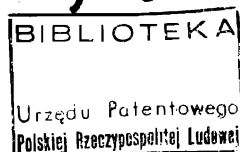


Opublikowano dnia 12 sierpnia 1963 r.

C016 13/90



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47111

12.0.13/90

Kl. 12 i, 25

Kl. internat. C 01 b

VEB Farbenfabrik Wolfen*)

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób odnitrozowania oleum

Patent trwa od dnia 7 października 1960 r.

Pierwszeństwo: 19 marca 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Wynalazek dotyczy sposobu usuwania tlenkowych połączeń azotu z oleum o różnym stężeniu. Przy otrzymywaniu kwasu siarkowego nieuniknione jest często powstawanie małych ilości gazów nitrozowych, które częściowo pozostają w kwasie i oleum.

Wiadomo, że te małe ilości tlenkowych związków azotu są przyczyną nieprzydatności kwasu do pewnych celów. Dlatego też proponowano już wiele sposobów usuwania z kwasu siarkowego tlenkowych połączeń z azotem.

W sposobach tych trójwartościowe związki N-O, występujące w postaci kwasu nitrozylosiarkowego lub jego bezwodnika, redukuje się za pomocą odpowiednich chemikaliów do azotu, podtlenku azotu lub tlenku azotu, albo przeprowadza się najpierw przez utlenienie, na przy-

kład za pomocą H_2O_2 w postaci 5-cio wartościową, a następnie ponownie redukuje odpowiednimi chemikaliami do niskowartościowych związków tlenkowych azotu.

Przy badaniu technicznej przydatności metod odnitrozowania kwasu siarkowego decydującym jest fakt, czy metody te są zadawalające pod względem ekonomicznym. Nie zaleca się w związku z tym usuwania związków N-O w postaci kompleksów lub osadów, natomiast wskazane jest przeprowadzenie związków N-O działaniem odpowiednich środków chemicznych w produkty gazowe.

Jako znane środki do odnitrozowania kwasu siarkowego służą na przykład: formaldehyd, który nadaje się tylko do kwasu siarkowego 98%-owego, kwas amidosulfonowy, który działa jedynie przy kwasie o stężeniu niższym niż 68%, dalej siarczan amonu i koloidalna siarka, przy zastosowaniu których wymagana jest zawsze wyższa temperatura. Te znane związki do odnit-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Friedrich Wolf i chem. dypl. Yao-dzen Schen.

rozowania kwasu siarkowego zawodzą więc na ogół w przypadku wyższych stężeń tego kwasu. Zadaniem wynalazku było więc znalezienie odpowiednich metod również do odnitrozowania oleum.

Niespodziewanie stwierdzono, że dodatek odpowiednich związków, które są do pewnego stopnia pochodnymi amoniaku, powoduje odnitrozowanie oleum. Do związków tych należy na przykład mocznik, kwas amidosulfonowy, siarczan hydrazyny, siarczan hydroksyloamonowy lub acetamid w rozmaitych stężeniach. Są to związki, które reagują z tlenowymi związkami azotu w środowisku oleum i są odporne na działanie trójtlenku siarki lub dają z SO_3 produkt przejściowy, który może dalej łatwo reagować związkami N-O.

Działanie odnitrozujące wymienionych związków i ich odporność na działanie oleum są całkowicie niespodziewane, gdyż — jak wykazują przykłady z formaldehydem i kwasem amidosulfonowym — tego rodzaju dodatki normalnie tracą swe działanie ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego. Trudno więc było przewidzieć, że związki te będą się nadawały do odnitrozowania oleum, które zawiera nadmiar wolnego SO_3 , w odróżnieniu od wolnej wody zawartej w kwasie siarkowym.

Stwierdzono, że znaczne ilości obecnych w oleum związków N-O można usunąć za pomocą kwasu amidosulfonowego, mocznika, siarczanu hydroksyloamonowego i acetamidu, o ile związki te zastosuje się w nadmiarze w stosunku do połączeń tlenkowych azotu zawartych w oleum. Znakomite działanie wykazuje siarczan hydrazyny, bez stosowania go w nadmiarze, jednak tylko w przypadku oleum o stężeniu poniżej 50% wolnego SO_3 . Oleum 65%-owe nie można odnitrozować za pomocą siarczanu hydrazyny, gdyż następuje rozkład hydrazyny przez trójtlenek siarki.

Z pozostałych badanych substancji szczególnie odpowiedni okazuje się mocznik, tak z powodu swego dobrego działania odnitrozującego już w temperaturze 50°C jak również ze względu na to, że działa on skutecznie w ilościach stosunkowo małych w porównaniu z ilościami innych substancji potrzebnych do tego celu. W przeciwieństwie do tego mocznik wykazuje ograniczone działanie i wymaga podwyższonej temperatury ($120\text{--}150^\circ\text{C}$).

Zgodnie ze sposobem według wynalazku po-

stępuje się tak, że oznaczoną ilość oleum, o oznaczonym stężeniu, wprowadza się wprawdzie do reaktora zaopatrzonego w pompę do przetaczania oleum, która służy jednocześnie do mieszania i odprowadzania odnitrozowanego oleum, oraz w dwie rury doprowadzające. Następnie mieszając oleum, doprowadza się do temperatury doświadczenia i dodaje do niego substancje służące do odnitrozowania w postaci sproszkowanej lub w roztworze w kwasie siarkowym. Po 60—100 minutach reakcja jest zakończona, a odnitrozowane oleum odprowadza się za pomocą pompy. Przed reakcją odnitrozowania wskazane jest pobranie próbek w celu oznaczenia stężenia wyjściowego nitrozy. W zależności od zawartości nitrozy można zmieniać ilości dodawanych substancji w celu zaoszczędzenia chemikaliów.

Wskazane jest, aby poddawać odnitrozowaniu oleum 30%-owe przed jego destylacją w celu otrzymania oleum 100%-owego. W ten sposób zmniejsza się znacznie korozję w kotle destylacyjnym i podgrzewaczu. Ponadto wydestylowane około 15%-owe oleum nie zawiera prawie wcale składników nitrozowych.

W celu wytworzenia 65%-owego oleum korzystnie jest odnitrozować najpierw 30%-owe oleum sposobem według wynalazku, a następnie dopiero je destylować. Przez zmieszanie uzyskanego 100%-owego oleum nie zawierającego już oczywiście związków nitrowych i odnitrozowanego 30%-owego oleum można uzyskać oleum o stężeniu 65% trójtlenku siarki. Przez odnitrozowanie 30%-owego oleum przed destylacją zmniejsza się wydatnie korozję w aparaturze destylacyjnej w porównaniu z przypadkiem, gdy reakcję odnitrozowania przeprowadza się dopiero na oleum 65%-owym.

Przykład I.

Do odnitrozowania stosuje się mocznik w roztworze stężonego kwasu siarkowego. W tym celu jedną część technicznego mocznika rozpuszcza się w 3 częściach 66%-owego wolnego od nitrozy kwasu siarkowego. Oleum poddaje się w reaktorze reakcji z mocznikiem w temperaturze 50°C w ciągu 100 minut. Gdy dodaje się w 2,6 kg technicznego mocznika na tonę 30%-owego oleum, uzyskuje się stopień odnitrozowania około 95%, podczas gdy w przypadku oleum 65%-owego usuwa się około 89% nitrozy. (Zawartość nitrozy w 30%-owym oleum waha się w granicach $360\text{--}1400\text{ g/m}^3$, podczas gdy przeciętna zawartość wynosi 610 g/m^3).

Tablica I.

Stężenie oleum, %	Ilość		
	Początkowa ilość nitrozy g/m ³	dodawanego mocznika kg/t oleum	stopień odnitrozowania %
30	610	1,3	89,2
	610	2,08	93,4
	610	2,6	95,1
65	514	2,6	89,2

Przykład II.

Do odnitrozowania stosuje się siarczan hydrazyny p.a. w postaci sproszkowanej. W reaktorze 30%-owe oleum reaguje w różnych temperaturach z siarczanem hydrazyny w ciągu 1 godziny. Wyniki przedstawione są w tablicy II.

Tablica II.

Stężenie oleum w %	Początkowa ilość nitrozu = 1428 g/m ³			Początkowa ilość nitrozu = 566,4 g/m ³		
	Temp. °C	Ilość dodawanego siarczanu hydrazyny w kg/t oleum	Stopień odnitrozowania %	Temp. °C	Ilość dodawanego siarczanu hydrazyny w kg/t oleum	Stopień odnitrozowania %
30	50	1,3	97	50	0,52	90
	28	1,3	95	75	0,52	93,7

Przykład III.

Do odnitrozowania stosuje się kwas amidosulfonowy w postaci sproszkowanej. Czas reakcji 70—100 minut.

Tablica III.

Stężenie oleum % SO ₃	Temperatura °C	Początkowa nitroza g/m ³	Ilość dodawanego kwasu amidosulfonowego w kg/t oleum	Stopień odnitrozowania %
30	50	610	6,5	94,4
	25	610	6,5	90
65	50	536	7,8	93,85
	28	550	7,8	90

Przykład IV.

Do odnitrozowania stosuje się czysty acetyamid w postaci sproszkowanej.

Temperatura reakcji 75°C; czas trwania reakcji 1 godzina.

Tablica IV.

Stężenie oleum % SO ₃	Nitroza początkowa g/m ³	Ilość dodawanego acetymidu w kg/t oleum	Stopień odnitrozowania %
30	610	1,3	79
	610	3,9	86,2

Przykład V.

W próbach odnitrozowania stosuje się siarczan hydroksyloamonowy o zawartości 73% $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, 12% $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, 15% Na_2SO_4 . W reaktorze 65%-owe oleum reaguje w temperaturze 50°C w ciągu 100 minut z siarczanem hydroksyloamonowym. Początkowa ilość nitrozy: 514 mg/l: ilość dodawanego siarczanu hydrazyny: 10 g w litrze 65%-owego oleum; stopień odnitrozowania: 89,9%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odnitrozowania oleum, znamienny tym, że do oleum dodaje się pochodne amoniaku, jak mocznik, siarczan hydrazyny, kwas amidosulfonowy, siarczan hydroksyloamonowy lub acetamid.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że dodawane związki stosuje się w postaci ich roztworów w kwasie siarkowym.

VEB Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy

