



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

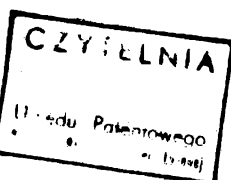
Zgłoszono: 17. 03. 78 (P. 205 399)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24. 09. 79

Opis patentowy opublikowano: 15. 01. 1982

Int. Cl.² B01D 11/00
C07C 131/00



Twórcy wynalazku: Jan Szymanowski, Jan Błaszczak

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania środka do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania hydrofobowego środka do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych.

Znane są preparaty do jonowymiennej ekstrakcji metali nieżelaznych z roztworów wodnych. Są to zwykle mieszaniny wielu składników, które jako substancję aktywną zawierają hydroksyoksymy o ogólnym wzorze 1, w których R_1 oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną, nasyconą albo nienasyconą, zawierającą 4—20 atomów węgla, a R_2 oznacza atom wodoru, chlorowca, albo grupę nitrową lub niższą grupę alkilową, a najczęściej zawierają oksym 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu. Oksymy takie otrzymuje się bądź to przez oksymowanie pochodnych 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu, które z kolei uzyskuje się w reakcji pochodnych p-alkilofenolu z benzotrójchlorkiem lub chlorkiem benzoilu, bądź też na drodze przegrupowania Friesa benzoesanu p-alkilofenolu.

Powyższe syntezy prowadzi się zwykle w obecności bezwodnego chlorku glinu w rozpuszczalniku organicznym w temperaturach poniżej 0°C (przy acylowaniu benzotrójchlorkiem) lub w temperaturach dodatnich, najczęściej w zakresie 60—160°C przy reakcji z chlorkiem benzoilu i przegrupowaniu Friesa. Stosowane metody wykazują szereg wad. W trakcie reakcji w obecności chlorku glinu następuje dość znaczne odalkilowanie p-alkilofenolu, w wyniku czego powstają pochodne 2-hydroksy- oraz 4-hydroksybenzofenonu, których oksymy i ich

2

kompleksy wykazują niezadawalającą rozpuszczalność w nafcie stosowanej w procesie ekstrakcji i reekstrakcji jonów metali nieżelaznych, w wyniku czego wytrącają się one z roztworu i utrudniają rozdzielanie się warstw. Równocześnie produkty reakcji zawierają znaczne ilości smół, których obecność uniemożliwia bezpośrednie wykorzystanie otrzymanych produktów po zoksymowaniu do procesu ekstrakcji i reekstrakcji. Produkty lotne oddziela się więc od smół na drodze destylacji prowadzonej w temperaturze powyżej 200°C i pod niskim ciśnieniem rzędu 1 mm Hg. Jest to kłopotliwa operacja w skali technicznej, a równocześnie przy jej prowadzeniu następuje częściowe zwęglenie otrzymanego ketonu.

Stosowanie palnego rozpuszczalnika organicznego jak chlorku etylenu lub dodatkowo silnie toksycznego dwusiarczku węgla stwarza dalsze trudności technologiczne. Niebezpieczeństwo związane jest również z możliwością (przy niespodziewanym zetknięciu z wodą) gwałtownego przebiegu hydratacji i hydrolizy bezwodnego chlorku glinu, którym towarzyszy duży egzotermiczny efekt cieplny i wydzielanie się chlorowodoru. Prowadzenie procesu w temperaturze poniżej 0°C nie jest technologicznie racjonalne.

Obecnie okazało się, że wszystkich powyższych niedogodności można uniknąć prowadząc proces sposobem według wynalazku. Pozwala on na wyeliminowanie toksycznych i palnych rozpuszczalników,

niebezpiecznego bezwodnego chlorku glinu, etapu destylacji produktów pod niskim ciśnieniem oraz stosowania niskich temperatur. Produkty reakcji nie zawierają przy tym zarówno produktów odalkilowania jak i smół. Według wynalazku okazało się bowiem nieoczekiwanie, że acylowanie pochodnych p-alkilofenolu o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, benzotrójchlorkiem lub chlorkiem benzoiłu prowadzić można w wodnym roztworze silnej zasady, najkorzystniej w obecności jonów jodkowych, na przykład wobec jodku sodowego albo potasowego. Reakcję tę prowadzi się w temperaturze 0–120°C, najkorzystniej 80°C. Uzyskany surowy keton poddaje się w znany sposób oksymowaniu, a produkt rozpuszcza się w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku i roztwór ten stosuje się do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych.

Stosunek molowy benzotrójchlorku do alkilofenolu może wynosić od 0,3–2, zwłaszcza 1. Stosunek jodku do alkilofenolu wynosi od 0–1. Surowy keton będący produktem reakcji pochodnej p-alkilofenolu z benzotrójchlorkiem wydziela się w procesie według wynalazku najkorzystniej przez zakwaszenie i ekstrakcję niepolarnym rozpuszczalnikiem na przykład heksanem, frakcją ropy naftowej, chlorowanymi węglowodarami, eterem, czy innymi nie mieszającymi się z wodą rozpuszczalnikami. Obecny w produktach reakcji kwas benzoowy można usunąć przez wymycie wodą lub jej alkaliznym roztworem. W efekcie końcowym, bez destylacji próżniowej, uzyskuje się mieszaninę 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu oraz alkilofenolu, którą można bezpośrednio poddać oksymowaniu. Usuwanie alkilofenolu jest niekonieczne lecz również niepożądane. Jego obecność ułatwia bowiem rozdział faz w procesie ekstrakcji i reekstrakcji. W jego obecności rozdział faz następuje bowiem szybciej i całkowicie.

Metodą tą można również uzyskać chemicznie czysty oksym 2-hydroksy-5-alkilobenzofenonu, który można stosować jako odczynnik chemiczny. Z łatwością bowiem można oddzielić 2-hydroksy-5-alkilobenzofenon od alkilofenolu na drodze destylacji.

Sposób wytwarzania i oczyszczania środka do ekstrakcji jonów metali zilustrowano w poniższych przykładach.

Przykład I. a) Acylowanie. W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³ umieszczono 0,05 mola (11 g) p-nonylofenolu i 0,05 mola (8,3 g) jodku potasowego rozpuszczonego w 65 cm³ 2,5 n roztworu wodorotlenku potasowego. Mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej w temperaturze 80°C. Przy obrotach mieszadła około 1000 obr./min. wkraplano do mieszaniny w ciągu 1,5 godziny 0,05 mola (9,8 g) chlorku benzylidynu. Po wklepieniu całej ilości chlorku benzylidynu naczynie reakcyjne ogrzewano do 2,5 godziny, po czym dodano do mieszaniny 8 cm³ 5 n roztworu wodorotlenku potasowego i prowadzono reakcję przez dalsze dwie godziny. Po oziębieniu zawartości kolby zakwaszano 10% roztworem kwasu solnego i ekstrahowano eterem. Roztwór eterowy przemywano wodą do odczynu obojętnego i suszono bezwodnym siarczanem sodowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano 15,7 g pomarań-

czowo-brązowego oleju, który stanowił surowy produkt i zawierał około 42% 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu, 13,5% bezoesanu nonylofenolu, 29% nonylofenolu i 15% kwasu benzoowego. Część otrzymanego surowego produktu zoksymowano, a otrzymanym oksymem ekstrahowano wodny roztwór siarczanu miedziowego.

b) Oksymowanie. W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszczono około 10 g surowego ketonu oraz 10 cm³ alkoholu metylowego. Następnie do roztworu dodano 3,55 g chlorowodoru hydroksyloaminy i 4 g pirydyny. Mieszaninę ogrzewano przez pięć godzin, utrzymując ją w stanie wrzenia. Po oziębieniu zawartości kolby odparowywano metanol na wyparce próżniowej i do zagęszczanej mieszaniny dodawano 10 cm³ wody destylowanej. Substancję organiczną ekstrahowano eterem. Roztwór eterowy przemywano wodą, następnie 5% roztworem kwasu solnego i wodą do odczynu obojętnego. Ekstrakt eterowy suszono bezwodnym siarczanem sodowym i oddestylowano eter, otrzymując gotowy oksym.

c) Badanie własności ekstrakcyjnych. Ekstrakcję prowadzono w dwuszyjnej kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło łopatkowe i kran spustowy. Szybkość obrotów mieszadła wynosiła 1000 obr. na min. Ekstrakcji poddawano amoniakalne roztwory siarczanu miedzi o stężeniu około 36 g Cu/dm³. We wszystkich doświadczeniach wyjściowa objętość wodnego roztworu siarczanu miedzi wynosiła 20 cm³. Stosunek objętości czynnika ekstrahującego (roztworu oksymu w ksylenie) do objętości roztworu wodnego równał się 1. Temperatura ekstrakcji wynosiła około 20°C. Stężenie badanych oksymów w fazie organicznej wynosiło 50 g/dm³.

Próbki o objętości 1 cm³ pobierano do analizy po 2 i 30 minutach ekstrakcji. Zawartość miedzi w fazie organicznej obliczano z różnicy zawartości miedzi w fazie wodnej przed i po ekstrakcji. W każdej próbie określano również czas rozwarstwiania się faz.

Reekstrakcję prowadzono w analogiczny sposób. Jako czynnik reekstrahujący stosowano wodny roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 200 g H₂SO₄/dm³.

Zawartość miedzi w roztworach wodnych oznaczano przez bezpośrednie miareczkowanie 0,01 n roztworem wersenianu sodowego (EDTA) w obecności mureksydu. Wyniki ekstrakcji i reekstrakcji podano w tablicy 1.

Przykład II. W analogiczny sposób przeprowadzono syntezę z zastosowaniem 0,05 mola (8,1 g) p-t-butylofenolu. Otrzymano 11,2 g jasnopomarańczowego oleju, stanowiącego surowy produkt, który zawierał 50,3% 2-hydroksy-5-t-butylobenzofenonu. Produkt zoksymowano w analogiczny sposób jak w przykładzie I, a otrzymanym oksymem ekstrahowano wodny roztwór miedzi. Wyniki ekstrakcji i reekstrakcji podano w tablicy 1.

Przykład III. Acylowanie n-nonylofenolu przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie I z tą różnicą, że jako środowisko reakcji zastosowano 2,5 n roztwór wodorotlenku potasowego bez dodawania jodku potasowego.

Tablica 1

Wyniki ekstrakcji i reekstrakcji miedzi roztworami oksymów w ksilenie. Stężenie wyjściowego roztworu miedzi 34,4 g Cu/dm³, stężenie oksymu 50 g/dm³, stężenie kwasu siarkowego 200 g H₂SO₄/dm³, pH = 8,5, temperatura = 20°C.

Przykład	Ekstrakcja				Reekstrakcja				Pojemność preparatu		
	Masa miedzi ekstrahowanej		Stopień ekstrakcji		Masa miedzi reekstrahowanej		Stopień reekstrakcji		Q ₂ 100% Q ₈₀	g Cu/g prep.	mol Cu/mol prep.
	po 2 min.	po 30 min.	po 2 min.	po 30 min.	po 2 min.	po 30 min.	po 2 min.	po 30 min.			
	mg	mg	%	%	mg	mg	%	%			
I	31,5	34,7	4,3	4,8	18,9	34,7	54,5	99,9	54,6	0,0347	0,1838
II	39,7	51,8	5,4	7,2	32,5	51,8	62,7	99,9	62,8	0,0518	0,2273
III	30,9	33,6	4,2	4,6	17,8	33,6	53,0	99,9	53,1	0,0336	0,1779
IV	49,7	51,2	6,8	7,1	27,3	51,2	53,3	99,9	53,4	0,0512	0,2712
V	92,3	94,4	12,7	13,0	49,9	94,4	52,8	99,9	52,9	0,0944	0,5000

Uzyskano 15,1 g surowego produktu zawierającego 40,9% 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu, 14,1% benzoenu nonylofenolu, 29,2% p-nonylofenolu i 15,8% kwasu benzoenu. Ten surowy produkt oksymowano analogicznie jak w przykładzie I. Oksym rozpuszczono w ksylenu w ilości 50 g/dm³ i uzyskany roztwór użyto do ekstrakcji jonów miedzi. Wyniki ekstrakcji podano w tabeli 1.

Przykład IV. Przeprowadzono syntezę 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu stosując 0,05 mola (11 g) p-nonylofenolu; 0,02 mola (3,32 g) jodku potasowego i 0,04 mola (7,84 g) chlorku benzyldyny. Postępując analogicznie jak w przykładzie I uzyskano 15,1 g produktu zawierającego 41,7% 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu; 13,5% benzoenu nonylofenolu; 28,6% p-nonylofenolu i 16% kwasu benzoenu. Do uzyskanego produktu dodano 60 cm³ 0,5 n roztworu wodorotlenku potasu w alkoholu etylowym i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez dwie godziny. Następnie dodawano 60 cm³ wody, chłodzono, zakwaszono kwasem solnym i ekstrahowano eterem. Roztwór eterowy przemyto dwukrotnie wodą i trzykrotnie 5% roztworem węgla sodowego i jednokrotnie wodą. Oczyszczony produkt zawierał 53% 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu i 47% p-nonylofenolu. Produkt poddano oksymowaniu. Wyniki ekstrakcji i reekstrakcji podano w tablicy 1.

Przykład V. 20 g produktu otrzymanego w analogiczny sposób jak w przykładzie IV zawierającego 54,2% 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu i 45,8% p-nonylofenolu poddano destylacji pod ciśnieniem 133,322 Pa zbierając frakcję w temperaturze 198–202°C. Uzyskano 9,5 g 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu, który poddano oksymowaniu. Wyniki ekstrakcji i reekstrakcji podano w tablicy 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środka do ekstrakcji jonów metali nieżelaznych z roztworów wodnych zawierającego hydroksym o ogólnym wzorze 1, w którym R₁ oznacza grupę alkilową prostolaniczną lub rozgałęzioną nasyconą albo nienasyconą zawierającą 4–20 atomów węgla, a R₂ oznacza atom wodoru, chlorowca, albo grupę nitrową lub niższą grupę alkilową, w którym pochodną p-alkilofenolu o ogólnym wzorze 2 gdzie R₁ i R₂ mają wyżej podane znaczenie, poddaje się acylowaniu benzotrójchlorkiem lub chlorkiem benzoilu i uzyskany keton oksymuje się, a oksym rozpuszcza się w nie mieszącym się z wodą rozpuszczalniku, **znamienny tym**, że reakcję acylowania pochodnej o ogólnym wzorze 2 benzotrójchlorkiem lub chlorkiem benzoilu prowadzi się w wodnym roztworze silnej zasady.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że acylowanie prowadzi się w obecności jonów jodkowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że acylowanie prowadzi się w temperaturze 0–120°C, najkorzystniej 80°C.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że stosunek molowy benzotrójchlorku do p-alkilofenolu o ogólnym wzorze 2 wynosi od 0,3–2, a stosunek jodku alkalicznego do p-alkilofenolu o ogólnym wzorze 2 wynosi od 0–1.

