

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

144 949

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 02 20 (P. 258039)

Pierwszeństwo 85 02 25 Wielka
Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 87 04 21

Opis patentowy opublikowano: 89 02 28

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Opatentowego w Londynie

Int. Cl.⁴ B01D 11/00
C22B 3/00

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries PLC,
Londyn (Wielka Brytania)

SPOSÓB EKSTRAHOWANIA METALI

Wynalazek dotyczy sposobu ekstrahowania metali z wodnych roztworów soli metali, a zwłaszcza sposobu ekstrakcji metali z wodnych roztworów w obecności jonów halogenkowych. Sposoby polegające na ekstrakcji rozpuszczalnikami były stosowane przemysłowo do hydrometalicznego odzyskiwania metali z rud metali od szeregu lat. Tak np. miedź można odzyskiwać z rud tlenkowych lub z odpadów rud przez traktowanie rozdrobnionej rudy kwasem siarkowym, co daje wodny roztwór siarczynu miedzi, który następnie kontaktuje się z roztworem ekstrahenta metali w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku organicznym, przez co miedź zostaje selektywnie wyekstrahowana do fazy organicznej.

Jednakże, zastosowanie ekstrakcji rozpuszczalnikowej do wodnych roztworów zawierających aniony halogenkowe, nastręczało wiele problemów technicznych. Np. rudy miedzi zawierające siarkę, takie jak chalkopiryt, można ługować przy użyciu roztworów chlorku żelazowego lub chlorku miedziowego, jednakże dalsza ekstrakcja otrzymanych przez ługowanie roztworów, nastręcza kolosalne trudności. Proponowano również sposób odzyskiwania cynku przez ekstrakcję rozpuszczalnikami roztworów zawierających halogenki, takie jak otrzymane z rud zawierających siarkę przez ługowanie chlorkami (p. np. G.M. Ritcey, B. H. Lucas i K. T. Price, Hydrometallurgy, 1982, 8, str. 197). Jednakże, znane ekstrahenty cynku (np. związki fosforoorganiczne takie jak fosforan tributylu) na ogół charakteryzują się niską skutecznością odzyskiwania metali i niską selektywnością względem cynku w obecności żelaza, zawartego w takich roztworach po ługowaniu. Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu ekstrakcji metali z wodnych roztworów, zawierających jony halogenkowe lub pseudohalogenkowe za pomocą ekstrahentów metali.

Sposób według wynalazku ekstrakcji metali z wodnych roztworów soli metali, zawierających aniony halogenkowe lub pseudohalogenkowe, polega na kontaktowaniu wodnego roz-

tworu z roztworem z nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku organicznym bimidazolu lub bibenzimidazolu o wzorze 1, w którym X i Y, które mogą być takie same lub różne, wzięte razem zawierają w sumie 12-52 nasycone atomy węgla i każde z nich wybrane jest z grupy obejmującej R-, RCO-, $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{OR}$, $-\text{CH}/\text{CO}_2\text{OR}/_2$ i $-\text{CO}_2\text{OR}$, w których to grupach R oznacza grupę węglowodorową lub X i Y razem zawierają w sumie 12-52 nasycone atomy węgla i razem oznaczają grupę o wzorze 5, o wzorze 6 lub o wzorze 7, w których to grupach R oznacza grupę węglowodorową, zaś A, B, C i D, które mogą być takie same lub różne, oznaczają atom wodoru albo podstawnik Z, który oznacza niższy rodnik alkilowy, atom chlorowca, grupę nitrową, cyjanową lub grupę $-\text{CO}_2\text{OR}'$, w której R' oznacza niższy rodnik alkilowy lub A i B razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla tworzą ewentualnie podstawiony pierścień cykloheksenowy i/lub C i D razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla tworzą ewentualnie podstawiony pierścień cykloheksenowy lub A i B razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla tworzą ewentualnie podstawiony pierścień benzenowy i/lub C i D razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla tworzą ewentualnie podstawiony pierścień benzenowy.

Określenie "niższy rodnik alkilowy" stosowane w niniejszym opisie oznacza grupę alkilową o 1-6 atomach węgla, korzystnie o 1-4 atomach węgla. Grupa R oznacza korzystnie rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony rodnik arylowy, ewentualnie podstawiony rodnik alkiloarylowy, ewentualnie podstawiony rodnik aryloalkilowy, ewentualnie podstawiony rodnik alkoksyalkilowy. Należy zauważyć, że X i Y mogą być takie same lub różne i dlatego różne grupy R mogą być zawarte w X i Y. Szczególnie korzystnymi grupami R są rozgałęzione grupy alkilowe zawierające 8-24 atomy węgla, pod warunkiem, że grupy X i Y razem zawierają 12-52 nasycone atomy węgla.

Grupy X i Y są korzystnie takie same. Najkorzystniejszą grupą X i Y jest grupa $-\text{CO}_2\text{OR}$. Tak więc, szczególnie korzystny jest przypadek, gdy grupy X i Y są takie same i oznaczają obie $-\text{CO}_2\text{OR}$, gdzie R oznacza grupę alkilową o rozgałęzionym łańcuchu i o 8-24 atomach węgla. Często można uzyskać lepszą rozpuszczalność w pożądanym rozpuszczalnikach, gdy grupa R stanowi mieszaninę grup alkilowych, a zwłaszcza izomeryczną mieszaninę grup alkilowych zawierających tę samą ilość atomów węgla.

Gdy A i B razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla stanowią ewentualnie podstawione pierścienie cykloheksenowe, C i D mogą każde oznaczać atom wodoru lub jeden z podstawników zdefiniowanych poniżej. Alternatywnie, zarówno A i B razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla jak i C i D razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla mogą oznaczać ewentualnie podstawione pierścienie cykloheksanowe. Jako przykłady ewentualnych podstawników w pierścieniu lub pierścieniach cykloheksenowych można wymienić wyżej zdefiniowane podstawniki Z. Gdy A i B razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla oznaczają ewentualnie podstawione pierścienie benzenowe, C i D mogą każda oznaczać atom wodoru lub jeden z podstawników Z, zdefiniowanych powyżej.

Alternatywnie, zarówno A i B razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla jak i C i D razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla mogą oznaczać ewentualnie podstawione pierścienie benzenowe. Jako przykłady ewentualnych podstawników, które mogą być w pierścieniu lub pierścieniach benzenowych, można wymienić zdefiniowane powyżej podstawniki Z. Szczególnie korzystną grupę związków o wzorze 1 stanowią 2,2'-benzimidazole o wzorze 2, w którym S i S' niezależnie od siebie oznaczają atom wodoru lub którykolwiek z podstawników, zdefiniowanych powyżej jako Z. S i S' oznaczają korzystnie atom wodoru, niższy rodnik alkilowy, np. metylowy lub atom chlorowca.

Korzystnie, pozycje 4 i 4' w bibenzimidazolu są nie podstawione. Tak więc w szczególnie korzystnych związkach o wzorze 2, S i S' oznaczają, niezależnie, atom wodoru lub rodnik metylowy (w pozycji innej niż 4,4' lub 7,7'), zaś X i Y oznaczają grupę $-\text{CO}_2\text{OR}$, w której R oznacza wyżej zdefiniowaną grupę węglowodorową. W korzystnej grupie takich związków, S i S' oznaczają atomy wodoru, zaś X i Y są takie same i oznaczają, każde, grupę $-\text{CO}_2\text{OR}$, w której R oznacza rozgałęzioną pierwszorzędową grupę alkilową lub izomeryczną mieszaninę rozgałęzionych pierwszorzędowych grup alkilowych. Określenie "rozgałęzioną pierwszorzędową

grupa alkilowa" oznacza w niniejszym opisie rozgałęzioną grupę alkilową zawierającą dwa atomy wodoru przy atomie węgla połączonym z atomem tlenu w grupie $-CO. OR$. Stwierdzono, że takie związki na ogół mają szczególnie wysokie powinowactwo do cynku połączone z dobrą selektywnością przeciw przenoszeniu kwasu.

Pochodne 2,2'-biimidazolu stosowane w niniejszym wynalazku można wytwarzać przez reakcję 2,2'-biimidazolu, ewentualnie podstawionego, z odpowiednimi halogenkami alkilowymi lub acylowymi lub z alkilochloromrówczanem, w celu wprowadzenia grup X i Y. Pochodne 2,2'-bibenzimidazolu stosowane w niniejszym wynalazku można wytwarzać przez reakcję odpowiednio podstawionej o-fenilenodiaminy z odpowiednią pochodną kwasu szczawowego. Jako pochodne kwasu szczawowego szczególnie korzystne są trichloroacetonitryl lub metyloamid kwasu trichlorooctowego (Holan, Ennis i Hinde, J. Chem. Soc. /London/, /c/ 1967 str. 20). Pochodne 2-/2-imidazolilo/-benzimidazolu stosowane w niniejszym wynalazku (czyli związki, w których albo A i B albo C i D, ale nie obie pary, tworzą część pierścienia benzoowego) mogą być wytworzone sposobem opisanym w publikacji Yutilov i Kowaleva (opis patentowy ZSRR nr 541846 - Chem. Abstr. nr 171448 g, t. 86, 1977) lub w publikacji Ennis, Holan i Samuel (J. Chem. Soc. /c/, 1967, str. 33-39).

Związki stosowane w niniejszym wynalazku, w których A i B razem z sąsiadującymi z nimi atomami węgla i/lub B i C razem z sąsiadującymi atomami węgla oznaczają pierścienie cykloheksenowe mogą być wytwarzane za pomocą katalitycznego uwodornienia odpowiednich związków benzeidowych lub z odpowiednich biimidazolin (Duranti i Balsamine, Synthesis 1974 str. 815) lub według Bernarducci i in., Inorganic Chemistry, t. 22, 1983, str. 3911-3920).

Silnie rozgałęzione pierwszorzędowe grupy alkilowe R można dogodnie wytwarzać z handlowo dostępnych mieszanin rozgałęzionych alkoholi alifatycznych wytwarzanych sposobem "Oxo" lub z rozgałęzionych alkoholi wytwarzanych przez kondensacje Guerbeta lub aldolową. Takie alkohole Guerbeta stanowią alkohole pierwszorzędowe, charakteryzujące się rozgałęzieniem w pozycji beta do grupy hydroksylowej. Są one przedstawione wzorem ogólnym 3, w którym R_1 i R_2 oznaczają oba grupy alkilowe, a R_1 zawiera o dwa atomy węgla mniej niż R_2 . R_1 i R_2 mogą oznaczać grupy alkilowe o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu i mogą oznaczać izomeryczne mieszaniny grup alkilowych. Mieszaninę silnie rozgałęzionych alkoholi można otrzymać na drodze kondensacji Guerbeta lub kondensacji aldolowej, odpowiednio z mieszanin alkoholi aldehydów.

Przykładowo, osiąga się dobrą rozpuszczalność w korzystnych rozpuszczalnikach organicznych dla pochodnych biimidazolowych lub bibenzimidazolowych o wzorze 1, w których grupa $-R$, zdefiniowana dla X i Y pochodzi z handlowego izooktadekanolu wytwarzanego za pomocą dimeryzacji aldolowej nonanolu, o którym uważa się on zasadniczo z mieszaniny geometrycznych izomerów związku o wzorze 4. Alkohole takie można stosować bezpośrednio do wytwarzania odpowiedniej grupy $-CO. OR$. Alternatywnie, alkohole można utleniać do kwasów karboksylowych i dzięki temu przekształcać w odpowiedni chlorek kwasowy w celu wprowadzenia grupy $-CO. R$, np. przez reakcję z wyżej wymienionymi 2,2'-biimidazolami. Należy zauważyć, że oczywiście po utlenieniu alkoholu do odpowiedniego kwasu karboksylowego, otrzymana grupa alkilowa R przestaje być wyżej opisaną pierwszorzędową grupą alkilową.

Sposób według wynalazku można stosować do ekstrakcji z wodnych roztworów zawierających jony halogenkowe lub pseudohalogenkowe dowolnego metalu, zdolnego do wytworzenia stabilnego kompleksu, zawierającego halogenek lub pseudohalogenek, z pochodną biimidazolu lub bibenzimidazolu w rozpuszczalniku organicznym nie mieszającym się z wodą. Jako przykłady takich metali można wymienić cynk, miedź, kobalt i kadm. Sposób wynalazku nadaje się szczególnie do rozpuszczalnikowej ekstrakcji cynku i miedzi z wodnego roztworu, uzyskanego przez ługowanie halogenkiem lub pseudohalogenkiem rud zawierających siarkę. Na ogół, rudy takie zawierają miedź i cynk, przy czym ich proporcje względem siebie zmieniają się w zależności od rudy. Korzystne jest odzyskiwanie tak miedzi, jak i cynku, w kolejnych etapach procesu z roztworów po ługowaniu. Tak np. miedź można odzyskiwać z roz-

tworu po ługowania za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej, a rafinat z tego procesu można poddawać oddzielnej operacji ekstrakcji rozpuszczalnikowej w celu odzyskania cynku. Sposób według wynalazku można stosować do odzyskiwania albo miedzi albo cynku, chociaż nie koniecznie trzeba stosować jako ekstrahent w obu przypadkach tę samą pochodną biimidazolową lub bibenzimidazolową.

Korzystnie stosuje się sposób według wynalazku tylko do etapu ekstrakcji cynku, a do etapu ekstrakcji miedzi inny ekstrahent w rozpuszczalniku (np. taki jak opisano w europejskim zgłoszeniu patentowym nr 0 057 797). Należy podkreślić, że sposób według wynalazku może być włączony do szeregu różnych procesów dla ogólnego odzyskiwania metali z ich rud lub z innych źródeł zawierających metale. Szczegóły tych procesów różnią się w zależności od rodzaju metalu oraz składu i charakteru roztworu ługującego. Tak np. łączny proces, szczególnie odpowiedni dla roztworów ługujących, zawierających znaczne ilości jonów miedziowych, opisany jest w europejskim zgłoszeniu patentowym nr 0 507 797.

Pochodne biimidazolu lub bibenzimidazolu stosowane w sposobie według wynalazku są szczególnie użyteczne do odzyskiwania cynku, który dotychczas był bardzo trudny do wydajnego odzysku metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Tak więc pochodne stosowane według wynalazku mają w ogólności wysokie powinowactwo w stosunku do cynku, które na ogół łączy się z doskonałą selektywnością w stosunku do cynku wobec kwasu i żelaza, których obecność jest nie do uniknięcia w roztworach po ługowaniu, szczególnie np. gdy do ługowania stosuje się chlorek żelazowy. Jednakże, nawet związki, które mają wysokie powinowactwo do cynku, utrzymują też umiarkowanie wysokie powinowactwo do miedzi i reagenty takie nie są naprawdę selektywne w stosunku do cynku w obecności wysokich zawartości miedzi. Nie stanowi to znacznej wady w praktyce, nawet gdy pożądanym jest odzysk cynku z roztworów zawierających i miedź i cynk, ponieważ odzyskiwanie cynku na ogół następuje po usunięciu głównej ilości miedzi, np. w pierwszym etapie ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Jeżeli reagent ma wysokie powinowactwo tak do cynku jak i do miedzi, jest zupełnie możliwe usunięcie pozostałości miedzi, pozostającej w rafinacie, np. przez cementowanie przy użyciu metalu takiego jak cynk lub żelazo i traktowanie otrzymanego, wolnego od miedzi wodnego roztworu ekstrakcją rozpuszczalnikową w celu odzyskania cynku.

Jednakże, pochodne stosowane w sposobie według wynalazku na ogół wykazują zaskakująco wysoką selektywność względem cynku w obecności miedzi, tak że może być nawet możliwe traktowanie roztworu po ekstrakcji rozpuszczalnikowej miedzi bez konieczności dodatkowego etapu cementowania w celu usunięcia pozostałości miedzi. Projekt obiegu ekstrakcji rozpuszczalnikowej może być podobny do obiegu zaproponowanego w europejskim zgłoszeniu patentowym nr 0 057 797, dla odzyskiwania miedzi z roztworów zawierających halogenki na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Tak więc, np. w obiegu dla odzyskiwania miedzi i cynku z wodnych roztworów po ługowaniu, otrzymanych przez ługowanie rud zawierających siarkę np. chlorkiem żelazowym, wodny rafinat o niskiej zawartości miedzi uzyskany z etapu ekstrakcji rozpuszczalnikowej miedzi zawiera cynk, żelazo i jon halogenkowy (np. 35 g/l cynku, 70 g/l żelaza, 3,7 M jonu chlorkowego oraz 5 g/l kwasu chlorowodorowego).

Roztwór ten stanowi roztwór zasilaający do obiegu cynkowego, gdzie kontaktuje się go z roztworem ekstrahenta według wynalazku w rozpuszczalniku organicznym nie mieszającym się z wodą, do którego ekstrahuje się cynk. Obciążoną fazę organiczną kontaktuje się następnie z wodnym roztworem do usuwania powłoki galwanicznej, zawierającym niski poziom jonów cynku i halogenku, tak że co najmniej część cynku przechodzi do wodnej fazy roztworu do usuwania powłoki. Faza organiczna, z której usunięto część cynku zawraca w celu wyekstrahowania dalszych ilości cynku, zaś obciążony wodny roztwór do usuwania powłoki przechodzi do etapu odzyskiwania cynku, który stanowi typowy etap elektrolitycznego otrzymywania metali.

W etapie elektrolitycznego otrzymywania metali można otrzymywać cynk metaliczny i chlor gazowy (jak opisano np. w "Zinc Electrowinning from Chloride Electrolyte", D. J. MacKinnon i J. M. Brannen; Mining Engineering, kwiecień 1982, str. 409), który można sto-

sować do regeneracji ługującego chlorku żelazowego (obecnie zredukowanego do jonu żelazowego). Alternatywnie, może następować wewnętrzna regeneracja roztworu ługującego w elektrolizerze rozdzielającym, bez wytwarzania wolnego gazowego chloru. Strumień wodny pozbawiony jonów cynku i chlorkowych z etapu elektrolitycznego otrzymywania metali zwraca się do etapu usuwania powłoki galwanicznej, gdzie działa jako roztwór usuwający powłokę galwaniczną, przez co zamyka obieg ekstrakcji cynku.

Sposób ekstrakcji według wynalazku może być opisany równaniem przedstawionym na schemacie 1, w którym M oznacza dwuwartościowy jon metalu, taki jak cynk. Równanie to stanowi ogromnie uproszczoną wersję bardzo złożonego procesu i w żadnym przypadku nie może ograniczać zakresu niniejszego wynalazku. Służy ono jedynie do zilustrowania tworzenia obojętnego kompleksu w fazie organicznej, złożonego z metalu dwuwartościowego i ekstrahenta (L), który jak się uważa, dominuje w sposobie według wynalazku. Równanie to ilustruje odwracalny charakter ekstrakcji, wskutek czego kompleks metalu i ekstrahenta może być rozdzielony przy kontaktowaniu się z wodnym roztworem z etapu elektrolitycznego otrzymywania metali, który jest wyczerpany, jeżeli chodzi o zawartość metalu i jonu halogenkowego.

Drugą właściwością ważną dla ekstrahenta w sposobie według wynalazku jest nieobecność znacznego protonowania w kwaśnym roztworze ługującym. Protonowanie takie można wyrazić równaniem przedstawionym na schemacie 2, w którym L oznacza ekstrahent. Takie protonowanie ligandu przenosi kwas chlorowodorowy do fazy organicznej i wytwarza nadmierne stężenie jonu chlorkowego w fazie wodnej. Stwierdzono, że problem ten jest szczególnie ostry przy ekstrakcji cynku, o którym uważa się, że promotuje on przenoszenie kwasu. Korzystne reagenty w sposobie według wynalazku łączą wysokie powinowactwo w stosunku do cynku z niskim stopniem przenoszenia kwasu do fazy organicznej. Jak ilustrują przykłady, ekstrahenty stosowane w sposobie według wynalazku posiadają szeroki zakres właściwości, tak że można dobrać optymalny ekstrahent dla danego roztworu ługującego.

Jako przykłady odpowiednich nie mieszających się z wodą rozpuszczalników organicznych można wymienić alifatyczne, aromatyczne i alicykliczne węglowodory, chlorowane węglowodory takie jak perchloroetylen, trichloroetan i trichloroetylen. Można stosować mieszaniny rozpuszczalników. W konwencjonalnej praktyce hydrometalurgicznej korzystne są zwłaszcza mieszane rozpuszczalniki węglowodorowe, takie jak wysoko-wrzące i o wysokiej temperaturze zapłonu frakcje ropy naftowej (np. nafta), o różnej zawartości związków aromatycznych. Na ogół rozpuszczalniki węglowodorowe mają wysoką zawartość związków aromatycznych, np. AROMASOL H, który składa się zasadniczo z mieszaniny trimetylobenzenów i produkowany jest przez Imperial Chemical Industries PLC (AROMASOL jest znakiem ochronnym) lub SOLVESSO 150, produkowany przez Esso (SOLVESSO jest znakiem ochronnym) zapewniają wyższą rozpuszczalność dla ekstrahenta i jego kompleksu z metalem, podczas gdy nafta, posiadająca stosunkowo niską zawartość związków aromatycznych, np. ESCAID 100, który stanowi destylat ropy zawierającej 20% związków aromatycznych, 56,6% parafin i 23,4% naftenów, produkowany przez Esso (ESCAID jest znakiem ochronnym), może w pewnych przypadkach polepszyć wydajność hydrometalurgiczną ekstrahenta.

Czynniki wpływające na rozpuszczalność ekstrahenta i jego kompleksu z metalem są skomplikowane, ale na ogół ekstrahenty posiadające silnie rozgałęzione podstawniki i/lub izomeryczną mieszaninę podstawników wykazują stosunkowo wysoką rozpuszczalność. Stężenie ekstrahenta w rozpuszczalniku organicznym nie mieszającym się z wodą może być dobrane odpowiednio do przeznaczonego do obróbki roztworu ługującego. Typowe wartości stężenia ekstrahenta w fazie organicznej są około 0,1-2 molarne, a zwłaszcza 0,2-1,0 molarne w rozpuszczalniku organicznym. Niektóre biimidazole lub bibenzimidazole do stosowania w niniejszym wynalazku są nowymi związkami.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których wszystkie części i procenty są wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej.

P r z y k ł a d I. Wytwarzanie i zastosowanie 1,1'-bis/tridecyloksy-karbonylo/-2,2'-biimidazolu.

Tridekanol stosowany w tym przykładzie stanowił handlową mieszaninę izomerycznych pierwszorzędowych alifatycznych alkoholi o 13 atomach węgla i rozgałęzionym łańcuchu, wytwarzaną w procesie "oo". Chloromrówczan tridecyłu przygotowano przez wkroplenie tridekanolu (200 g) w ciągu 75 min. do ciekłego fosgenu (160 g), który ogrzewano pod chłodnicą zwrotną chłodzoną mieszaniną stałego dwutlenku węgla i acetonu. Po zakończeniu wkraplania całość mieszano 30 min. Następnie pozwalano na odparowanie nadmiaru fosgenu w skrubierze wypełnionym 20% wodnym roztworem wodorotlenku sodu. Ostatnie ślady fosgenu usuwano wprowadzając azot przez bełkotkę do cieczy, przy ogrzewaniu do 80°C.

Chloromrówczan tridecyłu (26,2 g) wkroplono do mieszanej zawiesiny 2,2'-biimidazolu (6,7 g) w mieszaninie suchego chlorku metylenu (35 cm³) i suchej pirydyny (25 cm³) z taką prędkością, aby temperatura nie przekraczała 35°C. Po mieszanii 16 godzin w temperaturze pokojowej mieszaninę reakcyjną przesączono, a chlorek metylenu oddestylowano z przesączu pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość ekstrahowano eterem naftowym (200 cm³, temperatura wrzenia 60-80°C), a ekstrakt naftowy ekstrahowano dwoma różnymi objętościami kwasu solnego (2M) a następnie wodą do usunięcia kwasu. Roztwór naftowy wysuszono siarczanem magnezu, a rozpuszczalnik oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując olej (25,3 g). Widmo NMR tego oleju i miareczkowanie próbki kwasem nadchlorowym w kwasie octowym i bezwodniku octowym potwierdziły, że zawierał on 65% wagowych 1,1'-bis/tridecyllokarbonylo/-2,2'-biimidazolu i 35% tridekanolu. Stosowany był jako ekstrahent bez dalszego oczyszczania. Zdolność tego związku do ekstrakcji miedzi i cynku z roztworów, zawierających jon chlorkowy, badano następującą ogólną metodą:

Przygotowano wodny roztwór, zawierający 0,1 M chlorku miedziowego (6,35 g/l miedzi) i 0,1 M HCl oraz zawierający 250 g/l dwuwodzianu chlorku wapnia. Roztwór ten wstrząsano w ciągu 1,5 minut z równą ilością roztworu, stanowiącego 0,2 M roztwór ekstrahenta w SOLVESSO 150. Warstwy pozostawiono do oddzielenia się i ustania i oddzielnie analizowano ich zawartość miedzi. Przeniesienie miedzi z wodnego roztworu do fazy organicznej obliczono jako procent ligandu w odniesieniu do kompleksu miedzi (zakładając, że kompleks miał wzór $L CuCl_2$). Przeniesienie kwasu chlorowodorowego z wodnego roztworu do fazy organicznej obliczono jako procent ligandu, który był protonowany (zakładając stechiometrię $L H^+Cl^-$). Test powtórzono stosując różne molarności kwasu chlorowodorowego i różne koncentracje chlorku wapnia. Wyniki przedstawiono w tabeli I.

Podobny test stosowano do oznaczenia zdolności ekstrahenta do ekstrakcji cynku z wodnego roztworu. Przygotowano wodny roztwór zawierający 0,6 M chlorku cynku (39,24 g/l cynku) i 0,1 M HCl i zawierający 176,5 g/l dwuwodzianu chlorku wapnia (stężenie chlorku wapnia nastawiano biorąc pod uwagę wyższe stężenie chlorku cynku). Roztwór ten następnie wstrząsano 1,5 minut z równą objętością roztworu, stanowiącego 0,2 M roztwór ekstrahenta w SOLVESSO 150. Warstwy pozostawiano do rozdzielenia się i ustania i analizowano osobno ich zawartość cynku. Przeniesienie cynku z fazy wodnej do organicznej obliczano jako procent ligandu w odniesieniu do kompleksu cynku (zakładając, że kompleks miał wzór $L ZnCl_2$). Przeniesienie kwasu chlorowodorowego z roztworu wodnego do roztworu organicznego obliczono jako procent ligandu protonowanego. Test ten powtarzano stosując różne molarności kwasu chlorowodorowego i różne stężenia chlorku wapnia, zaś wyniki przedstawiono w Tabeli II. Wyniki wskazują, że produkt otrzymany w tym przykładzie jest bardzo silnym ekstrahentem zarówno dla cynku jak i miedzi. Wyniki również wykazują wyjątkowo niski stopień przenoszenia kwasu z kwaśnego roztworu, zawierającego chlorek cynku.

P r z y k ł a d II. Wytwarzanie i zastosowanie 1,1'-bis/oktadecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazolu.

Stosując ogólny sposób z przykładu I, otrzymano chloromrówczan izooktadecylu przez reakcję izooktadekanolu z fosgenem. Następnie, poddawano reakcji chloromrówczan izooktadecylu (99,8 g) z zawiesiną 2,2'-bibenzimidazolu (35,1 g) w mieszaninie suchego chlorku metylenu (100 cm³) i suchej pirydyny (50 cm³), przez co otrzymano 1,1'-bis/izooktadecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazol (124 g, czystość 86%) w postaci lepkiego oleju. Związek

oceniano jako ekstrahent dla miedzi i cynku stosując sposób z przykładu I. Wyniki przedstawiono, odpowiednio w tabelach I i II. Wyniki wskazują, że związek ma dobre powinowactwo do cynku, z bardzo niskim poziomem przenoszenia kwasu i stosunkowo małe powinowactwo do miedzi.

P r z y k ł a d III. Stosując sposoby z przykładów I i II, przygotowano chloromrówczan 2-heksylodecyłu z 2-heksylodekanolu i poddawano go reakcji z 2,2'-bibenzimidazolem, otrzymując 1,1'-bis/2-heptylodecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazol w postaci oleju o czystości 82%. Związek ten oceniono jako ekstrahent dla miedzi i cynku stosując sposób z przykładu I i wyniki przedstawiono odpowiednio w Tabelach I i II. Wyniki wskazują, że związek ten ma bardzo podobne właściwości do produktu z przykładu II. W porównaniu do produktu z przykładu II, wykazują one szybsze rozdzielanie się faz podczas testów.

P r z y k ł a d IV. Stosując sposób z przykładu II, poddano reakcji chloromrówczan tridecyłu z 2,2'-bibenzimidazolem otrzymując 1,1'-bis/tridecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazol o czystości 86%. Oceniano ten związek jako ekstrahent dla miedzi i cynku stosując sposób z przykładu I. Wyniki przedstawiono, odpowiednio w Tabelach I i II. Wyniki wskazują, że związek ten ma podobne właściwości jak produkt z przykładu II, lecz ma tę zaletę, że stanowi nieco silniejszy ligand dla cynku. Tak jak produkt z przykładu III, był on mniej lepki i wykazywał właściwość dobrego rozdzielania faz.

P r z y k ł a d V. Wytwarzanie i zastosowanie 1,1'-bis/izodecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazolu.

Izodekanol stosowany w tym przykładzie stanowił handlowo dostępną mieszaninę pierwszorzędowych alifatycznych alkoholi o 10 atomach węgla i o izomerycznych rozgałęzionych łańcuchach, otrzymaną w procesie "oxo". Stosując sposoby z przykładów I i II przygotowano chloromrówczan izodecyłu z izodekanolu i poddano go reakcji z 2,2'-bibenzimidazolem otrzymując 1,1'-bis/izodecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazol o czystości 65%. Związek oceniano jako ekstrahent dla miedzi i cynku stosując sposób z przykładu I. Wyniki przedstawiono odpowiednio w Tabelach I i II. Wyniki wskazują, że produkt jest podobny do produktu z przykładu IV.

P r z y k ł a d VI. Wytwarzanie i zastosowanie dimetylo-podstawionego 1,1'-bis/tridecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazolu.

Mieszaninę izomerycznych dimetylo-2,2'-bibenzimidazoli otrzymano następująco: 40,7 g mieszaniny zawierającej handlowo dostępnego 1,2-diamino-4-metylobenzenu (66% wag/wag) i 1,2-diamino-3-metylobenzenu (33% wag/wag) rozpuszczono w metanolu. Roztwór mieszaniny, po czym wkroplono metyloimid kwasu 2,2,2-trichlorooctowego ($20,6 \text{ cm}^3$) w ciągu 30 min. w 17°C . Mieszano dalej w ciągu 16 godz., po czym mieszaninę gotowano pod chłodnicą zwrotną 30 min., a następnie pozostawiono do ochłodzenia. Zebrano wytrącony osad, przemyto metanolem i wysuszono otrzymując białe płowy stały produkt (18,2 g, temperatura topnienia $286-291^\circ\text{C}$). Produkt ten poddano reakcji z chloromrówczanem tridecyłu stosując sposób z przykładu II, otrzymując olej o czystości 81% o wzorze ogólnym 8, który przedstawia izomeryczną mieszaninę dimetylo-podstawionych związków.

Mieszaninę tę oceniano jako ekstrahent dla miedzi i cynku, stosując sposób z przykładu I. Wyniki podano odpowiednio w Tabelach I i II. Wyniki wskazują, że chociaż mieszanina jest raczej słabszym ligandem dla cynku niż produkty z przykładów I-V, to wykazuje ona doskonały brak przenoszenia kwasu.

T a b e l a I

Przykład	HCl molarność	CaCl ₂ ·2H ₂ O (g/l)	% absorpcji z 0,1 M CuCl ₂	
			miedź	HCl
I	0,1	250	49	0
II	0,1	250	0	0
	0,1	700	5	0
	1,0	700	4	2
	0,1	250	0	0
III	1,0	700	6	3
	0,1	250	0	0
IV	1,0	700	7	1
	0,1	250	0,5	0
V	1,0	700	6,5	1,5
	0,1	250	0	0
VI	1,0	700	5	1

T a b e l a II

Przykład	HCl molarność	CaCl ₂ ·2H ₂ O (g/l)	% absorpcji z 0,6 M ZnCl ₂	
			cynk	HCl
I	0,01	176,5	97	0
	0,01	626,5	98	0
	0,10	626,5	97,5	0
II	0,01	176,5	23	0
	0,01	626,5	33	0
	0,10	626,5	35	0
III	0,01	176,5	27,5	0
	0,01	626,5	33	0
	0,10	626,5	37	0
IV	0,01	176,5	24,5	0
	0,01	626,5	33,5	0
	0,10	626,5	37	0
V	0,01	176,5	23	0
	0,01	626,5	31	0
	0,10	636,5	32,5	0
VI	0,01	626,5	19	0
	0,10	626,5	20	0

P r z y k ł a d VII. Przykład ten wykazuje selektywność typowego związku stosowanego według wynalazku, w ekstrakcji cynku z wodnego roztworu zasilającego, zawierającego inne zanieczyszczenia metalami. Roztwór zasilający stanowił ług otrzymany przez: 1) ługowanie złożonej rudy siarczkowej roztworem chlorku żelazowego i 2) usuwanie pierwotnie zawartej w ługu miedzi, np. przez ekstrakcję rozpuszczalnikową. Przykład ten

także wykazuje, że cynk można usuwać z obciążonego roztworu organicznego przez kontakt z rozcieńczonym wodnym roztworem chlorku cynku, w celu otrzymania bardziej stężonego i oczyszczonego wodnego roztworu chlorku cynku, odpowiedniego do stosowania jako wstępny elektrolit do elektrolitycznego otrzymywania cynku. Rozcieńczony roztwór chlorku cynku, stosowany do usuwania, odpowiada elektrolitowi wyczerpanemu, odzyskiwanemu po przeprowadzeniu procesu elektrolitycznego otrzymywania cynku.

Przygotowano pierwszy roztwór zasilaający zawierający 5 g/l HCl oraz ilości każdego metalu wymienione w pierwszym rzędzie Tabeli III. Drugi, silniej kwaśny roztwór zasilaający przygotowano tak, aby zawierał te same ilości metali, ale 20 g/l HCl. Pierwszy roztwór zasilaający kontaktowano przez mieszanie 15 min. z równą objętością 0,5 M roztworu produktu z przykładu II w ESCAID 100. Warstwę organiczną oddzielono, a następnie usunięto z niej cynk przez kontaktowanie z równą objętością wodnego roztworu zawierającego 15 g/l cynku (jako $ZnCl_2$) i 5 g/l HCl. Następnie wodny roztwór oddzielono i zanalizowano na zawartość metali absorpcyjną spektroskopią atomową. Wyniki przedstawiono w drugim rzędzie Tablicy III. Postępowanie powtórzono z drugim, bardziej kwaśnym roztworem zasilaającym, otrzymując wstępny elektrolit o składzie podanym w trzecim rzędzie Tabeli III.

T a b e l a III

	Zn ^{II}	Fe ^{II}	Pb ^{II}	Sb ^{III}	Sn ^{II}	Cd ^{II}	As ^{III}	Ag ^I	Co ^{II}	Ni ^{II}
Skład roztworu zasilaającego	35 gpl	75 gpl	1,6 gpl	140 ppm	40 ppm	110 ppm	180 ppm	30 ppm	30 ppm	70 ppm
Wstępny elektrolit (z roztworu zasilaającego o zawartości 5 g/l HCl)	23,5 gpl	7 ppm	2 ppm	5 ppm	2 ppm	0,6 ppm	< 2 ppm	2 ppm	< 1 ppm	< 0,5 ppm
Wstępny elektrolit (z roztworu zasilaającego o zawartości 20 g/l HCl)	22,5 gpl	8 ppm	2 ppm	13 ppm	4 ppm	0,7 ppm	4 ppm	1 ppm	< 1 ppm	< 0,5 ppm

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

1. Sposób ekstrahowania metali z wodnych roztworów soli metali, zawierających aniony halogenkowe lub pseudohalogenkowe, z n a m i e n n y t y m, że wprowadza się w kontakt wodny roztwór z roztworem w rozpuszczalniku organicznym, nie mieszającym się z wodą, bimidazolowego lub bibenzimidazolowego ekstrahenta o wzorze 1, w którym X i Y, które mogą być takie same lub różne i razem zawierają w sumie 12-52 nasycone atomy węgla, przy czym każde z nich oznacza grupę R-, RCO-, $-CH_2Co.OR$, $-CH/CO.OR/2$ lub $-CO.OR$, w których to grupach R oznacza grupę hydrokarbylową lub, w którym X i Y razem zawierają w sumie 12-52 nasycone atomy węgla i razem oznaczają grupę o wzorze 5, o wzorze 6 lub o wzorze 7, w których to grupach R oznacza grupę hydrokarbylową, zaś A, B i C, które mogą być takie same lub różne, oznaczają atom wodoru lub podstawnik Z, przy czym Z oznacza niższy rodnik alkilowy, atom chlorowca, grupę nitrową, cyjanową lub grupę $-CO.OR'$, w której R' oznacza niższy rodnik alkilowy lub A i B razem z dwoma sąsiadującymi z nimi ato-

mami węgla tworzą ewentualnie podstawiony pierścień cykloheksenowy i/lub C i D raz z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla tworzą ewentualnie podstawiony pierścień cykloheksenowy lub A i B razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla tworzą ewentualnie podstawiony pierścień benzenowy i/lub C i D razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla tworzą ewentualnie podstawiony pierścień benzenowy.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że grupa R oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony rodnik aryłowy, ewentualnie podstawiony rodnik alkiloaryłowy, ewentualnie podstawiony rodnik aryloalkilowy, ewentualnie podstawiony rodnik cykloalkilowy lub ewentualnie podstawiony rodnik alkoksyalkilowy.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że grupy R są takie same i oznaczają rozgałęzione grupy alkilowe o 8-24 atomach węgla, pod warunkiem, że grupy X i Y razem zawierają 12-52 atomy węgla.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że X i Y oznaczają grupę COOR, a R oznacza grupę alkilową o rozgałęzionym łańcuchu, zawierającą 8-24 atomy węgla.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że grupy R stanowią mieszaninę izomerycznych grup alkilowych.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że A i B razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla oznaczają ewentualnie podstawione pierścienie cykloheksenowe, a C i D oznaczają każde atom wodoru lub jeden z podstawników Z.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że A i B razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla oraz C i D razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla stanowią ewentualnie podstawione pierścienie cykloheksenowe.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że A i B razem z dwoma sąsiadującymi atomami węgla stanowią ewentualnie podstawione pierścienie benzenowe, a C i D każde oznaczają atom wodoru lub jeden z podstawników Z.

9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że A i B razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla i C i D razem z dwoma sąsiadującymi z nimi atomami węgla stanowią ewentualnie podstawione pierścienie benzenowe.

10. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ekstrahent stosuje się związek o wzorze 2, w którym S i S' oznaczają niezależnie atom wodoru lub podstawnik Z.

11. Sposób według zastrz. 10, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się związek o wzorze 2, w którym X i Y oznaczają grupę COOR, a S i S' oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę metylową.

12. Sposób według zastrz. 11, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się związki, w których grupa COOR pochodzi z pierwszorzędowych alkoholi posiadających rozgałęzienie w pozycji beta w stosunku do grupy hydroksylowej, o wzorze ogólnym 3, w którym R₁ i R₂ oznaczają oba grupy alkilowe oraz R₁ zawiera o dwa atomy węgla mniej niż R₂.

13. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ekstrahent stosuje się 1,1-bis/tridecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazol.

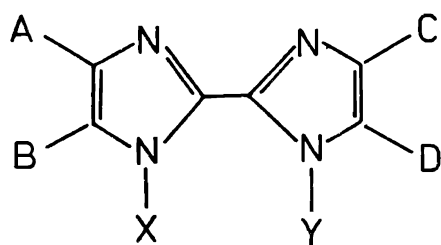
14. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ekstrahent stosuje się 1,1'-bis/izooktadecylokarbonylo/-2,2'-bibenzimidazol.

15. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ekstrahent stosuje się 1,1'-bis/2-heptylodecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazol.

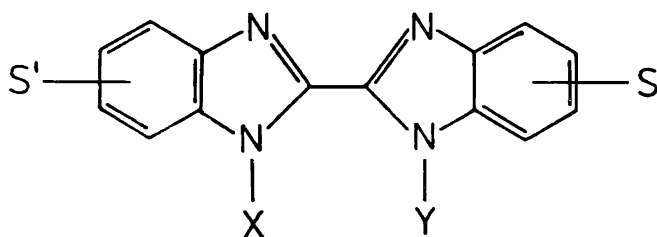
16. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ekstrahent stosuje się 1,1'-bis/tridecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazol.

17. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ekstrahent stosuje się 1,1'-bis/izodecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazol.

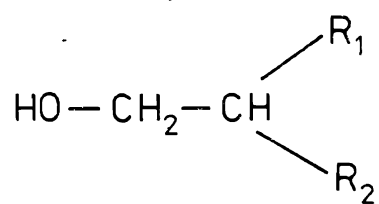
18. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ekstrahent stosuje się dimetylo-podstawiony 1,1'-bis/tridecyloksykarbonylo/-2,2'-bibenzimidazol.



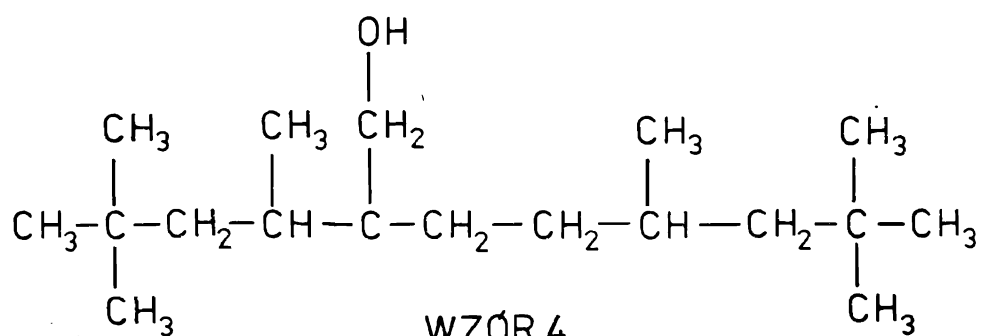
WZÓR 1



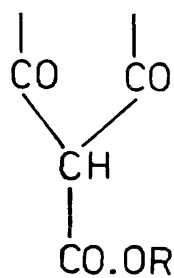
WZÓR 2



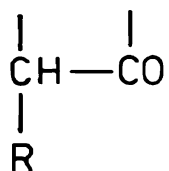
WZÓR 3



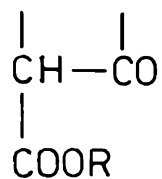
WZÓR 4



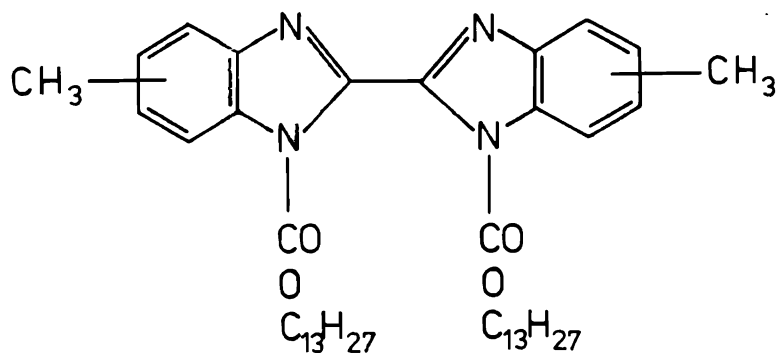
WZÓR 5



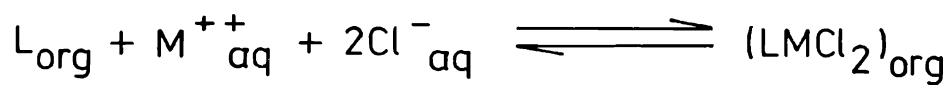
WZÓR 6



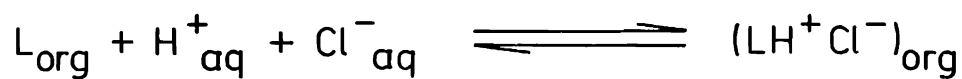
WZÓR 7



WZÓR 8



SCHEMAT 1



SCHEMAT 2