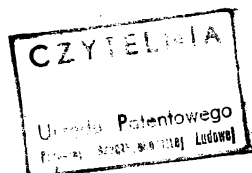


POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 132 840



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 12 01 /P. 234064/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 06 06

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 30

Int. Cl.³ B01D 11/00
C07C 131/00

Twórcy wynalazku: Andrzej Łukowski, Andrzej Olszanowski,
Jan Szymanowski, Maciej Wiśniewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ŚRODKA DO SPORZĄDZANIA HYDROFOBOWYCH ROZTWORÓW EKSTRAHUJĄCYCH JONY METALI NIEŻELAZNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych, zawierającego hydroksym o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową prostołańcuchową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą zawierającą 4-20 atomów węgla, a R_2 oznacza atom wodoru, chlorowca albo grupę nitrową lub niższą grupę alkilową, w którym pochodną alkilofenolu o ogólnym wzorze 2, gdzie R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, poddaje się w środowisku wodnego roztworu silnej zasady acylowaniu chlorkiem benzylidynu i uzyskany keton oksymuje się.

Tego rodzaju sposób wytwarzania środka do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych znany jest z polskiego opisu patentowego nr 112 404. Według tego znanego sposobu reakcję acylowania pochodnych p-alkilofenolu z chlorkiem benzylidynu prowadzi się w reaktorze zbiornikowym z mieszadłem, przy ciągłym dozowaniu chlorku benzylidynu do alkalicznego wodnego roztworu alkilofenolu. Proces ten jest heterofazowy. W wyniku tego znanego sposobu otrzymuje się surowy produkt zawierający nie więcej niż 42% wagowych 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu.

W mieszaninie poreakcyjnej znajduje się ponadto do 29% wagowych wyjściowego alkilofenolu oraz 14% wagowych benzoesanu 4-alkilofenolu i do 15% wagowych kwasu benzoesowego. Surowy keton wydziela się przez zakwaszenie i ekstrakcję niepolarnym rozpuszczalnikiem, na przykład heksanem, naftą, chlorowanymi węglowodorami, eterem lub innymi nie mieszającymi się z wodą rozpuszczalnikami. Tą drogą uzyskuje się po oddestylowaniu rozpuszczalnika mieszaninę 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu oraz alkilofenolu, którą poddaje się bezpośrednio oksymowaniu. Uzyskany oksym po rozpuszczeniu w hydrofobowym rozpuszczalniku stanowi środek do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych.

W powyższym znanym sposobie wytwarzania tego środka powstają - jak to wyżej opisano - podczas acylowania dość znaczne ilości produktów ubocznych, a mianowicie kwasu benzoesowego

i benzoesanu 4-alkilofenolu, które stanowią substancje nieaktywne w ekstrakcji jonów.

Okazało się nieoczekiwanie, że można wydatnie zmniejszyć ilości nieaktywnych produktów ubocznych tworzących się podczas acylowania pochodnej alkilofenolu o ogólnym wzorze 2 chlorkiem benzylidynu, jeżeli według wynalazku mieszaninę reagujących podczas tego acylowania substratów podda się emulgowaniu.

W porównaniu z procesem znanym z polskiego opisu patentowego nr 112 404, sposobem według wynalazku uzyskuje się przy acylowaniu wydajność 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu o około 20% wagowych wyższą, natomiast ilości tworzącego się benzoesanu 4-alkilofenolu są pięciokrotnie mniejsze, a kwasu benzoesowego kilkadziesiąt razy mniejsze.

Surowy keton może być bezpośrednio poddany oksymowaniu. Otrzymany oksym zawierający jeszcze pewną ilość nieprzereagowanego 4-alkilofenolu o wzorze 2 stanowi środek do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych.

W sposobie według wynalazku emulgowanie mieszaniny reagujących podczas acylowania substratów prowadzi się w dowolny znany sposób, na przykład przez zastosowanie znanych urządzeń emulgujących tj. pompy wirowej podłączonej w obiegu zamkniętym do reaktora, lub mieszalnika strumieniowego. Stwierdzono, że wystarczające zemulgowanie osiąga się już przy podłączeniu do reaktora w obiegu zamkniętym szybkoobrotowej wirnikowej pompy, lub też przez zastosowanie mieszalnika strumieniowego, do którego doprowadza się składniki mieszaniny reakcyjnej.

Sposób według wynalazku zilustrowano w poniższych przykładach.

P r z y k ł a d I. W zbiorniku o pojemności 200 dm³, wyposażonym w mieszadło śrubowe oraz połączonym w obiegu zamkniętym z odśrodkową pompą o wydatku 400 dm³ na minutę, rozpuszczono 25 kg wodorotlenku sodowego w 60 dm³ wody, po czym dodano do tego roztworu 15 kg p-nonylofenolu i intensywnie mieszając mieszadłem ogrzano całość do 70°C.

Następnie uruchomiono pompę i bezpośrednio do jej króćca ssącego dawkowano 13 kg chlorku benzylidynu z prędkością 1 g na sekundę. Temperaturę krążącej w obiegu zamkniętym emulsji utrzymywano na poziomie 80 - 85°C. Po wprowadzeniu całej ilości chlorku benzylidynu emulsję recyrkulowano jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze 80°C. Po rozdzieleniu faz spuszczone warstwę wodną. Produkt miał postać oleju zawierającego 62,3% wagowych 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu, 32,4% wagowych p-nonylofenolu i 3% benzoesanu 3-nonylofenolu.

Do 24 kg otrzymanego produktu dodano 10,8 kg chlorowodoru hydroksyloaminy, 13,5 kg pirydyny i 45 dm³ metanolu. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia w ciągu 6 godzin pod chłodnicą zwrotną, następnie oddestylowano metanol z pirydyną, produkt przemyto wodą i 2% /wagowo/ wodnym roztworem HCl, a następnie wodą aż do uzyskania odczynu obojętnego. Przygotowano 25% /wagowo/ roztwór otrzymanego środka w ksylenie. Za pomocą tego roztworu ekstrahowano przy pH 9,35 miedź z wodnego roztworu zawierającego 10 g Cu/dm³. Ekstrakcję prowadzono w temperaturze 20°C w mieszalniku spustowym o objętości 100 cm³. Czas ekstrakcji 10 minut. Stwierdzono, że pojemność ekstrakcyjna wyrażona w gramach miedzi na gram preparatu wynosiła 0,098.

P r z y k ł a d II. W zbiorniku o pojemności 250 dm³ wyposażonym w mieszadło i płaszczyznę grzejną rozpuszczono 50 kg wodorotlenku sodowego w 120 dm³ wody, po czym do tego roztworu wprowadzono 33 kg p-nonylofenolu i mieszając ogrzano do temperatury 70°C.

W innym zbiorniku zaopatrzonym u wylotu w zawór dawkujący umieszczono 27 kg chlorku benzylidynu. Zrównano alkaliczny roztwór nonylofenolu jak i chlorek benzylidynu kierowano pod ciśnieniem 1000 hPa przy wzajemnym stosunku ilościowym wynoszącym 95:27 do strumienicy, przy czym roztwór p-nonylofenolu był kierowany do jej komory zasysania, natomiast chlorek benzylidynu do osiowego otworu doprowadzającego strumienicy. W zwężce strumienicy następowało natychmiastowe wymieszanie i zemulgowanie substratów, co powodowało bardzo szybki przebieg reakcji.

Emulsja wypływająca ze strumienicy kierowana była do zbiornika zaopatrzonego w mieszadło i płaszczyznę grzejną, w którym przy temperaturze 80°C i intensywnym mieszaniu następowało w ciągu 2 godzin doreagowanie mieszaniny. Następnie mieszaninę poreakcyjną pozosta-

wiono w spokoju aż do rozdzielenia faz i spuszczano fazę wodną. Produkt miał postać oleju zawierającego 56,2% wagowych 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu, 36% wagowych p-nonylofenolu oraz 1,8% wagowych benzoesu 4-nonylofenolu i 0,6% wagowych kwasu benzoowego. Do 53 kg otrzymanego produktu dodano 24 kg chlorowodoru hydroksyloaminy, 30 kg pirydyny i 100 dm³ metanolu. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin, następnie oddestylowano metanol z pirydyną, pozostałość przeemyto wodą i 2% /wagowo/ roztworem wodnym HCl, a następnie wodą aż do uzyskania odczynu obojętnego.

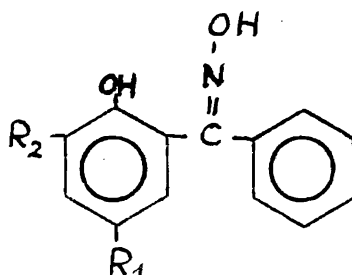
Z otrzymanego środka sporządzono analogicznie jak w przykładzie I roztwór w ksylenie. Jego pojemność ekstrakcyjna dla jonów miedzi wynosiła 0,085.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

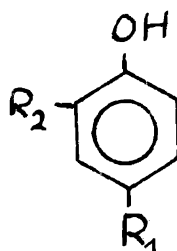
1. Sposób wytwarzania środka do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych, zawierającego hydroksyn o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę alkilową prostokątnicuchową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą zawierającą 4-20 atomów węgla, a R₂ oznacza atom wodoru, chlorowca albo grupę nitrową lub niższą grupę alkilową, w którym pochodną alkilofenolu o ogólnym wzorze 2, gdzie R₁ oraz R₂ mają wyżej podane znaczenie poddaje się w środowisku wodnego roztworu silnej zasady acylowaniu chlorkiem benzylidynu i uzyskany keton oksymuje się, z n a m i e n n y t y m, że podczas acylowania pochodnej alkilofenolu o ogólnym wzorze 2 chlorkiem benzoilu lub chlorkiem benzylidynu mieszaninę reagujących substratów poddaje się emulgowaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że emulgowanie reagujących substratów przeprowadza się za pomocą pompy wirowej podłączonej w obiegu zamkniętym do reaktora.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że emulgowanie reagujących substratów przeprowadza się za pomocą mieszalnika strumieniowego.



wzór 1



wzór 2