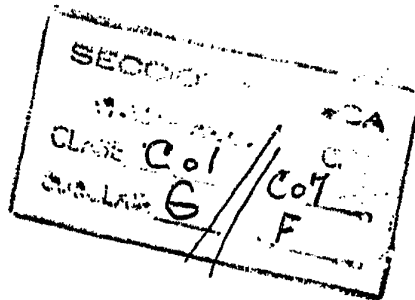




Cas PL-114

368220



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DEL VANADIO CONTE-
NIDO EN UN MEDIO ORGÁNICO", a favor de la firma francesa
PROGIL S.A., residente en PARIS (8ª) [Francia], 77, Rue de
Miromesnil.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento tiene por objeto un procedimiento para la recuperación del vanadio a partir de un medio orgánico. Atañe más especialmente a un método para la recuperación de este metal a partir de los residuos de

5. destilación de las masas reaccionales obtenidas por oxidación de compuestos orgánicos en presencia de catalizadores de vanadio. Este método permite recuperar el vanadio en forma fácilmente transformable en compuesto catalítico.

Se sabe que los derivados del vanadio constituyen

10. catalizadores utilizados ampliamente en las reacciones que ponen en juego productos orgánicos, como por ejemplo la

**POOR
QUALITY**



- oxidación. Cuando una reacción de esta índole se realiza en fase líquida, la masa reaccional se vaporiza o destila por lo general en uno o varios estudios, al final de la oxidación; queda entonces un residuo formado por subproductos orgánicos pesados, que contiene el catalizador. Este residuo puede, tal como está, ser reciclizado a la oxidación, proporcionando así al medio el catalizador necesario. Sin embargo, se corre a la larga el peligro de que, a medida que se van produciendo reciclizaciones, se enriquezca excesivamente en subproductos pesados la mezcla reaccional. Al mismo tiempo, cabe que se desactive poco a poco cierta proporción del catalizador. Por eso es deseable retirar una parte del residuo o todo él e introducir catalizador fresco. Resulta entonces ventajoso someter la mezcla retirada a un tratamiento que permita recuperar el vanadio.
- 5.
- 10.
- 15.

Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento que permite recuperar el vanadio a partir de una mezcla orgánica de tal índole y que tiene, además, la ventaja de no degradar los productos orgánicos revalorizables.

20.

Un caso particular de las reacciones de oxidación que se han mencionado antes lo constituyen las técnicas de epoxidación de los compuestos con insaturación etilénica con ayuda de diversos agentes oxidantes, como los peróxidos

25.



orgánicos. Para estas técnicas se han preconizado numerosos catalizadores de vanadio, de entre los cuales han demostrado ser muy satisfactorios los vanadatos de alquilo.

- Un objeto más particular de este invento se refiere pues a la recuperación del vanadio contenido en el residuo de vaporización o destilación de una masa reaccional obtenida por epoxidación de un compuesto con insaturación etilénica. Otro objeto se refiere a la utilización del vanadio recuperado para la regeneración de los vanadatos de alquilo con actividad catalítica.
- 5.
- 10.

En su forma más general, el procedimiento según este invento consiste en:

- hidrolizar el vanadio en el medio inicial, por tratamiento de éste con una solución acuosa de un ácido mineral fuerte;
 - causar la decantación de la mezcla total en una fase acuosa y una fase orgánica, por adición de un disolvente de los productos orgánicos que no sea miscible con el agua;
 - después de la separación de las dos capas, ajustar la fase acuosa, que contiene el vanadio, a un pH comprendido entre 5 y 7, por medio de un substancia alcalina;
 - someter la fase acuosa a la acción de un agente oxidante, con el fin de hacer pasar al estado pentavalente el vanadio que se halla en grados de valencia inferiores;
 - y, por último, precipitar el vanadio (de preferen-
- 15.
- 20.
- 25.

10 JUN 1951



cia, en forma de metavanadato de amonio) por introducción de una sal amoniacaal en la fase acuosa.

En la mezcla inicial, el vanadio puede hallarse en diversos grados de valencia. En la primera fase opera-

5. toria, se utiliza un ácido mineral fuerte, como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico o el ácido nítrico; estos ácidos se combinan con el vanadio presente en sus diversos grados de valencia, para dar sales solubles en agua. La concentración en ácido de la solución acuosa constituye
10. un factor de bastante importancia. Se sabe, en efecto, que la solubilidad de V^{5+} aumenta con la concentración en ácido. De manera general, puede decirse que hay que utilizar soluciones que titulen 2% a lo menos y, preferentemente, 5 a 10% de ácido; no existe límite superior verdaderamente
15. crítico, pero, por motivos de rentabilidad, se le puede situar alrededor del 20%. La cantidad de solución ácidoacuosa que ha de ponerse en juego está en función del título en ácido de esta solución y de la cantidad de vanadio: cantidades comprendidas entre 20 y 200 partes en peso por
20. parte en peso de vanadio que se ha de recuperar, constituyen valores convenientes en la mayoría de los casos. El tratamiento se efectúa de preferencia con agitación y a la temperatura ordinaria o ligeramente inferior, por ejemplo entre 15 y 25°C. Es preferible evitar las temperaturas
25. superiores: éstas entrañan el peligro de aumentar la diso-



lución de los compuestos orgánicos en el agua y de hacer pasar el vanadio, que al principio se halla en estado pentavalente, a un grado de oxidación inferior.

El segundo estadio operatorio del procedimiento

5. según este invento consiste en causar la decantación de la mezcla en una fase orgánica y una fase acuosa que contiene el vanadio. Para ello se añade al sistema un disolvente de los productos orgánicos. Este disolvente, como se comprende, debe elegirse entre los compuestos nos miscibles
10. con el agua; además, no debe extraer el vanadio y debe ser inerte en presencia de los ácidos minerales diluidos, en las condiciones operatorias. Teniendo en cuenta estas premisas, el compuesto puede elegirse entre los disolventes usuales en la síntesis orgánica. Como compuestos
15. idóneos cabe señalar, a título no limitativo, los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, eventualmente clorados, tales como el hexano, el benceno, el monoclorobenceno, el tolueno, el xileno y el isopropilbenceno. La cantidad de disolvente que ha de ponerse en juego puede variar dentro
20. de amplios límites y puede situarse, por ejemplo, entre 5 y 40% en peso respecto al medio inicial que se ha de tratar. La rapidez de decantación aumenta con la cantidad de disolvente puesta en juego; por lo tanto, esta cantidad puede elegirse en función de la rapidez que se desee.
25. Según una variante, los dos estadios operato-



rios que se han descrito antes pueden realizarse simultáneamente introduciendo a la vez en el medio inicial la solución ácidoacuosa y el disolvente. Se puede, además, diluir primeramente el medio inicial con el disolvente

5. orgánico y luego efectuar la hidrólisis ácida.

Una vez terminada la decantación, se separa la fase acuosa inferior de la fase orgánica sobrenadante. La fase orgánica puede tratarse con la mira de recuperar sus compuestos constitutivos y el disolvente que ha servido para la decantación. Por ejemplo, se la neutraliza primeramente por medio de un álcali y después se la somete a destilación.

10. La capa acuosa que contiene el vanadio se ajusta a pH comprendido entre 5 y 7 con ayuda de una sustancia
15. básica, como los hidróxidos de sodio, de potasio o de calcio. El ajuste de la solución acuosa a un pH comprendido entre los valores antes indicados constituye uno de los factores críticos del procedimiento de este invento, pues permite realizar la oxidación de los compuestos del
20. vanadio en las mejores condiciones, es decir, obtener una conversión total del vanadio a su grado de valencia superior, con un consumo mínimo de agente oxidante. Otro factor de importancia en el estadio de la oxidación lo constituye la temperatura. Esta, de preferencia, no debe
25. sobrepasar los 25°C. Una temperatura más alta es generalmente perjudicial para la oxidación del vanadio, porque



- favorece, en detrimento de esta reacción, la oxidación de los productos orgánicos disueltos en la solución acuosa. Si se respetan las condiciones de pH y de temperatura aquí preconizadas, no hay necesidad de recurrir a agentes oxidantes particularmente poderosos. Por más que no esté excluído el empleo de oxidantes tales como los permanganatos y persulfatos alcalinos (estos últimos en presencia de iones de plata), del agua oxigenada, etc., se obtienen resultados muy buenos utilizando agentes oxidantes no tan fuertes y de un precio de coste poco alto, tales como el hipoclorito sódico, sobre todo en forma de agua de Javel. El agente oxidante se introduce en la solución acuosa de preferencia con lentitud y en cantidad suficiente para oxidar en V^{5+} todo el vanadio que se halle en el medio.
5. Se tiene la certeza de que la oxidación está terminada cuando la mezcla asume un matiz amarillo-anaranjado, lo que es característico de la presencia del vanadio exclusivamente en forma de iones V^{5+} .
- 10.
- 15.

- Según el último estadio del procedimiento del invento, se precipita el vanadio a partir de la solución de oxidación, de preferencia en forma de metavanato de amonio. Para ello se añade a esta solución una sal de amonio (como un cloruro, sulfato, nitrato, etc.). Es ventajoso actuar con un exceso de sal de amonio respecto a la cantidad estequiométrica, pues la solubilidad del metavana-
- 20.
- 25.

10 JUN



dato varía en razón inversa a la cantidad de iones de amonio presentes en las soluciones acuosas. Con la mira de favorecer todavía la precipitación del metavanadato, se recomienda agitar la mezcla y actuar a temperatura que no sobrepase, por lo general, de 20 a 25°C. Como se comprende, si la utilización ulterior del vanadio recuperado lo exige, se puede asimismo precipitar el metal en otras formas, por ejemplo en estado de pentóxido de vanadio, recurriendo para ello a las técnicas conocidas. La precipitación del metal en estado de metavanadato de amonio constituye de hecho una modalidad de realización preferida, pero no exclusiva, del procedimiento según este invento.

Luego se separa de las aguas madres el precipitado de metavanadato, por ejemplo mediante filtración o centrifugación. Las aguas madres pueden ser reciclizadas parcialmente a la precipitación o incluso a la hidrólisis después del reajuste adecuado del título en ácido mineral. También se puede regenerar la sal de amonio útil en el estadio de precipitación, a partir de una parte o de la totalidad de las aguas madres, por métodos clásicos, como el tratamiento de las aguas madres con una base, seguido por la absorción en agua del amoníaco formado y la neutralización por medio de un ácido mineral conveniente.

La torta del filtro puede estar maculada por una pequeña cantidad de sales minerales formadas en el curso



del proceso operatorio, por reacción de los ácidos y las bases que intervienen. Se la desembaraza con facilidad de estas impurezas; por ejemplo, lavándola con una solución acuosa de cloruro amónico y/o con agua corriente. Las

5. lavazas son reciclizables al estadio de precipitación. El metavanadato de amonio, que eventualmente puede todavía ser centrifugado y secado, queda entonces listo para el empleo.

10. Como se desprende de la descripción anterior, el procedimiento según este invento se vale de reacciones sencillas, fáciles de realizar en una instalación de tipo clásico. Da excelentes resultados, pues por lo general permite recuperar del 95 al 100% del vanadio presente en el inicio. Además, el metavanadato que así se obtiene está
15. prácticamente puro.

- Este producto se utiliza ventajosamente para fabricar vanadatos de alquilo que con muy eficaces como catalizadores de epoxidación en fase líquida de los compuestos con insaturación etilénica por los peróxidos orgánicos; estos ésteres vanádicos pueden prepararse, por
20. ejemplo, según un método ya conocido, que consiste en calentar en reflujo el metavanadato de amonio y el alcohol conveniente, en exceso (F. Cartan y col., Journal of Physical Chemistry 64, pág. 1756, 1960), Así pues, el
25. procedimiento de recuperación del vanadio según este



- invento está adaptado directamente a una fabricación en continuo del glicidol (o epoxi-1,2-propanol), con utilización del vanadato de alquilo como catalizador. En efecto, gracias a las operaciones de regeneración y reciclización del vanadato, permite suprimir toda pérdida de catalizador.
- 5.

El ejemplo que sigue, aducido a título ilustrativo, muestra como puede llevarse a la práctica este invento.

EJEMPLO

10. Se trataron 8,350 g de un residuo al 2,60% en peso de vanadio, obtenido por vaporización de una masa reaccional de epoxidación de alcohol alílico, por medio de hidroperóxido de isopropilbenceno, en presencia de vanadato de n-propilo como catalizador. Dicho residuo
15. contenía, como producto orgánicos, 62,5% en peso de dimetilfenilcarbónol, 3,1% de isopropilbenceno, 2,2% de glicidol y varios subproductos pesados.

20. Se añadieron a esta masa 15950 g de solución acuosa de ácido clorhídrico al 5% de HCl. Se agitó por 1/2 hora la mezcla, que se hallaba a la temperatura de 20°C, y luego, mientras se mantenía la agitación, se le añadieron 2700 g de isopropilbenceno. A continuación se introdujo la masa en un decantador, del que se retiraron al cabo de 45 minutos 16860 g de fase acuosa.



Se neutralizó la fase orgánica, que pesaba 10.140 g, por adición de 100 g de bicarbonato sódico y luego se la sometió a una destilación que permitió recuperar el isopropilbenceno y el dimetilfenilcarbinol.

5. Se añadieron a la fase acuosa 2.010 g de lejía sódica al 45%, con lo que la mezcla presentó un pH de 6. Después se introdujeron despacio 1.550 cc de agua de Javel, de grado clorométrico 36. Durante esta operación, se mantuvo la temperatura de la masa a 20°C. Al final de la adición del agente oxidante, la mezcla mostraba coloración amarillo-anaranjada.

15. Se introdujeron entonces en el medio, con agitación suave, 6,720 g de solución acuosa de cloruro amónico al 25%. Después de proseguir la agitación por una hora aproximadamente, se filtró la masa, se lavó la torta del filtro con una solución acuosa de cloruro amónico al 10% y luego con agua ordinaria y se la secó. Se obtuvieron 490 g de metavanadato de amonio, que titulaba 43,5% de vanadio.

20. Actuando en las mismas condiciones anteriores y con las mismas cantidades de reactivos, pero introduciendo los 2.700 g de isopropilbenceno al mismo tiempo que la solución acuosa de ácido clorhídrico, se obtuvieron resultados idénticos.

25. El metavanadato de amonio así obtenido se trató

10 JUN



en caliente con un exceso de n-propanol, para obtener una solución alcohólica de vanadato de n-propilo, que se utilizó tal cual para la fabricación en continuo de glicidol por epoxidación de alcohol alílico con ayuda de hidroperóxido de isopropilbenceno como agente oxidante.

5.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente francesa n^o PV. 50 092 (Rhône) del 11 de Junio de 1968.

5. 1. Procedimiento para la recuperación del vanadio contenido en un medio orgánico, caracterizado por tratarse este último con una solución acuosa de un ácido mineral fuerte, causar la decantación de la mezcla en una fase orgánica y una fase acuosa por adición de un disolvente
10. de los productos orgánicos, no miscible con el agua, y, luego de la separación de las dos fases, ajustar la capa acuosa, que contiene el vanadio, a un pH comprendido entre 5 y 7, someterla a la acción de un agente oxidante y por último precipitar el vanadio (de preferencia, en forma de
15. metavanadato de amonio) por introducción de una sal amoniacal.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la solución acuosa de ácido mineral fuerte tiene un título de 2 a 20%, y de preferencia de 5 a 10%, de ácido y en que éste se elige entre el ácido clorhídrico, el sulfúrico y el nítrico.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,

10 JUN



caracterizado en que el tratamiento con la solución acuosa de ácido mineral se realiza a temperatura que no sobrepasa los 25°C.

5. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el disolvente de los productos orgánicos es un hidrocarburo alifático o aromático, eventualmente clorado.
10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el agente oxidante es el hipoclorito sódico.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que el tratamiento con el agente oxidante se efectúa a temperatura que no sobrepasa los 25°C.
15. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que el medio orgánico de partida es un residuo de vaporización o destilación de una masa reaccional obtenida por oxidación de un compuesto orgánico, en fase líquida, en presencia de catalizadores de vanadio.
20. 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que el residuo procede de la epoxidación de un compuesto con insaturación etilénica, en fase líquida y en presencia de catalizadores de vanadio.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracte-



rizado en que el residuo procede de la epoxidación de alcohol alílico, en fase líquida y en presencia de catalizadores de vanadio.

- 10. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado en que el residuo procede de la epoxidación de un compuesto con insaturación etilénica, en fase líquida, y en presencia de vanadatos de alquilo como catalizadores.

11. Procedimiento para la recuperación del vanadio contenido en un medio orgánico.

- 10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 10 de Junio de 1969

JAIME ISERN

p.a.

P. P.

ENCUENTRO DEL REY PADILLA