

donekle slični etažnim sušionicima (v. *Sušenje*), odnosno etažnim reakcijskim pećima (v. *Reakcijske peći*, TE 11, str. 489). Oni imaju dvodijelnu oplatu i sustav rotirajućih četaka. Donji je dio oplate pravougaonog posuda s plaštem za hlađenje, koja ima funkciju desublimatora. U toku rada četke stalno skidaju sublimat s unutrašnje stijenke, a s dna ga guraju u ispušt, održavajući tako praktički konstantan prijelaz topline potreban za desublimaciju. Temperatura na etažama i procesni tlak moraju se odabrati tako da sublimacija ne bude toliko burna da bi pare sublimanda mogle sa sobom ponijeti čestice ostatka. Tako se u tim aparatima posebno lako onečišćuje sublimat.

Sublimacija s nosačem (sl. 3c) zahtijeva aparaturu koja uz sublimator i desublimator obuhvaća još puhalo i grijač nosača. Za njenu je konstrukciju u prvom redu mjerodavan omjer mase sublimata dobivene u nekom vremenu (m_s) i volumena nosača potrebnog za dobivanje te mase (V), reduciranog na normalno stanje (0 °C i tlak 0,1013 MPa). U idealiziranom slučaju, kad je sublimacija potpuna i sublimat se potpuno izlučuje iz smjese s nosačem u desublimatoru, pa nema gubitaka, taj je omjer određen izrazom

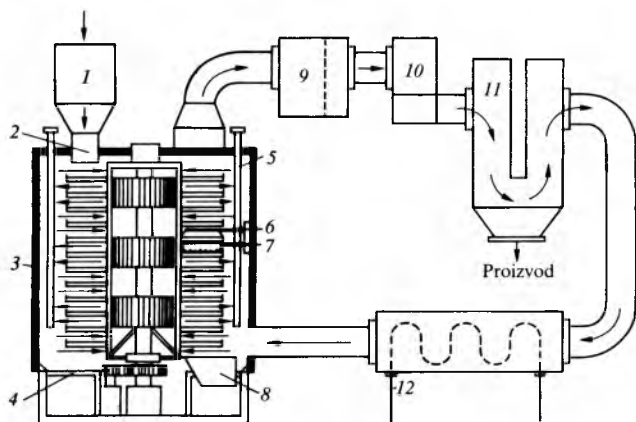
$$m_s = V \rho \frac{w_s p_s}{p_{us} - w_s p_s}, \quad (3)$$

gdje je ρ gustoća njegovih para, također reducirana na normalno stanje, w_s udio zasićenja nosača parama sublimanda, p_s sublimacijski tlak sublimanda i p_{us} ukupni procesni tlak, sve na izlazu iz sublimatora (indeks s).

Međutim, u realnoj sublimaciji stanoviti su gubici neizbježni i oni su određeni izrazom

$$f_T = \frac{p_d(n_s + n_d)}{x_s p_{ud} - p_d}, \quad (4)$$

gdje je n_s množina nosača što se ubrizgava u sublimator, n_d množina zraka za hlađenje što se puše u desublimator, p_d , p_{ud} i x_s sublimacijski tlak sublimanda, ukupni tlak i udio zasićenja nosača parama sublimanda na izlazu iz desublimatora (indeks d). Indeks T označuje temperaturu na izlazu iz desublimatora. Dakako, da bi se gubici održali dovoljno malima, često je potrebno još i filtrirati plin koji napušta desublimator (*hladno filtriranje*), a za dobivanje dovoljno čistog sublimata još i filtriranje plinske smjese što u njega ulazi (*vruće filtriranje*).



Sl. 6. Princip izvedbe postrojenja za sublimaciju s nosačem pomoću turbinskog sublimatora (proizvođač Wyssmont Co.). 1 usipni koš, 2 dodavač, 3 kućište, 4 i 5 uređaji za grijanje, 6 brisalo, 7 nivelizator, 8 prihvatna posuda za ostatak sublimatora, 9 filter za vruće filtriranje, 10 ventilator, 11 desublimator, 12 grijač za recirkulacijski zrak

Jedna od najuspješnijih konstrukcija postrojenja takve vrste zasniva se na primjeni tzv. turbinskih sublimatora (sl. 6). U tom se postrojenju izlazni plin ponovno dovodi u proces (recirkulacija). Pladnjevi tih sublimatora, koji imaju oblik kružnog isječka, rotiraju tako da se procesni materijal prosipa s jednoga na drugi pladanj uz miješanje. Zbog toga je primjena tih aparata ograničena na preradu materijala koji nisu sklorni lijepljenju i oblaganju radnih površina.

I desublimacija para sublimanda iz smjese s nosačem indirektnim hlađenjem povezana je s dosta teškoća, u prvom redu zbog slabog prijelaza topline na rashladnim površinama. Te su teškoće mnogo manje kad se za nosač upotrebljava vodena para, a još manje kad se u vruću smjesu nosača i para sublimanda ubrizgavaju sredstva za desublimacijsko hlađenje.

Tako se, npr., u tzv. *komornom postupku desublimacije* para anhidrida ftalne kiseline (v. *Karboksilne kiseline*, TE 6, str. 669), u velikim komorama koje služe kao desublimatori, postiže proizvodnja od samo ~0,3 kg/h desublimata po m³ korisnog prostora aparature uz stupanj desublimacije od 94...97%, a u postupku s miješanjem proizvodnja od 3,4...6,8 kg/h po m³ uz stupanj desublimacije od 92...96%.

Još je djelotvornije sublimacijsko hlađenje smjese nosača i para sublimanda ubrizgavanjem nekog prikladnog otapala. Rashladni je učinak takve desublimacije mnogo veći, jer se tada za hlađenje iskorištava i latentna toplina isparivanja otapala. Dakako, za takvo je hlađenje potrebna još i oprema za recirkulaciju otapala u zatvorenom krugu, a primjena je tih postupaka ograničena uvjetom da se sublimand i otapalo ne miješaju.

LIT.: A. S. Mujumdar (Ed.), *Drying*, Hemisphere Publ. Co., Washington-New York-London 1984. – R. H. Perry, D. Green, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill, New York 1985. – Б. Л. Флауменбаум, С. С. Танчев, М. А. Гришин, *Основы консервирования пищевых продуктов*, Агропромиздат, Москва 1986.

Ž. Viličić

SULFURACIJA (sulfuriranje), postupak kojim se jedna ili više skupina, koje sadrže sumporni atom, uvodi u molekulu organskog spoja. Pritom se obično misli na *sulfo-skupinu*, –SO₂H. S obzirom na prirodu produkata sulfuracije, tj. s obzirom na atom u organskoj molekuli s kojom se veže sumporni atom, sulfuracija se klasificira kao sulfonacija, sulfatacija i sulfamacija.

Sulfonacija (sulfoniranje) je naziv za vezanje sulfo-skupine izravno na ugljikov atom organske molekule (C-sulfuracija). Nastali produkti s općom formulom RSO₂H sadrže vezu ugljik–sumpor i nazivaju se sulfonskim kiselinama, a i njihove soli, *sulfonati*, RSO₂M¹ (M¹ = jednovalentni metal), smatraju se produktima sulfonacije.

Sulfatacija (sulfatiranje) označuje vezanje sulfo-skupine na kisikov atom organske molekule (O-sulfuracija), odnosno vezanje skupine –OSO₂H na ugljikov atom. Tom prilikom nastaju veze ugljik–kisik–sumpor, a produkti sulfatacije jesu *sulfati*, ROSO₂OH i ROSO₂OR, dakle esteri sulfatne kiseline i alkohola.

Sulfamacija (sulfamiranje) je postupak kojim se sulfo-skupina veže na dušikov atom organske molekule (N-sulfuracija), odnosno nakon kojeg je skupina –NH₂SO₂H ili skupina =NSO₂H povezana s ugljikovim atomom. Tako nastaju veze ugljik–dušik–sumpor, a produkti sulfamacije redovito su N-monosupstituirane i N,N-disupstituirane soli amidosulfatne (sulfaminske) kiseline, H₂NSO₂H, koje se zovu *sulfamati*, npr. natrijske soli RNHSO₂Na i R₂NSO₂Na.

U ovom se članku opisuje samo izravna sulfuracija, dakle reakcija organskih spojeva kojom se stvaraju nove veze između sumpornog atoma i atoma ugljika, kisika ili dušika, a nisu obuhvaćene reakcije kojima se modificiraju spojevi s već prisutnim sumpornim atomom u molekuli.

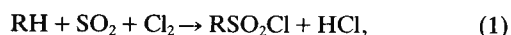
U tehničkom je pogledu najvažnija sulfonacija, pri kojoj nastaju sulfonske kiseline, sulfonati i sulfoni. Ti su spojevi veoma važni za gospodarstvo i široko se primjenjuju u industriji. Upotrebljavaju se kao površinski aktivne tvari za pripremu detergenata, zatim kao međuprodukti u sintezi sredstava za obradbu tekstila, u proizvodnji optičkih bjelila, štavila, boja, topljivih smola, insekticida, ionskih izmjenjivača, lijekova, omekšivača i ukrućivača polimera, emulgatora itd.

SULFONACIJA

Sulfonacija alifatskih spojeva

Pojedine se vrste alifatskih spojeva sulfoniraju različitim metodama i različitim sulfonacijskim reagensima. Zasićeni se ugljikovodici mogu izravno sulfonirati djelovanjem sumpor(IV)-oksida (SO₂) u smjesi s klorom ili s kisikom, a nezasićeni ugljikovodici sulfoniraju se sumpor(VI)-oksidom (SO₃) ili natrij-hidrogensulfitom (NaHSO₃). Osim ugljikovodika, uspješno se mogu sulfonirati alkil-halogenidi reakcijom s alkalijskim ili amonijskim sulfitom te masne kiseline i njihovi metil-estri djelovanjem sumpor(VI)-oksida.

Sulfokloriranje alkanata. Taj je postupak razvijen za sintezu alkansulfonata, koji se ubrajaju u površinski aktivne tvari (tenzidi) važne u proizvodnji detergenata (v. *Detergenti*, TE 3, str. 248). Sulfokloriranje je reakcija alkanata sa smjesom sumpor(IV)-oksida i klora



nakon koje se nastali alkil-sulfoklorid prevodi u alkansulfonat, sol alkansulfonske kiseline

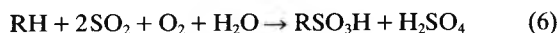


Alkani koji se tehnički podvrgavaju sulfonaciji jesu oni s ravnim lancem u kojemu se nalazi 12...18 ugljikovih atoma. Reakcijski se mehanizam odvija lančanim reakcijama pomoću slobodnih radikala. Početni radikali nastaju raspadom prikladnih spojeva, primjerice peroksida, ili djelovanjem elektromagnetskog zračenja. Prilikom ozračivanja ultraljubičastim zrakama najprije nastanu klorni radikali (Cl·), koji iniciraju stvaranje alkil-radikala, a on se zatim spaja s molekulom SO₂ i s molekulom klora

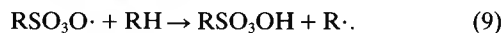
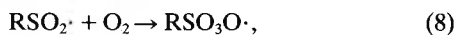
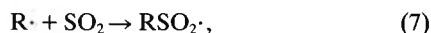


Mnogi organski spojevi poput aromata, olefina, alkanata s razgranatim lancem i amina zaustavljaju radikalske reakcije, pa polazni reaktanti moraju biti vrlo čisti.

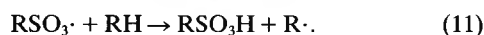
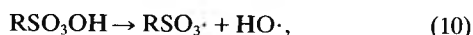
Sulfooksidacija alkanata. Sulfoniranje alkanata smjesom sumpor(IV)-oksida i kisika



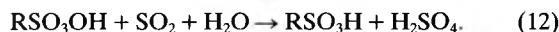
odvija se također lančanim mehanizmom pomoću slobodnih radikala. Taj je mehanizam nešto složeniji od mehanizma sulfokloriranja jer uključuje početno stvaranje peroksisulfonske kiseline



U reakcijskim uvjetima oksidacije peroksisulfonska kiselina se raspada i stvara sulfonsku kiselinu



Ako se reakcijskoj smjesi doda voda, taj je raspad jednostavniji

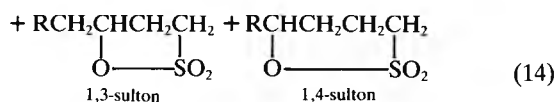
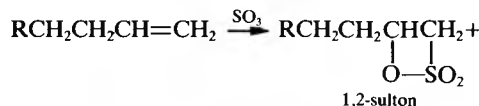


Mehanizam nastajanja početnog alkil-radikala pod utjecajem ultraljubičastih zraka nije potpuno razjašnjen, ali se vjeruje da u tom sudjeluje aktivirani sumpor(IV)-oksid

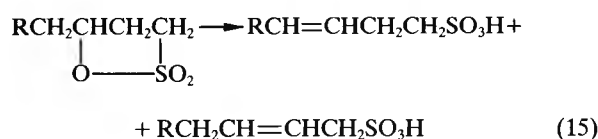


Sulfonacija alkena. Nezasićeni se ugljikovodici mogu sulfonirati reakcijom sa sumpor(VI)-oksidom ili adicijom hidrogensulfita. Prvom se reakcijom dobiju nezasićeni, a drugom zasićeni sulfonati.

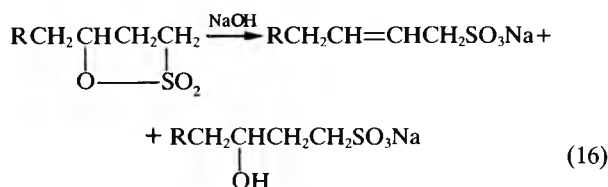
U reakciji α-alkena sa sumpor(VI)-oksidom kao međuprodukti nastaju *sultoni*, i to u ravnotežnoj izomernoj smjesi u kojoj je najviše 1,3-izomera



Sultoni u kiseljoj hidrolizi daju alkansulfonske kiseline

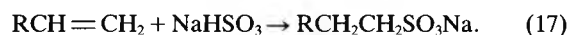


U industriji se, međutim, provodi samo alkalna hidroliza, a nastaje smjesa alkansulfonata i hidroksialkansulfonata



Kao reaktanti se mogu upotrijebiti samo α-alkeni, tj. alkeni s dvostrukom vezom na kraju svog lanca, između prvog i drugog ugljikova atoma.

Natrij-hidrogensulfit veže se na dvostruku vezu različitih alkena, ali samo uz katalizator, što mogu biti peroksidi, kisik i dušikovi oksidi



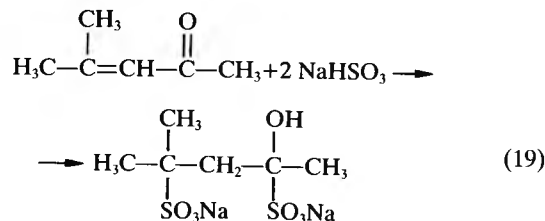
Tako nastaju alkansulfonati, a adicija se odvija mehanizmom slobodnih radikala i ne slijedi Markovnikovljevo pravilo adicije na dvostruku vezu.

Adicija hidrogensulfita. Osim na alkene, natrij-hidrogensulfit se može adirati i na dvostruke veze drugih spojeva i stvarati sulfonate. Tako aldehidi, metil-ketoni i epoksidi adiraju hidrogensulfitu i tvore hidroksisulfonate

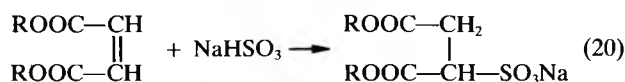


koji se upotrebljavaju kao sredstva za sulfoalkiliranje.

Molekula u kojoj je dvostruka veza konjugirana s karbonilnom skupinom, npr. molekula mezitil-oksida, adira dvije molekule hidrogensulfita



Hidrogensulfit se lako i bez katalizatora veže i na diestere maleinske kiseline



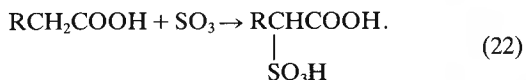
sredstva za umrežavanje polimera te za dispergiranje, emulgiranje, pranje, suho čišćenje itd.

Streckerova reakcija. Pod tim je nazivom poznata reakcija sulfoniranja primarnih alkil-halogenida (klorida i bromida) pomoću natrij-sulfita ili amonij-sulfita, u kojoj sulfonati nastaju supstitucijom halogenog atoma sulfo-skupinom



Streckerova je reakcija brza i jednostavna i mnogo se primjenjuje u laboratorijskom radu i u industrijskoj praksi. Odvija se na povišenoj temperaturi (200 °C), a prikladna je za sintezu različitih alkil-sulfonata i alkilaril-sulfonata.

Sulfonacija masnih kiselina i njihovih estera. Masne se kiseline mogu lako sulfonirati s plinovitim ili kapljevitim sumpor(VI)-oksidom. Iskorištenje reakcije je dobro, a kao produkti nastaju α -sulfonirane karboksilne kiseline

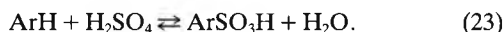


Tehnička smjesa palmitinske i stearinske kiseline sulfonira se industrijski na 25...60 °C uz ugljik(IV)-klorid kao otapalo. Isto se tako sulfoniraju i metil-estri karboksilnih kiselina, a proizvodi sulfoniranja, α -sulfonati metil-estera masnih kiselina, upotrebljavaju se u proizvodnji sredstava za emulgiranje, dispergiranje, pranje tekstila i sl.

Sulfonacija aromatskih spojeva

Uz nitraciju i halogenaciju, sulfonacija se ubraja u najvažnije supstitucijske reakcije aromatskih spojeva. Tom se reakcijom sulfo-skupina uvodi u benzensku jezgru. Gotovo svaki tip aromatskog spoja može se u načelu podvrgnuti takvoj sulfonaciji, uključujući i alkilarilne spojeve (alkilbenzene). Aromatska sulfonacija provodi se pod relativno blagim reakcijskim uvjetima i uz dobro iskorištenje, a daje dobro definirane derivate benzena. U skoro svim važnim reakcijama sulfonacije aromatskih spojeva vodik aromatske jezgre zamjenjuje se sulfo-skupinom (izravna sulfonacija), a mnogo je rjeđa i uglavnom manje tehnički važna zamjena nekog supstituenta u jezgri sulfo-skupinom.

Izravna sulfonacija. Kao sredstvo za izravnu sulfonaciju aromatskih spojeva služe sumpor(VI)-oksid (SO_3), koncentrirana sulfatna kiselina, oleum (sa 20...65% SO_3) i klorosulfatna kiselina. Njihov izbor, između ostalog, ovisi o već eventualno prisutnom supstituentu u jezgri, jer on određuje mogućnost i lakoću sulfonacije. Ako je u jezgri prisutan neki aktivirajući supstituent, sulfonirati se može koncentriranom sulfatnom kiselinom već na sobnoj temperaturi



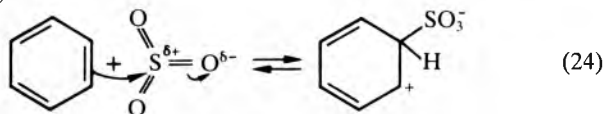
Reakcija je reverzibilna i ravnoteža se pomiče udesno povišenjem temperature i vezanjem ili odvođenjem vode. Međutim, u prisutnosti dezaktivirajućeg supstituenta sulfonacija će uspjeti tek primjenom jačih sulfonirajućih sredstava i na povišenoj temperaturi.

Vrlo se mnogo upotrebljava sumpor(VI)-oksid kao prikladan i jak reagens, koji reagira brzo čak i s nesupstituiranom benzenskom jezgrom. Međutim, slobodan sumpor(VI)-oksid reagira većinom suviše žestoko, uz oksidaciju i stvaranje sulfona kao nepoželjnih sporednih proizvoda. Zbog toga se upotrebljava vezan u obliku svog adicijskog spoja s piridinom, dioksanom, trimetilaminom ili dimetil-formamidom, ili se primjenjuje u plinovitom obliku razrijeđen nekim inertnim plinom.

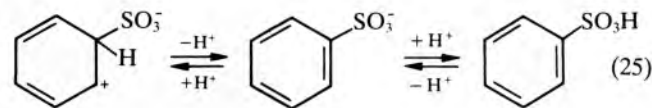
Klorosulfatna kiselina, $ClSO_3H$, također je jako sredstvo za sulfonaciju, ali se pretežno upotrebljava u reakcijama u kojima je sulfonacija tek međustupanj u pripravi aromatskih sulfoklorida (v. *Sumpor*).

Mehanizam aromatske sulfonacije. Sulfonacija aromatskih spojeva elektrofilna je supstitucija, u kojoj je aktivni reagens molekula SO_3 ili njen protonirani oblik SO_3H^+ . Osim prilikom sulfonacije sumpor(VI)-oksidom, molekula SO_3 sudjeluje i pri sulfonaciji sulfatnom kiselinom, od koje nastaje

njenim raspadom. Zbog razlike u elektronegativnosti između atoma sumpora i kisika, njihova se veza polarizira i na sumpornom se atomu stvara parcijalni pozitivni naboj, što omogućuje elektrofilnu adiciju molekule SO_3 na benzensku jezgru



Molekula SO_3 vrlo je jak elektrofilni reagens jer su na jedan sumporni atom vezana čak tri kisikova atoma, pa je polarizacija osobito izražena. Nakon adicije nastala se molekula stabilizira otpuštanjem protona, a anion prima zatim novi proton i prelazi konačno u molekulu benzensulfonske kiseline



Ako se kao sredstvo za sulfonaciju uzima oleum (otopina SO_3 u H_2SO_4 , odnosno $H_2S_2O_7$) ili klorosulfatna kiselina, smatra se da je aktivni reagens sulfonacije protonirani oblik molekule SO_3

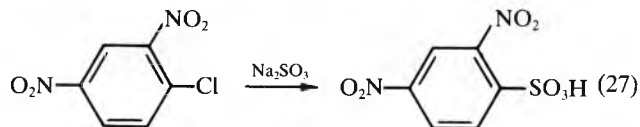


Termodinamika aromatske sulfonacije. Izmjena topline u reakcijama sulfonacije vrlo je važna za njenu tehničku provedbu i projektiranje postrojenja. Kako je sulfonacija složena reakcija i može se izvesti na različite načine, tako i toplinski učinci ovise o vrsti reaktanata, otapalu i općenito o sastavu reakcijske smjese. Tako, se, primjerice, proces može u početnom periodu odvijati veoma egzotermno, osobito ako je reaktant čisti sumpor(VI)-oksid, da bi u kasnijoj fazi poprimio endotermni karakter.

Za početnu toplinsku bilancu uzima se obično ona toplina koja se oslobađa u reakciji s plinovitim sumpor(VI)-oksidom, jer se u toj reakciji oslobađa više topline nego s bilo kojim drugim sredstvom za sulfonaciju. Za sulfonaciju sumpor(VI)-oksidom u obliku adicijskog kompleksa treba od spomenute topline reakcije odbiti toplinu disocijacije tog kompleksa u slobodni SO_3 . Za većinu reakcija sulfonacije te su topline tabelirane kao literaturni podaci.

Čisti sumpor(VI)-oksid može se upotrijebiti u kapljevitom ili u plinovitom stanju. Prednost se daje plinovitom stanju zbog jednolikog rasporeda molekula i stoga bolje toplinske kontrole procesa, iako se oslobađa više topline. Često se reagens za sulfonaciju uzima u suvišku, pa se samo djelomično potroši. Tada se u račun moraju uvesti korekcijski faktori, ali se takvi proračuni ne mogu uvijek sa sigurnošću primijeniti za projektiranje industrijskih postrojenja. Razlog je tome složenost reakcijskog procesa, pa često treba posebno za svaku reakciju mjeriti toplinski učinak.

Sulfonacija zamjenom supstituenta. Takva se sulfonacija aromatskih spojeva provodi reakcijom natrij-sulfita sa supstituiranim aromatima, što su najčešće halogenirani (klorirani) derivati benzena. Ta je reakcija slična Streckerovoj reakciji sulfonacije alifatskih halogenida. Ako je halogeni atom u benzenskoj jezgri aktiviran nitro-skupinom, reakcija se lako provodi zagrijavanjem pri atmosferskom tlaku. Tako se, npr., 2,4-dinitroklorbenzen sulfonira u 1,3-dinitro-4-benzensulfonsku kiselinu



Slično se pripravlja 2-sulfobenzoeva kiselina i 2-sulfobenzaldehid. Međutim, izravnom sulfonacijom ne bi nastali ti spojevi, nego njihovi izomeri supstituirani sulfo-skupinom u položaju 3 (a ne u položaju 2).

Aromatski halogenidi koji nisu aktivirani nitro-skupinom mnogo se teže sulfoniraju, pa je potrebno zagrijavanje i do

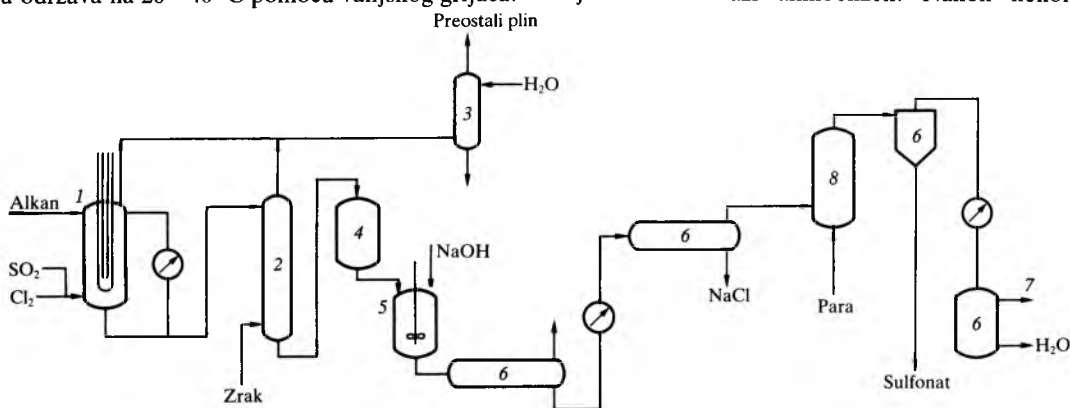
200 °C u trajanju od više sati pri povišenom tlaku i uz katalizator (bakreni ioni).

Ako se nitro-skupina nalazi u orto-položaju prema drugoj nitro-skupini, tada joj se toliko poveća reaktivnost da se i ona u reakciji sa sulfitom može zamijeniti sulfo-skupinom.

I hidrogensulfiti mogu poslužiti za zamjenu nekog supstituenta u benzenskoj jezgri sulfo-skupinom. Tako se iz rezorcinola dobiva 3-hidroksibenzensulfonska kiselina, ali takve reakcije nisu univerzalno primjenljive.

Industrijska sulfonacija

Sulfokloriranje. U reaktor za sulfokloriranje alkana odozgo se uvodi alkan, a odozdo protustrujno ulazi smjesa suhog klora i suhog sumpor(IV)-oksida koji se nalazi u malom suvišku (sl. 1). Reakcijska se smjesa obasjava ultraljubičastim zrakama valnih duljina većih od 300 nm koje propušta obloga od prikladnog stakla. To je zračenje dovoljno da uzrokuje stvaranje klor-radikala i da se zbiva inicijacija (reakcija 3). Reaktor je obložen materijalom otpornim na kiseline, što može biti emajl, poli(vinil-klorid) ili keramika. Temperatura se u reaktoru održava na 20...40 °C pomoću vanjskog grijača.



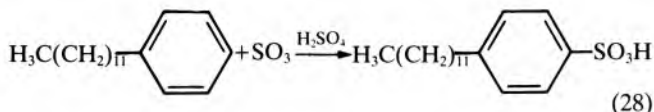
Sl. 1. Postrojenje za kontinuirano sulfoniranje alkana. 1 reaktor, 2 plinska kolona, 3 kolona za pranje, 4 međuspremnik, 5 kotao za neutralizaciju, 6 odjeljivači, 7 neproreagirani alkan, 8 isparivač

Viša se temperatura mora izbjegavati jer je tada moguće neposredno kloriranje alkana. Iz reaktora se plinovita smjesa klorovodika, neproreagirano klor i sumpor(IV)-oksida odvodi u kolonu za pranje. U njoj se apsorpcijom u vodi ukloni klorovodik, a kasnije u lužini klor i sumpor(IV)-oksid. Smjesa produkata iz reaktora oslobađa se suvišnih plinova u plinskoj koloni, uvodi u međuspremnik i dalje u kotao za neutralizaciju gdje se odvija reakcija (2). Temperatura u kotlu mora biti niža od 80 °C, da ne bi u sporednoj reakciji nastali alkil-kloridi. Zatim se u prvom odjeljivaču izdvaja neproreagirani alkan, a u drugome se nakon hlađenja na 20 °C odjeljuju dvije faze. U gornjem se sloju nalazi alkansulfonat kao glavni reakcijski proizvod, ostatak neproreagirano alkan i nešto natrij-klorida. U donjem, vodenom sloju uglavnom se nalazi nečista vodena otopina natrij-klorida. U isparivaču se alkansulfonat zagrije parom na 150...175 °C i zatim oslobodi preostalog alkan i vode. Nakon hlađenja dobiva se alkansulfonat u obliku higroskopnih i ljepljivih ljusaka, a obradom vodom može se dobiti i kao mekana pasta. Odieljeni alkan se skuplja, čisti i ponovno uvodi u proces. Jednokratnim prolazom kroz postrojenje oko 30% alkanu prijeđe u alkansulfonat.

Sulfooksidacija. U tehničkom je pogledu oksidacijski postupak složeniji od sulfokloriranja. Kao prvo, za aktivaciju je potrebno elektromagnetsko zračenje valnih duljina kraćih od 300 nm, pa prozori u reaktoru moraju biti od kremenog stakla. Nadalje, kisik je u kapljevitom alkanu slabije topljiv od klora, pa se reakcijska smjesa treba jače miješati. Kad se stvori perokso-kiselina, pojavljuju se dva sloja: alkanski i vodeni. Da bi se kiselina raspala (reakcija 12), slojeve treba snažno miješati radi potrebnog kontakta kiseline i vode.

Sulfonacija alkilbenzena. Sulfonacija alkilarilnih spojeva neobično je važna jer su alkilbenzensulfonati danas među

najviše upotrebljavanim tenzidima za proizvodnju detergenata (v. *Detergenti*, TE 3, str. 248). Tako se, npr., sulfonacijom dodecilbenzena proizvodi dodecilbensulfonat, a supstitucija se zbiva u para-položaju



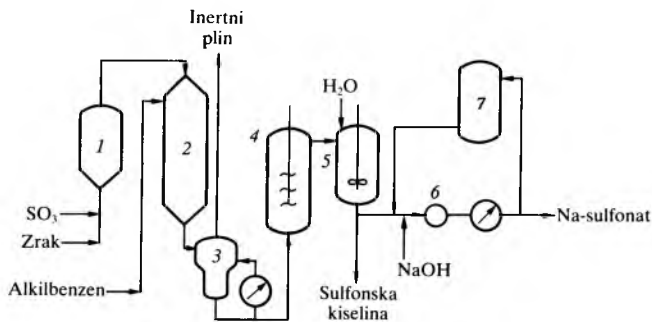
Kao sredstvo za sulfonaciju uzima se koncentrirana sulfatna kiselina, oleum ili sumpor(VI)-oksid.

Sulfonacija alkilbenzena sumpor(VI)-oksidom u prednosti je prema postupku sa sulfatnom kiselinom jer nema otpadne kiseline i jer je brža. Međutim, razvija se veća količina topline, npr. oko 170 kJ/mol dodecilbenzena, pa se reakcijska smjesa mora snažno miješati i hladiti.

Prilikom sulfonacije alkilbenzena sumpor(VI)-oksidom plinovita se smjesa sumpor(VI)-oksida i zraka uvodi prvo u odjeljivač za odstranjivanje malih količina sulfatne kiseline (sl. 2). Plinovi zatim odlaze u prvi reaktor za sulfonaciju, u koji također ulazi alkilbenzen. Nakon nekoliko minuta

zadržavanja u reaktoru proizvod reakcije alkilbenzensulfonska kiselina sadrži i neke primjese. Proizvod se prvo oslobađa inertnih plinova, a zatim se u sulfonsku kiselinu prevodi manja količina nastale disulfonske kiseline (reakcijom s neproreagiranim alkilbenzenom u drugom reaktoru) i anhidrida (reakcijom s vodom u hidrolizatoru). Tako nastala alkilbenzensulfonska kiselina može biti konačni proizvod, a može se i neutralizirati natrijevom lužinom u sulfonat. Pri neutralizaciji dodaje se toliko vode da nastane pasta s masenim udjelom čvrste tvari od 50%. Hlađenjem se odvodi toplina neutralizacije, npr. 180 kJ/kg dodecilbenzena, kako bi se održala reakcijska temperatura od 60 °C. Dobiveni je sulfonat tamnosmeđe boje, a može se izbijeliti dodatkom klornih sredstava za izbjeljivanje.

U novije su doba razvijeni kontinuirani postupci s tzv. *film-reaktorima*. Prednosti su takvih postupaka kraće vrijeme kontakta i veći stupanj konverzije te ušteda konstrukcijskog



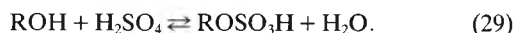
Sl. 2. Proizvodnja alkilbenzensulfonske kiseline. 1 odjeljivač sulfatne kiseline, 2 prvi reaktor, 3 odjeljivač inertnog plina, 4 drugi reaktor, 5 hidrolizator, 6 drugi reaktor, 7 međuspremnik

materijala i manipulativnog prostora. Film-reaktori su građeni od koncentričnih cijevi s međuprostorima za hlađenje, recirkulaciju i sulfonaciju. Među takvim se postupcima ističu postupci Ballestra, Chemithon i Allied, koji su, zbog svojih prednosti, u posljednje vrijeme gotovo istisnuli postrojenja s uzastopnim reaktorima. U našoj se zemlji kontinuirana sulfonacija u film-reaktoru (postupak Chemithon) primjenjuje u Zagrebu (Chromos-Kutrilin).

SULFATACIJA

Sulfatacijom nastaju organski sulfati, tj. esteri sulfatne kiseline, i to monoesteri (monosulfati ili hidrogensulfati, ROSO_3H) i diestri (disulfati ili pravi sulfati, ROSO_2OR). Sulfati se dobivaju sulfatacijom spojeva koji sadrže hidroksilnu skupinu ili dvostruku vezu, dakle sulfatacijom alkohola i fenola, alkena, etera, nezasićenih i hidroksi-supstituiranih ulja i masti, ugljikohidrata te nekih bojila. Za sulfataciju se najviše upotrebljava sulfatna kiselina, a ostala su sredstva sumpor(VI)-oksid, klorosulfatna i amidosulfatna kiselina.

Sulfatacija alkohola. Taj je postupak industrijski vrlo važan za proizvodnju tenzida i detergenata, pa se najčešće sulfatiraju alkoholi sa 10·18 ugljikovih atoma u ravnome lancu. Reakcija se može lako provesti djelovanjem sulfatne kiseline



Međutim, kako je ta reakcija ravnotežna, kiselina se mora upotrijebiti u suvišku. Da bi se nakon reakcije izbjegla neizbježna neutralizacija viška kiseline ili ekstrakcija stvorenog monosulfata, bolje je kao sredstvo za sulfataciju upotrijebiti klorosulfatnu kiselinu. S njom se industrijska reakcija provodi uglavnom diskontinuirano, a rjeđe kontinuirano zbog teškoća s održavanjem potrebne temperature. Zbog korozivne naravi razvijenog klorovodika radi se u kotlovima obloženim staklom ili izrađenim od visokokvalitetnog čelika.

Za tehničku sulfataciju alkohola s dugim lancem služi i plinoviti sumpor(VI)-oksid. Dobiveni su sulfati vrlo nestabilni, pa se reakcijska temperatura i stehiometrijski omjer alkohola i oksida mora točno kontrolirati, a dobiveni se produkt treba brzo neutralizacijom prevesti u stabilniju sol.

Blaže je sredstvo za sulfataciju amidosulfatna kiselina



Ta se reakcija provodi kad alkoholi sadrže i druge funkcionalne skupine ili dvostruke veze koje se ne žele sulfatirati.

Sulfatacija alkena. Taj se postupak najviše primjenjuje prilikom industrijske proizvodnje alkohola s kraćim lancem, a sulfati su samo međuproizvodi. Tako se, npr., dobiva etanol od etena



Reakcija se provodi na 70·80 °C, pod tlakom od 0,5 do 1,5 MPa i uz upotrebu koncentrirane sulfatne kiseline i slijedi Markovnikovljevo pravilo, pa se, osim etena, dobivaju sekundarni sulfati. Sulfataciju alkena prate i sporedne, nepovoljne reakcije, npr. oksidacija i polimerizacija, a već stvoreni monosulfat može reagirati s viškom alkena i tvoriti neželjeni disulfat.

Što je lanac alkena dulji, to se reakcija lakše odvija, pa se mogu primijeniti blaži uvjeti, tj. kiselina niže koncentracije i niža temperatura. Tako se alkeni sa 12·18 ugljikovih atoma, važni za proizvodnju tenzida, industrijski sulfatiraju na 10·15 °C u trajanju od 5 minuta pomoću 90·98%-tne sulfatne kiseline. Budući da se sulfatna kiselina ne miješa s alkenima drugog lanca, reakcijsku smjesu treba intenzivno miješati. Sporedni proizvodi odstranjuju se ekstrakcijom s pogodnim otapalom, a pougljenjena masa centrifugiranjem. Nepoželjni disulfati prevode se u monosulfate stajanjem u vodenoj otopini natrij-karbonata u trajanju od 8 sati na temperaturi 90 °C.

Sulfatacija ulja i masti. Ako ulja ili masti sadrže dvostruke veze ili hidroksilne skupine, mogu se podvrći sulfataciji radi poboljšanja svojih fizikalno-kemijskih karakteristika, što proširuje njihovu upotrebu u industriji. Tako se tehnički sulfatiraju salo i različita životinjska ulja i masti, primjerice riblje ulje, a i mnoga biljna ulja, najčešće ricinusovo, sojino i maslinovo. Za njihovu se sulfataciju upotrebljava 96%-tna sulfatna kiselina, koja se u suvišku postepeno dodaje u ulje uz energično miješanje i hlađenje na sobnu ili čak nižu temperaturu. Uklanjanje viška kiseline iz reakcijske smjese i neutralizacija moraju se obaviti vrlo pažljivo kako se ne bi hidrolitički razorile sulfatne i gliceridne veze.

Sulfatacija cikličkih organskih spojeva. Glavno je sredstvo za sulfataciju takvih spojeva sumpor(VI)-oksid vezan uz neki amin. Fenoli se obično sulfatiraju u bezvodnom mediju kompleksom SO_3 -piridin, a u vodenom mediju kompleksom SO_3 -trimetilamin. Ponekad je moguća i selektivna sulfatacija različitih fenolnih izomera. Dobre su strane fenol-sulfata stabilnost u neutralnim i bazičnim otopinama te otpornost prema redoks-reakcijama s drugim funkcionalnim skupinama u molekuli. Ti su sulfati dobro topljivi u vodi, a kako se sulfatna skupina lako uvodi u fenolne spojeve i iz njih uklanja, često se provodi privremena esterifikacija fenolne hidroksilne skupine kao zaštita od oksidacije s drugim organskim spojevima.

Pojedina bojila koja sadrže hidroksilne ili karbonilne skupine podvrgavaju se sulfataciji u kombinaciji s redoks-procesima i u prisutnosti nekih metala kao što su bakar, cink i željezo (v. *Bojila*, TE 2, str. 86). To je osobito važno za bojenje tekstila jer neka bojila sulfatacijom postaju topljiva u vodi. Sulfatacija se provodi dodavanjem klorosulfatne kiseline u suvišak piridina na 20 °C, a zatim postepenim dodavanjem bojila uz snažno miješanje od nekoliko sati na temperaturi 40·80 °C. Nakon reakcije smjesa se neutralizira natrij-hidroksidom, a piridin se otpari.

SULFAMACIJA

Proizvodi sulfamacije, sulfamati, mnogo su manje tehnički važni od sulfonata i sulfata. Sulfamacija je postala zanimljiva kada se ustanovilo da su soli cikloheksilsulfaminske kiseline slatkasta okusa i da se mogu upotrijebiti kao sredstva za zaslađivanje. Osim toga, primjenu su našla i neka sulfamatna bojila, a pokazalo se da i krvni antikoagulant heparin sadrži sulfamatne skupine.

Sulfamati s općom formulom RNHSO_3H , odnosno $\text{R}_2\text{NSO}_3\text{H}$, derivati su amidosulfatne kiseline (sulfamid-kiselina, sulfaminska kiselina), $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$. Za razliku od sličnih spojeva sulfonamida (v. *Sumpor*), sulfamati ne sadrže izravnu vezu između atoma ugljika i sumpora.

Sulfamacija se tehnički provodi djelovanjem različitih sumpornih spojeva na primarne amine. Obično se prvo dobije amonijska sol, koja se nakon neutralizacije kiseline prevodi u natrijsku sol. U reakciji s klorosulfatnom kiselinom



od svaka tri mola početnog amina oslobađaju se nakon neutralizacije dva mola, pa se amin ponovno vraća u reakciju. Kao otapalo služi kloroform ili 2-klortoluen, a tako se uspješno sulfamiraju alifatski i aliciklički primarni amini.

Sulfamacijom prikladnog amina s amidosulfatnom kiselinom uz zagrijavanje na 160·180 °C pod tlakom i u trajanju od 1·3 sata tehnički se dobiva sol *N*-cikloheksilsulfaminske kiseline. Neutralizacijom se također oslobađa dio amina za ponovnu reakciju.

Sulfamacija se može provesti i pomoću sumpor(VI)-oksida



Tom se metodom dobiva smjesa spojeva iz koje se mora izolirati željeni proizvod. Bolji se rezultati postižu ako se umjesto čistog SO_3 uzme kao reaktant njegov adicijski spoj s terciarnim aminom. Ako se reakcija provodi u prisutnosti natrijeve lužine, izravno se dobiva natrijska sol, a terciarni se amin oslobađa i ponovno uvodi u reakcijsku smjesu.

LIT.: P. H. Grogins, Tehnološki procesi u organskoj sintezi. Građevinska knjiga, Beograd 1967. – E. E. Gilbert, Sulfonation and Sulfation, u djelu: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 19. Interscience Publishers, New York 1969. – K. Kosswig, Tenside, u djelu: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 22. Verlag Chemie, Weinheim 1982.

M. Pribanić

SUMPOR (Sulphur, S), kemijski element s atomskim brojem 16 i relativnom atomskom masom 32,064, drugi po redu u VI B skupini halogenih elemenata periodnog sustava elemenata. Četiri stabilna izotopa sumpora jesu ^{32}S (obilnost u izotopnoj smjesi 95,018%), ^{33}S (0,750%), ^{34}S (4,215%) i ^{36}S (0,017%), a šest radioaktivnih izotopa: ^{29}S (vrijeme poluraspada 0,19 s), ^{30}S (1,4 s), ^{31}S (2,6 s), ^{35}S (87 d), ^{37}S (5,07 min) i ^{38}S (2,87 h). Elektronska konfiguracija sumpora ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) pokazuje da će se sumpor ponašati kao nekovina jer ima relativno mnogo elektrona u posljednjoj elektronskoj ljusci. Zbog četiriju elektrona u vanjskoj ljusci sumpor će, kao i kisik, tvoriti mnoštvo spojeva, u kojima će imati dvije kovalentne veze i dva slobodna elektronska para.

Za gospodarstvo sumpor je jedan od najvažnijih kemijskih elemenata, jer je polazni materijal za proizvodnju mnogih tehnički važnih kemikalija, a u elementarnom se stanju upotrebljava u važnim industrijskim procesima (npr. u vulkanizaciji gume), zatim u medicini, farmaciji, kozmetici itd.

U kemijskoj industriji sumpor se, s obzirom na masu polaznih sirovina za različite sintetske postupke, nalazi na prvom mjestu. Oko 86% proizvedenog elementarnog sumpora troši se za proizvodnju sulfatne kiseline (H_2SO_4), od koje se 47% upotrebljava u proizvodnji umjetnih gnojiva od fosfatnih ruda. Ta proizvodnja i u industrijski razvijenim zemljama neprestano raste, pa se godišnja potrošnja sumpora po stanovniku uzima kao jedan od pokazatelja razvijenosti i životnog standarda neke zemlje. Primjerice, taj pokazatelj za SAD iznosi 45 kg, za zemlje zapadne Evrope 32 kg, a za Indiju 0,9 kg.

U biokemijskim je procesima sumpor vrlo važan i ubraja se u biogene elemente, jer sudjeluje u metabolizmu bakterija, životinja i ljudi. Osobito je dobro istraženo značenje sumpora u metabolizmu sumpornih bakterija. U organizmu životinja sumpor sudjeluje u građi bioloških struktura, a u ljudskom se organizmu nalazi u gotovo svim organima, i to u hrskavici, mukopolisaharidima te strukturnim i topljivim proteinima. Sumpor ulazi u organizam s hranom, s bjelančevinama u kojima se sumpor nalazi uglavnom u aminokiselinama metioninu, cisteinu i cistinu. Iz organizma se sumpor izlučuje gotovo samo urinom.

Ljudski je rod upoznao sumpor još prije pisane povijesti, tako da se sumpor ubraja među najstarije poznate kemijske elemente. Najstarija je upotreba čistog elementarnog sumpora bila u medicinsko-vjerske svrhe. Već 2000 godina prije nove ere drevni su Egipćani spaljivanjem sumpora dobivali plin za izbjeljivanje tkiva i tekstilnih vlakana. Stari su Židovi sumpor smatrali izrazom Božje srdžbe. Drži se da su narodi Kine i Indije vrlo rano upoznali sumpor, ali o tome nema pouzdanih zapisa. Homer spominje sumpor kao sredstvo za raskuživanje i obranu od pošasti i kuge. Prvi zapisi o sumporu u obalnim područjima potječu iz IX. i VII. st., u kojima se sumpor opisuje kao tvar žute ili crne boje. Crnu su mu boju vjerojatno dale primjese asfalta i katrana. U V. st. sumpor se već primjenjuje u vojsci, jer se sa smjesom ugljena, katrana i sumpora razaraju gradski drveni bedemi u napadačkim pohodima na gradove. U XII. st. sumpor je u Kini sastavni dio puščanog praha.

Prvi temeljitiji opisi sumpora potječu od alkemičara iz srednjega vijeka. A. L. Lavoisier je 1777. prvi opisao sumpor kao kemijski element. Zahvaljujući činjenici što se sumpor može u nekim krajevima naći u površinskim dijelovima Zemljine kore, nije bilo potrebe za dobivanjem sumpora iz njegovih spojeva. Prve metode dobivanja sumpora razvile su se na Siciliji, koja je u prošlom stoljeću bila glavni svjetski proizvođač sumpora. Sumporno se kamenje zagrijavalo u primitivnim pećima, a dobiveni rastaljeni sumpor čistio se destilacijom u retortama od lijevanog željeza i kondenzacijom sumpornih para u velikim zidanim komorama. Velik je napredak u tehničkoj eksploataciji sumpora učinjen 1891. kada je američki kemičar i izumitelj H. Frasch uveo postupak za dobivanje elementarnog sumpora iz dubina od 150 do 240 m ispod površine, i to taljenjem sumpora pregrijanom vodenom parom. Fraschov je postupak još i danas u svijetu vodeći postupak za proizvodnju elementarnog sumpora iz sumpornih ležišta.

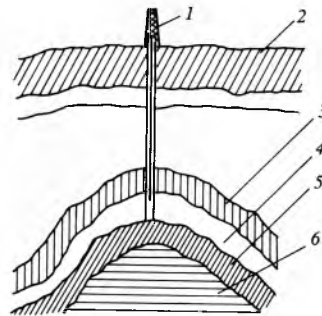
Sumpor se ubraja u elemente od kojih je izgrađen svemir, jer je nađen u meteoritima, a ležišta sumpora nađena su i na Mjesecu. Sumpor na Zemlji nije osobito zastupljen, ali je relativno lako pristupačan. Maseni udio sumpora u litosferi iznosi 260 dijelova na milijun, što ga među kemijskim elementima stavlja na petnaesto mjesto. Međutim, ako se uzme u obzir samo zastupljenost elemenata u rudama i mineralima, tada je sumpor na trećem mjestu, iza kisika i silicija. Osim u elementarnom stanju, sumpor se pojavljuje u različitim sulfatnim i sulfidnim mineralima kao što su pirit (FeS_2), halkopirit (CuFeS_2), sfalerit (ZnS) i sadra (gips) ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Glavni oblik sumpora u Zemljinoj kori jesu sulfidi teških metala, koji oksidacijom prelaze u sulfate kada se za to pojave povoljni uvjeti. Sulfidne su rude osobito važne za one zemlje koje ne raspolazu ležištima slobodnog sumpora, jer se iz tih ruda neposredno dobiva sumpor(IV)-oksid, odnosno sulfatna kiselina. Maseni udio sumpora u ugljenu i nafti vrlo je različit, a najčešće iznosi oko 1–2%. Još veće razlike postoje u zemnim plinovima s različitim ležištima. Neki od njih uopće nemaju sumporovodika, ali u Francuskoj ima nalazišta s 15% H_2S , a u Kanadi i s 30% H_2S u zemnim plinovima.

Prosječni maseni udio sumpora u svjetskim morima iznosi 884 dijela na milijun (0,884‰). U moru se sumpor uglavnom nalazi u obliku topljivih sulfata.

U atmosferi se sumpor nalazi u obliku sumporovodika (H_2S) i sumpor(IV)-oksida (SO_2), a može biti vrlo različita porijekla. Prirodni izvori H_2S i SO_2 nalaze se u vulkanskim područjima, a sumporovodik se stvara svugdje gdje ima bakterija koje razgrađuju proteine i reduciraju sulfate u sulfide. Osim toga, H_2S i SO_2 nastaju izgaranjem ugljena, nafte i naftnih preradevina u kojima ima sumpora. To se danas u mnogim zemljama strogo kontrolira, jer je sumporovodik u atmosferi opasnost za sve oblike života na Zemlji.

Ležišta elementarnog sumpora nalaze se u raznim dijelovima svijeta, a smatra se da su nastala bakterijskom razgradnjom kalcij-sulfata ili su vulkanskog porijekla.

Glavni izvor sumpora kao slobodnog elementa jesu *solne dome* (sl. 1), nastale prije 150 do 200 milijuna godina. Početak stvaranja doma bio je u obalnim područjima mora i jezera, plitkih rubnih bazena ili laguna, koja su u neko vrijeme, npr. za vrijeme oseke, bila potpuno odijeljena prevlakom od otvorenog mora ili jezera. U povoljnim je klimatskim uvjetima isparivanje vode bilo toliko jako da pritjecanje vode u lagunu za vrijeme plime nije moglo nadoknaditi isparenu vodu. Tako se u laguni s vremenom stvorila zasićena otopina, iz koje su se najprije taložile teže topljive soli, karbonati i sulfati, a zatim lakše topljivi kloridi. U daljim geološkim formiranjima solni su se slojevi našli ispod osnovnih sedimentnih slojeva. Međutim, u usporedbi s ostalim sedimentima, solni su slojevi manje gustoće i mogu se lakše deformirati.



Sl. 1. Solna doma. 1 bušotina, 2 neokame-njeni sedimenti, 3 nepropusni sloj kalcitne stijene, 4 ležište sumpora i kalcita, 5 anhidrit (CaSO_4), 6 solne naslage (NaCl)

Zbog toga nisu u naslagama zadržali prvobitni oblik, nego su se pod teretom krovnih naslaga mijenjali i migrirali prema površini te poprimili oblik stupastog tijela. Tako su kupole doma došle u dodir s podzemnim vodama koje su