



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 02 F 1/62
B 01 D 11/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

620 660

②① Gesuchsnummer: 8645/76

②② Anmeldungsdatum: 06.07.1976

③③ Priorität(en): 07.07.1975 DE 2530244

②④ Patent erteilt: 15.12.1980

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1980

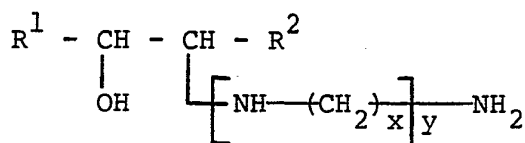
⑦③ Inhaber:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf-Holthausen (DE)

⑦② Erfinder:
Dr. Wolfgang Rupilius, Düsseldorf (DE)
Dr. Werner Stein, Erkrath-Unterbach (DE)

⑦④ Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

⑤④ Verfahren zur Extraktion von Schwermetallsalzen aus verdünnten wässrigen Lösungen.

⑤⑦ In der verdünnten wässrigen Metallsalzlösung werden
2 - 15 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Lösung,
Aminoalkanole der nebenstehenden Formel

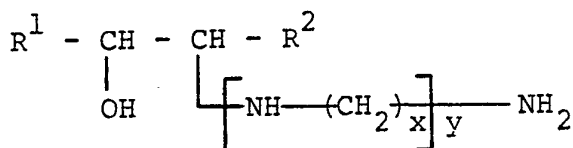


worin R¹ und R² unverzweigtes Alkyl mit 1 - 17 C-Atomen sind, wobei die Summe der C-Atome in R¹ und R² 7 - 18 beträgt, und x eine Zahl von 2 - 6 und y die Zahl 1 oder 2 bedeuten, mit der Massgabe, dass die vicinalen Substituenten Hydroxylgruppe und Aminogruppe statistisch über die Alkankette verteilt sind, unterhalb der jeweiligen Trübungstemperatur der Aminoalkanole gelöst. Nach der Komplexierung der Schwermetalle wird die Lösung auf eine Temperatur von mindestens 10°C oberhalb der Trübungstemperatur erwärmt, bis sich zwei Phasen bilden. Danach wird die Schwermetallsalz enthaltende organische Phase abgetrennt. Das Verfahren ermöglicht, Schwermetallsalze schnell und wirtschaftlich aus verdünnten wässrigen Lösungen zu entfernen. Die Komplexbildung der Schwermetalle findet in homogener Phase statt und verläuft äusserst schnell und ohne spezielle Regulierung des pH-Wertes.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Extraktion von Schwermetallsalzen, die mit Aminen Komplexe bilden, aus verdünnten wässrigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Aminoalkanole der Formel



worin R^1 und R^2 unverzweigtes Alkyl mit 1–17 C-Atomen sind, wobei die Summe der C-Atome in R^1 und R^2 7–18 beträgt, und x eine Zahl von 2–6 und y die Zahl 1 oder 2 bedeuten, mit der Massgabe, dass die vicinalen Substituenten Hydroxylgruppe und Aminogruppe statistisch über die Alkankette verteilt sind,

in einem Mengenanteil von 2–15 Gew. %, bezogen auf die wässrige Lösung, in der verdünnten wässrigen Metallsalzlösung unterhalb der jeweiligen Trübungstemperatur der Aminoalkanole löst,

b) die Lösung nach der Komplexierung der Schwermetalle auf eine Temperatur von mindestens 10° C oberhalb der Trübungstemperatur erwärmt, bis sich zwei Phasen bilden, und

c) die Schwermetallsalz enthaltende organische Phase abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Aminoalkanole einsetzt, bei denen in der Formel die Summe der C-Atome in R^1 und R^2 9–12 beträgt und x die Zahl 2 und y die Zahl 1 bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Aminoalkanole einsetzt, bei denen in der Formel die Summe der C-Atome in R^1 und R^2 9–12 beträgt und x die Zahl 3 und y die Zahl 1 bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aminoalkanole in einem Mengenanteil von 4–10 Gew. %, bezogen auf die wässrige Lösung, einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aminoalkanole bei Zimmertemperatur löst.

6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Lösung in der Stufe b) auf 45–70° C erwärmt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Extraktion von Schwermetallsalzen aus verdünnten wässrigen Lösungen mit Hilfe von Aminoalkanolen.

Die Verwendung von langkettigen, verzweigten oder unverzweigten, aliphatischen Aminen als Extraktionsmittel für Schwermetallsalze aus verdünnten wässrigen Lösungen ist bekannt. Die Amine werden hierbei in inerten, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln gelöst und sind so in der Lage, in einer Zwei-Phasen-Reaktion der wässrigen Phase Schwermetallsalze dadurch zu entziehen, dass diese in Form anionischer Metallkomplexe gegen andere Anionen, z. B. Chlorid- oder Sulfationen, ausgetauscht und als Ammoniumsalze in der organischen Phase gebunden werden. Aufgrund ihrer den Ionenaustauscherharzen ähnlichen Eigenschaften

werden solche Amine auch als flüssige Ionenaustauscher bezeichnet.

Ein Nachteil des bekannten Extraktionsverfahrens ist, dass die Geschwindigkeit der Extraktion des Schwermetallkomplexes in die organische Phase langsam ist, da sie im wesentlichen von Transportphänomenen wie Diffusion und Phasengrenzübergang bestimmt wird. Darüber hinaus bringt die geringe Löslichkeit der gebildeten komplexen Ammoniumsalze in organischen Lösungsmitteln meist Störungen des Zwei-Phasen-Systems mit sich.

Ein anderer Nachteil des Verfahrens besteht darin, dass es zur Bildung der anionischen Metallkomplexe in der Regel notwendig ist, die wässrigen Lösungen mehr oder weniger stark, hauptsächlich mit Mineralsäuren, wie Salzsäure, anzu-

säuern. Es bestand daher der Wunsch nach einem Verfahren, das es erlaubt, Schwermetallsalze schnell und wirtschaftlich aus verdünnten wässrigen Lösungen zu entfernen.

Es wurde nun gefunden, dass die vorstehend beschriebenen Nachteile vermieden werden mit einem Verfahren zur Extraktion von Schwermetallsalzen, die mit Aminen Komplexe bilden, aus verdünnten wässrigen Lösungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Patentanspruch 1 definiert.

Unter Trübungstemperatur wird hier die Temperatur verstanden, bei der sich eine wässrige Lösung mit einem bestimmten Gehalt der beschriebenen Aminoalkanole, gegebenenfalls über eine geringe Vortrübung durch herstellungsmässige Verunreinigungen hinaus, stark trübt.

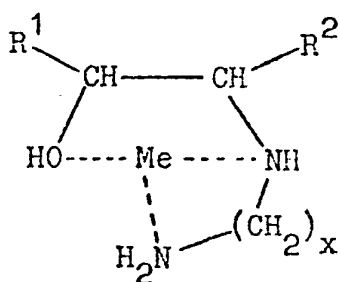
Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der beschriebenen Aminoalkanole kommen verschiedene, an sich bekannte Olefingemische in Betracht. Beispielsweise werden Olefingemische eingesetzt, die durch katalytische Dehydrierung oder durch Chlorierung/Dehydrochlorierung von Paraffinen mit 9–20 Kohlenstoffatomen und selektive Extraktion der Monoolefine mit hauptsächlich innenständiger, statistisch verteilter Doppelbindung hergestellt werden. Von solchen handelsüblichen Gemischen werden zum Beispiel Fraktionen mit hohem Gehalt an unverzweigten C_{11} – C_{18} -Olefinen umgesetzt.

Es können aber auch Olefine umgesetzt werden, die ein Gemisch von stellungsisomeren, unverzweigten Monoolefinen der gleichen Kettenlänge darstellen, wobei die innenständige Doppelbindung insgesamt statistisch über die Kette verteilt ist. In Frage kommt z. B. ein derartiges statistisches Gemisch von unverzweigten Dodecen-Isomeren.

Mittels bekannter Verfahren, beispielsweise mit Persäuren wie Peressigsäure, können die Monoolefine mit statistisch verteilten innenständigen Doppelbindungen zu entsprechenden Epoxiden umgesetzt und daraus die beschriebenen Aminoalkanole durch Reaktion mit Diaminen oder Triaminen, wie Äthylendiamin, Propylendiamin, Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Diäthylentriamin, Dipropylentriamin, Ditetramethyldiamin, Dipentamethyldiamin und Dihexamethyldiamin, hergestellt werden.

Als besonders geeignet zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens haben sich Aminoalkanole erwiesen, die durch Umsetzung von entsprechenden Epoxidgemischen mit Kettenlängen von 11–14 Kohlenstoffatomen und Äthylen- oder Propylendiamin hergestellt wurden, so dass in der Formel die Summe von R^1 und R^2 9–12 Kohlenstoffatome, x gleich 2 oder 3 und y gleich 1 bedeuten.

Diese Aminoalkanole werden nach einer bevorzugten Ausführungsform bei Zimmertemperatur vorzugsweise zu 4–10 Gew. % in der verdünnten wässrigen Metallsalzlösung gelöst, wobei sich sofort ein Metall-Amin-Komplex bildet. Diesem Komplex kann folgende Struktur zugeschrieben werden, in der R^1 , R^2 und x die angegebene Bedeutung haben und Me für das komplexierte Schwermetallatom steht.



Nach der Komplex-Bildung wird die Temperatur vorzugsweise auf 45–70° C erhöht, bis sich zwei Phasen bilden. Die organische Aminoalkanol-Phase, in der die Schwermetallsalze praktisch vollständig enthalten sind, wird von der wässrigen Phase abgetrennt. Gegebenenfalls können Restgehalte an Aminoalkanol zum Beispiel durch Schaumfraktionierung aus der wässrigen Phase zurückgewonnen werden.

Die Schwermetalle können aus den Komplexen nach verschiedenen, an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Schwefelwasserstoff-Fällung oder auf elektrolytischem Wege, abgetrennt werden.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemässen Extraktionsverfahrens liegt darin, dass die Komplexbildung der Schwermetalle in homogener Phase stattfindet und äusserst schnell verläuft.

Ausserdem werden beim erfindungsgemässen Verfahren keine Lösungsmittel gebraucht. Die Komplexbildung von Schwermetallen durch Aminoalkanole ist im schwach sauren, neutralen und alkalischen Bereich möglich, so dass sich im allgemeinen auch die Verwendung von Säuren zur pH-Wert-Regulierung erübrigt.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die Applikation der Aminoalkanole wegen ihres im Vergleich zu langkettigen, aliphatischen Aminen schwächeren Amingeruchs und ihrer besseren Hautverträglichkeit wesentlich unproblematischer ist.

Der Erfindungsgegenstand ist im folgenden anhand von Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

In einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Thermometer, Rückflusskühler und Rührer wird ein Gemisch von 198 g (ca. 1 Mol) C₁₁–C₁₄-Epoxid mit 480 g (8 Mol) Äthylendiamin 24 Stunden lang bei Rückflusstemperatur gerührt. Anschliessend wird der Überschuss an Äthylendiamin unter Normaldruck abdestilliert. Das C₁₁–C₁₄-Hydroxydiamin-Produkt A wird destillativ von höhersiedenden Bestandteilen abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 220 g Produkt A, entsprechend 88 % d.Th. Siedebereich: 129–133° C/0,1 Torr; Brechungsindex bei 20° C: 1,4688; Aminzahl, gefunden: 444, berechnet 448.

Wie vorstehend beschrieben wurden die nachstehend angeführten Produkte hergestellt.

Produkt	Epoxid-Gemisch	Amin
A	C ₁₁ –C ₁₄	Äthylendiamin
B	C ₁₁ –C ₁₄	Propylendiamin
C	C ₁₅ –C ₁₈	Diäthylentriamin
D	C ₁₂	Äthylendiamin

Die Kettenlängenverteilungen der eingesetzten handelsüblichen Epoxid-Gemische zur Herstellung der Produkte A–C waren:

a)	C ₁₁ –C ₁₄ -Fraktionen (in Gewichtsprozent)
	C ₁₁ -Olefine, innenständig ca. 22
	C ₁₂ -Olefine, innenständig ca. 30
	C ₁₃ -Olefine, innenständig ca. 26
	C ₁₄ -Olefine, innenständig ca. 22
b)	C ₁₅ –C ₁₈ -Fraktionen (in Gewichtsprozent)
	C ₁₅ -Olefine, innenständig ca. 26
	C ₁₆ -Olefine, innenständig ca. 35
	C ₁₇ -Olefine, innenständig ca. 31
	C ₁₈ -Olefine, innenständig ca. 6

Die Restlöslichkeiten der hergestellten Aminoalkanol-Produkte A–D wurden, ausgehend von 5gewichtsprozentigen wässrigen Lösungen, bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammen mit den Trübungstemperaturen der 5gewichtsprozentigen wässrigen Lösungen angegeben.

Tabelle 1

Produkt	Restkonzentration in der Wasser-Phase (Gew. %)						Trübungstemperatur (°C)
	5° C	23° C	30° C	50° C	70° C	90° C	
A	5	5	0,8	0,31	0,25	0,26	ca. 26
B	5	5	5	0,61	0,34	0,34	ca. 32
C	5	5	5	3,6	1,2	0,59	ca. 48
D	5	0,26	0,25	0,22	0,20	0,20	ca. 8

In einer beheizbaren Bürette werden bei Zimmertemperatur 5 g Aminoalkanolgemisch A in 95 g einer verdünnten Kupfersulfat-Lösung (0,14 Gew. % Cu-II) gelöst. Die homogene dunkelblaue Lösung wird nach der Komplexbildung auf 70° C erwärmt. Es bilden sich sofort zwei Phasen, von denen die leichtere organische Phase, die das komplexierte Kupfersulfat enthält, abgetrennt wird. Aus der Analyse der wässrigen Phase ergibt sich ein Restgehalt von 0,0013 Gew. % Kupfer-II-Ionen.

Weitere nach diesem Beispiel durchgeführte Versuche sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Aminoalkanolgemisch		Schwermetallsalz-Lösung		Restgehalt (Gew. %)	Salz	Phasentrennungstemperatur (°C)
Menge (g)	Produkt	Menge (g)	Anfangsgehalt (Gew. %)			
5	B	95	0,037	0,0008	CuSO ₄	70
5	A	95	0,021	0,00072	FeSO ₄	50
5	A	95	0,022	0,00008	Fe ₂ (SO ₄) ₃	70
10	A	125	0,15	0,003	Ni(NO ₃) ₂	75
5	B	100	0,02	0,00018	CrCl ₃	80

Beispiel 2

10 g der Substanz C (Umsetzungsprodukt aus 1 Mol C₁₅-C₁₈-Epoxid-Gemisch und Diäthylentriamin) werden bei Zimmertemperatur in 100 g einer verdünnten Eisensulfat-Lösung (0,057 Gew.% FeIII) gelöst. Die homogene Lösung wird

nach der Komplexbildung auf 90° C erwärmt, wobei sich zwei Phasen bilden. Anschliessend wird die organische Phase, die das komplexierte Eisensulfat enthält, abgetrennt. Die Analyse der wässrigen Phase ergibt einen Restgehalt von 0,0031 Gew.% an Eisen-III-Ionen.