



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43528

120, 17/40
Kl. 12 i, 24

VEB Farbenfabrik Wolfen *)

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób stabilizowania bezwodnika kwasu siarkowego

Patent trwa od dnia 4 kwietnia 1959 r.

Zastosowanie w technice czystego 100%-owego bezwodnika kwasu siarkowego jest związane z trudnościami, gdyż czysty trójtlenek siarki występuje w temperaturze pokojowej w stałej postaci. Trójtlenek siarki powinien być trzymany w temperaturze około 35°C, w celu wstrzymania wykryszalizowania α -SO₃, ewentualnie przez przemianę w β -SO₃. W celu zachowania czystego bezwodnika kwasu siarkowego w temperaturze pokojowej w stanie ciekłym, a przez to doprowadzenie do postaci właściwej do zastosowania technicznego, konieczne jest dodawanie stabilizatora, który stabilizuje postać γ -SO₃ i powoduje, że trójtlenek siarki dopiero w temperaturze topnienia odmiany γ (około 16°C) przechodzi z fazy ciekłej w postać stałą.

Dotychczas stosowano w tym celu także stabilizatory, jak kwas borowy i jego pochodne,

chlorek tleny, siarczany dwumetylowy, kwasy tłuszczowe i bezwodniki kwasów tłuszczowych, związki chlorowcowe tytanu i antymonu, olej silikonowy lub haloidki krzemowe i ich pochodne. Za pomocą tych stabilizatorów możliwe jest stabilizowanie odmiany γ -SO₃, to znaczy, że trójtlenek siarki pozostaje w stanie ciekłym do temperatury topnienia odmiany γ -SO₃, to jest do temperatury około 16°C. Ponieważ temperatura krzepnięcia trójtlenku siarki leżąca poniżej 16°C zawiera w sobie dalsze korzyści, zadaniem wynalazku było znalezienie i zastosowanie takich związków, które są w stanie obniżyć temperaturę krzepnięcia ciekłego SO₃ poniżej temperatury 16°C.

Stwierdzono, że związki zawierające azot, nie ulegające rozkładowi pod działaniem bezwodnika kwasu siarkowego, odpowiadają temu warunkowi. Do tego rodzaju związków należą na przykład amoniak, siarczany amonowy, kwas amidosulfonowy, imidosulfonian amonowy, amid kwasu mrówkowego lub nienasycone albo

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Friedrich Wolf.

nasycone nitryle, same lub w mieszaninie z innymi związkami, nadającymi się do stabilizacji bezwodnika kwasu siarkowego. Związkami azotowymi, które przy zetknięciu z bezwodnikiem ulegają rozkładowi i z tego powodu nie nadają się do tego celu są na przykład związki dwuazowe, ponieważ w tych przypadkach azot oddziela się.

Stabilizatory stosowane w sposóbie według wynalazku są w stanie utrzymać temperaturę krzepnięcia ciekłego bezwodnika kwasu siarkowego poniżej 16°C. Wielkość obniżenia temperatury krzepnięcia zależy nie tylko od ilości dodanego stabilizatora, lecz także od jego rodzaju. Różne stabilizatory wpływają również na rodzaj wykrystalizowującej odmiany SO_3 .

Wymienione stabilizatory wykazują działanie na obniżenie temperatury krzepnięcia nie tylko czystego 100%-owego SO_3 , lecz także w wysokoprocentowym oleum, na przykład 95%-owym oleum.

Wymienione stabilizatory powinny być oczywiście wolne od wszelkich śladów wody.

Przykład I. Do suchego naczynia dodaje się 0,5 części wagowych imidosulfonianu amonowego i dolewa się 99,5 części wagowych bezwodnika kwasu siarkowego. SO_3 krzepnie dopiero w temperaturze 14°C. Tworzy się najpierw β - SO_3 , który może się przekształcić później w mieszaninę kryształów α i β .

Przykład II. Ciekły bezwodnik kwasu siarkowego miesza się z 1%-em wagowym formamidu. Temperatura krzepnięcia wynosi 12,5°C. Tworzą się kryształy α i β , które w temperaturze 39°C zaczynają ponownie przechodzić w stan ciekły.

Przykład III. 99 części wagowych ciekłego bezwodnika kwasu siarkowego i 4 części wagowe benzonitrylu miesza się razem. Tworzy się żywicowaty osad. Bezwodnik kwasu siarkowego dekantuje się z nad osadu i ciecz powoli się ochładza. Pierwsze kryształy tworzą się w temperaturze 12,5°C, podczas gdy w temperaturze 10°C bezwodnik kwasu siarkowego krzepnie całkowicie na masę, która składa się w 95% z kryształów odmiany γ i która przy ogrzaniu do temperatury 18—22°C ulega całkowicie stopieniu.

Przykład IV. Dodatek 0,25 części wagowych mieszaniny, składającej się z benzonitry-

lu i eteru, zmieszanych w stosunku 1:1, do 99,75 części wagowych bezwodnika kwasu siarkowego powoduje, że bezwodnik kwasu siarkowego po ochłodzeniu w temperaturze 10—2°C krzepnie, a w temperaturze 18—22°C ponownie przechodzi w stan ciekły.

Przykład V. Dodatek 0,25 części wagowych nitrobenzonitrylu do bezwodnika kwasu siarkowego powoduje jego krzepnięcie po ochłodzeniu do temperatury 10—6°C, to znaczy, że pierwsze kryształy tworzą się w temperaturze 10°C, podczas gdy krzepnięcie w temperaturze 6°C zachodzi ilościowo. Powstałe kryształy odmiany γ topnieją w temperaturze 20—22°C.

Przykład VI. Po dodaniu 1 części wagowej nitrylu propionowego do 99 części wagowych bezwodnika kwasu siarkowego bezwodnik krzepnie w temperaturze 15—5°C i topnieje w temperaturze 20°C.

Przykład VII. Bezwodnik kwasu siarkowego miesza się z 1 częścią wagową siarczanu hydrazyny i powoli ochładza. W temperaturze 14°C tworzą się pierwsze kryształy γ , w temperaturze 10°C około 50% bezwodnika kwasu siarkowego przekształca się w kryształy odmiany γ , a w temperaturze 8°C krzepnie reszta ciekłego bezwodnika kwasu siarkowego. Kryształy topnieją powtórnie w temperaturze 20—22°C.

Przykład VIII. Bezwodnik kwasu siarkowego, po dodaniu 0,5 części wagowych czterochloroku hydroksyloaminy, krzepnie w temperaturze 15—8°C w postaci odmiany γ , która w temperaturze 20°C powtórnie topnieje.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób stabilizowania bezwodnika kwasu siarkowego, znamieny tym, że do bezwodnika kwasu siarkowego dodaje się nie ulegające rozkładowi pod działaniem bezwodnika związku zawierające azot, na przykład amoniak, siarczan amonu, kwas amidosulfonowy, imidosulfonian amonowy, formamid albo nienasycone lub nasycone nitryle.

VEB Farbenfabrik Wolfen,

Zastępca: dr Andrzej Au,
rzecznik patentowy