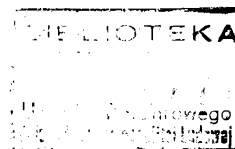


Warszawa, 20 kwietnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C 07 c 143/90

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21230.

Kl. 12 o, 23/01.

Erich Wernicke
(Hamburg, Niemcy).

Sposób sulfonowania bogatych w siarkę olejów mineralnych, olejów smołowych i podobnych.

Zgłoszono 8 stycznia 1934 r.

Udzielono 20 marca 1935 r.

Pierwszeństwo: 11 stycznia 1933 r. (Niemcy).

Wynalazek dotyczy otrzymywania z bogatych w siarkę olejów mineralnych, olejów smołowych i ciał podobnych produktów sulfonowania o zawartości około 2% i więcej siarki.

Produkty sulfonowania olejów mineralnych, olejów smołowych i podobnych stosuje się często np. do wytwarzania emulsyj. Szczególną rolę odgrywają przytem produkty, otrzymane z olejów, bogatych w siarkę.

Te produkty są najczęściej bardzo ciemno zabarwione i nawet w cienkiej warstwie nieprzezroczyste, gdyż przy ich wytwarzaniu kwas siarkowy poza działaniem sulfonującym wywiera działanie zżyzwiczające, wywołane utlenianiem lub kondensacją. Ciem-

ne zabarwienie oraz nieprzyjemny zapach produktów sulfonowania są w wielu przypadkach bardzo niepożądane.

Oczyszczanie olejów w celu usunięcia barwiących zanieczyszczeń jest znane. Według wynalazku usuwa się barwiące składniki w taki sposób, aby zawartości siarki możliwie nie zmniejszać, podczas gdy przy dotychczasowym oczyszczaniu dążono do całkowitego wydzielenia siarki. Materiały wyjściowe ze względu na znaczną zawartość w nich siarki nie mogą być przyjmowane za właściwe oleje węglowodorowe. Zawartości siarki np. w ilości 10% odpowiada zawartość związków siarkowych w ilości około 50 do 60%, tak iż doświadczenia, prze-

prowadzone z olejami o zawartości siarki poniżej 2%, które można jeszcze określić jako węglowodory, nie mogą być zastosowane do olejów, zawierających siarkę, objętych niniejszym wynalazkiem.

Rzeczą istotną jest poza tem w niniejszym przypadku to, iż nie chodzi wcale o zabarwienie olejów. Również olej jasny może dać wskutek procesu sulfonowania produkt ciemny i zżyzwiony. Z tego względu należy, nie niszcząc związków siarkowych, usunąć przy oczyszczaniu wstępnem te składniki olejowe, które powodują ciemne zabarwienie produktu sulfonowania. Przeważająca ilość związków siarkowych pozostaje w oleju; oleje te poddaje się następnie sulfonowaniu na zimno czy to zapomocą niezupełnie stężonego kwasu siarkowego, czy to przy zastosowaniu rozczynnika, a następnie przerabia się w zwykły sposób. Podczas sulfonowania mogą być zastosowane różne sposoby postępowania łącznie.

Oczyszczanie wstępne może być przeprowadzone np. ługiem sodowym i kwasem siarkowym, którego stężenie ustala się w zależności od własności i rodzaju przerabianego oleju tak, aby z jednej strony składniki, podlegające zżyzwieniu, były możliwie jak najdokładniej usunięte, z drugiej zaś strony nie nastąpiło jeszcze w widoczny sposób sulfonowanie lub też usuwanie związków siarkowych. Oczyszczanie wstępne można jednak przeprowadzić i przy pomocy innych znanych środków oczyszczających, które w zależności od charakteru chemicznego oleju mogą być stosowane pojedynczo lub łącznie, np. zapomocą ługu potasowego, chlorku glinowego, kwasu fosforowego, kaolinu i innych substancyj.

Przy ostrożnem sulfonowaniu można postąpić się jako środkiem rozcieńczającym tą częścią oleju, która pozostała z poprzedniego procesu sulfonowania, a która stanowi olej, niepodlegający już sulfonowaniu lub niewchodzący w reakcję z kwasem siarkowym.

W zależności od intensywności oczyszczania wstępnego i od stopnia ostrożności przy sulfonowaniu otrzymuje się po zobojętnieniu sulfonowanej mieszaniny i po oddzieleniu nierozpuszczonej części oleju produkty przezroczyste, klarownie rozpuszczające się w wodzie z zabarwieniem od jasno żółtego do brązowego, które w mieszaninie z innemi ciałami nie dominują swą barwą, podczas gdy w razie niestosowania wymienionych środków ostrożności otrzymuje się produkty nieprzezroczyste o wiele ciemniejsze, przeważnie czarno-brązowe. Przytem produkty te są całkowicie lub prawie całkowicie pozbawione zapachu. Ostrożne sulfonowanie można przeprowadzać wielokrotnie zapomocą kwasu siarkowego o stopniowo coraz większem jego stężeniu tak, iż każdy proces sulfonowania może być do pewnego stopnia uważany jako pewnego rodzaju oczyszczanie wstępne w stosunku do następnego procesu sulfonowania przy pomocy kwasu mocniejszego od użytego w procesie poprzednim. Przy procesie stopniowego sulfonowania stosowane każdorazowo stężenie kwasu jest ograniczone dołu granicą górną stężenia tego kwasu, który był stosowany w fazie poprzedniej; w ten sposób przy zachowaniu niezbędnej ostrożności można dojść do dymiącego kwasu siarkowego. Im większa jest różnica stężenia kwasu pomiędzy dwiema następującemi po sobie fazami sulfonowania, tem większa jest wydajność drugiej z tych faz, ale jednocześnie wskazana jest większa ostrożność przy przeprowadzaniu sulfonowania.

Przez dodanie wody względnie pary wodnej można doprowadzić produkt końcowy, otrzymany sposobem według wynalazku, do dowolnej konsystencji. Usuwanie siarczanów można przeprowadzić w znany sposób albo zapomocą dializy, albo też zapomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami.

Sposób według wynalazku można stosować z jednakową korzyścią zarówno przy przeróbce bogatych w siarkę olejów mine-

ralnych jak i innych olejów, np. otrzymywanych z włoskiego węgla kamiennego, środkowo-niemieckiego węgla brunatnego, z północno-niemieckich łupków bitumicznych lub innych mieszanin związków odpowiednich. Materiały, nadające się ze względu na zawartość w nich siarki do przeprowadzenia sposobu według wynalazku, istnieją we wszystkich częściach świata. Celowe jest jednak wychodzić z destylatów, gdyż przez to upraszcza się oczyszczanie.

Przykład I. Jako materiał wyjściowy zastosowano destylat ze smoły włoskiego węgla kamiennego o następujących właściwościach:

ciężar właściwy w 15°C	około 0,9
zawartość siarki	„ 8,8%
granice wrzenia	„ 90°—250°C.

100 g takiego oleju oczyszcza się zapomocą ługu sodowego 39° Bé, kwasu siarkowego o zawartości 70% H_2SO_4 i kaolinu. Zawartość siarki wynosi po wstępnem oczyszczeniu 10,22%.

Oczyszczony olej poddaje się sulfonowaniu około 60 cm³ kwasu siarkowego o zawartości 90% H_2SO_4 , mieszając i chłodząc w temperaturze około 0°C. Mieszaninę sulfonowaną wlewa się do wody i sulfokwas oraz olej zobojętnia się amonjakiem.

Po oddzieleniu oleju wyparowuje się pozostały produkt aż do zawartości wody = 41,24% i otrzymuje się 10 g produktu, który zawiera 6,84% siarczanu amonowego i 9,75% siarki. Substancja organiczna wynosi 51,92% o zawartości 15,24% siarki.

Wynika z tego, że ta część oleju, która została sulfonowana, zawiera 11,01% siarki, związanej z ciałami organicznymi. Produkt jest jasno brązowy, przezroczysty i klarownie rozpuszczający się w wodzie. Produkty reakcji między olejem i kwasem siarkowym, zawarte w produkcie końcowym, są to prawdziwe kwasy sulfonowane, a nie estry, gdyż estry wskutek silnego o-

grzewania, jakie ma miejsce przy rozcieńczeniu wodą mieszaniny sulfonowanej i przy wyparowywaniu wody z zobojętnionych produktów, musiałyby ulec rozkładowi.

Przykład II. Jako materiał wyjściowy stosuje się destylat smoły włoskiego węgla kamiennego o następujących właściwościach:

ciężar właściwy w 15°C	0,890
zawartość siarki	7,0%
analiza zapomocą destylacji:	
początek 101°C	
do 200°C	54,3%
do 269°C	95%.

531 g tego oleju oczyszcza się wstępnie zapomocą 30%-go ługu sodowego, 85%-owego kwasu fosforowego oraz kaolinu. Zawartość siarki wynosi po oczyszczeniu wstępnem 7,2%.

Oczyszczony olej poddaje się sulfonowaniu 480 cm³ kwasu siarkowego jak najbardziej stężonego przy ciągłym mieszaniu i chłodzeniu w temperaturze około -5°C. Mieszaninę sulfonowaną wlewa się do wody i sulfokwas oraz olej zobojętnia się następnie amonjakiem. Po oddzieleniu oleju zagęszcza się produkt, wyparowując wodę aż do zawartości = 42%. Otrzymuje się 69 g produktu. Zawiera on w tym stanie 11,0% siarczanu amonu i 10,62% siarki. Zawartość w nim substancji organicznych wynosi 47,0% o zawartości 16,92% siarki. Wynika z tego, że część oleju, która uległa sulfonowaniu, zawiera siarkę, związaną z substancją organiczną, w ilości 10,38%. Produkt jest jasno-brązowy, przezroczysty i klarownie rozpuszczający się w wodzie.

Przykład III. Jako materiał wyjściowy służy destylowany lekki olej gazowy, otrzymany ze środkowo-niemieckiego węgla brunatnego, wykazujący następujące właściwości:

ciężar gatunkowy w 15°C	0,850
zawartość siarki	6,0%
analiza zapomocą destylacji:	
początek 80°C	
do 100°C	2,5%
do 150°C	33%
do 200°C	92%

500 g takiego oleju oczyszcza się wstępnie zapomocą 50%-owego ługu potasowego i 50%-owego kwasu siarkowego. Zawartość siarki w oleju wynosi po tem wstępnem oczyszczeniu jeszcze 5,6%.

Oczyszczony olej poddaje się sulfonowaniu 500 cm³ kwasu siarkowego jak najbardziej stężonego przy ciągłym mieszaniu i chłodzeniu w temperaturze około 0°C. Mieszaninę sulfonowaną wlewa się do wody i zobojętnia amonjakiem. Po wydzieleniu osadu i po rozcieńczeniu wodą osadzającej się części oleju, który nie wszedł w reakcję, mieszaninę wyparowuje się aż do zawartości 30% wody. Otrzymuje się 50 g produktu. Zawiera on w tym stanie 8,67% siarczanu amonu i 10,90% siarki. Zawiera on substancji organicznej 61,33% o zawartości 14,35% siarki. Wynika z tego, że ta część oleju, która uległa sulfonowaniu, zawiera 8,69% siarki, związanej w związkach organicznych. Produkt jest jasnobronzowy, przezroczysty i klarownie rozpuszczający się w wodzie.

Przykład IV. Jako materiał wyjściowy służy destylowany olej z łupków tyrolskich o następujących właściwościach:

ciężar właściwy w 15°C	0,885
zawartość siarki	11,3%
analiza zapomocą destylacji:	
początek 80°C	
do 100°C	1,8%
do 200°C	61,0%
do 300°C	94,1%

524 g tego oleju oczyszcza się wstępnie zapomocą bezwodnego chlorku glinu, 35%-

owego ługu sodowego oraz kaolinu. Zawartość siarki wynosi w oleju po tem wstępnem oczyszczeniu jeszcze 11%.

Oczyszczony olej poddaje się sulfonowaniu około 425 cm³ jak najbardziej stężonego kwasu siarkowego przy ciągłym mieszaniu i chłodzeniu w temperaturze około —5°C. Mieszaninę sulfonowaną wlewa się do wody i sulfokwas oraz olej zobojętnia się amonjakiem. Po oddzieleniu wydzielającej się podczas rozcieńczenia wodą części oleju, który nie wszedł w reakcję, produkt reakcji wyparowuje się do zawartości w nim wody = 30,5%. Otrzymuje się 105 g produktu. Zawiera on w tym stanie 4,77% siarczanu amonowego, 14,80% siarki, substancji organicznych 64,73% o zawartości 21,07% siarki. Wynika z tego, że część oleju, która uległa sulfonowaniu, zawiera siarkę, związaną organicznie, w ilości 17,53%. Produkt jest jasnobronzowy, przezroczysty i klarownie rozpuszczający się w wodzie.

Przykład V. Za materiał wyjściowy służy destylowany olej z tyrolskich łupków, oczyszczony zapomocą 35%-owego ługu sodowego, 70%-owego kwasu siarkowego oraz kaolinu, o następujących właściwościach:

ciężar właściwy w 15°C	0,894
zawartość siarki	11,45%
analiza zapomocą destylacji:	
początek 130°C	
do 200°C	58%
do 287°C	96,5%.

7,15 kg tego oleju poddaje się sulfonowaniu 16-ma litrami kwasu siarkowego (technicznego 66° Bé) przy ciągłym mieszaniu i chłodzeniu do około —8°C. Sulfonowaną mieszaninę wlewa się do wody i zobojętnia sulfokwas oraz olej amonjakiem. Po oddzieleniu wydzielającej się wskutek rozcieńczenia wodą części oleju, który nie wszedł w reakcję, wyparowuje się otrzymany produkt do zawartości wody = 24,25%.

Otrzymuje się tego produktu 1,83 kg.

Zawiera on w tym stanie 7,33% siarczanu amonu i 14,87% siarki, substancji organicznych 68,42% o zawartości 19,13% siarki. Wynika z tego, że olej sulfonowany zawiera 15,04% organicznie związanej siarki. Produkt jest jasnobronzowy, przezroczysty i klarownie rozpuszczający się w wodzie.

463 g oleju, wydzielonego podczas rozcieńczania sulfonowanej mieszaniny wodą, który posiada ciężar właściwy w 15°C — 0,926, rozcieńcza się także objętością nafty i poddaje sulfonowaniu zapomocą 500 cm³ kwasu siarkowego (16% wagowych technicznego kwasu 66° Bé + 84% wagowych technicznego kwasu dymiącego o zawartości 18% SO₃), mieszając w temperaturze około —15°C. Sulfonowaną mieszaninę wlewa się do wody i sulfokwas oraz olej zobojętnia amonjakiem. Po oddzieleniu wydzielającego się podczas rozcieńczania wodą oleju, który nie wszedł w reakcję, wyparowuje się otrzymany produkt do zawartości wody = 50%. Otrzymuje się 816 g tego produktu, który w tym stanie zawiera 10,95% siarczanu amonu i 10,60% siarki. Wynika z tego, że olej sulfonowany zawiera 2,8% organicznie związanej siarki. Produkt jest jasnobronzowy, przezroczysty i klarowny przy rozpuszczaniu się w wodzie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób sulfonowania bogatych w siarkę olejów mineralnych, olejów smołowych i podobnych, zawierających związki

siarkowe, znamienny tem, że oleje, ich destylaty lub poszczególne frakcje dystalacji oczyszcza się zapomocą dowolnych środków od składników, powodujących ciemne zabarwienie produktu końcowego, z zachowaniem jednak w oleju przeważającej ilości związków siarkowych, poczem oczyszczone oleje poddaje się, ciągle chłodząc, ostrożnemu sulfonowaniu zapomocą niezupełnie stężonego kwasu siarkowego lub też przy zastosowaniu środków rozcieńczających względnie przy łącznem zastosowaniu różnych metod.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że oczyszczanie wstępne przeprowadza się zapomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego, którego stężenie, w zależności od właściwości przerabianego oleju, zostaje obliczone tak, aby podczas oczyszczania nie nastąpiło dające się zauważyć sulfonowanie.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako środek rozcieńczający stosuje się tę część oleju, która pozostała z uprzedniego sulfonowania oleju tego samego gatunku i nie ulega ani sulfonowaniu przez kwas siarkowy, ani nie wchodzi z nim w reakcję.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że sulfonowanie przeprowadza się w kilku fazach zapomocą kwasu siarkowego o stopniowo wzrastającym stężeniu.

Erich Wernicke.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.