



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO

(10) Identifikator
dokumenta:



HR P940732 A2

HR P940732 A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) MKP⁶: **C 07 F 9/50**
C 07 C 139/14

(21) Broj prijave: P940732

(22) Datum podnošenja prijave patenta: 24.10.1994.

(43) Datum objave prijave patenta: 30.06.1997.

(31) Broj prve prijave: P 32 35 030.9 (32) Datum podnošenja prve prijave: 22.09.1982. (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: DE

(60) Podaci iz bivšeg SZP-a: ⁽²¹⁾P-1875/83; ⁽²²⁾16.09.1983.

(71) Podnositelj prijave:

(72) Izumitelj:

Celanese GmbH, 60439 Frankfurt am Main, DE
Roderich Gaertner, Kirchstrasse 171, 46539 Dinslaken, DE
Boy Cornils, Kirschgartenstrasse 6, 65719 Hofheim, DE
Helmut Springer, Borbecker Strasse 19, 46145 Oberhausen, DE
Peter Lappe, Eickenhof 34, 46539 Dinslaken, DE

(74) Zastupnik:

CPZ - CENTAR ZA PATENTE d.o.o., Zagreb, HR

(54) Naziv izuma: **POSTUPAK ZA IZRADU SULFONIRANIH ARILFOSFINA**

(57) Sažetak: Opisuje se postupak za izradu mono-, di- ili trisulfoniziranih arilfosfina, pri čemu se triarilfosfin sulfonizira pomoću oleuma 0 do 40°C. Poslije razblažavanja reakcijskog proizvoda s vodom sulfonizirani triarilfosfini se ekstrahiraju pomoću amina neotopljenog u vodi, koji je otopljen u organskom otapalu netopljenom u vodi. Iz organske faze se sulfonizirani fosfin tretiranjem s vodenom otopinom baze ponovno prevodi u vodenu fazu.

HR P940732 A2

Oblast tehnike u koju spada izum

Izum spada u oblast organske kemijske sinteze.

Tehnički problem

Ovaj izum se odnosi na postupak za izradu čistih sulfoniziranih arilfosfina.

Stanje tehnike

Izrada sulfoniziranih fenilfosfina je poznata. Tako se natrijeva sol m-sulfofenil-difenil-fosfina dobija reagiranjem trifenilfosfina sa oleumom, zagrijavanjem reakcijske smjese na vodenoj kupki, razblaživanjem proizvoda reakcije s vodom i neutraliziranjem s natrijevim hidroksidom. Iz smjese tada kristalizira željeni spoj (J. Chem. Soc. 1958, strane 281, 282).

Sličnim postupkom se dobivaju također natrijeve soli di (m-sulfofenil) fenilfosfina i tri(m-sulfofenil)-fosfina. Materija koja se upotrebljava u oba slučaja je ponovno trifenilfosfin, koji sa oleumom na temperaturama između 18 i 40°C reagira u vremenskom intervalu od 15 do 63 sati. Reakcijski proizvod se također razrjeđuje vodom i neutralizira sa natrijevim hidroksidom, kod čega se treba paziti, da se u toku dodavanja natrijevog hidroksida u smjesu temperature održavaju ispod 20°C (DE-PS 26 27 354).

Tretiranjem natrijevih soli sa kationskom ionoizmjenjivačkom smolom dobivaju se slobodne kiseline, koje sa različitim bazama mogu reagirati u druge soli. Na ovaj način mogu se izraditi na primjer sol barija i tetraetilamonijeva sol tri (sulfofenil) fosfina (DE-PS 26 27 354).

Nedostatak poznatih postupaka za izradu sulfoniziranih arilfosfina je stvaranje mnogobrojnih usputnih proizvoda, naročito različitih stupnjeva sulfoniranja arilfosfina, arilfosfinoksida i arilfosfinsulida. Dobivanje čistih spojeva može se postići samo mukotrpnim operacijama prečišćavanja koje imaju velike gubitke.

Sulfonirani arilfosfini se između ostalog upotrebljavaju kao sastavi katalizatorskih sistema. Za ove, ali također i druge svrhe primjene potrebno je imati na raspolaganju čistu materiju, dakle homogeni proizvodi sulfoniranja, koji su osim toga bez daljnjih nečistoća, koje nastaju kao sporedni proizvodi pri izradi, kao sulfonirani arilfosfinoksidi i arilfosfinsulfidi ili koje se mogu u toku izrade uvući u reakcijsku smjesu, kao kloridni ioni i ioni željeza.

Zbog toga je postojao zadatak razviti postupak za izradu sulfoniranih arilfosfina koji nemaju nedostatke poznatih procesa i koji dovode na jednostavan način do čistih tvari bez primjene radnih stupnjeva koji imaju velike gubitke.

Opis rješenja tehničkog problema sa primjerima izvođenja

Prema izumu ovaj cilj se postiže postupkom za izradu mono-, di- ili trisupstituiranih fosfina sulfoniranjem triarilfosfina sa oleumom na 0 do 40 °C i razblaživanjem sa vodom smjese sulfoniranja.

Naznačen je time, što se vodena otopina ekstrahira sa otopinom amina neotopljenom u vodi u organsko otapalo neotopljeno u vodi, pri čemu se primjenjuje po ekvivalentu sulfonske kiseline 0,5 do 1,5 mola amina, organska faza odvoji, dovede u dodir dobrim miješanjem sa vodenom otopinom baze, poslije toga odvoji vodena faza i iz ove izolira sulfonirani arilfosfin.

Novi način rada omogućuje da se soli sulfoniziranih arilfosfina ne samo oslobode od nečistoća, koje dopijevaju u reakcijski proizvod pri procesu izrade, već da se također odstrane i usputni proizvodi i da se arilfosfini različitih stupnjeva sulfoniranja obogate i najzad odvoje jedni od drugih.

Postupak za odvajanje u vodi otopljenih soli aromatskih sulfonskih kiselina je opisan u EP-A 00 41 134. Pri tom se vodom razblažena smjesa sulfoniranja tretira količinom takvog amina koji je neotopljen u vodi koja je ekvivalentna sulfoniranoj kiselini, koja sa sulfonskom kiselinom gradi lipofilnu sol.

Poslije toga se odvoje dvije nastale faze i faze koje sadrži amonijeva sol se tretira sa stehiometrijskom količinom baze koja je otopljena u vodi, čija se sulfonska kiselina treba izraditi. Dobije se sol sulfonske kiseline u vodenoj otopini, koja se može izolirati. Ovaj postupak pretpostavlja, da je amonijeva sol tekuća ispod temperature ključanja vodene sumporne kiseline.

Osim toga sulfonati koji se trebaju obraditi ne sadrže usputne proizvode vrste fosfinoskida odnosno fosfinsulfida, koji imaju vrlo sličnu konstituciju željenim spojevima, stoga pokazuju jedva različito fizičko ponašanje, ali ipak moraju se odvojiti potpuno. Novi postupak općenito može se primijeniti na mono-, di- i trisupstituirane arilfosfine ili njihove smjese, tj. naročito fosfine, koji imaju fenil ili naftil ostatke i koji u danom slučaju mogu sadržavati također i alkil ostatke.

Postupak prema izumu izvodi se na sljedeći način:

Smjesa sulfoniranja se uz održavanje temperature između 0 i 90°C naročito 20 i 40°C pomiješa s toliko vode, koliko je potrebno za razblaživanje prisutne sumporne kiseline na 0,5 do 50 tež. %, prvenstveno 25 do 35 tež. %. Razblaženoj otopini se doda u organskom otapalu netopivom u vodi otopljen amin netopiv u vodi. Koncentracija otopine amina iznosi 0,5 do 35 tež. %, prvenstveno 10 do 30 tež. %, a posebno 15 do 25 tež. % amina.

Po ekvivalentu sulfonske kiseline primjenjuje se 0,5 do 1,5 mol prvenstveno 0,8 do 1,2 mola amina. Upotreba suvišnog amina sigurno osigurava da nastaju samo neznatni gubici prinosa. Veći višak koji se primjenjuje od viška prema izumu je doduše moguć, ali ne vodi do poboljšanja rezultata rada odvajanja odnosno prečišćavanja ili prinosa.

Poslije intenzivnog miješanja formiraju se dvije faze. Specifični teža, vodena faza kiselinu, organska faza koja sadrži malo sulfataaminska sol sulfonske kiseline otopljen u organskom otapalu (faza soli). Faza soli se odvaja.

Na kraju faza soli reagira sa otopinom baze u vodi, čija se sulfonska kiselina treba izraditi. Pri tom se baza upotrebljava u količini koja je ekvivalentna otopljenoj količini aminske soli. Suvišna baza onečišćuje krajnji proizvod. Tako se uz ponovno dobivanje amina neotopljenog u vodi dobiva vodeno otopina željene soli sulfonske kiseline. Amin stoji na raspolaganju za ponovnu upotrebu.

Postupak prema izumu može se izvoditi diskontinuirano i kontinuirano. Primjenjuju se za odvajanje materija uobičajeni aparati kao postrojenja za ekstrakciju u suprotnom toku.

Umjesto da se u vodi otopljena baza odjednom doda otopini soli amina u organskoj sredini, može prema obliku izvođenja postupka prema izumu koji se pretpostavlja dodavanje vršiti u obrocima. Ovaj način rada se s uspjehom upotrebljava naročito onda, kada se teži odvajanju smjese sulfoniranja, koja sadrži proizvode različitih stupnjeva sulfoniranja. Broj reekstrakcijskih faza, tj. prevođenja sulfonske kiseline kao aminske soli otopljene u organskoj sredini u vodenu sredinu tretiranjem sa vodenom otopinom baze treba prilagoditi sastavu reakcijske smjese. Općenito dovoljno je sasvim prilagoditi se sastavu reakcijske smjese. Općenito dovoljno je sasvim uraditi dva od pet puta reekstrakciju, da se dobiju čiste sulfonske kiseline. Svrishodno se u vodi otopljena baza dodaje organskoj fazi toliko dugo dok se ne dostigne određena pH vrijednost, zatim faza odvoje jedna od druge, nastavi dodavanje baze do podešavanja uvijek viših pH vrijednosti i obrade odvojeno vodene otopine.

Kao amini neotopljene u vodi, koji se prema izumu primjenjuju za izvođenje novog postupka, dolaze u obzir u vodi neotopljene homo- i heterociklični, alifatski, aromatski, aralifatski i prvenstveno otvorenog lanca, razgranati ili nerazgranati alifatski amini sa 10 do 60, prvenstveno sa 13 do 36 ugljikovih atoma. Manje su pogodni amini, čije su soli sa sulfonskim kiselinama u organskom otapalu neotopljene ili samo ograničeno otopljene. Kao primjeri za naročito podesne amine navode se: tri-n-oktilamin, tri-izooktilamin, tri-2-etilheksilamin, metil-di-oktilamin, tridodecilamin.

Amini se otapaju u organskom otapalu netopivom u vodi.

Pogodni su naročito alifatski ili aromatski ugljikovodici ili smjese ugljikovodika, na primjer toluen ili frakcije slične kerozinu, uz to također i C₄-C₂₀-alkoholi, C₈-C₂₀-eteri.

Kao baze za prevođenje sulfonsko kiselih fosfina u vodenu fazu i istovremeno u kao krajnji proizvod željenu sol pogodni su hidroksidi alkalijski i zemno alkalnih metala naročito alkalni hidroksid, amonijak, uz to također i alkalni karbonati. Ali mogu se upotrijebiti također i amini otopljeni u vodi, kao metilamin, etilamin, propilamin, butilamin ili etanolamin.

Postupak se izvodi na sobnoj temperaturi. Više temperature ne pružaju prednost. Podaci o topivosti amina i organskih otapala u vodi se pri tom odnose uvijek na temperature na kojima je postupak izvođen.

Krajnji proizvod se ili ostavlja u vodenoj otopini ili se dobiva u čvrstom obliku uparavanjem ili kristalizacijom, dekantacijom i filtriranjem.

Pomoću sljedećih primjera se izum objašnjava bliže ali se u svom opsegu zaštite ne ograničava.

Primjer 1Izrada TPPDS kao i ekstrakcija smjese sulfoniranja

- 5 U reakcijsku posudu od 1 litre koja je opremljena sa miješalicom, termometrom, lijevkom za dokapavanje i hladnjakom stavi se 960 g 30%-tnog eluema ($D = 1,94$) i pod dušikom ohladi uz unutarnju temperaturu od 15°C. Zatim se u toku 2 sata doda 105 g (0,4 mola) trifenilfosfina i još 320 g 30%-tnog eluema uz miješanje i održava reakcijska temperatura između 15 i 20°C. Po završenom dodavanju reakcijska smjesa se dalje miješa još 3,5 sata na 20°C.
- 10 Zatim se sadržaj reakcijske posude pod zaštitom dušika izlije u reakcijsku posudu od 6 litara koja sadrži 2505 g vode približno 10°C. U toku dodavanja se unutarnja temperatura intenzivnim hlađenjem održava između 20 i 40°C. Reakcijska otopina ima slijedeći sastav ($m = 3890$ g):

Tabela 1

	Masa (g)	m mol	mol - %
TPPMS	2,3	6	1,5
DS	119,8	257	64,1
TS	26,5	44	11,0
ODS	26,1	54	13,5
OTS	8,6	15	3,7
SDS	8,2	17	4,2
STS	4,2	8	2,0

(U prethodnoj i u sljedećim Tabelama primjenjene skraćenice znače:

- TPPMS : trifenilfosfinmonosulfonske kiseline sol
- 20 DS : trifenilfosfindisulfonske kiseline sol
- TS : trifenilfosfintrisulfonske kiseline sol
- OMS: trifenilfosfinoksidmonosulfonske kiseline sol
- ODS: trifenilfosfinoksildisulfonske kiseline sol
- OTS: trifenilfosfinoksidtrisulfonske kiseline sol
- 25 SDS: trifenilfosfinsulfiddisulfonske kiseline sol
- STS: trifenilfosfinsulfidtrisulfonske kiseline sol)

- Homogena sulfonizirana smjesa gornjeg sastava se stavi u reakcijsku posudu od 6 litara pod dušikom i pomiješa uz miješanje sa smjesom 303 g (858 mmola) triizooktilamina i 1212 g toluena. Po završenom dodavanju miješa se još 30
- 30 minuta i ostavi se taložiti 30 minuta. Donja faza (3665 g vodene sumporne kiseline) se odvoji i odbaci.

Organska faza (1731 g) ima slijedeći sastav:

Tabela 2

	Masa (g)	m mol	mol - %
TPPMS	2,1	6	1,5
DS	118,5	254	63,7
TS	26,8	44	11,0
ODS	27,3	57	14,3
OTS	8,9	15	3,8
SDS	7,9	16	4,0
STS	4,3	7	1,7

Organska faza sadrži 1,3 tež. % sulfata.

Primjer 2Izrada TPPTS kao i ekstrakcija smjese sulfoniranja

U reakcijsku posudu od 1 litre se prema Primjeru 1 stavi 960 g 30%-tnog oleuma. U toku 2 sata doda se 105 g (0,4 mola) trifenilfosfina i još 320 g 30%-tnog oleuma. Poslije toga se miješa 24 sata na 20°C.

Reakcijska smjesa se zatim izlije u 2502 g vode od 10°C, dobiva se 3887 g smjese sulfoniranja slijedećeg sastava

Tabela 3

	g	m mol	mol-%
TPPDS	62,6	134	33,8
TS	128,7	213	53,8
ODS	6,9	14	3,5
OTS	15,7	27	6,8
STS	4,7	8	2,1

Homogena smjesa sulfoniranja gornjeg sastava se prema Primjeru 1 pomiješa sa smjesom 388 g (1099 mmola) trizooktilamina i 1552 g toluena. Poslije odvajanja faza dobiva se 3660 g vodene otopine sumporne kiseline i 2167 g organske faze slijedećeg sastava:

Tabela 4

	masa (g)	m mol	mol-%
TPPDS	61,7	132	34,1
TS	126,9	210	54,3
ODS	7,2	15	3,9
OTS	12,1	21	5,4
STS	5,2	9	2,3

Koncentracija sulfata u organskoj fazi iznosi 1,44 tež. %.

Primjer 3

Reekstrakcija ekstrakcijske otopine amina koji sadrži TPPDS pomoću razblažene kalijeve lužine na 20°C

Prema primjeru 1 se izrađuje smjesa sulfoniranja koja pretežno sadrži TPPDS i ekstrahira pomoću otopine triizooktilamina i toluena. Organska otopina (3000 g) ima slijedeći sastav:

Tabela 5

	g	m mol	mol-%
TPPMS	1,6	4	0,6
DS	207,4	445	64,4
TS	46,4	77	11,1
ODS	47,3	98	14,2
OTS	15,4	26	3,8
SDS	13,7	28	4,1
STS	7,5	13	1,8

Koncentracija sulfata iznosi 1,4%.

Proizvod ekstrakcije se zatim pomiješa u reakcijskoj posudi od 6 litara uz miješanje i uz zaštitu dušikom postupno sa 5%-tnom vodenom kalijevom lužinom. pH mjerenje se vrši pomoću staklene elektrode uobičajene u trgovini. Pri dostizanju željene pH vrijednosti prekida se dodavanje kalijeve lužine. Dvofazni sistem koji se formira od triizooktilamina, toluena i kalijevih soli sulfoniziranih trifenilfosfina kao i odgovarajućih oksida i sulfida se odvoji, a bezvodna organska faza ponovno pomiješa sa vodenom kalijevom lužinom. Organska faza se ili odbaci ili ponovno primjeni za ekstrakciju smjese sulfoniranja.

Sastav vodenih otopina kalijevih soli je naveden u slijedećim Tabelama.

Tabela 6

Sastav

Proba	pH vrijed- nost	Masa vodene faze (g)	DS g mMol	TS g mMol	ODS g mMol	OTS g mMol	SDS g mMol	STS g mMol	SO ₄ ²⁻ g mMol
1	4,00	1131,3			1,2	2		38,5	400
2	5,00	195,6		1,5	16,6	34	8,1	0,5	0,8
3	5,25	154,8		4,0	13,4	28	3,9	0,8	0,2
4	5,50	102,6	0,4	9,2	9,5	20	1,5	1,1	0,1
5	5,75	118,5	0,9	17,9	4,0	8	0,4	0,3	<0,1
6	6,00	78,6	2,4	9,3	0,8	2	0,8	2,2	<0,1
7	6,25	189,0	33,2	3,3	1,1	2	2,2	4	
8	6,50	427,8	85,9			5	5,7	2	
9	6,75	211,2	48,4			2	2,9	6	
10	7,00	60,3	17,9			1	1,2	2	
11	7,50	40,5	6,6			1	0,7	1	
12	8,15	27,0	4,5				0,3	1	

Probe 8 i 9 imaju sadržaj DS 91,3 odnosno 92,5 tež. %. Uparavanjem vodenih otopina do početka kristalizacije, filtriranjem, ispiranjem sa metanolom i sušenjem može se dobiti kalijeva sol di(m-sulfofenil)fenilfosfina kao bijela čvrsta tvar čistoće > 95%.

5 **Primjer 4**

Reekstrakcija pomoću razblažene kalijeve lužine na 20°C ekstrakcijske otopine amina koji sadrži TPPTS

- 10 Prema Primjeru 2 se izrađuje smjesa sulfoniranja koja pretežno sadrži TPPTS i ekstrahira pomoću toluenne otopine triizooktilamina. Tako dobivena organska faza (1926 g) ima slijedeći sastav:

Tabela 7

	masa (g)	m Mol	Mol-%
TPPDS	56,6	121	30,2
TS	131,5	218	54,5
ODS	6,8	14	3,5
OTS	16,2	28	7,0
SDS	2,1	4	1,0
STS	8,7	15	3,8

- 15 Koncentracija sulfata u organskoj fazi iznosi 1,52 tež. %.
Reekstrakcija pomoću 5%-tne kalijeve lužine se izvodi prema Primjeru 3 pri unutrašnjoj temperaturi od 20°C. Rezultati su navedeni u slijedećoj tabeli:

Tabela 8
Sastav

Proba	pH vrijed- nost	Masa vo- dene faze /g/	DS	TS	ODS	OTS	SDS	STS	SO ₄ ²⁻		
		g	Mol	mMol	g	g	Mol	g	Mol	g	mMol
1	4,02	618								27,4	285
2	5,00	80		6	1,7	5,4	4			1,4	14
3	5,25	60		12	1,5	2,7	9			0,2	2
4	5,50	142		39	0,9	2,0	3			<0,1	
5	5,75	212	1	64	0,4	1,2	2			<0,1	
6	6,0	219	1	65	0,3	1,2	2				
7	6,25	96	13	26	0,4	0,4	1				
8	6,75	150	50	7				1,1	2		
9	7,00	86	34		0,6		1	0,7	1		
10	7,54	49	19		0,3		1				

Probe 5 i 6 imaju sadržaj TS 90,6 odnosno 91,8 tež. %. Uparavanjem vodenih otopina do početka kristalizacije, filtriranjem, ispiranjem sa metanolom i sušenjem može se dobiti kalijeva sol tri(m-sulfenil)fosfina kao bijela čvrsta materija čistoće < 95%.

5 **Primjer 5**

Utjecaj količine amina pri ekstrakciji smjese sulfoniranja koja sadrži TPPDS

10 Prema Primjeru 1 izrađena smjesa za sulfoniranje se ekstrahira sa različitim količinama triizooktilamina i toluena na način naveden u Primjeru 1.

Smjesa za sulfoniranje /432 g/ ima sljedeći sastav:

Tabela 9

	masa /g/	m Mol	Mol - %
TPPMS	0,26	0,7	1,6
DS	13,31	28,6	64,3
TS	2,94	4,9	11,3
ODS	2,89	6,0	13,5
OTS	0,95	1,6	3,6
SDS	0,91	1,8	4,0
STS	0,52	0,9	2,0

15 Ekstrakcija sumporne kiseline otopine se izvodi uz održavanje iste temperature, konstantnog sastava smjese za sulfoniranje i istog trajanja ekstrakcije; dobivaju se sljedeći rezultati:

Tabela 10

20

Proba	Amin		Toluen /g/	Org. faza /g/	Otpadna kiselina /g/
	/g/	/mMol/			
1	9,1	26	36,4	50,9	426,6
2	15,2	43	60,8	84,3	423,7
3	21,3	60	85,2	123,6	414,9
4	27,4	78	109,6	156,4	412,6
5	30,5	86	122,0	172,9	411,6
6	33,5	95	134,0	192,3	407,2
7	39,6	112	158,4	221,0	409,0
8	45,7	129	182,8	257,0	403,3
9	51,8	147	207,2	288,0	402,7

Sastav organskih aaminskih ekstrakcijskih otopina je naveden u sljedećoj Tabeli:

Tabela 11

Organska faza

	Smjesa sulfoniranja		D Proba 1		D Proba 2		D Proba 3		D Proba 4		D Proba 5	
Masa /g/	432		50,9		84,3		123,6		156,4		172,9	
Sastav	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMol
TPPMS	0,26	0,7	0,20	0,5	0,19	0,5	0,20	0,5	0,25	0,7	0,24	0,7
DS	13,31	28,6	5,09	10,9	7,25	15,6	9,64	20,7	11,89	25,5	12,31	26,4
TS	2,94	4,9	0,28	0,5	0,73	1,2	1,74	2,9	2,86	4,7	2,94	4,9
ODS	2,89	6,0	1,71	3,5	2,11	4,4	2,52	5,2	2,70	5,6	2,71	5,6
OTS	0,95	1,6							0,20	0,3	0,41	0,7
SDS	0,91	1,8	0,55	1,1	0,56	1,1	0,63	1,3	0,61	1,2	0,59	1,2
STS	0,52	0,9	0,05	0,1	0,10	0,2	0,16	0,3	0,19	0,3	0,19	0,3
Ukupno:	21,78	44,5	7,88	16,6	10,94	23,0	14,89	30,9	18,70	38,3	19,39	39,8

5

Udio ponovnog dobivanja ukupno	36%	50%	68%	86%	89%
Udio ponovnog dobivanja DS ² /	38%	55%	72%	89%	93%
Udio ponovnog dobivanja TS ³ /	9,5%	25%	59%	97%	100%
SO ₄ ²⁻	0,40%	0,42%	0,86%	1,40%	1,90%

1/ ekstrahirani sulfonati izračunati na ukupno uzete sulfonate /u tež. %/

2/ ekstrahirani DS izračunat na količinu uzetog DS /u tež. %/

3/ ekstrahirani TS izračunat na količinu uzetog TS /u tež. %/

10

Tabela 11 /nastavak/

Organska faza

	Snijesa sulfoniranja		Proba 6		Proba 7		Proba 8		Proba 9	
Masa /g/	432		192,3		221,0		257,0		288,3	
Sastav	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol
TPPMS	0,26	0,7	0,24	0,7	0,24	0,7	0,25	0,7	0,26	0,7
DS	13,31	28,6	12,84	27,6	2,90	27,7	12,95	27,8	12,98	27,9
TS	2,94	4,9	2,87	4,8	2,92	4,8	2,95	4,9	2,93	4,9
ODS	2,89	6,0	2,93	6,1	12,86	5,9	2,86	5,9	2,86	5,9
OTS	0,95	1,6	0,60	1,0	0,62	1,1	0,81	1,4	0,84	1,4
SDS	0,91	1,8	0,67	1,4	0,62	1,3	0,70	1,4	0,72	1,5
STS	0,52	0,9	0,22	0,4	0,24	0,4	0,29	0,5	0,31	0,5
Ukupno:	21,78	44,5	20,37	42,0	20,40	41,9	20,81	42,6	20,90	42,8

5

Ponovno dobivanje udio ^{1/} ukupno		94%	94%	96%	96%
Udio ukupnog ponovnog dobivanja DS ^{2/}		96%	97%	97%	98%
Udio ponovnog dobivanja TS ^{3/}		98%	99%	100%	100%
SO ₄ ²⁻		2,50%	3,76%	4,37%	6,92%

1/ ekstrahirani sulfonati izračunati na ukupno uzete sulfonate /u tež. %/

2/ ekstrahirani DS izračunat na količinu uzetog DS /u tež. %/

3/ ekstrahirani TS izračunat na količinu uzetog TS /u tež. %/

Primjer 6Utjecaj količine amina pri ekstrakciji smjese za sulfoniranje koja sadrži TPPTS

- 5 Prema Primjeru 2 izrađena smjesa za sulfoniranje, koja pretežno sadrži TPPTS, ekstrahira se različitim količinama triizoktilamina i toluena na način naveden u Primjeru 5.

Smjesa za sulfoniranje /3911/ ima slijedeći sastav:

Tabela 12

	g	mMol	Mol %
TPPDS	29,9	64	17,3
TS	137,3	227	61,5
ODS	10,6	22	6,0
OTS	25,5	44	11,9
STS	7,0	12	3,3

Ekstrakcija sumporno kisele otopine se izvodi na 20°C, pri konstantnom sastavu smjese za sulfoniranje i istom trajanju ekstrakcije; rezultati su složeni u slijedećoj Tabeli.

Tabela 13

Proba	Amin		Toluen	Org. faza	Otpadna kiselina
	/g/	/mMol/	/g/	/g/	/g/
1	107	303	426	596	3848
2	177	501	708	1012	3784
3	248	703	993	1390	3762
4	320	907	1279	1787	3723
5	355	1006	1420	1977	3709
6	390	1105	1560	2165	3696
7	461	1306	1846	2541	3677
8	532	1507	2128	2927	3644

Organska faza se prema Primjeru 3 ponovno ekstrahiraju sa odgovarajućim količinama vodene 7,1%-tne kalijeve lužine. Sastavi tako dobivenih otopina kalijevih soli su navedeni u slijedećoj tabeli:

Tabela 14

Vodena otopina soli kalija

	Smjesa sulfoniranja		D Proba 1		D Proba 2		D Proba 3		D Proba 4	
Masa /g/	3911		402		661		925		1219	
Sastav	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMol
TPPDS	29,9	64	12,4	27	14,9	32	20,1	43	26,9	58
TS	137,3	227	35,1	58	70,1	116	87,9	146	115,1	191
ODS	10,6	22	0,8	2	3,7	8	4,8	10	7,2	15
OTS	25,5	44	0,4	1	1,9	3	3,9	7	6,3	11
STS	7,0	12	3,7	6	3,9	7	4,9	8	5,7	10
Ukupno:	210,3	369	52,4	94	94,5	166	121,6	214	161,2	285

Udio ponovnog dobivanja ¹⁾ ukupno	25%	45%	58%	77%
Udio ponovnog dobivanja DS ²⁾	41%	50%	67%	90%
Udio ponovnog dobivanja TS ³⁾	26%	51%	64%	84%

5

1) ekstrahirani sulfonati izračunato na ukupno uzete sulfonate /u tež. %/

2) ekstrahirani DS izračunat na količinu uzetog DS /u tež. %/

3) ekstrahirani TS izračunat na količinu uzetog TS /u tež. %/.

10

Tabela 14 /nastavak/

Organska faza

	Smjesa sulfoniranja		D Proba 5		D Proba 6		D Proba 7		D Proba 8	
	Masa /g/	3911	1345		1484		1788		2104	
Sastav	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMol
TPPDS	29,9	64	28,7	62	28,9	62	29,0	62	28,9	62
TS	137,3	227	128,1	212	130,4	216	131,4	218	131,3	217
ODS	10,6	22	8,4	17	9,5	20	9,6	20	9,9	21
OTS	25,5	44	9,1	16	14,7	25	16,9	29	24,5	42
STS	7,0	12	6,4	11	6,8	11	6,8	11	6,8	11
Ukupno:	210,3	369	180,7	318	190,3	334	193,7	340	201,4	353

5

Udio ponovnog dobivanja ¹⁾ Ukupno	86%	90%	92%	96%
Udio ponovnog dobivanja DS ²⁾	96%	97%	97%	97%
Udio ponovnog dobivanja TS ³⁾	93%	95%	96%	96%

1) ekstrahirani sulfonati izračunato na ukupno uzete sulfonate /u tež. %/

2) ekstrahirani DS izračunat na količinu uzetog DS /u tež. %/

3) ekstrahirani TS izračunat na količinu uzetog TS /u tež. %/

10

Primjer 7Zavisnost o vrsti amina

- 5 Prema primjeru 1 izrađena smjesa za sulfoniranje se ekstrahira na uobičajeni način sa različitim smjesama amin-toluen. Sastav upotrebene smjese za sulfoniranje kao i nađeni rezultati ekstrakcije složeni su u slijedećim Tabelama:

Tabela 15

10 Sastav smjese za sulfoniranje /500 g/

	g	mMol	Mol %
TPPDS	17,7	38	70,4
TS	4,2	7	13,0
ODS	3,4	7	13,0
SDS	0,95	2	3,6

Tabela 16

Smjesa sulfoniranja /g/		Šarža amina		Toluen	Organska faza	Otpadna kiselina
		/g/	/mMol/	/g/	/g/	/g/
500	Izotridecilamin	22,6	113	90,4	140,5	472,5
500	di-/2-etilheksil/-amin	27,4	113	109,6	160,8	476,2
500	dizotridecilamin	43,2	113	172,8	237,0	479,0
500	dizononilamin	30,5	113	122,0	176,0	476,5
500	tri-n-heksilamin	30,5	113	122,0	105,9	475,3
500	tri-n-oktilamin	40,1	113	71,3 /2 faze/	225,8	474,7
500	triizooktilamin	40,1	113	160,4	226,7	473,8
500	triizononilamin	44,8	113	179,2	249,2	474,8
500	tri-n-decilamin	49,6	113	198,4	271,1	474,9
500	tribenzilamin	32,5	113	130,0	čvrsta	

Tabela 17

Sastav organske faze										Sastav faze otpadne kiseline										SO ₄ ²⁻ sadrž.	
	DS		TS		ODS		SDS		DS		TS		ODS		SDS		org. faze				
	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMol	g	mMo _l	g	mMol			
izotridecilamin	16,4	35	3,0	5	1,9	4	0,4	1	0,95	2	0,76	1	1,04	2		1	1,80	19			
di-/2-etil/- heksil/amin	16,6	36	4,1	7	2,4	5	0,6	1					0,94	2			2,30	24			
di-izotridecilamin	16,6	35	3,2	5	1,9	4	0,92	2	0,52	1	0,29	1	1,52	3			1,54	16			
dizonomilamin	17,4	37	4,0	7	2,5	5	0,74	1	0,38	1			0,95	2			1,36	14			
tri-n-heksilamin 1/	13,5	29	4,0	7	3,0	6	0,4	1					0,52	1			2,00	21			
tri-n-oktilamin	17,3	37	4,1	7	2,4	5	0,86	2					1,09	2			2,37	25			
trizooktilamin	17,4	37	4,1	7	2,0	4	0,84	2					1,04	2			2,61	27			
trizooktilamin	17,4	37	3,9	6	1,8	4	0,85	2					1,56	3			0,60	6			
tri-n-decilamin	17,5	38	4,0	7	1,9	4	0,87	2					1,04	2			2,49	26			
tribenzilamin																					
postaje čvrst pri dodavanju smješe amin-toluen																					

1/ Pri ekstrakciji nastaju tri faze, pri čemu je gornja faza sadržavala još 0,32% (= 1 mMol/ DS, srednja faza je sadržavala glavnu količinu vrijednog proizvoda

PATENTNI ZAHTEJEVI

- 5 1. Postupak za izradu mono-, di ili trisulfoniziranih arilfosfina sulfoniranjem triarilfosfina pomoću oleuma na 0 do 40°C i razrjeđivanjem smjese sulfoniranja s vodom, **naznačen time**, što se vodena otopina ekstrahira pomoću otopine amina neotopljenog u vodi u organskom otapalu neotopljenom u vodi, pri čemu se primjenjuje po ekvivalentu sulfonske kiseline 0,5 do 1,5 mola amina, organska faza odvoji, dobro izmiješa sa vodenom otopinom baze, poslije toga vodena faza odvoji i iz ove izolira sulfonizirani arilfosfin.
- 10 2. Postupak prema zahtjevu 1, **naznačen time**, što se po ekvivalentu sulfonske kiseline primjenjuje 0,8 do 1,2 mola amina.
3. Postupak prema zahtjevu 1 i 2, **naznačen time**, što se primjenjuju amini otvorenog lanca, razgranati ili nerazgranati sa 10 do 60 ugljikovih atoma, prvenstveno 13 do 36 ugljikovih atom.
- 15 4. Postupak prema zahtjevu 1 do 3, **naznačen time**, što se kao otapalo za amin primjenjuje toluen ili ugljikovodične frakcije slične kerozinu.
5. Postupak prema zahtjevu 1 do 4, **naznačen time**, što se kao baze primjenjuju alkalni hidroksidi, amonijak ili alkalni karbonati.
6. Postupak prema zahtjevu 1 do 5, **naznačen time**, što se dodavanje baze otopljene u vodi vrši u dijelovima i poslije svakog dodavanja baze u dijelovima, odvaja se vodena faza.

SAŽETAK

- 25 Opisuje se postupak za izradu mono-, di- ili trisulfoniziranih arilfosfina, pri čemu se triarilfosfin sulfonizira pomoću oleuma 0 do 40°C. Poslije razblažavanja reakcijskog proizvoda s vodom sulfonizirani triarilfosfini se ekstrahiraju pomoću amina neotopljenog u vodi, koji je otopljen u organskom otapalu netopljenom u vodi. Iz organske faze se sulfonizirani fosfin tretiranjem s vodenom otopinom baze ponovno prevodi u vodenu fazu.