



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.03.76 (P. 188213)

Pierwszeństwo: 26.03.75 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 28.02.77

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1980

Int. Cl.² B01D 11/04
C22B 15/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Haga (Holandia)

Sposób wydzielania miedzi z kwaśnych roztworów wodnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania miedzi z kwaśnych roztworów wodnych, przez ekstrakcję cieczy cieczą z zastosowaniem jako środka ekstrakcyjnego roztworu hydroksy-oksymu w rozpuszczalniku organicznym.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 322 532 znane jest zastosowanie do ekstrakcji hydroksy-oksymu o ogólnym wzorze $A-C(=NOH)-R$, w którym R oznacza grupę alifatyczną, zaś A jest pierścieniową grupą organiczną zawierającą jako podstawniki co najmniej grupę wodorotlenową przy pierścieniowym atomie węgla w pozycji 2 /pozycja 1 odnosi się do pierścieniowego atomu węgla, z którym połączona jest grupa $-C(=NOH)-R$, oraz grupę organiczną D.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 428 449 znane jest zastosowanie oksymu 2-hydroksybenzofenonu podstawionego grupą lub grupami alifatycznymi nasyconymi lub etylenowo nienasyconymi, albo odpowiednią grupą lub grupami eterowymi.

Z ogłoszeniowego opisu patentowego RFN nr 2 334 901 znane jest zastosowanie oksymu aldehydu salicylowego o wzorze ogólnym 1, w którym symbole R, takie same lub różne, oznaczają atom chlorowca, grupę nitrową, cyjanową, pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędową aminową, alkilową, alkenylową, cykloalkilową, arylową, aryloalkilową, alkoksy, aryloksy, aryloalkoksy lub acyloksy, lub ich podstawione pochodne, zaś n jest liczbą całkowitą od 1 do 4 włącznie, przy czym aldoksym ten

2

zawiera w sumie co najmniej trzy atomy węgla w grupie lub grupach alkilowych R.

Ekstrakcję można prowadzić w sposób ciągły przez zetknięcie kwaśnego roztworu wodnego z roztworem hydroksy-oksymu w rozpuszczalniku organicznym, np. w nafcie, korzystnie przy intensywnym mieszaniu. Następnie fazę organiczną oddziela się od fazy wodnej i traktuje wodnym roztworem zawierającym mocny kwas, w wyniku czego miedź w postaci soli przechodzi do wymywanego roztworu wodnego, z którego może być wydzielona, na przykład przez krystalizację, albo może być wydzielona w postaci metalicznej miedzi przez elektrolizę. Fazę organiczną, zawierającą uwolniony hydroksy-oksym można z powodzeniem użyć do kolejnych ekstrakcji miedzi. Opisana ekstrakcja szczególnie nadaje się do oddzielania miedzi od żelaza.

Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 428 449 zastosowanie oksymu 2-hydroksybenzofenonu w połączeniu z oksymem alfa-hydroksyalifatycznym o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 , R^2 i R^3 mogą być różnymi rodnikami organicznymi, takimi jak rodniki alifatyczne i alkiloarylowe, przy czym R^3 może również być atomem wodoru, wpływa na lepszą ekstrakcję miedzi.

Stwierdzono obecnie, że ulepszanie to można również osiągnąć, czasami nawet w większym stopniu, przy zastosowaniu innych mieszanin oksymów.

Według wynalazku, sposób wydzielania miedzi z kwaśnych roztworów wodnych na drodze ekstrakcji cieczy cieczą polega na tym, że stosuje się roztwór ekstrakcyjny zawierający rozpuszczalnik organiczny i rozpuszczony w nim oksym hydroksywiązku o wzorze ogólnym $A-C(=NOH)-R$, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alifatyczną, zaś A jest grupą aromatyczną zawierającą jako podstawniki grupę wodorotlenową przy pierścieniowym atomie węgla w pozycji 2, przy czym pozycja 1 odnosi się do pierścieniowego atomu węgla, z którym połączona jest grupa $-C(=NOH)-R$, oraz ewentualnie grupę organiczną D, a ponadto rozpuszczony w tym rozpuszczalniku organicznym oksym ketonu węglowodorohydroksymetylowego lub 2-hydroksyaldoksym, w którym atom węgla podstawiony grupą wodorotlenową jest również podstawiony jedną lub dwoma grupami węglowodorowymi lub oksym 2-hydroksycykloalkanonu podstawionego w pierścieniu jednym lub kilkoma grupami organicznymi lub alifatyczny alfa-hydroksy-oksym o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 i R^2 oznaczają grupy organiczne, R^3 oznacza atom wodoru lub grupę organiczną,

W sposobie według wynalazku występuje znaczny efekt synergistyczny powodujący szybszą ekstrakcję w porównaniu z procesem, gdy stosuje się opisany wyżej hydroksy-oksym o wzorze $A-C(=NOH)-R$ bez udziału jednego ze wspomnianych związków. Dzięki temu stosując sposób według wynalazku uzyskuje się znaczne efekty ekonomiczne. Zastosowanie mieszaniny oksymów nie wywiera wpływu, lub wywiera w znikomym tylko stopniu, na selektywność ekstrakcji w stosunku do żelaza. Zatem do ekstrakcji odpowiednie są również roztwory wyjściowe zawierające związki żelaza. Kwaśny roztwór wodny posiada korzystnie pH w zakresie od 0 do 3.

Stężenie molowe oksymu ketonu węglowodorohydroksymetylowego, 2-hydroksyaldoksymu, oksymu 2-hydroksycykloalkanonu lub oksymu o wzorze ogólnym 2 w stosunku do oksymu o wzorze ogólnym $A-C(=NOH)-R$ nie jest ograniczone. Najdogodniejsze stężenie molowe można łatwo ustalić na podstawie prostych prób ekstrakcyjnych, w których stosuje się coraz większe stężenie, poczynając np. od stężenia 0,1.

Najważniejsze jest takie stężenie, przy którym stopień ekstrakcji osiąga wartość stałą. Stężenie to prawie zawsze waha się w granicach od 1 do 100 i wynosi korzystnie od 2 do 20, a najkorzystniej od 4 do 12 części, na 100 części oksymu o wzorze ogólnym $A-C(=NOH)-R$.

Grupą węglowodorową w oksymie ketonu węglowodorohydroksymetylowego jest np. grupa alkiłowa, aromatyczna lub cykloalifatyczna. Grupy te mogą być podstawione lub zawierać heteroatomy. Bardzo dobre wyniki uzyskuje się przy stosowaniu oksymów ketonów węglowodorohydroksymetylowych zawierających grupy alkiłowe, czyli oksymów ketonów alkiłohydroksymetylowych a także oksymów ketonów alkiłofenylohydroksymetylowych. Przy zastosowaniu w sposobie według wynalazku każdej z tych dwóch grup oksymów uzyskuje się zwykle większy stopień ekstrakcji, niż

w przypadku mieszanin oksymów według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 428 449. Ilość atomów węgla w grupie alkiłowej jest korzystnie większa od pięciu. Doskonale wyniki uzyskano przy zastosowaniu oksymu ketonu n-dodecylohydroksymetylowego i oksymu ketonu p-n-decylofenylohydroksymetylowego. Innymi przykładami takich związków są oksym ketonu p-n-dodecylofenylohydroksymetylowego, oksym ketonu p-n-nonylofenylohydroksymetylowego, oksym ketonu p-III-rzęd.-nonylofenylohydroksymetylowego, oksym ketonu n-nonylohydroksymetylowego, oksym ketonu 2-metylononylohydroksymetylowego i oksym ketonu p-n-decylobenzylohydroksymetylowego.

Grupami węglowodorowymi w 2-hydroksyaldoksymach są np. grupy alkiłowe, alkenylowe, aromatyczne lub cykloalkilowe. Nie jest wykluczona obecność w tych grupach podstawników lub heteroatomów, np. atomów tlenu. 2-hydroksyaldoksymami są korzystnie oksymy 2-hydroksyalkanali, zwłaszcza zawierające od 8 do 20 atomów węgla w cząsteczce. Szczególnie dobrą wydajność ekstrakcji uzyskuje się przy zastosowaniu oksymu 2-hydroksy-2-metylopentadekanalu, oksymu 2-heksylo-2-hydroksydekanalu i oksymu 2-hydroksy-2-pentylononanal. Innymi przykładami takich związków są oksym 2-hydroksy-2-metylotetradekanalu, oksym 2-etylo-2-hydroksydodekanalu, oksym 2-butylo-2-hydroksydekanalu, oksym 2-hydroksy-2-pentylodekanalu i oksym 2-hydroksy-2-pentyloundekanal.

Grupą lub grupami organicznymi podstawionymi w pierścieniu cykloalifatycznym oksymu 2-hydroksycykloalkanonu są np. grupy aromatyczne, cykloalifatyczne, alkenylowe, a korzystnie alkiłowe. Nie jest wykluczona obecność w tych grupach węglowodorowych podstawników lub heteroatomów, np. atomów tlenu. Szczególnie użytecznymi związkami są oksymy 2-hydroksy-cykłododekanonu, zwłaszcza zawierające w pierścieniu jedną lub kilka grup alkiłowych. Dużą szybkość ekstrakcji uzyskuje się przy zastosowaniu oksymów 2-alkilo-2-hydroksy-cykłododekanonów, a zwłaszcza oksymu 2-hydroksy-2-metylo-cykłododekanonu i oksymu 2-hydroksy-2,6,10-trójmetylocykłododekanonu. Innymi przykładami oksymów 2-hydroksycykloalkanonów są oksym 2-hydroksy-4-nonylocykloheksanonu, oksym 2-hydroksy-4-dodecylocykloheksanonu, oksym 2-hydroksy-3-metylocykłododekanonu, oksym 2-hydroksy-2-etylocykłododekanonu, oksym 2-hydroksy-2,6,10-trójetylocykłododekanonu i oksym 2-hydroksy-6-nonylocykłododekanonu.

R^1 , R^2 i R^3 we wzorze ogólnym 2. niezależnie oznaczają grupę aromatyczną, cykloalifatyczną lub alkiłową. Nie jest wykluczona obecność podstawników lub heteroatomów, np. atomów tlenu, R^1 i R^2 korzystnie oznaczają takie same rozgałęzione grupy alkiłowe lub nienasycone grupy węglowodorowe, zawierające od 6 do 20 atomów węgla. Gdy R^1 i R^2 oznaczają grupy alkiłowe, są to korzystnie grupy drugorzędowe, a R^3 korzystnie oznacza atom wodoru. Dużą szybkość ekstrakcji osiąga się przy zastosowaniu oksymu 5,8-dwuetilo-7-hydroksy-dodekanonu-6. Innymi przykładami związków o

ogólnym wzorze 2 są oksym 8-hydroksytetradekano-7 i oksym 6,9-dwuetylo-7-hydroksytetradekano-8.

Grupą aromatyczną A we wzorze ogólnym $A-C(=NOH)-R$ jest grupa karbocykliczna lub heterocykliczna. Przykładem grupy A jest grupa fenyłowa, naftylowa, furyłowa lub pirydylowa. Korzystnie jest to grupa fenyłowa.

Grupę lub grupy organiczne D podstawione w grupie aromatycznej A stanowią np. grupa alkilowa, cykloalkilowa aryłowa, alkiloaryłowa, aryloalkilowa, alkenylowa, alkilopoliennyłowa, alkoksylowa, alkilotio, aryloksy, aryloalkoksy lub alkoksykarbonyłowa. Korzystnie są to grupy alkilowe. Grupa lub grupy alkilowe mogą być proste lub rozgałęzione. Hydroksy-oksym o wzorze ogólnym $A-C(=NOH)-R$ zawiera korzystnie co najmniej siedem atomów węgla w grupie lub grupach alkilowych podstawionych przy grupie aromatycznej A, lecz nie więcej niż 14. Na ogół liczba atomów węgla w grupie lub grupach D waha się od 1 do 20. Liczbę tę stanowi suma atomów węgla we wszystkich grupach alkilowych. Przykładami odpowiednich grup alkilowych D są grupa etylowa, 1-metylobutyłowa, 1-metylopentylowa, 1-metyloheksylowa, 1-metyloheptyłowa, 1-metylooktyłowa, 1-metylodetylowa, 1-metylotetradetylowa i III-rzęd.-nonyłowa /mieszanina rozgałęzionych grup nonyłowych, produktów trimeryzacji propenu/. Jako podstawniki grupy aromatycznej A występują ponadto pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe grupy aminowe oraz podstawniki nieorganiczne, np. atomy chloru lub grupy nitrowe.

Grupą alifatyczną R we wzorze ogólnym $A-C(=NOH)-R$ jest np. grupa alkilowa, alkenylowa lub alkilopoliennyłowa. Grupa alifatyczna R jest prosta lub rozgałęziona i może zawierać podstawniki, np. grupę fenyłową i/lub heteroatomy, np. atom tlenu. Stwierdzono, że z reguły grupa prosta jest bardzo krzysta. Liczba atomów węgla w grupie R może wahać się np. od 1 do 20. Grupa R jest korzystnie grupą alkilową. Przykładami odpowiednich grup alkilowych są grupa metylowa, etylowa, n-pentylowa, n-heptyłowa, n-oktyłowa, n-nonyłowa, n-undecylowa, n-tridecylowa i n-heptadecylowa. Szczególnie korzystna jest grupa metylowa, gdyż jej obecność w oksymie powoduje wzrost wydajności ekstrakcji. Równie korzystna jest grupa benzylowa.

Przykładami bardzo korzystnych hydroksyoksymów są oksym metylo-4-butylo-2-hydroksyfenyloketonu, oksym metylo-2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylofenyloketonu, oksym n-heptylo-2-hydroksy-5-/1-metyloheksylo/fenyloketonu, oksym n-oktylo-2-hydroksy-5-/1-metyloheptylo/fenyloketonu, oksym n-nonylo-2-hydroksy-5-/1-metylo-oktylo/fenyloketonu oraz oksym n-nonylo-2-hydroksy-5-/1-metyloheksylo/fenyloketonu. Innymi przykładami są oksym n-tridecyl-2-hydroksy-5-metylofenyloketonu, oksym metylo-2-hydroksy-3-/1-metyloheksylo/-fenyloketonu, oksym etylo-2-hydroksy-5-/1-metylodetyl-2-hydroksy-5-/1-metyloheksylo/fenyloketonu, oksym n-pentyl-2-hydroksy-5-/1-metylodetyl-2-hydroksy-5-/1-metyloheksylo/fenyloketonu, oksym n-undecyl-2-hydroksy-5-/1-metylopentyl-2-hydroksy-5-/1-metyloheksylo/fenyloketonu, oksym n-heptylo-2-hydroksy-5-/1-metylotetra-

decyl-2-hydroksy-5-/1-metyloheptylo/fenyloketonu oraz oksym n-heptadecyl-2-hydroksy-5-/1-metyloheptylo/fenyloketonu. Doskonałe wyniki uzyskano przy zastosowaniu oksymu metylo-2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylofenyloketonu i oksymu benzyl-2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylofenyloketonu. Obydwa te związki można wytworzyć stosując jako prekursor 4-III-rzęd.-nonylofenol, otrzymany przez alkilowanie fenolu trimerem propenu.

Przykładami hydroksy-oksymów o wzorze ogólnym $A-C(=NOH)-R$, w którym R oznacza atom wodoru, są 5-III-rzęd.-butylo-2-hydroksybenzaldoksym, 5-dodecyl-2-hydroksybenzaldoksym, 3,5-dwu-III-rzęd.-butylo-2-hydroksybenzaldoksym, 2-hydroksy-5-oktylobenzaldoksym, 2-hydroksy-3,5-dwu-III-rzęd.-pentylbenzaldoksym, 2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylobenzaldoksym i 2-hydroksy-3,5-dwu/1-metylobutylo/benzaldoksym. Przy użyciu ostatniego oksymu uzyskuje się bardzo dużą szybkość ekstrakcji.

Bardzo dobre wyniki uzyskano przy użyciu następujących mieszanin oksymów: oksymu metylo-2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylofenyloketonu z oksymem n-dodecyl-hydroksymetyloketonu lub oksymem p-n-decylfenylo-hydroksymetyloketonu, oksymu benzyl-2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylofenyloketonu z oksymem n-dodecyl-hydroksymetyloketonu lub oksymem 2-hydroksy-2-metylopentadecanolu oraz 2-hydroksy-3,5-dwu/1-metylobutylo/benzaldoksymu z oksymu n-dodecylhydroksymetyloketonu.

Stwierdzono, że stosunek objętości roztworu ekstrakcyjnego do objętości kwaśnego roztworu wodnego wynosi korzystnie od 1:3 do 3:1. Można jednak wykorzystywać stosunki nie objęte tym zakresem. Z reguły ekstrakcja przebiega spokojnie w temperaturze od 15 do 35°C. Można ją jednak prowadzić w temperaturach niższych lub wyższych, np. od 0 do 15°C i od 35 do 75°C.

Wzajemna mieszalność kwaśnego roztworu wodnego i rozpuszczalnika organicznego nie powinna przekraczać 5% objętościowych, a korzystnie powinna wynosić poniżej 1%. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są np. chlorowcowane rozpuszczalniki, np. chloroform, 1,2-dwuchloroetan, 1,2-dwuchloropropan oraz eter dwu/2-chloroetylowy/, a przede wszystkim węglowodory, np. nafta, toluen i ksyleny.

Oksymy 2-alkilo-2-hydroksycykłododekanonów, w których przy dziesięciu atomach węgla w pierścieniu nie występują podstawniki np. oksym 2-hydroksy-2-metylocykłododekanonu, oksymy 2,6,10-trójalkilo-2-hydroksycykłododekanonów, w których trzy grupy alkilowe są takie same a osiem atomów węgla w pierścieniu nie posiada podstawników, np. oksym 2-hydroksy-2,6,10-trójmetylocykłododekanonu, oraz oksymy 4-alkilo-2-hydroksycykloheksanonów, w których grupa alkilowa posiada więcej niż trzy atomy węgla, np. oksym 2-hydroksy-4-n-pentylcykloheksanonu, są nowymi związkami.

Sposób wytwarzania tych nowych oksymów 2-alkilo-2-hydroksycykłododekanonów, w których przy dziesięciu atomach węgla w pierścieniu nie wy-

stępują podstawniki, oksymów 2,6,10-trójalkilo-2-hydroksycykłododekanonów, w których trzy grupy alkilowe są takie same a 8 atomów węgla w pierścieniu nie posiada podstawników, oraz oksymów 4-alkilo-2-hydroksycykloheksanonów, może polegać na poddaniu reakcji odpowiedniego etylenowo nienasyconego prekursora z kwasem nitrozylosiarkowym, a następnie na poddaniu reakcji wytworzonego wodorosiarczazu 2-hydroksyminy z wodą.

Tak więc oksym 2-alkilo-2-hydroksycykłododekanonu, w którym przy dziesięciu atomach węgla w pierścieniu nie występują podstawniki, wytwarza się w reakcji odpowiedniego 2-alkilocyklododecenu z kwasem nitrozylosiarkowym, a następnie wytworzony wodorosiarczan 1-alkilo-2-hydroksycykłododecyloiminy traktuje się wodą, np. oksym 2-hydroksy-2-metylocykłododekanonu wytwarza się w reakcji 2-metylocykłododecenu z kwasem nitrozylosiarkowym, z wytworzeniem wodorosiarczazu 1-metylo-2-hydroksycykłododecyloiminy, który traktuje się wodą. Oksymy 2,6,10-trójalkilo-2-hydroksycykłododekanonów, w których trzy grupy alkilowe są takie same a osiem atomów węgla w pierścieniu nie posiada podstawników, wytwarza się w reakcji odpowiedniego 2,6,10-trójalkilocyklododecenu z kwasem nitrozylosiarkowym, z wytworzeniem wodorosiarczazu 1,5,9-trójalkilo-2-hydroksycykłododecyloiminy, który traktuje się wodą. Np. oksym 2-hydroksy-2,6,10-trójmetylocykłododekanonu wytwarza się z 2,6,10-trójmetylocykłododecenu i kwasu nitrozylosiarkowego, a następnie utworzony wodorosiarczan 1,5,9-trójmetylo-2-hydroksyminy poddaje się reakcji z wodą. Oksymy 4-alkilo-2-hydroksycykloheksanonów, zwłaszcza te, w których grupa alkilowa posiada więcej niż 3 atomy węgla, wytwarza się z odpowiedniego 4-alkilo-1-cykloheksenu i kwasu nitrozylosiarkowego, a następnie wytworzony wodorosiarczan 5-alkilo-2-hydroksycykloheksyloiminy poddaje się reakcji z wodą. Np. oksym 2-hydroksy-4-n-pentylo-cykloheksanonu wytwarza się z 4-n-pentylocykloheksenu i kwasu nitrozylosiarkowego, a następnie wytworzony wodorosiarczan 5-n-pentylo-2-hydroksycykloheksyloiminy poddaje się reakcji z wodą.

Wynalazek bliżej objaśniają niżej podane przykłady, z których ostatnie trzy /przykłady IV—VI/ dotyczą sposobu wytwarzania nowych oksymów.

Ekstrakcję przeprowadzono w rozdzielaczu z podziałką, o pojemności 0,25 litra, z kranem odprowadzającym u dołu i z mieszadłem dwułopatkowym. Dwie wyjściowe cieczki wprowadzono przez otwór górny. Wyjściowy roztwór wodny zawierał siarczan miedziowy o stężeniu 63 mmole/litr, siarczan żelazowy o stężeniu 36 mmole/litr i taką ilość wolnego kwasu siarkowego, aby pH roztworu wynosiło 1,90. Jako rozpuszczalnik organiczny stosowano frakcję naftową o temperaturze wrzenia /pod ciśnieniem atmosferycznym/ 210—240°C. Mieszaninę 100 ml roztworu wodnego i 100 ml organicznego roztworu ekstrakcyjnego mieszało w rozdzielaczu w temperaturze 25°C z szybkością 2000 obrotów na minutę. W różnych odstępach czasu pobierano próbki mieszaniny, w których, po

rozdzieleniu faz, oznaczano procent wyekstrahowanej miedzi, w stosunku do stanu równowagi.

W tablicy 1 wymieniono i oznaczono numerami oksymy z grupy oksymów ketonów węglowodoro-wo-hydroksymetylowych, 2-hydroksyaldoksymów, oksymów 2-hydroksycykloalkanonów i alifatycznych alfa-hydroksy oksymów o wzorze 2, stosowanych w przykładach I—IV.

Tablica 1

Nazwa oksymu	Numer
Oksym n-dodecylo-hydroksymetyloketonu	1
Oksym p-n-dodecylofenylo-hydroksymetyloketonu	2
Oksym 2-hydroksy-2-metylopentadekanalu	3
Oksym 2-heksylo-2-hydroksydekkanalu	4
Oksym 2-hydroksy-2-pentylnonanal	5
Oksym 2-hydroksy-4-pentylocykloheksanonu	6
Oksym 2-hydroksy-2-metylocykłododekanonu	7
Oksym 2-hydroksy-2,6,10-trójmetylocykłododekanonu	8
Oksym 5,8-dwuetylo-7-hydroksy-6-dodekanonu	9

Przykład I. A. Nie według wynalazku. Frakcja naftowa zawierała jedynie 0,2 mola/litr oksymu metylo-2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylofenyloketonu. Oksym ten otrzymano przez reakcję 2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylofenylo-metyloketonu z hydroksylaminą. Keton otrzymano w reakcji przegrupowania Friesa octanu 4-III-rzęd.-nonylofenylu, otrzymanego z dostępnego w handlu 4-III-rzęd.-nonylofenolu. Ten ostatni związek otrzymano przez alkilowanie fenolu mieszaniną rozgałęzionych trimerów propenu. W tablicy 2 podano procent miedzi wyekstrahowanej w różnych okresach czasu od momentu rozpoczęcia doświadczenia oznaczonego numerem 1.

B. Według wynalazku. Nafta zawierała 0,2 mola/litr oksymu 2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylofenyloketonu i drugi oksym, który podano w drugim rzędzie tablicy 2. W trzecim rzędzie tablicy podano stężenia drugiego oksymu w stosunku do oksymu metylo-2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylofenyloketonu. W tablicy podano również procent miedzi wyekstrahowanej w doświadczeniach 2—17. Wyniki te wskazują, że w porównaniu z doświadczeniem 1 występuje znaczny efekt synergistyczny zwiększający szybkość ekstrakcji.

C. Nie według wynalazku. Nafta stosowana w przykładzie 18 zawierała 0,2 mola/litr oksymu 2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylobenzofenonu i 11% oksymu 5,8-dwuetylo-7-hydroksy-6-dodekanonu w stosunku do pierwszego ketonu. Wyniki przedstawiono w tablicy 2 w ostatniej kolumnie. Szybkości

Próbka pobrana po rozpoczęciu doświadczenia /w sek./	Nr doświadczenia	1 ¹⁾	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	18	18 ¹⁾	
		Drugi oksym nr	1	1	1	2	2	3	4	5	6	7	8	8	8	8	8	8	9	2/
		% molowy drugiego oksymu	0	1	5	10	5	10	10	10	10	10	10	1	2	5	7,5	10	10	
% wyekstrahowanej miedzi																				
5		49	60	85	94	54	69		72	72	62	86	53	60	65	75	84	70	71	
15		69	75	92	97	68	82	69	83	78	68	94	62	71	77	86	93	77	83	
30			80		98	87	93													
45					99		97	92	92	90	83	94	75	73	89	95	95	86	95	
60		73	87	97	100		100	99	95	94	89	100	84	84	994	99	100	92	100	
90		79	94	100									84							

1/ nie według wynalazku
2/ skład — jak podano w

U.
Q.

ekstrakcji osiągnięte przy zastosowaniu oksymu 1 i 2 są wyższe, a w przypadku oksymów 3, 4, 7 i 8 zbliżone do szybkości uzyskanej dla znanej mieszaniny oksymów stosowanej w przykładzie 18.

5 Przykład II. A. Nie według wynalazku. Nafta zawierała jedynie 0,2 mola/litr oksymu benzylo-2-hydroksy-5-III-rzęd.-nonylofenyloketonu. W tablicy 3 podano procent miedzi wyekstrahowanej w doświadczeniu 1.

10 **B. Według wynalazku.** Nafta zawierała 0,2 mola/
/litra oksymu benzylo-2-hydroksy-5-III-rzęd.-nony-
lofenyloketonu i 10% molowych w stosunku do tego
związku, drugiego oksymu, którego numer po-
dano w drugim rzędzie tablicy 3. W tablicy tej
15 podano również procenty miedzi wyekstrahowanej
w doświadczeniach 2—5.

Tablica 3

20	Próbka pobrana po rozpo- częciu do- świadcze- nia /w sek./	Nr do świad- czenia	1 ¹⁾	2	3	4	5
25		Drugi oksym, nr	brak	1	3	8	9
		% wyekstrahowanej miedzi					
30	15		43	98	95	90	70
	30		55	100	100	95	85
	60		71			98	95
	90		78			98	96
	120		88			100	100

35 1/ Nie według wynalazku

Wyniki uzyskane w doświadczeniach 2–5 w porównaniu z doświadczeniem 1 wskazują, że występuje znaczny efekt synergistyczny zwiększający szybkość ekstrakcji. Szybkości ekstrakcji osiągnięte przy zastosowaniu oksymów 1 i 3 są wyższe, a w przypadku oksymów 8 i 9 zbliżone do szybkości uzyskanej dla znanej mieszaniny oksymów stosowanej w doświadczeniu 18 w przykładzie 1.

45 Przykład III. A. Nie według wynalazku. Nafta zawierała jedynie 0,2 mola/litr 2-hydroksy-3,5-dwu/1-metylobutylo/benzaldoksymu. W tablicy 4 podano procent miedzi wyekstrahowanej w doświadczeniu 1.

Tablica 4

55	Próbka pobrana po rozpo- częciu do- świadcze- nia /w sek./	Nr doświadczenia	1	2	3	4
		Drugi oksym, nr	brak	1	3	8
		% wyekstrahowanej miedzi				
60	15		31	100	78	74
	30		53		95	88
	60		76		96	93
	90		86		100	98

B. Według wynalazku. Nafta zawierała 0,2 mola/litr 2-hydroksy-3,5-dwu/1-metylobutylo/benzaldoksymu i 10% molowych, w stosunku do tego oksymu, drugiego oksymu, którego numer podano w drugim rzędku tablicy 5. W tablicy tej podano również procenty miedzi wyekstrahowanej w doświadczeniach 2—4. Wyniki doświadczeń 2, 3 i 4 wskazują, w porównaniu z doświadczeniem 1, że występuje znaczny efekt synergistyczny zwiększający szybkość ekstrakcji. Szybkość ekstrakcji osiągnięta przy zastosowaniu oksymu 1 jest większa, a w przypadku oksymów 3 i 8 zbliżona do szybkości uzyskanej dla znanej mieszaniny oksymów stosowanej w doświadczeniu 18 w przykładzie I.

Przykład IV. Roztwór 0,5 mola 2-metylocykłododecenu w 150 ml n-heptanu wkropiono w temperaturze 0°C do roztworu 0,4 mole kwasu nitrozylosiarkowego w 140 g mieszaniny zawierającej 75% wag. kwasu siarkowego i 25% wag. wody. Mieszaninę reakcyjną intensywnie mieszano w czasie wkraplania, aż do zakończenia reakcji. Po rozdzieleniu się faz warstwę organiczną usunięto, a warstwę wodną przemyto trzykrotnie równą objętością n-heptanu. Przemyty roztwór wodny rozcieńczono wodą do 500 ml, po czym dodano roztwór 28% /wag./ wody amoniakalnej do uzyskania pH 7,5. Otrzymany roztwór ekstrahowano równą objętością eteru etylowego. Fazę eterową wysuszono nad bezwodnym siarczanem sodowym, po czym odparowano pod ciśnieniem 15 mm słupa rtęci, uzyskując oksym 2-hydroksy-2-metylocykłododekanonu z wydajnością 90% w stosunku do 2-metylocykłododecenu. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego i spektroskopii masowej.

Przykład V. Postępowano jak w przykładzie IV, stosując, zamiast 2-metylocykłododecenu, 2,6,10-trójmetylocykłododecen, który otrzymano przez trimeryzację izoprenu, a następnie przez częściowe uwodornienie otrzymanego 1,5,9-trójmetylo-1,5,9-cykłododekatrienu. Oksym 2-hydroksy-2,6,10-trójmetylocykłododekanonu otrzymano z wydajnością 91% w stosunku do wyjściowego związku nienasyconego. Budowę związku potwierdzono za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego i spektroskopii masowej.

Przykład VI. Postępowano jak w przykładzie V, stosując, zamiast 2-metylocykłododecenu, 4-pentylo-1-cykloheksen. Oksym 2-hydroksy-4-pentylocykloheksanonu otrzymano z wydajnością 84% w stosunku do 4-pentylo-1-cykloheksenu. Budowę produktu potwierdzono za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego i spektroskopii masowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania miedzi z kwaśnych roztworów wodnych na drodze ekstrakcji cieczy cieczą, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór ekstrakcyjny zawierający rozpuszczalnik organiczny i rozpuszczony w nim hydroksy-oksym o wzorze $A-C(=NOH)-R$, w którym R oznacza atom wo-

doru lub grupę alifatyczną, zaś A oznacza grupę aromatyczną podstawioną grupą wodorotlenową przy pierścieniowym atomie węgla w pozycji 2, przy czym pozycja 1 odnosi się do pierścieniowego atomu węgla, z którym połączona jest grupa $-C(=NOH)-R$, i ewentualnie grupą organiczną D, a ponadto rozpuszczony w tym rozpuszczalniku oksym ketonu węglowodoro-hydroksymetylowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się oksym ketonu węglowodoro-hydroksymetylowego zawierającego grupę alkilową.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się oksym, w którym grupa alkilowa zawiera powyżej 5 atomów węgla.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się oksym ketonu alkilohydroksymetylowego.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się oksym ketonu n-dodecylo-hydroksymetylowego.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się oksym ketonu alkilofenylhydroksymetylowego.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się oksym ketonu p-n-decylofenilo-hydroksymetylowego.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oksym ketonu węglowodoro-hydroksymetylowego stosuje się w ilości od 1 do 100% molowych, a zwłaszcza 4 do 12% molowych, w stosunku do hydroksy-oksymu o wzorze $A-C(=NOH)-R$.

9. Sposób wydzielania miedzi z kwaśnych roztworów wodnych na drodze ekstrakcji cieczy cieczą, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór ekstrakcyjny zawierający rozpuszczalnik organiczny i rozpuszczony w nim hydroksy-oksym o wzorze ogólnym $A-C(=NOH)-R$, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alifatyczną, zaś A oznacza grupę aromatyczną podstawioną grupą wodorotlenową przy pierścieniowym atomie węgla w pozycji 2, przy czym pozycja 1 odnosi się do pierścieniowego atomu węgla, z którym połączona jest grupa $-C(=NOH)-R$, i ewentualnie grupą organiczną D, a ponadto rozpuszczony w tym rozpuszczalniku 2-hydroksyaldoksym, w którym podstawioną grupą wodorotlenową atom węgla jest podstawiony również jedną lub dwoma grupami węglowodorowymi.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako hydroksyaldoksym stosuje się oksym 2-hydroksyalkanalu.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się oksym 2-hydroksyalkanalu, który zawiera w cząsteczce od 8 do 20 atomów węgla.

12. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się oksym 2-hydroksy-2-metylopentadekanalu.

13. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się oksym 2-heksylo-2-hydroksydekalanalu.

14. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się oksym 2-hydroksy-2-pentylononalanalu.

15. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że 2-hydroksyaldoksym stosuje się w ilości od 1 do 100% molowych, a zwłaszcza od 4 do 12% molo-

13

wych, w stosunku do hydroksy-oksymu o wzorze $A-C/NOH-R$.

16. Sposób wydzielania miedzi z kwaśnych roztworów wodnych na drodze ekstrakcji cieczy cieczą, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór ekstrakcyjny zawierający rozpuszczalnik organiczny i rozpuszczony w nim hydroksy-oksym o wzorze ogólnym $A-C/NOH-R$, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alifatyczną, zaś A oznacza grupę aromatyczną podstawioną grupą wodorotlenową przy pierścieniowym atomie węgla w pozycji 2, przy czym pozycja 1 odnosi się do pierścieniowego atomu węgla, z którym połączona jest grupa $-C/NOH-R$, i ewentualnie grupą organiczną D, a ponadto rozpuszczony w tym rozpuszczalniku oksym 2-hydroksycykloalkanonu, w którym pierścień jest podstawiony jednym lub kilkoma grupami organicznymi.

17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że stosuje się oksym 2-hydroksycykloalkanonu, w którym grupą lub grupami organicznymi podstawionymi w pierścieniu cykloalifatycznym są grupy alkilowe.

18. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że stosuje się oksym 2-hydroksycykłododekanonu.

19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że stosuje się oksym 2-alkilo-2-hydroksycykłododekanonu.

20. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że stosuje się oksym 2-hydroksy-2-metylocykłododekanonu.

21. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że stosuje się oksym 2-hydroksy-2,6,10-trójmetylocykłododekanonu.

14

22. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że oksym 2-hydroksycykloalkanonu stosuje się w ilości od 1 do 100% molowych, a zwłaszcza od 4 do 12% molowych, w stosunku do hydroksy-oksymu o wzorze $A-C/NOH-R$.

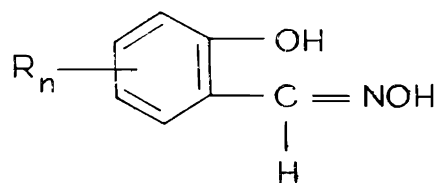
23. Sposób wydzielania miedzi z kwaśnych roztworów wodnych na drodze ekstrakcji cieczy cieczą, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór ekstrakcyjny zawierający rozpuszczalnik organiczny i rozpuszczony w nim hydroksy-oksym o wzorze ogólnym $A-C/NOH-R$, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę alifatyczną, zaś A oznacza grupę aromatyczną podstawioną grupą wodorotlenową przy pierścieniowym atomie węgla w pozycji 2, przy czym pozycja 1 odnosi się do pierścieniowego atomu węgla, z którym połączona jest grupa $-C/NOH-R$, i ewentualnie grupą organiczną D, a ponadto rozpuszczony w tym rozpuszczalniku alifatyczny alfa-hydroksy-oksym o wzorze ogólnym 2, w którym R^1 i R^2 niezależnie oznaczają grupy organiczne, a R^3 oznacza atom wodoru lub grupę organiczną.

24. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że stosuje się oksym o wzorze 2, w którym R^1 i R^2 są takie same i oznaczają drugorzędowe grupy alkilowe.

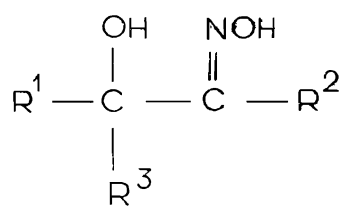
25. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że stosuje się oksym 3,8-dwuetylo-7-hydroksydodekanonu-6.

26. Sposób według zastrz. 23, **znamienny tym**, że alifatyczny alfa-hydroksy-oksym stosuje się w ilości od 1 do 100% molowych, a zwłaszcza od 4 do 12% molowych, w stosunku do hydroksy-oksymu o wzorze $A-C/NOH-R$.

105 481



Wzór 1



Wzór 2