

325620

16



325620

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SOCIÉTÉ D'ÉLECTRO-CHIMIE D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE
ET DES ACIÉRIES ÉLECTRIQUES D'UGINE.

RESIDENCIA: 10, rue du Général Foy, PARIS (8e) FRANCIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE EXTRACCION DE LOS DERIVADOS
DEL SELENIO".

Prioridad: Patente Francesa

n.º PV.14.602 del 26 Abril 1965

325620



1 El presente invento constituye perfeccionamientos en la
fabricación de los ácidos etilénicos por oxidación de los aldehídos
insaturados en medio orgánico, en presencia de compuestos selenia-
dos como catalizadores.

5 Este procedimiento de fabricación, que aplica agua oxige-
nada como oxidante, conduce habitualmente a soluciones que contie-
nen aproximadamente en peso de un 10 a un 40% de ácido insaturado,-
de 5 a 20% de agua, de 0,2 a 4% de óxido de selenio, estando consti-
tuido el resto por el medio disolvente, por ejemplo terciobutanol y
10 por pequeñas cantidades de aldehído no transformado, de peróxido y
de diversos productos de oxidación.

El precio del selenio es elevado con relación al de los
productos orgánicos puestos en juego, así su recuperación con un -
buen rendimiento es esencial a la economía del procedimiento.

15 Sin embargo la separación del selenio a partir del me-
dio orgánico complejo que resulta de la oxidación del aldehído cons-
tituye un problema difícil y no es sorprendente que hayan sido pro-
puestas numerosas soluciones.

20 Se ha preconizado, por ejemplo, el destilar el conjunto
de los productos volátiles y, en particular, el ácido insaturado. -
El selenio se encuentra en tal caso en el residuo de la destilación,
parcialmente reducido al estado de metaloide mezclado a alquitranes
constituídos en gran parte por polímeros. La dificultad reside en -
la separación de los polímeros a pesar de su solubilidad parcial en
25 el agua, en la reducción incompleta de los óxidos de selenio y en -
la dificultad de filtración de compuestos orgánicos viscosos. Por -
otra parte, el selenio separado debe ser reoxidado en una operación
independiente, lo cual puede resultar incómodo en presencia de resi-
duos orgánicos o si el metaloide es pasado al estado de selenio --
30 gris menos reactivo.

325620

16 ABR



1 La calcinación del residuo bruto de la destilación ha -
sido preconizada, pero este método es contrario a la volatilidad de
los óxidos de selenio y a la volatilidad diferente del propio sele-
nio. Es difícil evitar que la presencia de vapores orgánicos no se
5 traduzca en la reducción local de una parte del óxido de selenio -
formado, y que los vapores de selenio metálico no se condensen en -
diferentes puntos de la instalación en forma de depósitos adherentes
cuya recuperación resulta difícil.

10 El empleo de resinas trocadoras de iones ha sido propues-
to igualmente para retirar el selenio en estado óxido de la solución
bruta resultante de la oxidación de la acroleína. La dificultad es--
triba en la acidez orgánica que es suficientemente fuerte para condu-
cir ya sea a una mala recuperación de selenio, ya a una pérdida de -
ácido insaturado. Por otra parte, estas resinas están constituidas -
15 en general por polímeros orgánicos necesariamente dotados de cierto
caracter reductor, si bien es de temer que una parte del selenio no
sea reducido en la resina y resulte por tanto absolutamente irrecupe-
rable.

20 La recuperación del selenio es igualmente posible en -
principio por reducción del metaloide al estado elemental, seguida -
de una filtración y de una reoxidación ulterior. Haría falta sin em-
bargo encontrar un reductor económico y capaz de reducir el óxido de
selenio a un estado filtrable, que no altere el ácido insaturado pre-
25 sente y no deje ningún sub-producto de naturaleza que comprometa una
destilación conveniente de este último. El gas sulfuroso corriente--
mente utilizado en análisis químicos no responde perfectamente a nin-
guna de estas exigencias. En efecto, la precipitación del selenio pa-
sa por intermedio de un coloide y de derivados selenotiónicos; no es
instantánea y conduce secundariamente al ácido sulfúrico que es pre-
30 ciso eliminar. Por último, la destilación parcial previa del medio -

16 ABR 1951



325620

1 orgánico está lejos de mejorar el rendimiento de la reducción y de
la precipitación del selenio al estado elemental. La eliminación -
de los constituyentes más volátiles, pese a la concentración del -
selenio que lleva implícita, no hace más fácil su precipitación ba
5 jo la acción de un reductor como el gas sulfuroso.

El presente invento, debido a los trabajos de M. Joseph
SERPINET, permite remediar en su mayor parte los inconvenientes se
ñalados anteriormente. Se refiere a un procedimiento de extracción
de los derivados del selenio, utilizados en forma soluble como ca-
10 talizador en la oxidación en medio orgánico de un aldehído etiléni
co en ácido saturado y presentes en forma soluble en el medio resul-
tante de la reacción, procedimiento que consiste en tratar este me
dio por una solución acuosa concentrada de sales minerales. El in-
vento se refiere igualmente a la recuperación del selenio arrastra
15 do en la fase acuosa salina.

La solicitante, en efecto, ha descubierto que estas so
luciones acuosas muy concentradas de sales minerales no son suscep-
tibles de mezcla con el medio orgánico resultante de la oxidación
de la acroleína, pese al carácter muy hidrófilo de este medio, y -
20 que el selenio en estado de óxido pasa de forma preferente por la
fase acuosa salina, en tanto que la casi totalidad del ácido insa-
turado permanece en medio orgánico.

Entre las sales minerales solubles en agua, la solici-
tante prefiere emplear las que poseen una elevada proporción de -
25 iones disolubles tales como los sulfatos de sodio, de amonio, los
cloruros de sodio, de calcio o de magnesio; se reduce así al mini-
mo la solubilidad de los compuestos orgánicos en la fase acuosa. -
Pero el invento no se limita a la utilización de estas sales.

Es conveniente que la concentración en sales de las so
30 luciones acuosas sea elevada con el fin de limitar la solubilidad

325620

16



1 del ácido orgánico. Esto explica la preferencia de la solicitante por
soluciones saturadas de sales muy solubles tales como el sulfato de
amonio, los cloruros de calcio o de magnesio. Sin embargo, la posibi
5 lidad de recuperar por reciclado o contra-extracción la pequeña can-
tidad de ácido orgánico insaturado, disuelta en una solución salina
acuosa no saturada, hace utilizables tales soluciones no saturadas.
Resulta característico desde este punto de vista que las soluciones
saturadas de sulfato de sodio, que son diez veces menos concentradas
que las soluciones saturadas de otras sales citadas, se hayan revela
do utilizables. En el empleo de soluciones salinas poco concentradas,
10 "el efecto de sal" del selenio disuelto puede contribuir útilmente a
limitar la solubilidad acuosa del ácido orgánico insaturado. Pueden
emplearse por último soluciones mixtas que contengan varias sales.

15 Las cantidades de soluciones salinas utilizadas son las
más pequeñas posible, con el fin de hacer más fácil el reciclado ul-
terior del selenio extraído. La solicitante ha efectuado extracciones
metódicas por medio de volúmenes de fase acuosa que van de la décima
parte del de la fase orgánica hasta el volumen de ésta. Por esto, evi
dentemente, no es limitativo.

20 Es interesante que el selenio esté en estado óxido en el
medio reaccional, y conviene por tanto determinar las condiciones de
oxidación adecuadas para que así sea.

25 Para aplicar el procedimiento según el invento basta po-
ner en contacto, por cualquier medio conocido, la solución salina y
el medio reaccional que resultan de la oxidación de un aldehído in-
saturado en presencia de compuestos de selenio como catalizador. Es
así como puede efectuarse, ya sea una extracción simple, ya una ope
ración a contra-corriente correspondiente a un conjunto de placas de
extracción.

30 De este modo se obtiene una fase acuosa salina que con-

325620

16



1 tiene la mayor parte de selenio y una cantidad muy reducida de ácido insaturado, y una fase orgánica que contiene la mayor parte de ácido insaturado y compuestos orgánicos.

5 Después de la separación de las fases, se procede a la recuperación del selenio contenido en la fase acuosa.

Un procedimiento consiste en precipitarlo al estado elemental por reducción, por ejemplo por medio de gases sulfurosos.

10 Otro método consiste en precipitar el selenio al estado de selenita de bario o de selenita de metales pesados, poco solubles en medio alcalino, de los cuales se recupera fácilmente el ácido.

Pero un procedimiento de recuperación original del selenio pasado en solución salina pone en juego una contra-extracción por medio de un disolvente orgánico.

15 La solicitante ha comprobado en efecto que, mediante tal operación, puede servirse con ventaja del disolvente utilizado en el curso de la oxidación del aldehído etilénico en fase líquida, disolvente cuyo selenio soluble ha sido extraído por la solución salina.

20 Ha demostrado en efecto que la extracción a partir de un medio disolvente como el terciobutanol es facilitada por la presencia, en el curso de esta operación, de un ácido orgánico, mientras que la contra-extracción a partir de una fase acuosa, por medio del terciobutanol, es facilitada por la ausencia de ácido orgánico.

25 La solicitante utiliza por tanto con preferencia, y he aquí otro aspecto del invento, una contra-extracción por medio de terciobutanol acidificado o no por un ácido mineral, para la recuperación del selenio contenido en la solución salina saturada. Esta operación ofrece, por otra parte, la ventaja de recuperar la pequeña cantidad de ácido orgánico arrastrado en la fase salina. De esta
30 forma, el selenio y el ácido insaturado extraídos de la fase acuosa

325620



1 salina se encuentra nuevamente disueltos en el terciobutanol y pueden ser reciclados en tal estado en dirección al reactor de oxidación. Si se juzga insuficiente la concentración de selenio en el terciobutanol, puede preverse el concentrar la solución por evaporación. De este modo puede reducirse el volumen de la solución salina, por ejemplo por una evaporación acompañada eventualmente de una precipitación de sal, lo que conduce a un aumento de la concentración de selenio en la fase salina en primer lugar, y en la fase orgánica de contra-extracción después.

5
10 Pese al interés evidente que presenta, el terciobutanol no es el único disolvente utilizable para la contra-extracción. Numerosos disolventes orgánicos disuelven los óxidos de selenio e incluso el metaloide en estado reducido, lo que permite contra-extraer el selenio incluso en el caso en que haya podido mantenerse en estado óxido en la solución salina.

15
20 Un perfeccionamiento de este método, aplicable a ciertas soluciones salinas como la del sulfato de sodio por ejemplo, consiste en añadir bastante terciobutanol para precipitar todo el sulfato de sodio al estado de sulfato hidratado; se obtiene de este modo por simple filtración un líquido orgánico homogéneo que contiene un poco de agua y todo el selenio.

25
30 La realización de la extracción o de la contra-extracción según el invento puede llevarse a cabo por medio de una operación simple o de una columna de extracción de varias fases. El selenio evidentemente debe quedar en forma soluble mientras está presente en la fase orgánica, e incluso en el conjunto del ciclo en el caso en que sea retirado de la fase salina por "contra-extracción" por medio de terciobutanol. El medio debe por tanto contener un agente oxidante en cantidad suficiente para mantener el selenio en forma oxidada.

En estas condiciones, el procedimiento según el invento

325620

16



1 permite recuperar en fase acuosa el selenio cuantitativamente por medio de algunas fases de extracción. En cuanto a la precipitación ulterior del selenio al estado elemental, es relativamente fácil - por reducción, dada la ausencia de ácido orgánico reactivo.

5 Por otra parte, la posibilidad de una recuperación directa sin reducción, gracias a la contra-extracción alcohólica, permite que el selenio permanezca indefinidamente en estado de óxido en el disolvente reaccional y se encuentra así disponible para un reciclado directo.

10 Por último, una de las ventajas importantes de la extracción acuosa salina según el invento reside en la muy débil cantidad de ácido insaturado que lleva consigo, lo que permite el empleo de toda clase de reactivos y de factores físicos, tales como el calentamiento de la solución con vistas a recuperar el selenio sin riesgo - de alterar el ácido insaturado producto de la fabricación.

15 La extracción puede efectuarse en una solución reaccional parcialmente destilada.

20 En cualquier caso, la solución salina es objeto de reciclado, no pudiendo la pequeña cantidad de ácido orgánico que contiene sino limitar las pérdidas ulteriores.

25 El procedimiento de recuperación del selenio a partir del medio orgánico es aplicable a las mezclas que resultan de la oxidación catalítica, por medio de compuestos del selenio, de todos los aldehídos insaturados para los cuales ha sido descrita esta reacción.

El procedimiento se aplica en particular a los aldehídos α - β etilénicos tales como la acroleína, la metacroleína, el crotonaldehído, la alfa-cloro-acroleína, el aldehído sórbico, el etil 2-hexeno 2-al, el aldehído tíglico y el tetrahidrobenzaldehído.

30 Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran el procedimiento según el invento.



325620

1 Ejemplo 1 - Se ha efectuado la preparación de ácido acrí-
lico por oxidación de acroleína por agua oxigenada aplicando 6 g de
anhídrico selenioso, 450 g de terciobutanol, 142 g de acroleína al -
95% y 120 g de agua oxigenada al 70%. El agua oxigenada ha sido ver-
5 tida gota a gota en 1 hora a la temperatura de 40°C. Se ha mantenido
a continuación la mezcla durante 4 horas a 40°C para permitir la con-
sumación de la reacción antes de proceder a la extracción del sele-
nio.

10 Se ha obtenido una solución reaccional que contiene 165
g de ácido acrílico y 4,1 g de selenio, la totalidad del terciobuta-
nol, el agua procedente del agua oxigenada, así como pequeñas canti-
dades de acroleína, de peróxido de hidrógeno y de polímeros.

15 La extracción del selenio se ha efectuado a la temperatu-
ra ambiente en 75 cm³ de esta solución que contenía 15,34 g de ácido
acrílico y 0,393 g de selenio en forma de derivados oxidados. Se ha
agitado esta solución con 15 cm³ de solución acuosa saturada de cloruro
de sodio en una ampolla de bromo de 250 cm³ durante 15 minutos. Des-
pués de la decantación, se ha formado una capa orgánica de 73 cm³ -
que contenía 15,03 g de ácido acrílico y 0,058 g de selenio, y 17 cm³
20 de una capa acuosa saturada en cloruro de sodio que contenía 0,30 g
de ácido acrílico y 0,335 g de selenio en forma de derivados oxida-
dos. Se ha extraído pues un 85% del selenio y solamente un 2% del -
ácido acrílico.

25 Ejemplo 2 - Partiendo de la misma solución reaccional -
que en el Ejemplo 1 y de la misma solución acuosa de NaCl, una ex-
tracción metódica en 3 fases ha permitido extraer más de un 99,5% -
de selenio.

30 En la capa acuosa que contenía los derivados del sele-
nio se ha procedido a la reducción por una corriente de gas sulfuro-
so. Se ha precipitado de este modo al estado elemental un 97% del -



325620

1 selenio contenido en la citada capa. Después de la filtración, la solución salina que contenía el resto del selenio ha sido utilizada para una nueva extracción.

5 Ejemplo 3 - Se ha extraído el mismo líquido reaccional que en el Ejemplo 1 en partes alícuotas por diferentes soluciones salinas, siendo los volúmenes respectivos de las fases acuosa y orgánica los mismos del ejemplo 1. Se han obtenido los resultados siguientes:

10	Solución acuosa saturada de	Acido acrílico extraído por la fase acuosa en %	Oxido de selenio extraído %
	Cloruro de sodio	2	85
	Cloruro de magnesio	0,4	80
	Cloruro de calcio	0,5	90,3
15	Sulfato de sodio	5,6	73,4
	Sulfato de amonio	0,8	90

20 Ejemplo 4 - 15 cm³ de una solución acuosa saturada de sulfato de amonio que había servido para extraer por método simple 75 cm³ de la solución resultante de la reacción como se ha descrito en el Ejemplo 1, y que contenía después de esta extracción 90% del selenio implicado en la reacción, han sido sometidos a una contra-extracción por 75 cm³ de terciobutanol destilado, exento de ácido acrílico.

25 25% del selenio, así como la totalidad del ácido acrílico, contenidos en la solución salina han sido nuevamente encontrados en el terciobutanol.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

30 - REIVINDICACIONES -

325620

'6



1 1.- Un procedimiento de extracción de los derivados del
selenio utilizados en formas solubles como catalizador con vistas a
la oxidación en medio orgánico de aldehídos etilénicos en ácidos in-
saturados por agua oxigenada o un peróxido, y presentes en forma so-
5 luble en el medio resultante de la reacción, que consiste en tratar
este medio por una solución acuosa concentrada de sales minerales,-
y en separar de la fase orgánica la solución salina que contiene el
selenio.

 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1 que com-
10 prende el tratamiento de la solución salina con vistas a la recupe-
ración del selenio extraído, según las operaciones que se citan a -
continuación:

 a) se reduce el selenio al estado elemental en medio -
acuoso, por ejemplo con ayuda de gas sulfuroso, se filtra y se reo-
15 xida posteriormente en anhídrido selenioso, mientras que la solución
salina deseleniada es reciclada para una nueva extracción;

 b) se precipita el selenio al estado de selenita insolu-
ble en medio neutro o alcalino;

 c) se contra-extrae, por medio de un disolvente orgáni-
20 co, el selenio con preferencia por medio del disolvente utilizado -
para la oxidación del aldehído etilénico y especialmente por medio
de terciobutanol, manteniéndose en este caso el selenio en estado -
óxido en la solución salina.

 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 ,
25 además caracterizado por las operaciones complementarias que se ex-
presan a continuación, tomadas individualmente o en combinación:

 a) Las sales empleadas son los sulfatos de sodio, de -
amonio, los cloruros de sodio, de calcio, de magnesio;

 b) se utilizan soluciones salinas saturadas;

30 c) se utiliza 0,1 a 1 parte en peso de solución salina

325620



1 concentrada para una parte de medio orgánico reaccional;
d) en el caso en que se ha utilizado para la extracción
una solución concentrada de sulfato de sodio, se añade un exceso de
terciobutanol a fin de obtener la precipitación de la sal al estado
5 de sulfato sódico hidratado;
e) se ha oxidado un aldehído α - β etilénico y especial
mente la acroleína y la metacroleína.

4.- Se reivindica por último como objeto sobre el que -
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDI-
10 MIENTO DE EXTRACCION DE LOS DERIVADOS DEL SELENIO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presen
te Memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 16 de Abril de 1.966.

15 BERNARDO UNGRIA
P.P.


20 Fdo. Juan Pedraza

25

30