимости от кислотности, нитрозности, температуры процесса, скорости газовой смеси и глубины барботажа.

Кислотность нитрозы. Нитроза, не содержащая азотную кислоту, состоит из серной и нитрозилсерной кислот, воды, а также продукта гидролиза $HSNO_2$ — азотистой кислоты. Активность нитрозы обусловлена наличием в нитрозе трехвалентного азота.

С уменьшением концентрации исходной серной кислоты и повышением температуры степень гидролиза нитрозилсерной кислоты увеличивается. В нитрозе, содержащей 75% H_2SO_4 , происходит распад азотистой кислоты на окись азота и азотную кислоту. Поэтому в наших исследованиях концентрация серной кислоты менялась от 90 до 78,4% при 12%-ном содержании N_2O в нитрозе.

Опыты проводились при 40°C. Как следует из данных рисунка 2, с понижением содержания серной кислоты от 90,1 до 78,42% количество образующегося хлористого нитрозила увеличивается в 2,1 раза; при этом степень использования HCl увеличивается в 2-раза (кривая 1).

Увеличение скорости процесса с понижением концентрации N_2O_3 в нитрозе подтверждает тот факт, что именно продукты гидролиза нитрозилсерной кислоты вступают в реакцию с хлористым водородом в жидкой фазе по уравнению:



При концентрациях менее 79% образующаяся при гидролизе азотная кислота приводит также к образованию хлора в газовой смеси.

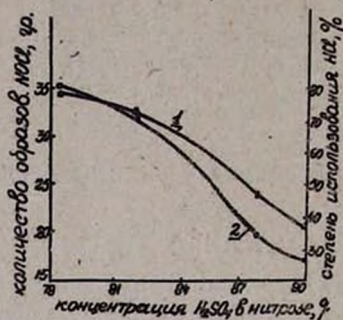


Рис. 2. Зависимость степени использования HCl (1) и количества образующегося NOCl (2) от содержания H_2SO_4 в нитрозе.

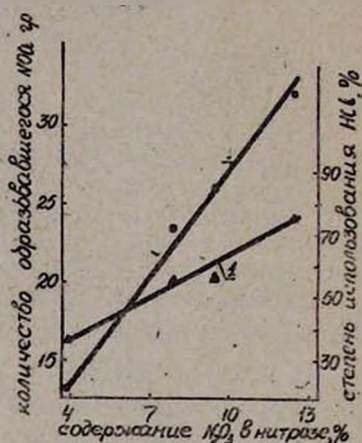


Рис. 3. Зависимость степени использования HCl (1) и количества образующегося NOCl (2) от содержания N_2O_3 в нитрозе.

Нитрозность кислоты. Концентрация N_2O_3 в нитрозе в опытах изменялась от 3,85 до 12,54%, т. е. ~в 3,3 раза; при этом количество образующегося хлористого нитрозила увеличивалось в 2,3 раза (рис. 3). Это явление также объясняется взаимодействием азотистой кислоты и хлористого водорода. При повышении нитрозности степень гидролиза уменьшается, а общее количество HNO_2 в нитрозе (продукт гидролиза) увеличивается, что приводит к ускорению процесса и увеличению степени использования хлористого водорода.

Влияние температуры опыта на выход NOCl. Температура опытов менялась от 20 до 120°, количество N_2O_3 в нитрозе до опыта составляло 35,62 г. Объем нитрозы в реакторе — 150 мл. Результаты опыта представлены в таблице 1. Согласно полученным данным, повышение температуры опыта незначительно влияет на скорость реакции. Так, с повышением температуры от 20 до 60° количество нитрозилхлорида увеличивается от 30,3 до 36,3 г, т. е. на 21%. Дальнейшее повышение температуры практически не влияет на скорость образо-

вания NOCl . С повышением температуры степень гидролиза нитрозы увеличивается, следовательно, выход NOCl должен расти, однако этот рост незначителен, что объясняется обратимостью реакции получения NOCl . С повышением температуры скорость гидролиза NOCl увеличивается.

Зависимость выхода NOCl от количества подаваемого хлористого водорода. Количество хлористого водорода менялось от 6,69 до 38,94 г при скорости подачи от 0,1 до 0,5 л/мин и продолжительности 60 минут.

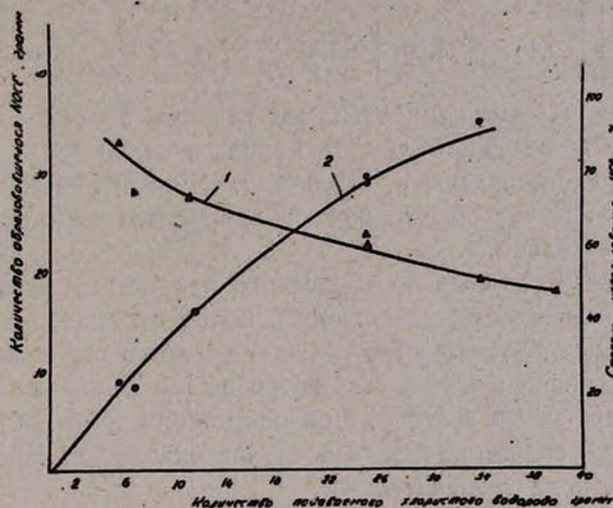


Рис. 4. Зависимость степени использования HCl (1) и количества образующегося NOCl (2) от количества подаваемого HCl .

Как следует из данных (рис. 4), с увеличением количества подаваемого хлористого водорода степень использования HCl снижается, а количество образующегося NOCl увеличивается.

Таблица 1

Т. опыта в °С	Количество N_2O_3 в г		Количество образовав- шегося NOCl в г	П р и м е ч а н и е
	в реакторе после опыта	вступившее в реакцию		
20	18,03	17,59	30,32	количество N_2O_3 в реак- торе до опыта—35,62 г
40	15,36	20,26	34,95	
	16,24	19,38	33,43	
60	14,56	21,06	36,33	количество нитрозы — 150 мл
	15,22	20,40	35,19	
80	14,23	20,98	36,19	
	14,59	20,59	35,52	
	14,34	20,84	35,95	
100	12,90	22,28	38,43	количество HCl , пода- ваемое в реактор, 35,8 г
	14,43	20,75	35,79	
	13,37	21,81	37,62	
120	14,58	20,20	34,85	

Таблица 2

Глубина погружения трубки в мм	Количество подаваемого HCl в г	Количество окислов азота в реакторе после опыта в г	Количество образующе- го NOCl в г	Степень ис- пользования HCl в %	Примечание
40	23,32	20,30	26,36	62,98	количество взятой нитрозы — 150 мл, окислов азота — 35,59
25	25,55	20,40	26,08	56,88	расход хлористого водорода — 0,3 л/мин
10	25,95	22,13	23,20	49,81	т. опыта — 40°, продолжительность опыта — 60 минут

Зависимость выхода NOCl от глубины барботажа. Глубина погружения барботажной трубки менялась от 40 до 10 мм. Результаты опытов представлены в таблице 2. С увеличением глубины погружения количество образующегося хлористого нитрозила увеличивается незначительно.

Полученные данные по окислению хлористого водорода в зависимости от нитрозности, кислотности, количества подаваемого хлористого водорода, глубины барботажа полностью совпадают с результатами окисления сернистого газа нитрозой [6]; исключение составляет только температурный фактор. При повышении температуры скорость окисления SO_2 сильно растет, а в случае окисления HCl роль температурного фактора незначительна.

Принципиальная технологическая схема
получения нитрозилхлорида

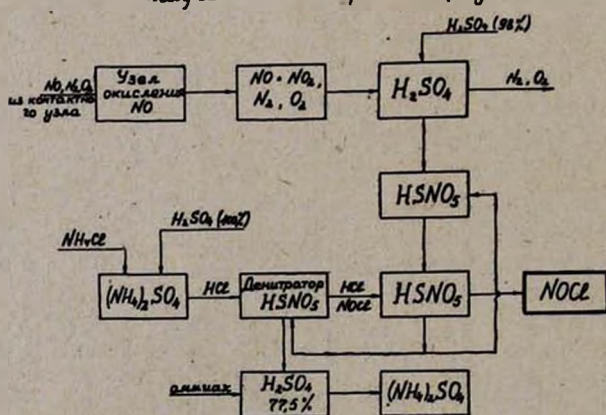


Рис. 5. Технологическая схема получения нитрозилхлорида.

На основе полученных данных предлагается технологическая схема получения нитрозилхлорида взаимодействием хлористого водорода с нитрозилсерной кислотой (рис. 5).

Нитрозные газы (NO , N_2 , NO_2) из контактного узла окисления аммиака поступают в окислительный объем, где окисляются до экви-

молекулярного соотношения NO , NO_2 и поступают в абсорбер, орошаемый концентрированной (98%) серной кислотой, где N_2O_5 практически полностью поглощается. Из поглотителя HSNO_3 состава $[\text{C}] \text{H}_2\text{SO}_4 > 90\%$ и $[\text{C}] \text{N}_2\text{O}_5 > 12\%$ поступает в сместитель, где свежая нитроза смешивается с обратной нитрозой, поступающей из реактора: Далее HSNO_3 взаимодействует с хлористым водородом, образуя хлористый нитрозил. Хлористый водород предусматривается получать взаимодействием хлористого аммония с серной кислотой [7]. С целью удаления воды, образующейся в результате реакции, часть нитрозы денитрируется в денитраторе при избытке HCl . Газовая смесь HCl , NOCl направляется в реактор, а слабая серная кислота (не ниже 75%) нейтрализуется аммиаком и выводится из системы в виде сульфата аммония или используется для других нужд.

В ы в о д ы

Изучена кинетика взаимодействия нитрозилсерной кислоты с хлористым водородом в зависимости от кислотности и содержания N_2O_5 в нитрозе, температуры процесса, скорости газовой смеси и глубины барботажа.

На основе полученных данных предложена технологическая схема получения нитрозилхлорида взаимодействием хлористого водорода с нитрозилсерной кислотой.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 17 VII 1964

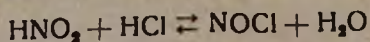
Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Ղազարյան, Վ. Ս. Մովսիսյան և
Գ. Ս. Հառուբյունյան

ՔԼՈՐԶՐԱԾՆԻ ԵՎ ՆԻՏՐՈՋԻԼԾՄՄԲԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՄԲ ՆԻՏՐՈՋԻԼԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Թեև նիտրոզիլծծմբական թթվի և քլորջրածնի փոխազդմամբ նիտրոզիլի քլորիդի ստացումն արտադրական հետաքրքրություն է ներկայացնում, գրականության մեջ այս ուղղությամբ տվյալները բացակայում են: Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է այդ պրոցեսի կինետիկան: Ապացուցված է, որ նիտրոզիլի քլորիդի ելքն աճում է նիտրոզայում ծծմբական թթվի կոնցենտրացիայի իջեցմամբ, ազոտի օքսիդների քանակի ավելացումով, քլորջրածնի ծախսի մեծացումով: ջերմաստիճանի բարձրացումը ելքի էական փոփոխություն չի առաջացնում:

Ստացված փորձնական տվյալները բացատրվում են նիտրոզիլծծմբական թթվի հիդրոլիզով ստացված աղոտալին թթվի և քլորջրածնի փոխազդմամբ, ըստ հակադարձելի ուղղության:



Ստացված աղիալեւորի հիման վրա առաջարկված է նիտրոզիլի քլորիդի ստացման տեխնոլոգիական նոր սխեմա:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Артемьев, А. А. Стрельцова, Е. В. Генкина, К. С. Вульфсон, Хим. наука и пром. 5, 629 (1958); Б. Б. Васильев, Я. А. Равдин, ЖХП 14, 1136 (1937).
2. Д. А. Эпштейн, И. Н. Никонова, Об исследованиях по прикладной химии. АН СССР, Москва, 1955; Д. А. Эпштейн, И. Н. Никонова, Л. А. Чиркова, Ф. Г. Гамронова, С. В. Михайлова, Прямой синтез селитры. ГНТИХ, Москва, 1949.
3. Z. E. Becham, W. A. Fessler, M. A. Kise, Chem. Rev. 48, 319 (1951).
4. Inorganic Synthesis I. N.-Y.—London, 1939.
5. Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошерович, Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. ГНТИХ, Москва, 1963.
6. А. Г. Большаков, Г. О. Григорян, Научные записки Одесского политехн. института 20, 65 (1955).
7. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 573 (1964).