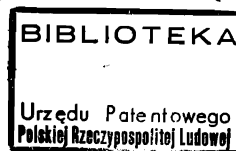


Warszawa, dnia 5 stycznia 1952 r.



CO16 21/10



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34424

12.0.21/10
Kl. 12 i, 30

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, národní podnik
(Praga, Czechosłowacja)

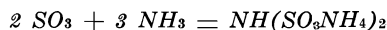
Sposób otrzymywania soli amonowych kwasów sulfoaminowych

Udzielono z mocą od dnia 26 czerwca 1948 r.

Pierwszeństwo: 4 lipca 1947 r. (Czechosłowacja)

Sole kwasów sulfoaminowych: kwasu amidosulfonowego NH_2SO_3H , kwasu imidosulfonowego $NH^+SO_3H/2$ oraz kwasu nitrylosulfonowego $N^+SO_3H/3$ mogą być otrzymywane w różny sposób. Powszechnie znany jest sposób opisany po raz pierwszy przez Frémy'ego w roku 1845. Według sposobu tego z azotynu potasu i kwaśnego siarczynu potasu powstaje najpierw nitrylosulfonian potasowy, z którego z kolei otrzymuje się imidosulfonian potasu, a z niego kwas amidosulfonowy. Sposób ten jest jednak kosztowny w zastosowaniu na skalę techniczną.

Do produkcji na dużą skalę nadaje się przede wszystkim sposób oparty na syntezie z amoniaku i trójtlenku siarki, opisany przez Rosego już w r. 1834 i przebiegający według równania:



Ostatnio kwas amidosulfonowy otrzymuje się z mocznika i oleum, lub z mocznika i kwasu chłorosulfonowego.

Otrzymywanie imidosulfonianu amonowego z amoniaku i trójtlenku siarki jest przedmiotem patentu niemieckiego nr 562738, w którym za-

strzeżono urządzenie do przeprowadzania tej reakcji.

Patent niemiecki tej samej firmy nr. 668142 zastrzega używanie ciekłego amoniaku. Ze względu na znaczne wydzielanie ciepła w reakcji SO_3 z NH_3 użycie amoniaku ciekłego ma tę dogodność, że ciepło reakcji zmniejsza się o ciepło parowania amoniaku i aparatura o tych samych wymiarach może pracować z większą wydajnością.

W patentach tych jest zaznaczone, że obydwa reagujące składniki powinny być całkowicie suche. W przeciwieństwie do tego patent niemiecki nr 598137 zastrzega sposób otrzymywania zasadowego imidosulfonianu amonowego przez reakcję trójtlenku siarki z ochłodzonym wodnym roztworem amoniaku. Obecność wody nie jest więc przeszkodą, wydajności są jednak znacznie mniejsze.

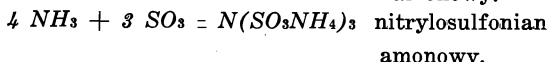
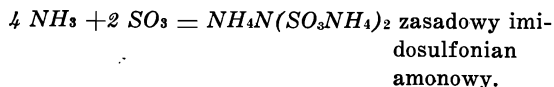
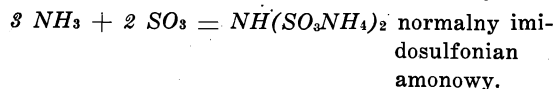
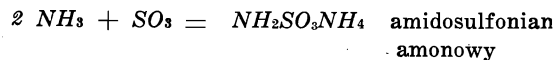
Dotychczas znane jest tylko otrzymywanie obojętnego lub zasadowego imidosulfonianu amonowego z gazowego lub ciekłego amoniaku i trójtlenku siarki, przy czym według patentu niemieckiego nr 668142 przy użyciu dużej ilości amonia-

ku, zwłaszcza w niskiej temperaturze, powstaje również amidosulfonian amonowy. Otrzymywanie nitrylosulfonianu nie jest dotychczas znane.

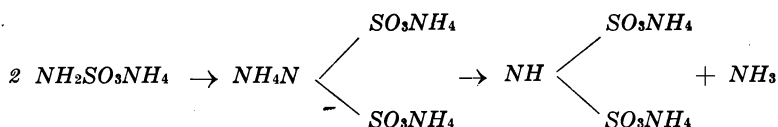
Przedmiotem wynalazku jest sposób, w którym zamiast stuprocentowego trójtlenku siarki, którego otrzymywanie jest stosunkowo kosztowne i wymaga specjalnej aparatury, używa się gorących gazów z pieca kontaktowego, służącego do produkcji kwasu siarkowego, w takim stanie w jakim go one opuszczają. Gazy te zawierają 6% SO_3 objętościowo. Jako drugiego składnika używa się gazowego lub ciekłego amoniaku, który w miarę potrzeby może być rozcieńczony powietrzem, w celu uniknięcia zbyt wysokiego podnoszenia się temperatury, przy czym unika się równocześnie zatamowania dopływu amoniaku przez produkty reakcji.

Tym sposobem otrzymuje się mieszaninę składającą się w zależności od warunków reakcji ze zmiennych ilości imidosulfonianu amonowego i nitrylosulfonianu amonowego, przy czym amidosulfonian amonowy powstaje tylko w małej ilości. Produkt reakcji zawiera oprócz tego niewielkie ilości siarczanu amonu i jeszcze mniejsze ilości związanego kwasu siarkowego. Skład produktu

reakcji jest zależny od ilości użytego NH_3 i SO_3 , od temperatury i czasu trwania reakcji. W zależności od stosunku molekularnego NH_3 do SO_3 powstają różne produkty:



Jak widać, przy stosunku $2 NH_3 : SO_3$ może powstawać amidosulfonian amonowy lub zasadowy imidosulfonian amonowy. Amidosulfonian amonowy jest jednak w wyższej temperaturze nietrwały i przechodzi łatwo w imidosulfonian amonowy, przy czym zostaje uwolniona odpowiednia ilość amoniaku. Dlatego też uzasadnione jest założenie, że amidosulfonian amonowy przechodzi najpierw w zasadowy imidosulfonian amonowy i ten odszczepia przy dalszym ogrzaniu amoniak:



Nie można zatem oczekiwać większych ilości amidosulfonianu w końcowym produkcie reakcji.

Przy stosunku $3 NH_3 : 2 SO_3$ powinien powstawać przede wszystkim normalny imidosulfonian, przy stosunku zaś $4 NH_3 : 3 SO_3$ nitrylosulfonian amonowy. W rzeczywistości obie reakcje przebiegają równocześnie, a otrzymany produkt, w zależności od warunków reakcji, posiada w przewodzie jeden lub drugi składnik. Temperatura reakcji decyduje również o ostatecznym składzie produktu. Jak już wspomniano, powstały w pierwszej chwili zasadowy imidosulfonian amonowy ulega w wyższej temperaturze rozkładowi na NH_3 i $NH(SO_3NH_4)_2$, które w obecności SO_3 mogą wejść z nim w reakcję tworząc wyżej sulfonowane produkty, które są jeszcze trwałe w panującej w układzie temperaturze.

Czysty imidosulfonian topnieje w temperaturze $357^\circ C$ przy czym ulega częściowemu rozkładowi. Jego mieszanina z pozostałymi produktami reakcji topnieje w dużo niższej temperaturze. Prowadzenie reakcji w temperaturze poniżej temperatury topnienia produktu daje produkt sypki i nie ulegający spiekaniu, natomiast w przeciwnym przypadku na ścianach komory reak-

cyjnej tworzy się twarda powłoka, której usunięcie następuje poważne trudności. Reakcja między składnikami przebiega bezpośrednio, przy czym powstaje przede wszystkim imidosulfonian oraz nitrylosulfonian amonowy. Równocześnie zostają uwolnione znaczne ilości ciepła. Obydwa te związki ulegają rozkładowi w wyższej temperaturze. Rozkład ten przebiega jednak powoli, zależy on bowiem od okresu czasu, w którym produkty reakcji podlegają działaniu wyższej temperatury. Ten czas jest znowu zależny od szybkości przepływu gazów reagujących, od intensywności chłodzenia i innych czynników, związanych z użytą aparaturą.

Przykład. W celu objaśnienia warunków reakcji podano wyniki prób, przeprowadzonych w aparaturze, składającej się z komory reakcyjnej i dwóch komór do osadzania się produktu, uszeregowanych jedna za drugą, aby mieć możliwość badania wpływu czasu reakcji na skład końcowy produktów.

Produkty otrzymane z komory reakcyjnej zawierały do 90% nitrysulfonianu amonu, a przy pracy nastawionej na imidosulfonian do 80% imidosulfonianu amonowego. W pierwszej komo-

rze do osadzania zawartość nitrylosulfonianu amonu spada prawie do połowy, a przy pracy nastawionej na imidosulfonian zawartość imidosulfonianu pozostaje prawie ta sama. W drugiej komorze do osadzania następuje dalszy spadek za-

wartości nitrylosulfonianu, a zawartość imidosulfonianu podnosi się. Natomiast przy pracy nastawionej na imidosulfonian otrzymuje się większą ilość zasadowego imidosulfonianu.

Komorę reakcyjną:

Próba Nr.	NH_3 odszczepiający się	$N(SO_3NH_4)_3$	$NH(SO_3NH_4)_2$	SO_2
2	0.5	19.1	69.4	0.03
3	0.6	12.8	79.7	0.01
4	2.9	4.9	73.5	0.12
9	—	53.8	36.2	0.01
12	—	75.2	17.3	0.01
16	—	93.1	3.4	0.01

Pierwsza komora:

Próba Nr.	NH_3 odszczepiający się	$N(SO_3NH_4)_3$	$NH(SO_3NH_4)_2$	SO_2
2	4.5	3.5	76.8	0.07
3	1.2	9.7	77.9	0.04
4	1.7	11.9	76.1	0.06
9	0.7	47.0	41.3	0.06
12	0.2	50.9	38.3	0.03
16	—	61.2	30.2	0.01

Druga komora:

Próba Nr.	NH_3 odszczepiający się	$N(SO_3NH_4)_3$	$NH(SO_3NH_4)_2$	SO_2
2	5.3	5.0	74.4	0.13
3	1.5	12.3	75.4	0.03
4	1.2	14.3	71.4	0.23
9	1.0	46.1	42.4	0.09
12	0.1	38.2	49.7	0.19
16	0.1	48.7	43.6	0.10

Pod odszczepiającym się NH_3 rozumie się NH_3 , który jest związany w zasadowym imidosulfonianie amonowym z grupą imidosulfonową i który ulega łatwo odszczepieniu.

Reakcja ta przebiega dostatecznie szybko, bez użycia katalizatora, z wydajnością prawie 100% i w szerokiej skali temperatury 150 — 300°C.

Tym sposobem otrzymuje się mieszaninę soli amonowych, w której przeważa imidosulfonian albo nitrylosulfonian. Mieszaninę tę można oczyścić przez przekrystalizowanie albo w inny sposób, lub też użyć ją bezpośrednio jako nawóz azotowy. Ponieważ nitrylosulfonian amonu jest nietrwały i w wodzie łatwo hydrolizuje na imidosulfonian amonowy i kwaśny siarczan amonu to przez przekrystalizowanie go w wodzie można otrzymać z dużą wydajnością czysty imidosulfonian amonowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania soli amonowych kwasów sulfoaminowych przez reakcję trójtlenku siarki i amoniaku, znamienny tym, że stosuje się gorące gazy zawierające trójtlenek siarki, powstające w komorze kontaktowej przy otrzymywaniu kwasu siarkowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że amoniak użyty do reakcji rozcieńcza się gazami, np. powietrzem.

Spolek pro chemickou
a hutní výroby,
národní podnik
Zastępca: inż. Leon Skarżeński
rzecznik patentowy