

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 23 (1)

Izdan 1 decembra 1934.

PATENTNI SPIS BR. 11270

Dr. Wernicke Erich, hemičar, Hamburg, Nemačka.

Postupak za spravljanje sulfonskih proizvoda od mineralnih ulja, katranskih ulja i sličnih, koja sadrže dosta sumpora.

Prijava od 4 januara 1934.

Važi od 1 maja 1934.

Traženo pravo prvenstva od 11 januara 1933 (Nemačka).

Ovaj se pronalazak odnosi na postupak za izradu sulfonskih proizvoda od mineralnih ulja, katranskih ulja i sličnih, koja sadrže dosta sumpora, t.j. od ulja sa sadržinom sumpora oko 2% i više.

Sulfonski proizvodi od mineralnih ulja, katranskih ulja i sličnog upotrebljavaju se za razne svrhe, na pr. za spravljanje emulzije za tehničke celji, ili za spravljanje farmaceutičkih preparata i t. d. Pri tome igraju naročitu ulogu proizvodi od ulja, koja sadrže dosta sumpora.

Ovi su proizvodi većinom obojeni vrlo tamno pa i u tankom sloju neprovidni, pošto pri njihovom spravljanju sumporna kiselina ispoljava osim dejstva sulfoniranja još i dejstvo usmoljavanja zbog oksidacije ili kondenzacije. Tamna boja sulfonskih proizvoda je za mnoge svrhe nezgodna, osim toga njihov miris je delimično neprijatan.

Rafinacije ulja radi uklanjanja nečistoće, koje bojadišu, je poznata. Ali u ovom pronalasku sastoji se zadatak u tome, da se sastojci, koji bojadišu, uklone, a da se ne smanji znatno sadržina sumpora, dok je do sad bila glavna svrha ili jedna od svrha rafinacije da se po mogućstvu potpuno odstrani sumpor. Jedna od važnijih razlika prema do sad poznatim postupcima rafinacije sastoji se u tome, što se polazne materije, koje dolaze u obzir, na osnovu njihove velike sadržine sumpora, ne mogu smatrati kao prava ugljovodonična ulja. Na primer sadržini sumpora od 10% odgovara prema proceni 50% do 60% sadržine sumpornih jedinjenja, tako da iskustva učinjena uljima sa sadržinom sumpora ispod 2% koja se mogu još smatrati za ugljovodonike ne mogu

presto da se primene na sumporna ulja, koja su ovde u pitanju.

Zatim je u ovom slučaju važno da se ne radi o boji samog ulja. I bistro ulje može pri narednom sulfoniranju da da taman i smolast sulfonski proizvod. Zbog toga se ovde pri po mogućstvu potpunom održavanju sumpornih jedinjenja moraju otkloniti oni sastojci ulja, koji bi izazvali tamno bojadišanje sulfonskog proizvoda.

Ovaj pronalazak rešava taj zadatak na taj način, što se ulja ili njihovi destilati ili pojedine frakcije prethodnom hemiskom rafinacijom oslobađaju od onih sastojaka, koji bi pri sulfonisanju izazvali tamno bojadišanje glavnog proizvoda. Međutim, glavna količina sumpornih jedinjenja ostaje u ulju; potom se ulja pažljivo sulfoniraju hlađenjem potom se ulja pažljivo sulfoniraju hlađenjem ili sa sumpornom kiselinom, koja nije potpuno koncentrisana, ili uz primenu nekog sredstva za razblaživanje, a zatim se vrši dalje obrađivanje na uobičajen način. Pri ovom sulfoniranju može se međusobno kombinovati i više od pomenutih postupaka.

Prethodna rafinacija može se izvesti na pr. pomoću vodenog rastvora natrium hidroksida (natronske lužine) i pomoću sumporne kiseline čija je koncentracija odmerena tako prema karakteru ulja, koje se obrađuje, da se s jedne strane što više otklone sastojci, koji se mogu pretvoriti u smole, a s druge strane da ne nastane još nikakvo приметно sulfoniranje ili uklanjanje sumpornih jedinjenja. Ali ova prethodna rafinacija se može izvesti i pomoću drugih poznatih rafinacionih sredstava, koja se mogu primeniti prema karakteru ulja bilo sama, bilo

kombinirana tako, na pr. pomoću vodenog rastvora kalium hidroksida (kalijeve lužine), aluminium-hlorida, fosforne kiseline, zemlje za beljenje i drugih.

Pri obzirnom sulfoniranju može poslužiti kao sredstvo za razblaživanje onaj deo ulja, koji potiče od ranijih sulfoniranja i koji sumporna kiselina više ne može sulfonirati ili napadati.

Prema intenzitetu prethodne rafinacije i prema stepenu pošteđe, primećenom pri obzirnom sulfoniranju dobijaju se, posle neutralisanja sulfonske mešavine i odvajanja nerastvorenog sastojka ulja, proizvodi, koji se bistro rastvaraju u vodi sa bleđom žutom do mrkom bojom, a koji se pomešani sa drugim materijama ne bojadišu, međutim bez primene ovih preduzimanja dobijaju se mnogo tamniji, neprovidni, većinom crno-mrki proizvodi. Pod izvesnim prilikama ovi proizvodi nemaju nikakav ili skoro nikakav miris.

Posle obzirnog sulfoniranja može se više puta uzastopce sulfonirati sumpornom kiselinom sa postepeno sve većom jačinom tako da se svako sulfoniranje može smatrati u neku ruku kao prethodna rafinacija za sulfoniranje sa kiselinom naredne jačine. Koncentracije kiselina, koje treba da se primene u pojedinim stepenima pri postepenom sulfoniranju ograničene su naniže koncentracijama kiselina, primljenim pri prethodnom stepenu, ali na više one nisu ograničene, pa mogu da se popnu do područja koncentracije sumporne kiseline, pri čemu vodeći računa o potrebnoj pošteđi ulja. Ukoliko je veća razlika koncentracije između dva stepena sulfoniranja utoliko je veći randman drugog stepena, ali utoliko je potrebna veća obazrivost i pošteđa.

Dodavanjem vode odn. isparivanjem može se krajnji proizvod spravljen prema ovom pronalasku dovesti u željenu koncentraciju. Otklanjanje sulfata može se izvesti, kao što je poznato, pre ili posle neutralizacije, na pr. dijalizom ili ekstrakcijom pomoću sredstava za rastvaranje.

Prema ovom pronalasku mogu se podjednako preimućstveno upotrebiti za spravljanje sulfonskih proizvoda zemljana ulja, koja sadrže dosta sumpora ili druga ulja, koja sadrže dosta sumpora, na pr. ulja od taljanskog kamenog uglja, od mrkog uglja Srednje Nemačke, od bituminoznog škrljca Južne Nemačke ili slične mešavine jedinjenja. Analognih nalazaka, koji su na isti način podesni za postupak prema ovom pronalasku zbog njihove sadržine sumpora, ima na svima delovima zemlje. Shodno je da se polazi od destilata, pošto se time uprošćava sulfonacija.

Primer 1.

Kao polazni materijal služi destilisani ta-

lijanski katran od kamenog ulja sa sledećim karakteristikama:

Spec. težina pri 150	oko 0,9
sadrž. sumpora	„ 8,8%
granice vrenja	„ 90—2500

100 g. ovog ulja prethodno se rafiniše vodenim rastvorom natrium-hidroksida od 39 Bé sumpornom kiselinom sa 70% H_2SO_4 i aluminium-magnezium-silikatom (zemljom za belenje). Sadržina sumpora iznosi posle prethodne rafinacije 10,22%.

Potom se ovo rafinisano ulje sulfonira pomoću 60 cm³ sumporne kiseline sa 90% H_2SO_4 pri mešanju i hlađenju na nekih 00°C. Sulfonska mešavina se sipa u vodu pa se zatim sulfokiseline i ulja neutrališu amoniakom.

Posle odvajanja ulja ovaj se proizvod ispari do sadržine vode od 41,24%. Dobije se 10g tog proizvoda, koji u ovakvom stajnu sadrži 6,84% amonium-sulfata i 9,57% sumpora. Tada iznosi organska supstanca 51,92% sa 15,24% sumpora.

Računom proizlazi da deo ulja, koji je sulfoniran ima sadržinu organski vezanog sumpora od 11,01%. Proizvod je blede mrke boje, providan je i bistro se rastvara u vodi. Reakcioni proizvodi ulja i sumporne kiseline, koji se nalaze u krajnjem proizvodu su prave sulfo-kiseline a ne esteri, pošto bi se ovi razložili pri jakom zagrevanju, koje biva pri razređivanju sulfonske mešavine vodom i pri isparivanju vode iz neutraliziranog proizvoda.

Primer 2.

Kao polazni materijal služi destilisani talijanski katran od kamenog uglja sa sledećim karakteristikama:

Spec. težina pri 150	0,890
Sadrž. sumpora	7,0%
analiza vrenja	
do 2690	0,0%
počinje pri 1010 do 2000	54,3%

531g ovog ulja prethodno se rafiniše pomoću 35%-og vodenog rastvora natrium-hidroksida, 85%-ne fosforne kiseline i aluminium-magnezium-silikatom. Sadržina sumpora iznosi posle prethodne rafinacije 7,2%.

Potom se rafinisano ulje sulfonira sa nekih 480 cm³ sumporne kiseline (najčišće koncentrisane) pri mešanju i hlađenju na nekih -50°C, pa se sulfonska mešavina sipa u vodu, a onda se sulfo-kiselina i ulje neutrališu amoniakom. Pošto se odvoji ulje, proizvod se ispari do sadržine vode od 42%. Dobija se 69 g tog proizvoda. U takvom stajnu on sadrži 11,0% amon-sulfata i 10,62% sumpora. Organska supstanca u njemu iznosi 47,0% sa 16,92% sumpora. Računom proizlazi da onaj deo ulja, koji je sulfoniran sadrži 10,38% organski vezanog sumpora. Pro-

izvod je blede mrke boje, providan i bistro se rastvara u vodi.

Primer 3.

Kao polazni materijal služi lako ulje od destilacije mrkog uglja Srednje Nemačke sa sledećim karakteristikama:

Spec. težina pri 15 ^o	0,850
sadrž. sumpora	6,0%
Analiza vrenja	
počinje pri 80 ^o do 100 ^o	2,5%
do 150 ^o	33%
do 200 ^o	92%

500 g ovog ulja rafinira se prethodno 50%-nim vodenim rastvorom kalium-hidroksida i 50%-nom sumpornom kiselinom. Posle ove prethodne rafinacije iznosi sadržina sumpora još 5,6%.

Potom se ovo rafinisano ulje sulfonira pomoću nekih 500 cm³ sumporne kiseline (najčistije koncentracije) pri mešanju i hlađenju na nekih 0^o C. Sulfonska mešavina se sipa u vodu i neutrališe amoniakom. Posle odvajanja onog dela ulja, koje nije napadnuto od kiseline i koje se pri razređivanju vodom taloži, produkt se onda ispari do sadržine vode od 30%. Dobija se 50 g tog proizvoda, koji u takvom stanju sadrži 8,67% amon-sulfata i 10,90% sumpora. Tu iznosi organska supstanca 61,33% sa 14,35% sumpora. Računom proizlazi da onaj deo ulja, koji je sulfoniran, ima sadržinu organski vezanog sumpora od 8,69%. Proizvod je blede mrke boje providan i bistro je rastvorljiv u vodi.

Primer 4.

Kao polazni materijal služi destilisano tirolskoj ulje od škrljica sa sledećim karakteristikama:

Spec. težina pri 15 ^o	0,885
sadrž. sumpora	11,3%
Analiza vrenja:	
početak pri 80 ^o do 100 ^o	1,8%
do 200 ^o	61,0%
do 300 ^o	94,1%

524 g ovog ulja prethodno se rafiniše aluminium-hidroksidom, koji ne sadrži ništa vode, 35%-nim vodenim rastvorom natrium-hidroksida i aluminium-magnezium-silikatom.

Sadržina sumpora u ulju iznosi posle ove predhodne rafinacije 11,0%

Sad se to rafinisano ulje sulfonira sa nekih 425 cm³ sumporne kiseline (najčistije koncentracije) pri mešanju i hlađenju na nekih -50C. Sulfonska mešavina se sipa u vodu pa se sulfo-kiselina i ulje neutrališe amoniakom. Pošto se odvoji onaj deo ulja, koji se izdvaja pri razređivanju vodom, a koji nije napadnut, proizvod se onda ispari do sadržine vode od 30,5%. Dobija se 105 g tog proizvoda koji u takvom stanju sadrži 4,77% amon-sulfata i 14,80% sumpora. U njemu

iznosi organska supstanca 64,73% sa 21,07% sumpora. Tako računom proizlazi da onaj deo ulja, koji je sulfoniran ima sadržinu organski vezanog sumpora od 17,53%. Proizvod je blede mrke boje, providan i bistro je rastvorljiv u vodi.

Primer 5.

Kao polazni materijal služi destilisano tirolsko ulje od škrljica, koje je prethodno rafinirano sa 35%-nim vodenim rastvorom natrium-hidroksida i koje je imalo ove karakteristike:

Spec. težina pri 15 ^o	0,897
sadrž. sumpora	11,45%
Analiza vrenja:	
početak 130 ^o do 200 ^o	58%
do 287 ^o	97,5%

7,15 kg tog ulja sulfoniraju se sa 16 l sumporne kiseline (tehničke od 66 Be) pri mešanju i pri temperaturi oko -80 C. Sulfonska mešavina sipa se u vodu pa se sulfo-kiselina i ulje neutrališe amoniakom. Posle odvajanja dela nenapadnutog ulja, koje se izdvaja pri razređivanju vodom, prizvod se onda ispari do sadržine vode od 24,25%. Dobija se 1,83 kg ovog proizvoda, koji u takvom stanju sadrži 7,33% amon-sulfata i 14,87% sumpora. U njemu iznosi organska supstanca 68,42% sa 19,13% sumpora. Za onaj deo ulja, koji je sulfoniran, izlazi računom sadržina od 15,04% organski vezanog sumpora. Ovaj je proizvod blede mrke boje, providan i bistro je rastvorljiv u vodi.

Ovaj ulja koje se izdvaja pri razređivanju sulfonske mešavine vodom a koje ima specifičnu težinu 0,926 pri 15^o C pomeša se 463 gr sa podjednakim volumenom petroleuma pa se selenira pomoću 500 cm³ sumporne kiseline (16 težinskih procenata) tehničke kiseline od 66 BÉ i 84 tež. procenata tehničke kiseline koja se puši sa 18% SO₃ pri mešanju i na temperaturi oko -150C. Sulfonska mešavina sipa se u vodu pa se sulfo-kiselina i ulje neutrališe amoniakom. Posle odvajanja dela nenapadnutog ulja, koji se izdvaja pri razređivanju vodom, onda se proizvod ispari do 50% sadržine vode. Dobija se 816 gr tog proizvoda, koji u takvom stanju sadrži 10,95% amon-sulfata i 10,60% sumpora. Za sulfonirani deo ulja dobija se računom 2,8% sadržine organski vezanog sumpora. Proizvod je blede mrke boje, providan i bistro je rastvorljiv u vodi.

Sulfonski proizvodi postignuti po postupku prema ovom pronalasku naročito su pogodni da se upotrebe neposredno ili kao osnova pri spravljanju lekova, kozmetičnih sredstava i sličnog.

Patentni zahtevi.

1) Postupak za spravljanje sulfonskih proizvoda od mineralnih ulja, katraskih u-

čuć sumporne kiseline, očija je koncentracija lja ili sličnih, koja sadrže dosta sumpora ili sumporna jedinjenja, naznačen time, što se ulja ili njihovi destilati nekom hemiskom prethodnom rafinacijom oslobađaju onih sa- stojaka, koji bi pri sulfoniranju izazvali tamno bojadisanje krajnjeg proizvoda, dok glavna količina sumpornih jedinjenja ostaje u ulju, pa se potom ulja obazrivo sulfoniraju pri hlađenju ili nepotpuno koncentrisanim sum- pornom kiselinom ili uz primenu nekog sred- stva za razblaživanje odn. uz kombinovanu primenu nekoliko od ovih preduzimanja, a zatim se dalje preradivanje vrši na poznati način.

2) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se prethodna rafinacija vrši pomo-

izvod je blago mase poje, provolan i distro odmerena tako prema kakvoći ulja, koje se obrađuje da ne nastaje nikakvo приметно sulfoniranje.

3) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što kao sredstvo za razblaživanje slu- niranja onaj deo ulja koji potiče od ranijih sulfoniranja istog ulja a koji sumporna ki- šelina ne može više sulfonirati ili napadati.

4) Postupak prema zahtevima 1 do 3, naznačen time, što se posle završenog o- bazrivog sulfoniranja sulfonira više puta u- zastopce pomoću sumporne kiseline sa po- stepeno sve većom jačinom tako, da se svako sulfoniranje može u neku ruku smatrati kao prethodna rafinacija za sulfoniranje kisel- inom narednog stepena jačine.