



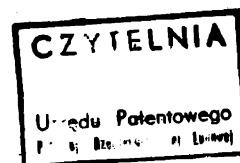
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.11.77 (P. 202074)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.06.79

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981



Int. Cl.² C07C 131/00
B01D 11/00

Twórcy wynalazku: Stefan Goszczyński, Jan Szymanowski, Andrzej
Olszanowski, Danuta Rusińska-Roszak

Uprawniony z patentu: Politechnika Poznańska, Poznań (Polska)

**Sposób wytwarzania środka do sporządzania hydrofobowych
roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych z roztworów
wodnych**

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka
do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących
jony metali nieżelaznych z roztworów wodnych, zawiera-
jących jako substancję czynną co najmniej jeden oksym
o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru
lub resztę alkilową prostolącuchową albo rozgałęzioną,
nasyconą albo nienasyconą, zawierającą 1 do 20 atomów
węgla, a R_2 oznacza resztę alkilową prostolącuchową lub
rozgałęzioną, nasyconą albo nienasyconą, zawierającą 1 do
20 atomów węgla, albo resztę fenylową albo alkilofenyłową,
której alkil jest prostolącuchowy lub rozgałęziony, na-
sasycony lub nienasycony i zawiera 1 do 20 atomów węgla.

Znane są preparaty do jonowymiennej ekstrakcji metali
nieżelaznych z roztworów wodnych. Są to zwykle miesza-
niny wielu składników, które jako substancje aktywne za-
wierają hydroksyoksymy pochodnych benzofenonu i aceto-
fenonu, a najczęściej oksym 2-hydroksy-5-nonylobenzofe-
nonu lub oksym 2-hydroksy-5-nonyloacetofenonu. Pro-
dukty te otrzymuje się przez oksymowanie odpowiednich
ketonów, które z kolei uzyskuje się w praktyce najczęściej
przez acylowanie p-alkilofenoli benztrochlorkiem albo
chlorkiem benzoilu, bezwodnikiem octowym lub innymi
chlorkami kwasowymi, lub też przez przegrupowanie Friesa
odpowiednich estrów p-alkilofenoli. Powyższe syntezy,
prowadzi się zwykle w obecności bezwodnego chloru glinu,
który jest równocześnie katalizatorem reakcji odalkilowania.
W związku z powyższym obok pochodnych 2-hydroksy-5-
-alkilobenzofenonu lub pochodnych 2-hydroksyalkiloaceto-
fenonu w produktach reakcji znajdują się, w ilości 5—20%
pochodne odalkilowane, a mianowicie 2-hydroksybenzo-

2
fenon albo 2-hydroksyacetofenon i 4-hydroksybenzofenon
albo 4-hydroksyacetofenon, z przewagą tych ostatnich.

Uzyskany w ten sposób produkt po rozpuszczeniu w hy-
drofobowym rozpuszczalniku i zastosowaniu do ekstrakcji
jonów wykazuje tę wadę, że część jego składników wytrąca
się w trakcie procesu ekstrakcji i utrudnia rozdzielenie
warstw.

Nieoczekiwanie okazało się, że przy wytwarzaniu środka
do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących
jonów metali nieżelaznych można w prosty sposób wy-
eliminować niekorzystnie działające substancje i uzyskać
produkt, którego hydrofobowy roztwór prawidłowo ekstra-
huje jony metali nieżelaznych i łatwo oddziela się od fazy
wodnej.

Według wynalazku przeznaczoną do oksymowania mie-
szaninę ketonów zawierającą między innymi ketony o ogólnym
wzorze 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane zna-
czenie, rozpuszcza się w czterochlorku węgla, roztwór
oziebia się i oddziela wytrącony osad, a oksymowaniu pod-
daje się te ketony, które pozostały w roztworze.

Okazało się bowiem nieoczekiwanie, że przy oziebianiu
roztworu mieszaniny ketonów aromatycznych lub alifatycz-
no-aromatycznych w czterochlorku węgla wydzielają się
z niej jedynie pochodne 4-benzofenonu i 4-acetofenonu,
a w szczególności sam 4-hydroksybenzofenon lub 4-hydro-
ksyacetofenon.

Powstały osad można oddzielić przez odfiltrowanie, od-
wirowanie lub w inny znany sposób, a z filtratu wydzielić
można alkilowane pochodne tych ketonów przez oddestylo-
wanie rozpuszczalnika. Tak wyodrębnione alkilowane

pochodne 2-hydroksybenzofenonu i 2-hydroksyacetoenu z pozostałymi niewielkimi (poniżej 1% wag.) ilościami pochodnych odalkilowanych 4-hydroksybenzofenonu albo 4-hydroksyacetoenu, która to ilość nie wpływa ujemnie na proces ekstrakcji i reekstrakcji, po zoksymowaniu dają produkt charakteryzujący się lepszymi niż dotąd własnościami ekstrakcyjnymi. W trakcie ekstrakcji i reekstrakcji nie wydzielają się osady i nie obserwuje się tworzenia emulsji. Szybkość rozwarstwiania faz, przy zastosowaniu oksymów wytworzonych w ten sposób zdecydowanie przewyższa szybkość rozwarstwiania warstw przy stosowaniu produktu uzyskiwanego według znanych metod.

Sposób według wynalazku przedstawiono bliżej w poniższych przykładach.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 cm³ umieszczono 21,4 g (0,16 mola) bezwodnego chlorku glinu w 100 g chlorku etylenu. Kolbę ochłodzono do temperatury -15°C i wkraplano roztwór zawierający 33 g (0,15 mola) nonylofenolu w 30 g chlorku etylenu. Utrzymując temperaturę -15°C do -5°C wkropiono stopniowo 29,2 g (0,15 mola) benzotrójchlorku w 30 g chlorku etylenu. Zawartość kolby mieszano intensywnie jeszcze przez dwie godziny utrzymując temperaturę nie wyższą niż 0°C.

peraturze 170—230°C i przy ciśnieniu 133,322 Pa o masie 30 g. Destylat zadano 200 g czterochlorku węgla, po czym w celu ujednorodnienia mieszaniny ogrzano do temperatury wrzenia, a następnie ochłodzono do temperatury 0°C. Po 24 godzinach odsączono 3,0 g białego osadu, który zidentyfikowano jako 4-hydroksybenzofenon. Z przesączu odparowano rozpuszczalnik uzyskując 26,8 g oleju zawierającego poniżej 1% 4-hydroksybenzofenonu. Olej ten zoksymowano, dla porównania zoksymowano również próbkę otrzymanej frakcji ketonowej nie poddanej rozdziałowi w czterochlorku węgla. Określono własności ekstrakcyjne obydwóch preparatów, które przedstawiono w tablicy I.

Przykład II. W kolbie kulistej o pojemności 250 cm³ umieszczono 53,2 g (0,2 mola) octanu nonylofenolu i 32 g (0,24 mola) bezwodnego chlorku glinu. Kolbę ogrzewano przez 1,5 godziny w temperaturze 140—150°C. Następnie zawartość kolby wylano do 100 cm³ lodu z kwasem solnym, przejęto do eteru etylowego. Warstwę eterową przemyto 5% roztworem węglanu sodu, a potem wodą do odczynu obojętnego wobec papierka uniwersalnego. Po osuszeniu bezwodnym siarczanem sodu, odparowano rozpuszczalnik otrzymując 47 g ciemnoczerwonego oleju, który poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem 133,322 Pa. Wy-

Tablica I

Produkt	Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie miedzi w wyjściowym roztworze g/dm ³	pH wyjściowego roztworu	Pojemność ekstrakcyjna mol Cu/mol prep.	Czas roz- warstwiania (min.)
Preparat zawierający oksymy odalkilowane	4,0	1,013	5,0	0,264	2
	50,0	35,6	8,4	0,320	10
Preparat nie zawierający oksymów odalkilowanych	4,0	1,013	5,0	0,302	0,3
	50,0	35,6	8,4	0,346	1,4

Następnie mieszaninę reakcyjną przeniesiono do kolby do destylacji z parą wodną i dodano ostrożnie 100 cm³ bezwodnego alkoholu metylowego, a potem 50 cm³ wody.

Przeprowadzono destylację z parą wodną zbierając około 500 cm³ destylatu. Pozostałość destylacyjną wiano do 150 cm³ 5-normalnego kwasu solnego i ekstrahowano eterem, warstwę eterową przemyto wodą do odczynu obojętnego wobec papierka uniwersalnego i osuszono bezwodnym siarczanem sodu. Po odparowaniu rozpuszczalników, otrzymany ciemnoczerwony olej w ilości 40 g destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem zbierając frakcję ketonową w tem-

brano 28 g frakcji ketonowej w temperaturze 120—170°C. Destylat zadano 150 g czterochlorku węgla, po czym w celu ujednorodnienia mieszaniny ogrzano ją do wrzenia, a następnie ochłodzono do temperatury 0°C. Po 24 godzinach odsączono 2,0 g białego osadu, który zidentyfikowano jako 4-hydroksyacetoenu. Z przesączu odparowano rozpuszczalnik uzyskując 25,9 g oleju zawierającego poniżej 1% 4-hydroksyacetoenu. Olej ten zoksymowano i określono własności ekstrakcyjne, które przedstawiono w tablicy II z własnościami preparatu otrzymanego przez alkilowanie frakcji ketonowej nie poddanej rozdziałowi w CCl₄.

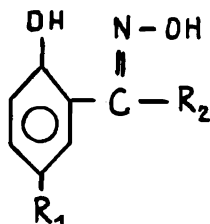
Tablica II

Produkt	Stężenie oksymu g/dm ³	Stężenie miedzi w wyjściowym roztworze g/dm ³	pH wyjściowego roztworu	Pojemność ekstrakcyjna mol Cu/mol prep.	Czas roz- warstwiania (min.)
Preparat zawierający oksymy odalkilowane	4,0	1,005	1,5	0,049	5,4
	4,0	1,013	5,0	0,18	6,2
	50,0	35,6	8,7	0,27	20
Preparat nie zawierający oksymów odalkilowanych	4,0	1,005	1,5	0,054	0,6
	4,0	1,013	5,0	0,20	0,6
	50,0	35,6	8,7	0,30	3,2

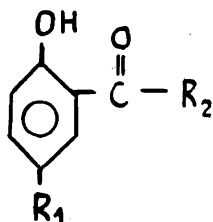
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania środka do sporządzania hydrofobowych roztworów ekstrahujących jony metali nieżelaznych zawierającego jako substancję czynną co najmniej jeden oksym o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza atom wodoru lub resztę alkilową prostolaniczową albo rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą zawierającą 1—20 atomów węgla, a R_2 oznacza resztę alkilową prostolaniczową lub rozgałęzioną, nasyconą albo nienasyconą zawierającą 1—20 atomów węgla albo resztę fenylową, albo alkilofeny-

lową, której alkil jest prostolaniczowy lub rozgałęziony, nasycony lub nienasycony i zawiera 1—20 atomów węgla, w którym to sposobie mieszaninę zawierającą ketony o ogólnym wzorze 2, w którym R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie, oraz 4-hydroksybenzofenon lub 4-hydroksyaceto-fenon lub ich pochodne poddaje się oksymowaniu, **znamienny tym**, że przeznaczoną do oksymowania mieszaninę rozpuszcza się w czterochlorku węgla, roztwór oziębia się i oddziela wydzielony osad, po czym oksymowaniu poddaje się te ketony, które pozostały w roztworze.



WZÓR 1



WZÓR 2