



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

247075
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 31/40
B 01 J 23/96

(22) Přihlášeno 15 09 83

(21) [PV 6710-83]

(32) [31] [33] Právo přednosti od 22 09 82
(P 32 35 029.5)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 13 03 86

(45) Vydáno 15 08 88

(72)
Autor vynálezu

GÄRTNER RODERICH dr., CORNILS BOY dr., DINSLAKEN,
BEXTEN LUDGER dr., HÜNXE, KUPIES DIETER, DUISBURG (NSR)

(73)
Majitel patentu

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, OBERHAUSEN (NSR)

(54) Způsob zpětného získávání vodorozpustného rhodia a vodorozpustných kyselin fosfinsulfonových z katalyzátorových soustav je obsahujících

1

2

Způsob zpětného získávání rhodia a vodorozpustných kyselin fosfinsulfonových z katalyzátorových soustav a je obsahujících spočívá v tom, že se k vodnému roztoku vy-potřebované katalyzátorové soustavy nejprve přidá kyselina v množství alespoň ekvi-valentním zbytkům sulfonové kyseliny pří-tomným ve fosfinech, vzniklá směs se ex-trahuje alifatickým aminem s otevřeným, rozvětveným nebo nerozvětveným řetězcem o 10 až 60, s výhodou o 13 až 36 atomech uhlíku, rozpuštěným v organickém rozpouš-tědle, přičemž se na 1 ekvivalent sulfonové kyseliny přidá 0,1 až 1,0 mol, zejména 0,25 až 0,75 molu aminu, a na oddělenou orga-nickou fázi se působí vodným roztokem an-organické zásady, načež se vodná fáze od-dělí.

Vynález se týká způsobu zpěného získávání hydroformylačních katalyzátorů na bázi komplexních sloučenin rhodia z jejich roztoků ve vodě.

Použití vody jakožto reakčního prostředí při hydroformylaci olefinů syntézním plynem má tu výhodu, že je možno reakční produkty nerozpustné ve vodě odstranit z reakční směsi jednoduchým oddělením fází. Tímto způsobem se zmenší tepelné namáhání vodného roztoku katalyzátoru, poněvadž odpadá vypuzování vzniklých aldehydů. Proto je možno takto nechat s úspěchem reagovat i vyšší olefiny, jejichž vysokovroucí aldehydické reakční produkty by vypuzování vedly k tepelnému rozkladu aktivního hydroformylačního katalyzátoru.

Způsob hydroformylace, při němž se jako reakčního prostředí používá vody, je popsán v německém patentovém spise DE-PS 26 27 354. Jakožto katalyzátorová soustava se používá rhodium v podobě kovu nebo sloučeniny společně s vodorozpustnými fosfiny. Rozpustnost fosfinů ve vodě je přitom způsobena přítomností zbytků sulfonových kyselin v molekule. Fosfinů se zde s výhodou používá v podobě sulfonanů amonných, sulfonanů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

Při nepřetržitém provádění způsobu podléhá roztok katalyzátorů řadě vlivů, které mají posléze za následek snížení účinnosti katalyzátorové soustavy otrávením. V této souvislosti lze jako katalyzátorové jedy uvést například karbonyl železa, který se tvoří působením syntézního plynu na potrubí, v němž se syntézní plyn dopravuje, nebo na konstrukční materiál reaktoru, a výševroucí kondenzační produkty vznikající z aldehydů. Rovněž dochází k oxidaci sulfonovaných fosfinů za vzniku příslušných sulfonovaných fosfinoxidů nebo k jejich odbourání za vzniku aromatických sulfonových kyselin. V určité míře se tvoří i fosfinsulfidy ze sirných sloučenin obsažených v syntézním plynu a redukcí sulfonátových skupin.

Ani fosfinoxidy nebo fosfinsulfidy, ani aromatické sulfonové kyseliny nejsou vhodné jakožto sloučeniny hydroformylačního katalyzátoru.

Je tudíž nezbytné, občas nahradit deaktivovaný vodný roztok katalyzátoru čerstvým roztokem. Vypotřebovaný roztok katalyzátoru obsahuje ještě aktivní sulfonovaný fosfin v podobě alkalických solí jakož i rhodium, které se musí získat zpět, aby byla zajištěna hospodárnost způsobu.

Způsob oddělování aromatických sulfonových kyselin od kyseliny sírové a sulfátů, které jsou společně přítomny ve vodném roztoku, je popsán v patentovém spise USA 39 19 703. Spočívá ve zpracování vodného roztoku alifatickým aminem nerozpustným ve vodě, v němž se obsažené sulfonové kyseliny rozpustí, v oddělení vodné od aminové fáze a posléze v extrakci sulfonových kyselin z aminu. Zpětné získání kovu, tj. rho-

dia, které je ve zpracovávaném prostředí přítomno ve velmi nepatrné koncentraci, a jeho oddělování od jiného kovu, tj. železa, které nadto ještě patří do téže skupiny periodické soustavy prvků, není v této publikaci popsáno.

Způsob oddělování vodorozpustných solí aromatických sulfonových kyselin je předmětem evropského patentu EP-A 00 41 134. Na vodou zředěnou sulfonovou směs se působí aminem nerozpustným ve vodě, který tvoří se sulfonovou kyselinou lipofilní sůl, v množství ekvivalentním množství sulfonové kyseliny. Pak se vznikající dvě fáze od sebe oddělí a na fázi obsahující amonnou sůl se působí stechiometrickým množstvím vodorozpustné zásady, jejíž sůl se sulfonovou kyselinou se má připravit. Tato sůl sulfonové kyseliny se získá ve vodném roztoku, z něhož ji lze izolovat. Popsaný způsob předpokládá, že vzniklá amonná sůl je při teplotách, nižších než je teplota varu vodné kyseliny sírové, kapalná.

V německém patentovém spise DE-PS 29 11 193 je popsán způsob zpětného získávání rhodia ze zbytků po oxosyntéze. Při něm se rhodium vysráží přidávkou elementární síry nebo síru odštěpujících sloučenin a sraženina se známým způsobem zpracuje působením taveniny pyrosíranu přes síran rhodia na rhodium nebo sloučeniny rhodia. Tento způsob se hodí zejména pro zpracování zbytků, které kromě rhodia obsahují ještě tvolný trifentylfosfin.

Nevýhodou tohoto způsobu je, že se rhodium nezíská v podobě produktu bezprostředně použitelného jako hydroformylační katalyzátor, nýbrž se musí nejprve příslušně přepracovat. Zpětné získání fosfinových ligandů není při použití tohoto způsobu možné.

Bylo proto třeba vyvinout způsob, který by umožňoval zpětné získání vodorozpustného rhodia a vodorozpustných fosfinů z katalyzátorové soustavy je obsahující.

Tohoto cíle se podle vynálezu dosáhne způsobem zpětného získávání vodorozpustného rhodia a vodorozpustných kyselin fosfinsulfonových z katalyzátorových soustav je obsahujících, který spočívá v tom, že se k vodnému roztoku vypotřebované katalyzátorové soustavy nejprve přidá kyselina v množství alespoň ekvivalentním zbytkům sulfonové kyseliny přítomným ve fosfinech, vzniklá směs se extrahuje alifatickým aminem s otevřeným, rozvětveným nebo nerozvětveným řetězcem o 10 až 60, zejména o 13 až 36 atomech uhlíku, rozpuštěným v organickém rozpouštědle, přičemž se na 1 ekvivalent sulfonové kyseliny přidá 0,1 až 1,0 mol, s výhodou 0,25 až 0,75 molu aminu a na oddělenou organickou fázi se působí vodným roztokem anorganické zásady, načež se vodná fáze oddělí.

Způsob podle vynálezu nejen zajišťuje, že se rhodium a fosfiny znovunabízejí téměř

kvantitativně, nýbrž že se též odstraní nečistoty, jako je železo a jiné sloučeniny kovů, halogenidy, fosfinoxidy, fosfinsulfidy, aromatické sulfonové kyseliny a j.

V rámci způsobu podle vynálezu je možno podrobit čištění vypotřebované katalyzátory, obsahující nečistoty a neaktivní látky bez předchozího mezizpracování. Zpracování těchto vypotřebovaných katalyzátorů je možno popsat takto:

Vodný roztok katalyzátoru, určený k vyčištění, se nejprve okyslí. Za tímto účelem se k němu přidá alespoň tolik ekvivalentů kyseliny, kolik jich je zapotřebí k přeměně zbytků kyselin, přítomných v podobě solí, do podoby kyselin. Nadbytek kyseliny neškodí, avšak není nutný. Potřebné množství kyseliny by mělo být předem analyticky stanoveno. K této přeměně solí v kyselinu jsou vhodné všechny kyseliny, které na základě své síly jsou schopny převést soli sulfonových kyselin ve volné sulfonové kyseliny do té míry, že je možno tyto volné kyseliny extrahovat za zvolených reakčních podmínek a které vzhledem ke svému hydrofilnímu charakteru se za zvolených reakčních podmínek méně dobře extrahují než sulfonové kyseliny.

V úvahu přicházejí jak anorganické, tak i organické kyseliny. Vhodné jsou anorganické kyseliny, jako je kyselina solná, kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina fosforečná, a organické kyseliny, jako je kyselina octová, kyselina mravenčí a kyselina šťavelová. Obzvláště úspěšně se používá kyseliny sírové a kyseliny octové.

Při použití vícesytných kyselin se množství kyseliny, potřebné pro reakci roztoku katalyzátoru účelně vztáhne jen na reakci prvního stupně kyseliny.

Při zvláštním provedení způsobu podle vynálezu se potřebné množství kyseliny přidá k roztoku katalyzátoru v podobě soli aminu. Vhodné jsou soli těchto aminů, kterých se použije i jako extrakčního činidla. V tomto případě vznikají ihned aminové soli sulfonových kyselin.

Po okyslení roztoku katalyzátoru se ve druhém pracovním stupni extrahuje rhodium a sulfonované fosfiny pomocí aminu. Aminy, použité jako extrakční činidlo, mají být kapalné a co nejméně rozpustné ve vodě.

Sůl vznikající z aminu a sulfonové kyseliny je zpravidla málo rozpustná ve vodě. Jestliže je její rozpustnost ve vodě větší než v extrakčním činidle, je příslušný amin jen málo vhodný pro extrahování.

Jako značně ve vodě nerozpustné aminy, které tvoří se sulfonovou kyselinou dostatečně lipofilní sůl, přicházejí v úvahu značně ve vodě nerozpustné homocyklické a heterocyklické alifatické, aromatické, aralifatické, s výhodou alifatické aminy s celkem 10 až 60, s výhodou 13 až 36 atomy uhlíku v otevřeném přímém nebo rozvětveném řetězci, například isotridecylamin (směs iso-

merů), di-2-ethylhexylamin, tri-n-hexylamin, tri-n-oktylamin, tri-isooktylamin, tri-isononylamin (směs isomerů), di-isononyl-2-fenylpropylamin, isononyl-di-2-fenylpropylamin, tri-isotridecylamin (směs isomerů), N,N-dimethylhexadecylamin, N,N-dimethyloktadecylamin; zejména se jako extrakčního činidla použije isotridecylamin, tri-n-oktylamin nebo tri-isooktylamin.

Jako extrakčního činidla je možno použít aminů jako takových. Výhodně se však aminy rozpustí v organickém rozpouštědle nemísícím se s vodou nebo se s ní mísícím jen v malé míře. Rozpouštědla se použije takové množství, aby objemová koncentrace aminu ve vzniklém roztoku byla v rozmezí 0,5 až 50 %. Tato koncentrace je v podstatě omezena rozpustností aminových solí sulfonové kyseliny v rozpouštědle, kterou je třeba při extrakci brát v úvahu, a viskozitu vznikajícího roztoku soli. Vhodné ředidlo se tedy volí spíše podle fyzikálních než podle chemických hledisek. Tato ředidlo má pokud možno vyhovovat těmto požadavkům: má být málo rozpustné ve vodě, jeho bod vzplnutí má být vyšší než 25 °C, ztráty vypařováním mají být nepatrné; dále nemá mít sklon k tvoření emulzí a má být co nejméně strháváno do vodné fáze. Kromě toho má být inertní, netoxické a cenově výhodné, má mít dobré hydrodynamické vlastnosti a jen nepatrnou extrakční schopnost pro nečistoty obsažené v roztoku katalyzátoru. Vhodnými rozpouštědly jsou petrolejovité frakce, aromatické frakce, alkoholy se 4 až 20 atomy uhlíku, ethery s 8 až 20 atomy uhlíku, zejména toluen nebo petrolejovité frakce. Jejich použitím se daří oddělit nejen anorganické látky, jako jsou sloučeniny železa a halogenidy, ale i katalyticky neúčinné látky, jako jsou fosfinoxidy, fosfinsulfidy a aromatické sulfonové kyseliny.

Amin se použije v množství 0,1 až 1,0 molu na 1 ekvivalent sulfonové kyseliny a zejména v množství 0,25 až 0,75 molu na 1 ekvivalent sulfonové kyseliny.

Při obzvláště osvědčeném provedení způsobu podle vynálezu se extrakce rhodia a fosfinů provádí nikoli v jediném, nýbrž v několika stupních tím, že se celkové množství aminu nepřidá do okyseleného roztoku katalyzátoru najednou, nýbrž v několika podílech. V prvním stupni se k okyselenému roztoku katalyzátoru přidá na 1 ekvivalent sulfonové kyseliny 0,25 až 0,5 molu aminu, ve druhém stupni dalších 0,25 až 0,5 molu, ve třetím stupni pak, je-li to nutné, zbytek aminu. U tohoto provedení způsobu podle vynálezu se více než 90 % rhodia přítomného v roztoku oddělení již v prvním stupni. Při tomto provedení je též možné přidat v jednotlivých stupních různé aminy, aby se složky roztoku extrahovaly selektivněji.

Při extrakci se veškeré rhodium a vodorozpustný fosfin převedou do aminové fáze. Okyselená vodná fáze obsahuje už jen vodo-

rozpustné anorganické a organické nečistoty a je možno ji odstranit do odpadu.

Pro zpětné získání rhodia a fosfinů, obsažených nyní v organické aminové fázi, se ve třetím stupni uvede aminová fáze v těsný styk s vodným roztokem anorganické zásady. Jako anorganických zásad se použije hydroxidu sodného, hydroxidu draselného, uhličitanu sodného, uhličitanu draselného a hydroxidu sodného, hydroxidu draselného, pak hydroxidu sodného a hydroxidu draselného. Zásady se použije v podobě roztoku o hmotnostní koncentraci 0,1 až 10 % a to ve stechiometrickém množství, vztaženo na přítomný amin, nebo v malém nadbytku. Při tomto zpracování přechází rhodium a fosfiny opět do vodné fáze a vzniká vodný roztok, kterého je možno bezprostředně — nebo po příslušném zředění, popřípadě doplnění — opět použít jako roztoku katalyzátoru.

Popsaná extrakce roztokem aminu a re-extrakce vodným louhem se mohou provádět známým způsobem, například v nepřetržitě pracujícím zařízení na protiproudou extrakci.

V praxi se způsob podle vynálezu provádí tak, že se vypotřebovaný vodný roztok katalyzátoru okyslí potřebným množstvím kyseliny. Pak se přidá amin, popřípadě rozpuštěný v rozpouštědle. Intenzivním mísením vzájemně prakticky nerozpustných fází se zajistí, že jak rhodium, tak i fosfiny přejdou z velké části do aminové fáze. Obě fáze se nechají usadit a horní organická fáze se oddělí od dolní vodné fáze. Pak se na organickou fázi působí vodným roztokem anorganické zásady. I zde je důležité, aby vzájemně nemísitelné fáze přišly co do nejtěsnějšího styku, aby tak rhodium a fosfiny co možná v největší míře přešly z organické fáze do vodné fáze. Vodná fáze se pak oddělí a může být bezprostředně použita jako roztok katalyzátoru v provozu syntézy.

Příklad 1

Na 100 g vypotřebovaného roztoku katalyzátoru, který v 1 kg roztoku obsahuje

- 0,155 g rhodia
- 0,160 g železa
- 9,0 g trifenyfosfintrisulfonátu sodného (TPPTS)
- 22,0 g trifenyfosfinoxidtrisulfonátu sodného (TPPOTS)
- 2,0 g trifenyfosfinsulfidtrisulfonátu sodného (TPPSTS)
- 4,0 g trifenyfosfinoxididisulfonátu sodného (TPPODS),

se v třepací nálevce působí po dobu 30 minut 17,04 g extrakčního činidla v 82,96 g toluenu. Extrakční činidlo se připraví rozpouštěním

100 g triisooktylaminu s 30 g kyseliny sírové v 900 g toluenu.

Množství aminu, použitého jako extrakční činidlo, odpovídá 0,25 molu aminu na 1 ekvivalent sulfonátu. Po oddělení toluenové fáze se extrakce opakuje ještě pětkrát tímto množstvím extrakčního činidla a toluenu.

Do baňky s třemi hrdly, opatřené ve dně výpustním ventilem, se k organickým fázím odděleně za důkladného míchání přidává 0,1 n vodný roztok hydroxidu sodného tak dlouho, až pH dosáhne hodnoty 8. Vodné fáze, obsahující veškerou katalyzátorskou soustavu, se pak oddělí od organických fází a je možno jich, po případném zředění vodou, opět použít v provozu syntézy.

Příklad 2

100 g vypotřebovaného roztoku katalyzátoru z příkladu 1 se okyslí 39,3 g 10% kyseliny sírové a pak se šestkrát extrahuje vždy 16,54 g extrakčního činidla (připraveného ze 100 g triisooktylaminu a 900 g toluenu), rozpuštěného vždy v 60 g toluenu. Další zpracování je stejné jako v příkladu 1.

Příklad 3

Ke 100 g vypotřebovaného roztoku katalyzátoru z příkladu 1 se přidá 49,2 g 40% kyseliny sírové. Okyselený roztok se dále zpracovává jako v příkladu 2.

Příklad 4

Ke 100 g vypotřebovaného roztoku katalyzátoru z příkladu 1 se přidá 20,2 g 10% kyseliny sírové. Okyselený roztok se šestkrát extrahuje vždy 16,54 g extrakčního činidla (připraveného ze 100 g tri-n-oktylaminu a 900 g toluenu), rozpuštěného vždy v 60 g toluenu. Další zpracování organických fází je stejné jako v příkladu 1.

Příklad 5

100 g vypotřebovaného roztoku katalyzátoru z příkladu 1 se okyslí 20,2 g 10% kyseliny sírové a pak se šestkrát extrahuje vždy 16,54 g extrakčního činidla (připraveného z 38,1 g tri-n-hexylaminu a 461,9 g toluenu), rozpuštěného vždy v 60 g toluenu. Množství aminu, použitého jako extrakční činidlo, činí 0,25 molu aminu na 1 ekvivalent sulfonátu.

V ostatním se postupuje jak uvedeno v příkladu 1.

Příklad 6

100 g vypotřebovaného roztoku katalyzátoru z příkladu 1 se okyslí 20,2 g 10% ky-

seliny sírové a pak se šestkrát extrahuje vždy 16,54 g extrakčního činidla (připraveného z 52,4 g tri-n-butylaminu a 947,6 g toluenu), rozpuštěného vždy v 60 g toluenu. Množství aminu, použitého jako extrakční činidlo, činí 0,25 molu aminu na 1 ekvivalent sulfonátu. V ostatním se postupuje jako v příkladu 1.

Překvapivě se použitým extrakčním činidlem nevyextrahuje z vodného roztoku katalyzátorové soustavy žádné rhodium.

Příklad 7

100 g vypotřebovaného roztoku katalyzátoru z příkladu 1 se okyselí 20,2 g 10% kyseliny sírové a pak se šestkrát extrahuje vždy 16,54 g extrakčního činidla (připra-

veného z 34,14 g di-2-ethylhexalaminu a 465,86 g toluenu), rozpuštěného vždy v 60 g toluenu. Množství aminu, použitého jako extrakční činidlo, činí 0,25 molu aminu na 1 ekvivalent sulfonátu. V ostatním se postupuje jako v příkladu 1.

Výsledky příkladů 1 až 7 jsou uvedeny v tabulce I. Vyplývá z nich, že poměr přidané kyseliny k přítomným sulfonátovým skupinám ovlivňuje výsledek extrakce jen málo (1 až 3), ale že mezi aminy jsou rozdíly (4, 5, 7 oproti 6). Rhodium se z vypotřebovaných vodných roztoků katalyzátoru vyextrahuje dostatečně hydrofobními aminy, tj. aminy, které jsou silněji hydrofobní než tri-n-butylamin, kvantitativně a s vysokou selektivitou.

Tabulka I (příklady 1 až 7)

příklady	1		2		3		4		5		6		7	
amin v extrakčním činidle	tri-isooktylamin				tri-n-oktylamin				tri-n-hexylamin		tri-n-butylamin		di-2-ethylhexylamin	
přidaná H ₂ SO ₄ (moly)	6 × 0,27*)		2		10		1,1		1,1		1,1		1,1	
—SO ₃ H v roztoku (moly)	1		1		1		1		1		1		1	
Rh a Fe v roztoku**) (mg/kg)	Rh	Fe	Rh	Fe	155 Rh		160 Fe		Rh	Fe	Rh	Fe	Rh	Fe
1. reextrakt***)	64,6	1,4	105,3	1,9	103,9	2,1	92,9	2,2	95,5	2,9			85,6	2,2
2. reextrakt	62,0	1,8	27,2	3,5	26,9	2,3	33,7	2,0	25,4	3,5			53,3	4,5
3. reextrakt	6,7	2,0	6,1	2,5	3,0	2,1	6,6	3,1	10,7	2,5			6,9	3,1
4. reextrakt	6,0	1,5	5,9	2,1	3,0	2,3	6,7	2,3	8,6	4,2			2,8	2,5
5. reextrakt	8,4	1,7	5,5	1,6	2,5	4,1	9,6	3,6	7,8	1,3			2,2	2,1
6. reextrakt	2,6	1,3	1,2	1,4	1,3	1,2	2,1	2,5	3,4	2,5			1,8	2,9
Rh a Fe v roztoku po extrakci (mg/kg)	{93,2 g} 4,2 150		{128,4 g} 1,5 113		{138,8 g} 5,1 102		{109,6 g} 1,2 130		{108,4 g} 1,1 131		{120,4 g} 126		{108,0 g} 1,0 142	
Rh v organ. fázi	<0,5		<0,5		<0,5		<0,5		<0,5		<0,5		<0,5	

*) jako aminová sůl

**) roztok = vypotřebovaný roztok katalyzátoru

***) reextrakt: z organické fáze znovuzískaná rhodiová sůl ve vodném roztoku, doplněném na 100 g

Příklad 8

Ke 100 g vypotřebovaného roztoku katalyzátoru z příkladu 1 se přidá 20,2 g 10% kyseliny sírové.

Jako extrakční činidlo se použije roztok 61,88 g isotridecylaminu ve 438,12 g toluenu.

Roztok katalyzátoru, okyselený kyselinou sírovou, se ve třech po sobě následujících extrakčních stupních extrahuje nejprve

7,54 g extrakčního činidla a 70 g toluenu (odpovídá 0,25 molu aminu na 1 ekvivalent sulfonátu) = 1. reextrakt,

pak

7,54 g extrakčního činidla a 70 g toluenu (odpovídá 0,25 molu aminu na 1 ekvivalent sulfonátu) = 2. reextrakt,

a konečně

15,08 g extrakčního činidla a 70 g toluenu (odpovídá 0,50 molu aminu na 1 ekvivalent sulfonátu) = 3. reextrakt.

Katalyzátorová soustava sestávající z rhodia a fosfinu se z toluenových roztoků reextrahuje přidáním takového množství 1 n louhu sodného, že se ustaví hodnota pH = 12,0.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Jak je zřejmé, je možno rhodium parciální extrakcí aminem ve značné míře oddělit od trifenylofosfinoxidtrisulfonátu sodného. Současně se téměř úplně znovuzíská trifenylofosfintrisulfonát sodný (TPPTS).

Tabulka II

(příklad 8)

	Rh (mg/kg)	Fe (mg/kg)	TPP TS (%)	TPP OTS (%)	TPP STS (%)	TPP ODS (%)
obsah roztoku v katalyzátoru	155	160	0,9	2,2	0,2	0,4
extrahováno 25 % (teorie) aminu						
1. reextrakt*)	83,9	6,5	0,60	0,11		0,08
extrahováno 25 % (teorie) aminu						
2. reextrakt*)	56,4	10,5	0,25	0,24		0,12
extrahováno 50 % (teorie) aminu						
3. reextrakt*)	6,7	22,3	0,05	0,65	0,10	0,18
roztok katalyzátoru po ex- trakci (114,6 g)	2,4	104		1,18	0,10	<0,05
spojené toluenové roztoky 1—3 po reextrakci	1,5	2,1				

*) doplněno na 100 g

Příklady 9 až 26

Vypotřebovaný roztok katalyzátoru obsahuje v 1 kg 345 mg Rh, 270 mg Fe, 19,2 g trifenylofosfintrisulfonátu trojsodného, 38,0 g trifenylofosfinoxidtrisulfonátu trojsodného, 0,7 g trifenylofosfinsulfidtrisulfonátu trojsodného, 2,0 g trifenylofosfindisulfonátu dvojsodného a 7,7 g trifenylofosfinoxidisulfonátu.

Ke třem 100 g vzorkům roztoku katalyzátoru se přidá vždy 6 g koncentrované kyseliny sírové. Jeden vzorek se extrahuje 13,83 g triisooktylaminu, druhý vzorek 9,44 g di-2-ethylhexylaminu a třetí vzorek 7,80 g isotridecylaminu a všechny vždy 100 ml rozpouštědla uvedeného v tabulce III, což odpovídá 1,0 molu aminu na 1 ekvivalent sulfonátu.

Ze vzniklých organických fází se kataly-

zátorová soustava reextrahuje přidáváním 1 n louhu sodného až do dosažení hodnoty $\text{pH} = 8,0$, popřípadě 12,0 (isotridecylamin).

Všechny pokusy se provádějí v atmosféře dusíku, použítá rozpouštědla se předem zahřejí v ochranné atmosféře dusíku na teplotu varu.

Při použití směsi alifatických uhlovodíků (destilační rozmezí 140 až 170 °C) nebo cyklohexanu nebo diethyletheru jakožto rozpouštědla se získají dvě oddělené organické fáze; lehčí, tekutější fáze je ve velké míře prostá rhodia, těžší, viskóznější fáze obsahuje hlavní podíl rhodia. Obě fáze se společně podrobí reextrakci.

Výsledky pokusů jsou uvedeny v tabulce III. Ukazují, že je možno jako ředidla pro amin použít nejrozličnějších inertních rozpouštědel. Údaje platí pro 100 g reextraktu a 100 g zbylého vodného roztoku.

Tabulka III
(příklady 9 až 26)

		Rh mg/kg	TPP TS %	TPP OTS %	TPP STS %	TPP DS %	TPP ODS %
obsah v roztoku katalyzátoru		345	1,92	3,80	0,07	0,20	0,77
a) triisooktylamin n-butanol	reextrakt	289	1,90	2,85		0,18	0,71
	zbylý vodný roztok*)	52	<0,05	0,88	0,05		0,05
2-ethylhexanol	reextrakt	220	1,90	1,20		0,18	0,65
	zbylý vodný roztok	123	<0,05	2,52	0,05		0,09
toluen	reextrakt	281	1,75	1,41		0,16	0,65
	zbylý vodný roztok	63	0,12	2,35	0,05		0,09
směs uhlovodíků (destilační rozmezí 140—170 °C)	reextrakt	282	1,58	1,98		0,14	0,64
	zbylý vodný roztok	54	0,31	1,80	0,05		0,11
cyklohexan	reextrakt	284	1,62	1,98		0,13	0,63
	zbylý vodný roztok	62	0,27	2,27	0,05		0,11
diethylether	reextrakt	260	1,45	1,55		0,13	0,33
	zbylý vodný roztok	77	0,42	2,23	0,05		0,47
b) di-2-ethylhexylamin							
n-butanol	reextrakt	301	1,87	3,12		0,19	0,72
	zbylý vodný roztok	36	<0,05	0,64	0,05		0,05
2-ethylhexanol	reextrakt	244	1,82	1,45		0,19	0,70
	zbylý vodný roztok	96	0,07	2,31	0,05		0,05
toluen	reextrakt	299	1,65	1,60		0,17	0,65
	zbylý vodný roztok	45	0,24	2,15	0,05		0,09
směs uhlovodíků (destilační rozmezí 140—170 °C)	reextrakt	305	1,39	2,20		0,12	0,68
	zbylý vodný roztok	35	0,49	1,54	0,05		0,07

		Rh mg/kg	TPP TS %	TPP OTS %	TPP STS %	TPP DS %	TPP ODS %
cyklohexan	reextrakt	315	1,40	1,77		0,12	0,68
	zbylý vodný roztok	24	0,50	1,93	0,05		0,08
diethylether	reextrakt	291	1,46	1,59		0,13	0,63
	zbylý vodný roztok	51	0,43	2,20	0,05		0,11
c) isotridecylamin							
n-butanol	reextrakt	307	1,90	2,90		0,18	0,69
	zbylý vodný roztok	34	<0,05	0,83	0,05		0,05
2-ethylhexanol	reextrakt	205	1,71	0,91		0,19	0,65
	zbylý vodný roztok	123	0,17	2,87	0,05		0,10
toluen	reextrakt	278	1,65	1,42		0,16	0,65
	zbylý vodný roztok	63	0,24	2,33	0,05		0,08
směs uhlovodíků (destilační rozmezí 140—170 °C)	reextrakt	281	1,13	1,42		0,11	0,60
	zbylý vodný roztok	54	0,74	2,34	0,05		0,14
cyklohexan	reextrakt	284	1,22	1,19		0,13	0,49
	zbylý vodný roztok	62	0,68	2,59	0,05		0,15
diethylether	reextrakt	260	1,28	1,11		0,13	0,49
	zbylý vodný roztok	77	0,63	2,65	0,05		0,16

*) zbylý vodný roztok = roztok katalyzátoru po extrakci

Příklady 27 až 28

Vždy 100 g vypotřebovaného roztoku katalyzátoru z příkladů 9 až 26 se okyselí 6 g koncentrované kyseliny sírové, popřípadě 3 g kyseliny octové a pak se extrahuje vždy 100 g roztoku isotridecylaminu v toluenu. Reextrakce rhodiového katalyzátoru se provádí louhem sodným, přičemž se louh

sodný přidává až do dosažení hodnoty pH = 12.

Oba tyto pokusy, jejichž výsledky jsou uvedeny v tabulce IV, dokládají, že k okyselení vypotřebovaného roztoku katalyzátoru je možno použít jak anorganických, tak i organických kyselin. Současně je zřejmé, že se parciální extrakcí trifenyfosfinoxid-trisulfonát sodný oddělí podstatně lépe.

Tabulka IV

(příklady 27 a 28)

	Rh mg/kg	Fe mg/kg	TPP TS %	TPP OTS %	TPP STS %	TPP DS %	TPP ODS %
obsah roztoku katalyzá- toru	345	270	1,92	3,80	0,07	0,20	0,77
okyseleno kyselinou sírovou							
a) extrahováno 50 % (teorie)							
aminu	225	3,1	1,50	0,25		0,18	0,31
1. reextrakt							
b) extrahováno dalšími 50 %							
(teorie) aminu	114	5,8	0,39	1,13			0,29
2. reextrakt							
obsah roztoku kataly- zátoru po extrakci (získá- no zpět 91 g roztoku)	5,8	259		2,76			0,12
okyseleno kyselinou octovou							
extrahováno 100 %							
(teorie) aminu	315	39	1,90	0,65		0,21	0,43
obsah v roztoku kataly- zátoru (získány zpět							
92 g roztoku)	27,6	249	0,09	3,14			0,34

Příklad 29

100 g roztoku katalyzátoru z příkladů 9 až 28 se okyselí 3 g kyseliny octové. Roztok katalyzátoru se pak extrahuje roztokem 100 gramů triisooktylaminu v toluenu. Reex-

trakce rhodiového katalyzátoru se provádí známým způsobem louhem sodným. Výsledky pokusu jsou uvedeny v tabulce V. Znovu dokládají vysokou selektivitu oddělování rhodia a trifenyfosfintrisulfonátu sodného od trifenyfosfinoxidtrisulfonátu sodného.

Tabulka V
(příklad 29)

	Rh mg/kg	Fe mg/kg	TPP TS %	TPP OTS %	TPP STS %	TPP DS %	TPP ODS %
obsah ve vypotřebovaném roztoku katalyzátoru	345	270	1,92	3,80	0,07	0,20	0,77
okyseleno kyselinou octovou							
extrahováno 100 %							
(teorie) aminu	170	16,5	1,67	0,1		0,18	0,39
roztok katalyzátoru po extrakci, 95 g	164	237	0,22	3,75			0,32

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpětného získávání vodorozpustného rhodia a vodorozpustných kyselin fosfinsulfonových z katalyzátorových soustav je obsahujících, vyznačující se tím, že se k vodnému roztoku vypotřebované katalyzátorové soustavy nejprve přidá kyselina v množství alespoň ekvivalentním zbytkům sulfonové kyseliny přítomným ve fosfinech, vzniklá směs se extrahuje alifatickým aminem s otevřeným, rozvětveným nebo nerozvětveným řetězcem o 10 až 60, s výhodou o 13 až 36 atomech uhlíku, rozpuštěným v organickém rozpouštědle, přičemž se na 1 ekvivalent sulfonové kyseliny přidá 0,1 až 1,0 molu, s výhodou 0,25 až 0,75 molu aminu a na oddělenou organickou fázi se působí vodným roztokem anorganické zásady, načež se vodná fáze oddělí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se potřebné množství kyseliny přidá k vodnému roztoku v podobě soli s aminem.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se

tím, že jako uvedeného aminu se použije isotridecylaminu, tri-n-oktylaminu nebo triisooktylaminu.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se extrakce provádí v několika stupních.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že v každém stupni se na 1 ekvivalent sulfonové kyseliny přidá 0,25 až 0,5 molu aminu.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že jako anorganické zásady se použije hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se zásady použije ve stechiometrickém množství, vztaženo na přítomný amin, nebo v malém nadbytku.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že se zásady použije v podobě roztoku o hmotnostní koncentraci 0,1 až 10 %.