



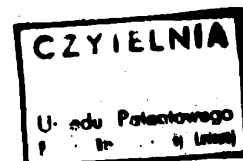
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.12.75 (P. 185853)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono:

Opis patentowy opublikowano: 06.07.1981



Int. Cl.² C07C 131/00
B01D 11/04
C22B 15/12

Twórcy wynalazku: Stefan Goszczyński, Andrzej Olszanowski,
Ewa Krzyżanowska, Jan Szymanowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

**Środek do sporządzania hydrofobowych roztworów
ekstrahujących jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych
oraz sposób wytwarzania środka do sporządzania
hydrofobowych roztworów ekstrahujących jony metali
nieżelaznych**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do sporządzania roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania tego środka.

Do jonowymiennej ekstrakcji metali nieżelaznych z roztworów wodnych stosowane są środki stanowiące zwykle wieloskładnikowe mieszaniny hydrofobowych ligandów, które przed użyciem rozpuszcza się w nie mieszącym się z wodą rozpuszczalniku.

Najczęściej stosowanymi w nich ligandami są α -hydroksyoksymy alifatyczne takie jak oksym 5,8-dwuetylo-7-hydroksy-6-dodekanonu i pochodne alkilowe oksymów o-hydroksybenzofenonu, takie jak oksym 2-hydroksy-5-dodecylobenzofenonu, 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. Przy jonowymiennej ekstrakcji jonów metali nieżelaznych, do kompleksowania tych jonów nie stosowano wraz z alkilowymi pochodnymi o-hydroksybenzofenonu takich pochodnych oksymów o-hydroksybenzofenonu, w których pierścień hydroksyfenylowy nie jest podstawiony grupami alkilowymi.

W piśmiennictwie podano kilka metod otrzymywania pochodnych alkilowych oksymów o-hydroksybenzofenonu, a mianowicie przez syntezę z po-

2

chodnych kwasu salicylowego (opis patentowy USA nr 3 655 347, opis patentowy francuski nr 2 093 173) lub przez syntezę z pochodnych z kwasu salicylowego w modyfikacji Ullmanna (Ullmann, Goldberg, Ber. 35, 284; Ullmann, Goldberg, Ber. 29, 824) lub też na drodze przegrupowania Friesa estrów pochodnych kwasu benzoowego i podstawionych fenoli (Ogata, Tabuchi Tetrahedron, 1961 1964, Cullinane, Edwards, J. Chem. Sec. 2926-29 1958).

10 Znany jest wreszcie sposób syntezy takich związków przez reakcję podstawionych fenoli z benzotrójchlorem w obecności chlorku glinu jako katalizatora (francuski opis patentowy nr 2 093 173 Newman, Pinkus, J. Org. Chem. 19, 985 1954; opis patentowy USA nr 3 415 616, opis patentowy USA nr 3 428 449). Reakcję tę prowadzi się w temperaturze -35° do -23°C w rozpuszczalniku, którym jest bądź to dwusiarczek węgla, bądź też chlorek etylenu. Otrzymane w ten sposób ketony poddaje się 20 oksymowaniu i uzyskaną mieszaninę hydrofobowych oksymów stosuje się do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych ze środowiska wodnego.

Ekstrakcję prowadzi się w ten sposób, że mieszaninę tych oksymów rozpuszcza się w nie mieszącym się z wodą rozpuszczalniku organicznym i 25 roztworem tym ekstrahuje się wodne roztwory metali nieżelaznych. Po ekstrakcji uzyskuje się w fazie organicznej roztwór kompleksowanych jonów metali. Następnie związki te rozkłada się za pomocą 30 wodnych roztworów kwasów przy czym metale są

reekstrahowane do fazy wodnej, z której wydziela się je w postaci metalicznej na drodze elektrolizy. W tym czasie wykrywalizowuje się ich sole. Uwolniony od soli roztwór oksymów zawraca się do podobnej ekstrakcji metali.

Obecnie okazało się, że odmienne właściwości przy ekstrakcji jonów metali nieżelaznych wykazują hydrofobowe roztwory środków zawierających równocześnie od 55 do 65 części wagowych pochodnych oksymów o-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, jak również od 17 do 25 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, oraz od 0 do 10 części wagowych pochodnych estrów kwasu benzoowego i alkilofenoli o ogólnym wzorze 5, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie. Oksymy hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2 (a więc związki nie zawierające alkilowego podstawnika R_1) ułatwiają ekstrakcję i reekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych przy użyciu alkilowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonu o wzorze 1. Łączne właściwości ekstrakcyjne mieszaniny według wynalazku są bowiem korzystniejsze niż należałoby tego oczekiwać na podstawie właściwości poszczególnych jej składników.

Stwierdzono, że korzystne właściwości ekstrakcyjne wykazuje hydrofobowy roztwór środka stanowiącego mieszaninę o następującym składzie ilościowym: 55% do 65% wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu, 10% do 15% wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 7% do 10% wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu, 0,5% do 10% wagowych estru kwasu benzoowego i 5 alkilofenolu.

Dotychczas nie proponowano środka o powyższym składzie do sporządzania roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych. Jest rzeczą oczywistą, że środki o takim składzie można zestawiać przez zmieszanie poszczególnych składników otrzymanych odrębnie.

Środki o powyższym składzie można także otrzymać na drodze kondensacji podstawionych fenoli o wzorze 3, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, z benzotrójchlorkiem o wzorze 4, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, w obecności katalizatora, przy czym według wynalazku kondensację prowadzi się wobec fluorku boru jako katalizatora reakcji zamiast dotychczas stosowanego chlorku glinu, stosując również odmienne warunki reakcji, a mianowicie prowadząc reakcję w temperaturze 60° do 100°C, a otrzymaną mieszaninę ketonów oczyszcza się przez destylację próżniową i poddaje się oksymowaniu.

W zachodzącej w sposobie według wynalazku reakcji benzotrójchlorku (trójchlorku benzylidenu) z alkilofenolem prowadzonej w obecności kwaśnego katalizatora jakim jest fluorek boru, istnieje możliwość przebiegu dwóch konkurencyjnych reakcji, a mianowicie C-acylowania oraz O-acylowania. Jest to spowodowane faktem, że alkilofenol jest

ambidentnym odczynnikiem nukleofilowym, mającym pary elektronów na atomie węgla w pozycji orto oraz na tlenie. W wyniku C-acylowania powstaje keton, natomiast w wyniku O-acylowania powstaje ester kwasu benzoowego i danego alkilofenolu. Ester ten może następnie na skutek przegrupowania Friesa przekształcić się również w keton, taki sam jaki powstaje w wyniku C-acylowania. Te dwie reakcje będą jednak na ogół z różnymi prędkościami i ich równowagi są odmienne. Stąd też w wyniku takich reakcji otrzymuje się w mieszaninie poreakcyjnej zarówno keton, jak i ester kwasu benzoowego i alkilofenolu, przy czym stosunek ilościowy tych składników zależy od rodzaju i ilości użytego katalizatora oraz od temperatury reakcji.

Niezależnie od wyżej opisanych reakcji C-acylowania oraz O-acylowania na skład mieszaniny poreakcyjnej ma również wpływ proces odalkilowania alkilofenoli. Obecność w tym związku rozgałęzionego rodnika alkilowego, który ma przy pierścieniu węgiel czwartorzędowy sprawia, że w reakcji kondensacji prowadzonej wobec fluorku boru rodnik ten ulega łatwo odszczepieniu. Odalkilowanie to może przebiegać zarówno przed, jak i po procesie kondensacji. Powoduje to powstawanie izomerycznych hydroksybenzofenonów mających grupę hydroksylową w pozycji 2 lub 4. Na przebieg tego zjawiska ma wpływ temperatura. Im jest ona wyższa, tym stopień odalkilowania jest wyższy. Tak więc, mimo zastosowania do kondensacji jako substratu alkilowego fenolu o wzorze 3 uzyskuje się w mieszaninie poreakcyjnej również związek o ogólnym wzorze 2, a więc związek nie zawierający podstawnika R_1 . Związek ten występuje w produkcie reakcji w mieszaninie ze związkiem o ogólnym wzorze 1.

Sposobem według wynalazku można zatem otrzymać w jednej syntezie mieszaninę o pożądanym składzie nadającą się jako środek, który po rozpuszczeniu w hydrofobowym rozpuszczalniku ekstrahuje jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych.

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

- prowadzenie reakcji kondensacji w temperaturze wyższej niż w znanych metodach jest dogodniejsze i wpływa na skład jakościowy powstającej mieszaniny,
- reakcja jest jednofazowa i nie wymaga mieszania roztworu podczas syntezy,
- rozłożenie katalizatora i wyodrębnienie produktów reakcji ze względu na homogeniczność układu, jest łatwiejsze niż w dotychczas znanych procesach prowadzonych wobec chlorku glinu.

W wyniku procesu według wynalazku otrzymuje się mieszaninę współdziałających ze sobą związków dzięki czemu stopień ekstrakcji jonów jest nadspodziewanie wysoki. Przy użyciu tej mieszaniny można prowadzić ekstrakcję jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych w szerokim zakresie Ph wynoszącym od 2,0 do 12,0 przy czym zdolność ekstrakcyjna preparatów jest średnio od 10% do 30%

wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

W niżej podanych przykładach zilustrowano sposób wytwarzania składników aktywnych według wynalazku i wykazano własności ekstrakcyjne środków według wynalazku.

Przykład I. W ampulce o pojemności 500 cm³ umieszczono 27,5 g (0,125 mola) nonylofenolu i 24,5 g (0,125 mola) benzotrójchlorku. Zawartość ampulki ochłodzono do temperatury 0°C i stopniowo dodawano 250 g kompleksu fluorku boru z eterem n-butylovym, zawierającym około 1,25 mola fluorku boru. Ampulkę zatopiono i ogrzewano przez 4 godziny w temperaturze 80°C, a następnie pozostawiono w temperaturze pokojowej na okres 72 godzin, po czym ampulkę po ochłodzeniu do temperatury 0°C otwarto i zadano 100 cm³ wody. Uzyskaną mieszaninę ekstrahowano eterem dwuetylowym, warstwę eterową przemyto dwukrotnie 200 cm³ 10% roztworu węglanu sodu, a potem wodą do odczynu obojętnego. Warstwę eterową osuszono bezwodnym siarczanem sodu. Po oddestylowaniu rozpuszczalników otrzymano 40 g oleju, który poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem 1 mm Hg, zbierając jako frakcję o-hydroksyketony wrzące w temperaturze 175–230°C. Wydajność reakcji 25 g.

20 g tego destylatu poddano oksymowaniu w następujący sposób: destylat ten rozpuszczono w 300 cm³ bezwodnego etanolu i dodano 25,8 g chlorowodoru hydroksyloaminy i 30,4 g bezwodnego octanu sodu. Zawartość kolby ogrzewano przez 16 godzin do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie roztwór wylano do wody, warstwę organiczną przejęto do eteru dwuetylowego, przemyto wodą do odczynu obojętnego i osuszono bezwodnym siarczanem sodu. Eter odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 18 g oleju stanowiącego mieszaninę oksymów.

Produkt reakcji zawierał:

57 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu

12 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu

9 części wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu

5 części wagowych benzoesanu nonylofenolu.

Przykład II. W ampulce o pojemności 500 cm³ umieszczono 97 g kompleksu nonylofenolu z fluorkiem boru, który składał się z 74 g nonylofenolu i 23 g fluorku boru. Ampulkę schłodzono do temperatury 0°C i dodawano stopniowo 65,8 g

benzotrójchlorku, a potem 210 cm³ kompleksu fluorku boru z eterem dwuetylowym, który zawierał 1,68 mola fluorku boru. Ampulkę zatopiono i ogrzewano przez 6 godzin w temperaturze 60°C, a następnie pozostawiono w temperaturze pokojowej na okres 72 godzin. Po tym czasie ampulkę, po schłodzeniu do temperatury 0°C, otwarto i wiano 200 cm³ wody. Warstwę eterową przemyto wodą do odczynu obojętnego. Następnie warstwę organiczną osuszono siarczanem sodu. Po oddestylowaniu rozpuszczalników otrzymano 102 g oleju, który poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem 1 mm Hg, zbierając jako mieszaninę o-hydroksyketonów frakcję wrzącą w temperaturze 175–230°C. Wydajność reakcji 60 g. Olej ten poddano oksymowaniu w warunkach analogicznych jak w przykładzie I.

Produkt reakcji zawierał:

60 cz. wagowych oksymu 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu,

8 cz. wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,

6 cz. wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu,

10 cz. wagowych benzoesanu nonylofenolu.

Otrzymany preparat badano następująco:

25 20 cm³ roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1,088 g Cu²⁺/dm³ i pH=10,9 poddano ekstrakcji 20 cm³ roztworu preparatu oksymowego o stężeniu 4 g/dm³ lub 50 g/dm³ w ksylene. Ekstrakcję prowadzono w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ w temperaturze 20°C przy szybkości obrotów mieszadła 1000 obrotów/minutę. Czas ekstrakcji 30 minut. Uzyskano stopień ekstrakcji 27,4%. Jako stopień ekstrakcji przyjęto stosunek ilości wyekstrahowanej miedzi do ilości miedzi w wyjściowym roztworze wodnym.

Wyniki uzyskiwane przy ekstrakcji w różnych warunkach zestawiono w tabeli 1.

Pojemność preparatu handlowego określona w analogicznych warunkach wynosi odpowiednio

pH roztworu wodnego	pojemność preparatu mol Cu/mol preparatu
10,9	0,387
8,8	0,131
5,0	0,064
2,0	0,001
8,4	0,124

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

T a b e l a 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	27,4	0,395
4,0	0,975	8,8	11,8	0,151
4,0	1,013	5,0	6,2	0,080
4,0	1,013	2,0	0,1	0,001
50,0	35,599	8,4	3,7	0,139

Przykład III. W kolbie o pojemności 500 cm³ umieszczono 20,6 g oktylofenolu i 19,5 g benzotrójchlorku. Po ochłodzeniu kolby do temperatury 10°C dodawano stopniowo 200 g kompleksu fluorku boru z eterem n-butylovym zawierającym 1,0 mola fluorku boru. Kolbę zaopatrzoną w sprawnie działającą chłodnicę ogrzewano w temperaturze 30°C przez 5 godzin, a następnie pozostawiono w temperaturze pokojowej na okres 24 godzin. Następnie zawartość kolby po ochłodzeniu do temperatury 0°C zadano 200 cm³ wody, warstwę organiczną przyjęto do eteru dwuetylowego i przemywano najpierw dwukrotnie 200 cm³ 10% węglańu sodu, a potem wodą do odczynu obojętnego. Warstwę eterową osuszono bezwodnym siarczanem sodu. Po oddestylowaniu rozpuszczalników otrzymano 30 g oleju, który poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem 1 mm Hg zbierając jako o-hydroksyketony frakcję wrzącą w temperaturze 165°C do 230°C. Wydajność reakcji 17,5 g. Olej ten poddano oksymowaniu w warunkach analogicznych jak w przykładzie I.

Produkt reakcji zawierał:

64 cz. wagowych oksymu 2-hydroksy-5-oktylobenzofenonu,

15 cz. wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu,

10 cz. wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu,

8 cz. wagowych benzoesanu oktylofenolu.

Otrzymany preparat badano następująco:

Próbie przeprowadzono w analogicznych warunkach jak w przykładzie II. Preparat oksymowy rozpuszczono w ksylenie — stężenie 4 g/dm³ lub 50 g/dm³. Uzyskane wyniki obrazuje tabela 2.

Wyniki te wskazują, że zdolność ekstrakcyjna preparatu jest średnio od 10 do 20% wyższa od zdolności ekstrakcyjnej znanych preparatów znajdujących się w handlu.

Przykład IV. W analogiczny sposób jak w przykładzie II, określono własności ekstrakcyjne mieszaniny oksymów otrzymanej w przykładzie II, w stosunku do jonów niklu, kobaltu i cynku, przy czym ekstrakcję niklu i kobaltu ograniczono do roztworów wodnych o pH nie przekraczającym 5, a cynku do roztworów nie niższych niż 8.

Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Zastrzeżenia patentowe

1. Srodek do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych, w skład którego wchodzi pochodne oksymu o-hydroksyalkilobenzofenonu, **znamienny tym**, że zawiera równocześnie 55—65 części wagowych pochodnych oksymów o-hydroksyalkilobenzofenonów o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą, zawierającą od 3 do 26 atomów węgla, a R₂ oznacza atom wodoru lub niższą grupę alkilową oraz 17—25 części wagowych pochodnych oksymów hydroksybenzofenonów o ogólnym wzorze 2, w którym R₂ ma wyżej podane znaczenie oraz od 0 do 10 części wagowych pochodnych estrów kwasu benzoowego i alkilofenoli o ogólnym wzorze 5, w którym R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie.

Tabela 2

Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie miedzi wyjśc. roztworu wodnego g/dm ³	pH wyjśc. roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min.	Pojemność preparatu mol Cu/mol preparatu
4,0	1,088	10,9	26,9	0,372
4,0	0,975	8,8	12,1	0,149
4,0	1,013	5,0	5,5	0,072
4,0	1,013	2,0	0	0
50,0	35,599	8,4	4,0	0,145

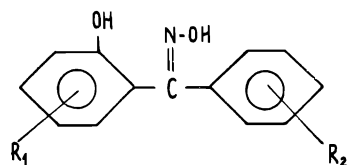
Tabela 3

Ekstrahowany metal	Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie metalu w roztworze g/dm ³	pH roztworu wodnego	Stopień ekstrakcji po 30 min.
Nikiel	4,050	1,032	10,6	20,2
Nikiel	4,050	1,032	8,9	10,2
Nikiel	4,050	1,032	5,9	2,1
Nikiel	50,0	35,0	8,3	3,6
Kobalt	4,050	1,040	10,7	19,8
Kobalt	4,050	1,040	8,7	10,0
Kobalt	4,050	1,040	5,8	1,9
Kobalt	50,0	36,0	8,6	3,9
Cynk	4,00	1,30	8,8	9,4
Cynk	50,0	35,0	8,3	3,5

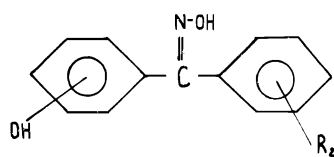
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera mieszaninę 55—65 części wagowych oksymu 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu, 10—15 części wagowych oksymu 2-hydroksybenzofenonu, 7—10 części wagowych oksymu 4-hydroksybenzofenonu i 0—10 części wagowych estru kwasu benzoowego i 5-alkilofenolu.

3. Sposób wytwarzania środka do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych przez podanie kondensacji podstawionych fenoli o wzorze

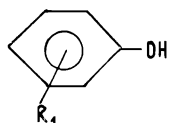
3, w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie z benzotrójchlorkiem o wzorze 4, w którym R_2 ma wyżej podane znaczenie, w obecności katalizatora i oksymowaniu uzyskanej mieszaniny po ewentualnym oczyszczeniu, **znamienny tym**, że reakcję kondensacji podstawionych fenoli o wzorze 3 z podstawionym benzotrójchlorkiem o wzorze 4 prowadzi się wobec fluorku boru jako katalizatora, a reakcję kondensacji prowadzi się w temperaturze 60°C do 100°C.



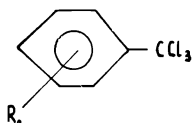
Wzór 1



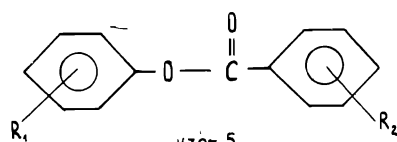
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5