



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.12.75 (P. 185852)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 10.04.1980

Int. Cl.²

C07C 131/00

B01D 11/04

C22B 15/12

Twórcy wynalazku: Stefan Goszczyński, Maciej Raciborski, Andrzej
Olszanowski, Michał Juskowiak, Danuta Rusińska,
Jan Szymanowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

**Środek do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych
z roztworów wodnych oraz sposób wytwarzania
środka do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych**

1

Przedmiotem wynalazku jest hydrofobowy środek do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych. Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania tego środka, jak również jego wykorzystania do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych.

Do jonowymiennej ekstrakcji metali nieżelaznych z roztworów wodnych stosowane są odczynniki stanowiące zwykle wieloskładnikowe mieszaniny hydrofobowych ligandów, rozpuszczalnych w nie miesających się z wodą rozpuszczalnikach. Udział ligandów w tych odczynnikach wynosi około 45%. Najczęściej stosowanymi w nich ligandami są α -hydroksymy alifatyczne takie jak oksym 5,8-dwuetylo-7-hydroksy-6-dodekanonu oraz pochodne alkilowe oksymów o-hydroksybenzofenonu takie jak oksym 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu, jak również mieszaniny tych hydroksyoksymów alifatycznych i aromatycznych (R. L. Atwood, J. D. Miller, Transactions 254, 319, 1973). Skład ilościowy tych mieszanin nie został podany do wiadomości powszechnej.

Do jonowymiennej ekstrakcji metali nieżelaznych nie stosowano dotąd do kompleksowania tych jonów takich pochodnych oksymów o-hydroksybenzofenonu, w których pierścień fenyłowy nie jest podstawiony grupami alkilowymi. W piśmiennictwie podano kilka metod otrzymywania pochodnych alkilowych oksymów o-hydroksybenzofenonów a mianowicie: przez syntezę z pochod-

2

nych kwasu salicylowego (Opis patentowy Stanów Zjednoczonych A. P. Nr 3655347, Opis patentowy francuski Nr 2093173) lub przez syntezę z pochodnych kwasu salicylowego w modyfikacji Ullmanna (Ullmann, Goldberg, Ber. 35, 284 (1903); Ullmann, Goldberg, Ber. 29, 824, (1896), przez reakcję podstawionych fenoli z benzotrójchlorkiem w obecności chlorku glinu jako katalizatora, (Opis patentowy francuski nr 2093173, Newman, Pinkus, J. Org. Chem., 19 986 (1954), Opis patentowy Stanów Zjednoczonych A. P. Nr 3415616, Opis patentowy Stanów Zjednoczonych A. P. Nr 3428449).

Znany jest wreszcie sposób syntezy takich związków przez reakcję przegrupowania Friesa estrów pochodnych kwasu benzoowego i podstawionych fenoli (Ogata, Tabuchi, Tetrahedron, 1661/1964); Cullinane, Edwards, J. Chem. Sec. 2926—2929/1958; Opis patentowy Stanów Zjednoczonych A. P. Nr 3428449; Opis patentowy RFN Nr 2125095). Reakcję prowadzi się w temperaturze 60° w rozpuszczalniku, którym jest chlorobenzen bądź też w temp. 90—125° bez rozpuszczalnika, przy praktycznie równomolowym stosunku estru i chlorku glinu. Otrzymany w ten sposób keton destyluje się i poddaje oksymowaniu. Uzyskany w ten sposób oksymowy preparat hydrofobowy stosuje się do ekstrakcji jonów nieżelaznych z środowiska wodnego. Ekstrakcję prowadzi się w ten sposób, że uzyskany oksym rozpuszcza się w nie miesającym się z wodą rozpuszczalniku organicz-

nym i roztworem tym ekstrahuje się wodne roztwory jonów metali nieżelaznych. Po ekstrakcji uzyskuje się w fazie organicznej roztwór kompleksowanych jonów metali. Następnie kompleksy te rozkłada się za pomocą wodnych roztworów kwasów, przy czym metale te są reekstrahowane do fazy wodnej, z której wydziela się je w postaci metalicznej na drodze elektrolizy lub też wykrywalizowuje się ich sole.

Uwolniony od metali roztwór oksymowy zawraca się do ponownej ekstrakcji metali. Obecnie okazało się, że odmienne właściwości przy ekstrakcji jonów metali nieżelaznych wykazują środki, w których składnik aktywny zawiera równocześnie: 65—75 części wagowych pochodnych oksymów o-hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową prostolancuchową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 3 do 26 atomów węgla, a R_2 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową, oraz 15—25 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie.

Oksymy hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, a więc oksymy nie zawierające alkilowego podstawnika R_1 ułatwiają ekstrakcję i reekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych, przy użyciu alkilowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 1. Łączne właściwości ekstrakcyjne tych dwóch składników są bowiem wyższe niż by to wynikało z właściwości ekstrakcyjnych tych składników stosowanych oddzielnie. Środek według wynalazku pozwala na uzyskanie lepszej niż dotąd kinetyki ekstrakcji i reekstrakcji jak i podwyższenie wydajności ekstrakcji.

Stwierdzono, że korzystne własności ekstrakcyjne wykazuje taki środek, którego składnik aktywny stanowi mieszaninę o następującym składzie ilościowym:

65% do 75% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu,

10% do 15% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,

5% do 10% wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu.

Dotychczas nie proponowano preparatu o powyższym składzie do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych. Jest rzeczą oczywistą, że preparaty o takim składzie można zestawiać przez zmieszanie poszczególnych składników otrzymanych odrębnie.

Mieszaniny o powyższym składzie można także otrzymać w jednym procesie chemicznym w wyniku przegrupowania estrów pochodnych kwasu benzoowego i podstawionych fenoli o wzorze 3, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, w obecności chlorku glinu jako katalizatora, jeżeli według wynalazku przegrupowanie prowadzi się przy zastosowaniu 1,2 mola chlorku glinu na 1 mol estru i reakcję prowadzi się w temperaturze 160—180°C w środowisku nie zawierającym rozpuszczalnika obojętnego, w czasie od 1 do 3 godzin,

a otrzymaną niedestylowaną mieszaninę ketonów poddaje się oksymowaniu.

Okazało się, że mimo zastosowania do przegrupowania jako substratu estru kwasu benzoowego i podstawionego fenolu o wzorze 3, w którym R_1 i R_2 ma wyżej podane znaczenie, uzyskuje się w mieszaninie poreakcyjnej związku o wzorze 2, a więc związku nie zawierające podstawnika R_1 . Związki te uzyskuje się w produkcie reakcji w mieszaninie ze związkiem o wzorze 1. Sposobem według wynalazku można zatem otrzymać od razu w jednej syntezie mieszaniny o pożądanym składzie nadające się do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych.

Prowadzenie procesu syntezy sposobem według wynalazku pozwala na osiągnięcie następujących dalszych korzyści:

- zastosowanie chlorku glinu w określonym wyżej nadmiarze przy podwyższeniu temperatury reakcji do 160—180°C pozwala praktycznie na skrócenie czasu reakcji do 1 godziny, co jest czasem bardzo krótkim w porównaniu z czasem reakcji używanych do wytwarzania innych znanych preparatów do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych,
- prowadzenie reakcji bez zastosowania obojętnego rozpuszczalnika pozwala na bezpośrednie oksymowanie uzyskanej mieszaniny ketonów, po odmyciu składników kwaśnych, z pominięciem konieczności destylacji próżniowej.

Zastosowanie sposobu według wynalazku pozwala na uzyskanie z dużą wydajnością mieszaniny o składzie ilościowym korzystnym dla ekstrakcji jonów nieżelaznych. Sposobem według wynalazku uzyskuje się mieszaninę synergistycznie na siebie oddziałujących związków, dzięki czemu stopień ekstrakcji i reekstrakcji jonów jest wyższy niż by to wynikało z właściwości ekstrakcyjnych poszczególnych składników mieszaniny. Przy użyciu tej mieszaniny można prowadzić ekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych w szerokim zakresie pH wynoszącym od 2,0 do 12,9, przy czym zdolność ekstrakcyjna preparatów jest średnio od 10% do 30% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu. Ponadto uzyskane związki kompleksowe jonów metali nieżelaznych rozkładają się podczas reekstrakcji już przy stężeniu 200 g $H_2SO_4/1 dm^3$. Tak niskie stężenie kwasu wpływa korzystnie na wydzielanie metali nieżelaznych po reekstrakcji.

Prowadzenie ekstrakcji przy użyciu środka według wynalazku pozwala nie tylko na uzyskanie dobrej zdolności ekstrakcyjnej preparatu w środowisku kwaśnym lecz także na dużą szybkość ekstrakcji i reekstrakcji jonów metali nieżelaznych. W poniższych przykładach zilustrowano sposób wytwarzania preparatów sposobem według wynalazku i wykazano ich odmienne właściwości ekstrakcyjne.

Przykład I. W kolbie o pojemności 1000 cm³ umieszczono 81 g (0,25 M) benzoenu p-nonylofenylu i 40 g (0,3 M) bezwodnego chlorku glinu. Kolbę zaopatrzone w chłodnicę powietrzną z odprowadzeniem do pochłaniania chlorowodoru i u-

mieszczące w łaźni olejowej o temperaturze 160°C. Zawartość kolby ogrzewano przez 1 godzinę. Następnie po ochłodzeniu do temperatury około 40°C mieszaninę reakcyjną wylano do 5n roztworu kwasu solnego (500 cm³). Warstwę organiczną przyjęto do eteru dwuetylowego, przemyto dwukrotnie roztworem 5% węglanu sodu a potem wodą do odczynu obojętnego wobec papierka uniwersalnego. Warstwę eterową osuszono bezwodnym siarczanem sodu. Oddestylowano eter i otrzymany w ilości 75 g olej bez dalszego oczyszczania poddano oksymowaniu z użyciem chlorowodoru hydroksylaminy w obecności bezwodnego octanu sodu i bezwodnego alkoholu etylowego, ogrzewając roztwór na wrzącej łaźni wodnej. Produkt reakcji zawierał:

72% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu,

13% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,

7% wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu.

Właściwości ekstrakcyjne otrzymanego produktu badano w następujący sposób: porcje po 20 cm³ roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1,088 g Cu²⁺/dm³ i pH = 10,9 poddano ekstrakcji porcjami po 20 cm³ roztworu preparatu oksymowego w ksylie o stężeniu 4 g/dm³. Ekstrakcję prowadzono w kolbach okrągłodennych o pojemności 100 cm³ w temperaturze 20°C przy szybkości obrotów mieszadła 1000 obr./min. Czas ekstrakcji 30 min. Maksymalny uzyskany stopień ekstrakcji 29,8%.

Stężenie oksymu (g/dm ³)	Stężenie miedzi w wyjśc. roztworze wodnym (g/dm ³)	pH wyjśc. roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min. %	Pojemność preparatu (mol Cu/mol preparatu)
4,0	1,088	10,9	29,8	0,427
4,0	0,975	8,8	21,0	0,262
4,0	1,013	5,0	12,1	0,158
4,0	1,013	2,0	1,0	0,013
50,0	35,599	8,4	7,1	0,263

Uzyskane wyniki wskazują, że zdolność ekstrakcyjna preparatu jest średnio od 10% do 30% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu, co ilustruje poniższa tabela.

Stężenie preparatu handlowego (g/dm ³)	Stężenie miedzi w wyjśc. roztw. wodnym (g/dm ³)	pH wyjściowego roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min. %
4,0	1,088	10,9	23,1
4,0	0,975	8,8	16,6
4,0	1,013	5,0	10,2
4,0	1,013	2,0	0,7
50,0	35,599	8,4	6,2

Dla stwierdzenia jaki udział w procesie ekstrakcji ma oksym 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu przygotowano porcje po 20 cm³ roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1,088 g Cu/dm³ i ekstrahowano

je roztworem oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu o stężeniu 4 g/dm³ w ksylie. Ekstrakcję prowadzono w analogicznych warunkach jak wyżej opisano. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli:

Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie miedzi w wyjśc. roztworze wodnym (g/dm ³)	pH wyjśc. roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min. %
4,0	1,088	10,9	13,1
4,0	0,975	8,8	8,4
4,0	1,013	5,0	4,2
4,0	1,013	2,0	0,0
50,0	34,599	8,4	3,1

Przykład II. W kolbie o pojemności 1000 cm³ umieszczono 93 g (0,3 M) benzoetanu p-oktylofenylu i 48 g (0,36 M) bezwodnego chlorku glinu. Kolbę zaopatrzone w chłodnicę powietrzną z odprowadzeniem do pochłaniania chlorowodoru i umieszczono w łaźni olejowej o temperaturze 170°C. Zawartość kolby ogrzewano przez 3 godziny. Następnie po ochłodzeniu do temperatury około 40°C mieszaninę reakcyjną wylano do 5n roztworu kwasu solnego (500 cm³).

Warstwę organiczną przyjęto do eteru dwuetylowego, przemyto dwukrotnie roztworem 5% węglanu sodu a potem wodą do odczynu obojętnego wobec papierka uniwersalnego. Warstwę eterową osuszono bezwodnym siarczanem sodu. Oddestylowano eter i otrzymany w ilości 85 g olej bez dalszego oczyszczania poddano oksymowaniu z użyciem chlorowodoru hydroksylaminy w obecności bezwodnego octanu sodu i bezwodnego alkoholu etylowego, ogrzewając roztwór na wrzącej łaźni wodnej. Produkt reakcji zawierał: 69% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-oktylobenzofenonu, 15% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 8% wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu.

Właściwości ekstrakcyjne otrzymanego produktu badano w następujący sposób: 20 cm³ roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1,088 g Cu²⁺/dm³ i pH = 10,9 poddano ekstrakcji 20 cm³ roztworu preparatu oksymowego w ksylie o stężeniu 4 g/dm³. Ekstrakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ w temperaturze 20°C przy szybkości obrotów mieszadła 1000 obr./min. Czas ekstrakcji 30 min. Uzyskano maksymalny stopień ekstrakcji 31,1%.

Stężenie oksymu (g/dm ³)	Stężenie miedzi w wyjśc. roztworze wodnym (g/dm ³)	pH wyjśc. roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min. %	Pojemność preparatu (mol Cu/mol preparatu)
4,0	1,088	10,9	31,1	0,430
4,0	0,975	8,8	22,7	0,281
4,0	1,013	5,0	13,2	0,170
4,0	1,013	2,0	0,6	0,008
50,0	35,599	8,4	7,5	0,270

Powyższe wyniki wskazują, że zdolność ekstrakcyjna preparatu jest średnio od 10% do 30% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

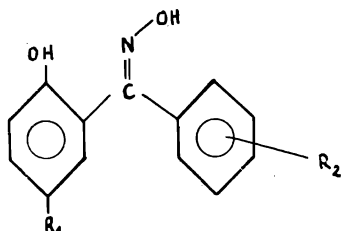
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych, w skład którego oprócz rozpuszczalników stosowanych zwykle w tego rodzaju środkach wchodzi jako składnik aktywny pochodne o-hydroksyalkilobenzofenonu, **znamienny tym**, że jego składnik aktywny zawiera 65—75 części wagowych pochodnych oksymów hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 3 do 26 atomów węgla, a R_2 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową oraz 15—25 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie.

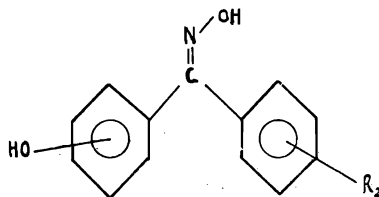
2. Środek do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych według zastrz. 1,

znamienny tym, że jego składnik aktywny stanowi mieszanina 65 do 75 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu, 10 do 15 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 5 do 10 części wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu.

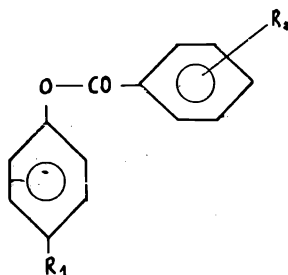
3. Sposób wytwarzania środka do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych przez reakcję przegrupowania estrów pochodnych kwasu benzoowego i podstawionych fenoli o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 3 do 26 atomów węgla, a R_2 oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową w obecności chlorku glinu jako katalizatora, a następnie oksymowanie uzyskanej mieszaniny obojętnej, **znamienny tym**, że reakcję przegrupowania prowadzi się w środowisku nie zawierającym rozpuszczalnika używając 1,2 mola chlorku glinu na 1 mol estru w temperaturze 160—180°C, a otrzymaną niedestylowaną mieszaninę, po odnyciu składników kwaśnych, poddaje się oksymowaniu.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3